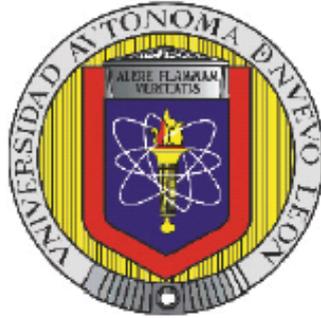


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**Sintetización e incorporación de la fase Co_2SnO_4 en
varistores cerámicos basados en SnO_2**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE
MATERIALES

PRESENTA

JOSUE AMILCAR AGUILAR MARTINEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA,

NOVIEMBRE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**Sintetización e incorporación de la fase Co_2SnO_4 en
varistores cerámicos basados en SnO_2**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE
MATERIALES

PRESENTA

JOSUE AMILCAR AGUILAR MARTINEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA,

NOVIEMBRE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Sintetización e incorporación de la fase Co_2SnO_4 en varistores cerámicos basados en SnO_2 " realizada por el M.C. Josué Amilcar Aguilar Martínez sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

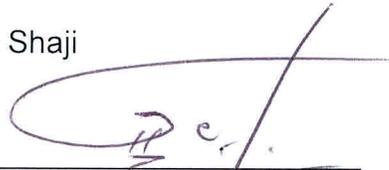
El comité de Tesis



Asesor
Dr. Sadasivan Shaji



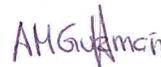
Secretario
Dr. David Avellaneda Avellaneda



1er. Vocal
Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez



2do. Vocal
Dr. Eduardo Martínez Guerra



3er. Vocal
Dr. Ana María Guzmán Hernández



Vo. Bo.
Dr. Moisés Hinojosa Rivera
División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Noviembre 2013

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Monterrey.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado.

A mi director de tesis, Dr. Sadasivan Shaji, por su continuo apoyo, paciencia y asesoramiento en el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Ana María Guzmán Hernández, Dr. Edén Rodríguez Castellanos y Dra. Laura García de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por su apoyo técnico durante este trabajo.

Al Dr. Rafael Colás por sus consejos y apoyo desinteresado.

Al Ing. Miguel Ángel Esneider Alcalá, Ing. Nayeli Pineda Aguilar y M.C. Alberto Toxqui Terán del Centro de Investigación en Materiales Avanzados por su apoyo en la caracterización de los materiales.

Al Dr. Martín I. Pech Canul del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Saltillo por su apoyo técnico y discusión de resultados.

Al Dr. Olexandr Bondarchuk de la Universidad Tecnológica de la Mixteca por su apoyo técnico en la caracterización eléctrica.

A los revisores del presente trabajo Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez, Dr. David Avellaneda Avellaneda, Dra. Ana María Guzmán Hernández y Eduardo Martínez Guerra por sus valiosos comentarios en la redacción del presente trabajo.

A mi esposa Marla B. Hernández, quien siempre me apoyó en este proyecto.

Resumen

El presente trabajo de tesis consistió en una primera etapa en la síntesis de la espinela Co_2SnO_4 mediante la técnica de sol-gel y en la determinación de los parámetros óptimos para su obtención. Para esto, primero se seleccionaron dos temperaturas de sinterización (900 y 1500 °C) para conocer el mecanismo de formación de la espinela. Una vez que se confirmó su formación en este rango de temperatura y con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de procesamiento, se seleccionaron tres temperaturas de sinterización (900, 1300 y 1400 °C) y tres tiempos (1, 5 y 8 hrs). Se determinó que las condiciones óptimas son 1400 °C por 5 horas.

La segunda parte del trabajo consistió en usar la fase obtenida como dopante del sistema varistor a base de SnO_2 y de esta manera poder estudiar el efecto sobre la microestructura y las propiedades eléctricas. También fue posible comparar los resultados de dos sistemas, el primero dopado con la espinela sintetizada y el segundo dopado con Co_3O_4 donde también ocurre la formación de la espinela Co_2SnO_4 pero ésta ocurre *in situ* durante la sinterización. Se emplearon las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) para determinar la composición de fases; la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) permitió observar la evolución del tamaño y la morfología de grano; con el análisis térmico fue posible proponer el mecanismo de formación de la espinela y por último con la caracterización eléctrica se determinó el comportamiento varistor de las muestras preparadas.

La tesis se ha dividido en capítulos para organizar de la mejor manera posible la información concerniente a esta investigación. En el primer capítulo se expone la teoría relacionada a los varistores, es decir, su origen como material cerámico, su definición, su aplicación y su comportamiento eléctrico. De igual manera, se describen las características del óxido de estaño que es la base del sistema que se estudió. Por último se presenta la síntesis de la fase espinela la cual, como se verá en el desarrollo de este documento, es de importancia relevante en el sistema varistor estudiado.

El capítulo dos presenta los fundamentos teóricos del grupo de técnicas de caracterización que fueron de gran utilidad en el análisis de las muestras que se prepararon, ya que como es sabido, una sola técnica no es suficiente para obtener toda la información necesaria acerca de un material.

Una descripción detallada de cada uno de los pasos a seguir durante la experimentación en el orden que ésta se desarrolló se encuentra en el capítulo tercero. Se incluye la información de los equipos de laboratorio que se usaron así como las condiciones y variables de procesamiento.

En el capítulo cuatro se exponen los resultados obtenidos y se hace un análisis detallado de los mismos; además se explican los fenómenos encontrados durante la experimentación a la luz de la bibliografía de respaldo.

Por último se presentan las conclusiones con los logros obtenidos en la realización de esta investigación.

Índice

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABLAS	4
HIPÓTESIS.....	5
OBJETIVO GENERAL	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
JUSTIFICACIÓN	6
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LOS VARISTORES	9
1.1. Introducción a los materiales cerámicos	10
1.2. Conductividad eléctrica.....	11
1.2.1. <i>Teoría de bandas</i>	<i>14</i>
1.2.2. <i>Semiconducción intrínseca</i>	<i>16</i>
1.2.3. <i>Semiconducción extrínseca</i>	<i>17</i>
1.3 Varistores.....	18
1.3.1. <i>Comportamiento eléctrico</i>	<i>19</i>
1.4 Características fundamentales del dióxido de estaño	24
1.5 Síntesis de la espinela Co_2SnO_4.....	27
1.5.1 Estructura de las espinelas	27
1.5.2 Sol Gel.....	30
CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
2.1. Introducción.....	35
2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	36
2.2.1. <i>Generación de rayos X</i>	<i>37</i>
2.2.2. <i>Ley de Bragg.....</i>	<i>37</i>
2.2.3. <i>Método de Refinamiento Rietveld.....</i>	<i>39</i>
2.2.4. <i>Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X.....</i>	<i>40</i>
2.2.5. <i>Cálculo del factor de estructura.....</i>	<i>40</i>
2.2.6. <i>Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción</i>	<i>41</i>
2.2.7. <i>Criterios de ajuste para el refinamiento.....</i>	<i>42</i>
2.2.8. <i>Análisis cuantitativo de fases.....</i>	<i>44</i>
2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	44
2.3.1 <i>Electrones secundarios.....</i>	<i>46</i>
2.3.2 <i>Electrones retrodispersados</i>	<i>47</i>
2.3.3 <i>Rayos X característicos</i>	<i>47</i>
2.4. Análisis térmicos	48

2.4.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	49
2.4.2	Análisis Térmico Diferencial (DTA)	50
2.4.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	50
2.5.	Caracterización eléctrica	51
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		53
3.1.	Materias Primas	54
3.2.	Síntesis de la fase espinela Co_2SnO_4	54
3.3.	Preparación de los sistemas varistores	56
3.3.1.	Mezclado de polvos cerámicos	56
3.3.2.	Compactación de los polvos	58
3.3.3.	Sinterización	58
3.4.	Caracterización	59
3.4.1.	Caracterización eléctrica	59
3.4.2.	Determinación de la contracción lineal	62
3.4.3.	Análisis térmicos	62
3.4.4.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	62
3.4.5.	Difracción de Rayos X	63
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		65
4.1	Síntesis y determinación de la ruta de reacción para el Co_2SnO_4	66
4.1.1	Análisis térmico para la determinación de la ruta de reacción de la espinela	66
4.1.2	Determinación de los parámetros de red y análisis de fases	70
4.1.3	Caracterización microestructural por MEB y EDX	72
4.2	Parámetros óptimos para la síntesis de la espinela Co_2SnO_4 vía sol-gel: determinación de los parámetros de red y evolución microestructural.	73
4.2.1	Determinación de los parámetros de red y análisis de fases	74
4.2.2	Caracterización microestructural por MEB	77
4.3	Análisis térmicos de los sistemas cerámicos previos al sinterizado.	78
4.4	Estructura, microestructura y propiedades eléctricas de los sistemas cerámicos varistores a base de SnO_2.	81
4.4.1	Determinación de los parámetros de red y análisis de fases	81
4.4.2	Caracterización microestructural por MEB a los sistemas cerámicos sinterizados.	85
4.4.3	Papel de los dopantes sobre las propiedades eléctricas y microestructura.	91
CONCLUSIONES		98
RECOMENDACIONES		100
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		101

Lista de figuras

- Figura 1.1. Estructuras de bandas para materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes
- Figura 1.2. Ilustración de un sistema varistor conectado en paralelo a un circuito eléctrico para reducir la sobretensión
- Figura 1.3. Representación esquemática de las características corriente voltaje de un sistema varistor
- Figura 1.4. Representación de la celda unitaria de la estructura cristalina del SnO₂
- Figura 1.5. Zona de Brillouin para la estructura rutilo
- Figura 1.6. Representación esquemática de la espinela general
- Figura 1.7. Diagrama esquemático del proceso sol gel para la obtención de polvos cerámicos
- Figura 2.1. Diagrama de los componentes ópticos en el camino del haz de rayos-X
- Figura 2.2. Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por una distancia interplanar d_{hkl}
- Figura 2.3. Esquema del microscopio electrónico de barrido
- Figura 2.4. Señales principales obtenidas por la interacción del flujo de electrones acelerados contra la muestra
- Figura 2.5. Representación esquemática de un termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Figura 3.1. Esquema de los pasos involucrados en el proceso sol-gel de la espinela Co₂SnO₄

- Figura 3.2. Equipo de mezclado: a) molino planetario, b) contenedor y c) bolas
- Figura 3.3. Equipo para conformado: a) prensa uniaxial y b) molde
- Figura 3.4. Muestras colocadas sobre un substrato de alúmina y polvo de SnO₂
- Figura 3.5. a) Ciclo térmico para la sinterización de pastillas y b) Horno Lindberg/Blue STF55433
- Figura 3.6. Producto final: cerámico varistor
- Figura 3.7. a) Ciclo térmico para la fijación de electrodos y b) horno Thermolyne modelo 47900
- Figura 3.8. Equipo utilizado en la caracterización eléctrica: a) Unidad de medición de alto voltaje, b) circuito eléctrico esquemático
- Figura 4.1. Patrón de DRX de los polvos de Co₂SnO₄ obtenidos al calcinar los precursores por 2 horas a 900 y 1500 °C
- Figura 4.2. Micrografías por MEB de las muestras obtenidas a 900 °C y 1500 °C
- Figura 4.3. Espectros de EDX (a) 900 °C y (b) 1500 °C
- Figura 4.4. Curvas TG-DTG-DSC de la descomposición del $SnCl_4 \cdot nH_2O$
- Figura 4.5. Curvas TG-DTG-DSC de la descomposición del $3Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- Figura 4.6. Curvas TG-DTG-DSC de la descomposición del Co_3O_4
- Figura 4.7. Curvas TG-DTG-DSC del precursor preparado por el método Sol-gel
- Figura 4.8. Patrones de difracción de los polvos sintetizados por el método sol-gel a (a) 900, (b) 1300 y (c) 1400 °C por 1, 5 y 8 horas

Figura 4.9. Micrografías por MEB para las muestras obtenidas por sol-gel a diferentes temperaturas y tiempos: para 900 °C; (a) 1 h, (b) 5 h y (c) 8 h; 1300 °C; (d) 1 h, (e) 5 h y (f) 8 h y para 1400 °C; (g) 1 h, (h) 5 h y (i) 8 h

Figura 4.10. Curva DTA de la mezcla de referencia

Figura 4.11. Curvas DTA de la mezcla con diferentes concentraciones de Co_2SnO_4

Figura 4.12. Curvas DTA de la mezcla con diferentes concentraciones de Co_3O_4 .

Figura 4.13. Patrones de difracción del sistema cerámico dopado con Co_2SnO_4

Figura 4.14. Patrones de difracción del sistema cerámico dopado con Co_3O_4

Figura 4.15. Micrografías de las muestras sinterizadas, obtenidas por MEB a magnificaciones de 2500 y 10,000x. a) Muestra referencia, b) 0.5% Co_2SnO_4 , c) 1% Co_2SnO_4 , d) 2% Co_2SnO_4 , e) 4% Co_2SnO_4 , f) 0.5% Co_3O_4 , g) 1% Co_3O_4 , h) 2% Co_3O_4 e i) 4% Co_3O_4 .

Figura 4.16. Características (J-E) de las muestras dopadas con Co_2SnO_4

Figura 4.17. Características (J-E) de las muestras dopadas con Co_3O_4

Lista de tablas

- Tabla 1.1 Bandas de energía prohibida, conductividades eléctricas a temperatura ambiente y movilidad de electrones y huecos para algunos materiales semiconductores
- Tabla 3.1 Reactivos utilizados en la síntesis y procesamiento de los sistemas varistores
- Tabla 3.2 Masa de los componentes para el sistema varistor 1 (valores en gramos)
- Tabla 3.3 Masa de los componentes para el sistema varistor 2 (valores en gramos)
- Tabla 4.1. Parámetros de red y cuantificación de fases por Rietveld
- Tabla 4.2. Parámetros de red y cuantificación de fases por método de refinamiento Rietveld para las muestras calcinadas a 900, 1300 y 1400 °C por 1, 5 y 8 horas
- Tabla 4.3. Parámetros de red y cuantificación de fases por método de refinamiento Rietveld para las muestras sinterizadas dopadas con Co_2SnO_4
- Tabla 4.4. Parámetros de red y cuantificación de fases por método de refinamiento Rietveld para las muestras sinterizadas dopadas con Co_3O_4
- Tabla 4.5. Contracción (γ), tamaño promedio de grano (l_g), coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_1) de las muestras sinterizadas

Hipótesis

Es posible aumentar el campo eléctrico de ruptura de un varistor a base de SnO_2 al incrementar el contenido de Co_3O_4 . Este óxido es el responsable de la formación de la fase espinela Co_2SnO_4 cuya función es la de actuar como inhibidor del crecimiento de grano.

Objetivo general

Estudiar el efecto de la espinela Co_2SnO_4 sobre las propiedades eléctricas no lineales de un sistema varistor a base de óxido de estaño

Objetivos específicos

- Sintetizar la espinela Co_2SnO_4 mediante la técnica sol-gel
- Determinar los mecanismos de formación de la espinela Co_2SnO_4
- Obtener los parámetros óptimos del procesamiento para sintetizar la espinela Co_2SnO_4
- Dopar el sistema varistor a base de SnO_2 con la espinela y estudiar el efecto que tiene sobre la microestructura y las propiedades eléctricas
- Comparar los resultados con los de los varistores dopados con Co_3O_4 donde la espinela se forma *in situ* durante el proceso de sinterizado

Justificación

La importancia de un varistor reside en su capacidad de proteger los componentes sensibles de un circuito eléctrico de sobrevoltajes en una manera confiable pero a la vez económica. El estudio de nuevos materiales o métodos de procesamiento que mejoren los existentes es una tarea necesaria para cumplir con los requisitos de los circuitos más actuales. En años recientes se han considerado los varistores a base de SnO_2 ya que ofrecen un amplio campo de investigación desde diversos puntos de vista como el método de síntesis empleado, la incorporación de dopantes específicos, estudio de las propiedades eléctricas y microestructurales, áreas de aplicación, etc. Se ha demostrado que cuando un sistema cerámico a base de SnO_2 se dopa con más de 2% molar de óxido de cobalto se forma la espinela Co_2SnO_4 . En resultados recientemente publicados ¹ se ha determinado que altos contenidos de cobalto disminuyen ligeramente el coeficiente de no linealidad pero incrementan el campo eléctrico de ruptura significativamente. Lo anterior sugiere que la formación de la espinela tiene un efecto significativo sobre las propiedades eléctricas que no obedecen a la ley de Ohm, en los cerámicos a base de SnO_2 , y de lo cual no hay reporte a la fecha. Es por esta razón que resulta interesante sintetizar esta espinela y estudiarla a fondo y así encontrar una relación entre las propiedades eléctricas en dichos sistemas cerámicos.

Introducción

Hoy en día nuestra sociedad se ha vuelto completamente dependiente de la energía eléctrica, debido al empleo masivo de componentes electrónicos y dispositivos miniaturizados en estado sólido. Estos componentes son muy sensibles a las variaciones de voltaje. El mayor problema para todos los equipos eléctricos son los sobrevoltajes transitorios, entendiéndose como tales, los aumentos no permanentes del potencial eléctrico por encima del umbral de tolerancia del voltaje nominal de trabajo de un determinado sistema ². En los circuitos eléctricos los sobrevoltajes transitorios se presentan como resultado de una repentina liberación de energía. Los daños pueden ir desde colapsos temporales prácticamente indetectables, hasta la completa destrucción de instalaciones y equipos.

Por lo antes mencionado el desarrollo de métodos o dispositivos de protección de los sistemas eléctricos se ha convertido en una técnica altamente especializada. Actualmente, existen varios tipos de protectores de sobrevoltaje, difiriendo en la eficiencia, confiabilidad y precio. Entre estos protectores destacan una clase de materiales cerámicos semiconductores llamados varistores. Los varistores poseen ciertas características que los convierten en materiales adecuados para la protección de dispositivos electrónicos contra sobrecargas de voltaje o como dispositivos de descarga eléctrica en la red de distribución de energía.

En el principio de la historia del desarrollo y fabricación de los varistores, éstos presentaban grandes problemas como bajos coeficientes de no linealidad (α) y altas densidades de corriente, por mencionar algunas. Estos y otros problemas se subsanaron con la aparición de los varistores de ZnO ³, materiales con un elevado comportamiento no lineal con valores de α entre 30 y 50. Otros sistemas varistores que han sido estudiados y siguen siendo estudiados en la actualidad son los de TiO₂ ⁴⁻¹⁵, SrTiO₃ ¹⁶⁻²¹ y BaTiO₃ ²² y más recientemente los sistemas a base de WO₃ ²³⁻²⁶, ZnSnO₃ ²⁷, perovskitas a base de titanato de cobre-calcio ²⁸⁻³⁵, CeO₂ ³⁶ y Tb₄O₇ ³⁷. Desafortunadamente los coeficientes de no linealidad de estos sistemas son

muy bajos, cuando son comparados con aquellos basados en ZnO. Por otra parte, en Ucrania en el año de 1989 fue desarrollado un nuevo sistema varistor a base de SnO₂ obteniendo un $\alpha = 20$ ³⁸, pero fue a partir del año de 1995 que S.A. Pianaro y colaboradores mejoraron las propiedades de los varistores a base de SnO₂ obteniendo un $\alpha = 41$ ³⁹ y a partir de este momento otros grupos de investigación de diversos países han estado trabajando fuertemente en el mejoramiento de este sistema varistor⁴⁰⁻⁵⁶.

Se ha reportado en la mayoría de los trabajos publicados, que la microestructura del SnO₂ es más homogénea que la del ZnO, despertando de esta manera un gran interés, principalmente, por facilitar el estudio de la naturaleza química de la barrera de potencial, cuya naturaleza física es responsable de las propiedades no lineales de estos sistemas. Sin embargo, recientemente se ha encontrado la presencia de una fase secundaria en los sistemas varistores a base SnO₂ dopados con óxido de cobalto, el cual es empleado para densificar el SnO₂. Durante el sinterizado de estos sistemas cerámicos, se forma la fase Co₂SnO₄ del tipo espinela. Esta fase cerámica ha sido reportada en materiales con propiedades no óhmicas cuando se ha formado *in situ* en el procesamiento de cerámicos a base de dióxido de estaño (SnO₂) dopados con cantidades mayores al 2% molar de óxido de cobalto (CoO, Co₂O₃ o Co₃O₄)^{52,54,57-64}. Sin embargo, todos los investigadores que han reportado la formación de esta fase en esta clase de materiales, solo se han limitado a mencionarla como la formación de una fase secundaria, sin considerar las posibles contribuciones a las propiedades finales del material obtenido. La idea central de este trabajo es obtener la fase en condiciones óptimas de procesamiento y proponer la ruta de reacción implicada en la síntesis de la espinela Co₂SnO₄ a partir de la técnica química de procesamiento por sol-gel. Después, incorporar la fase espinela previamente sintetizada en un sistema varistor a base de SnO₂ y de esta manera estudiar el efecto de la espinela así como explicar los fenómenos asociados a la influencia de esta fase sobre las propiedades no óhmicas y microestructurales en varistores a base de SnO₂.

Capítulo 1: Fundamentos teóricos de los varistores

1.1. Introducción a los materiales cerámicos

El término cerámica es muy complicado de definir, tal vez esto se deba al hecho de que estos materiales han sido fabricados y utilizados por el hombre desde épocas prehistóricas. La palabra cerámica proviene del vocablo griego *keramos* que significa arcilla ⁶⁵ e inicialmente incluía solamente aquellos artículos sólidos fabricados usando calor y materias primas naturales, fundamentalmente arcillas. Dado que la definición clásica excluía a los cementos y al vidrio (no obstante considerados siempre como pertenecientes a este grupo) y a otros productos que no necesariamente estaban fabricados con silicatos, fue ineludible ampliar el término. De esta manera surgieron varias definiciones del término cerámica. Quizás la definición más útil sea la propuesta por Kingery ⁶⁶: “arte y ciencia de fabricar y utilizar artículos sólidos que están compuestos en su mayor parte por materiales inorgánicos no metálicos”. Esta definición incluye no sólo materiales de alfarería, porcelana, refractarios, productos estructurales de arcillas, abrasivos, esmaltes, cementos y vidrios, sino también materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos y monocristales industriales.

Hoy en día cuando se habla de los materiales cerámicos es necesario especificar a qué clase de cerámicos se hace referencia; una de las clasificaciones de estos materiales los divide de la siguiente manera:

- Cerámica Tradicional
- Cerámica Avanzada

Se hace referencia a la cerámica tradicional cuando los materiales son fabricados con materias primas naturales (fundamentalmente silicatos: arcillas, cementos y vidrios de silicato). De lo contrario cuando se habla de los cerámicos avanzados, también conocidos como “nuevos materiales cerámicos”, “cerámicas de ingeniería”, “cerámicas de alta tecnología” o “cerámica fina”, se hace referencia a aquellos materiales desarrollados mediante síntesis química o a partir de materias primas naturales pero altamente refinadas. Algunas de las materias primas sintéticas incluyen óxidos, carburos, nitruros, boruros, etc.

A su vez los cerámicos avanzados se subdividen en: cerámicos estructurales y funcionales. Dentro de los cerámicos estructurales se incluyen aquellos materiales que presentan propiedades térmicas y mecánicas elevadas. Mientras que cuando se trata de cerámicos funcionales se refiere a aquellos materiales que desempeñan una función eléctrica, electrónica, magnética, óptica, química biológica y nuclear.

Los varistores, es decir el material de estudio de esta tesis, son dispositivos semiconductores que se usan en el área de la electrónica y pertenecen a los materiales cerámicos avanzados funcionales.

1.2. Conductividad eléctrica

Históricamente los cerámicos han sido explotados por sus propiedades de aislamiento eléctrico, que junto con su estabilidad química y térmica los hacen materiales aislantes ideales en aplicaciones que van desde las líneas de energía hasta los núcleos que llevan resistencias de alambre enrollado. Hoy en día su uso es mucho más ubicuo - además de su papel tradicional como aislantes, éstos son utilizados como electrodos, catalizadores, celdas de combustible, foto-electrodos, sensores, sustratos, transistores, termistores y varistores, entre otras muchas aplicaciones⁶⁷.

Los cerámicos exhiben un amplio rango de propiedades eléctricas. Algunos no permiten el paso de la corriente eléctrica aún en un campo eléctrico muy alto, y por tanto son excelentes aislantes, mientras otros permiten el paso de esa corriente eléctrica pero cuando están sometidos a ciertas condiciones o cuando el umbral de energía ha sido alcanzado; y entonces son útiles como semiconductores. De igual manera, existen materiales cerámicos que a pesar de no conducir la electricidad, sufren cambios internos en la polarización y permiten por lo tanto utilizarlos para almacenaje de una carga eléctrica como en el caso de los capacitores.

En los metales, los electrones libres son los únicos responsables de la conducción. En los semiconductores, las especies conductoras son los electrones y/o huecos electrónicos. En los cerámicos debido a la presencia de iones, la aplicación de un campo eléctrico puede inducir a que estos

iones migren. Por lo tanto, cuando se trata de conducción eléctrica en los cerámicos se deben considerar ambas contribuciones en la conductividad general, la iónica y la electrónica ⁶⁷. Los valores de la conductividad varían en el rango de 10^7 $(\Omega \cdot m)^{-1}$ para los metales, 10^4 a 10^{-6} $(\Omega \cdot m)^{-1}$ para los semiconductores y 10^{-10} a 10^{-20} $(\Omega \cdot m)^{-1}$ para los aislantes ⁶⁸.

Puesto que el mecanismo de conducción electrónica es el predominante en el material estudiado en la presente tesis, solamente se hará énfasis en este tipo de conducción. Sin embargo, es importante desarrollar el concepto de conductividad. Un buen punto de partida es la ley de Ohm, la cual establece que la diferencia de potencial es directamente proporcional al producto de la corriente eléctrica que fluye en un conductor por su resistencia interna, y se describe con la siguiente ecuación:

$$V = iR \quad 1.1$$

donde V es el voltaje aplicado a través de la muestra, i la corriente que pasa a través de ésta y R su resistencia eléctrica. Las unidades para i , V y R son amperes (C/s), volts (J/C) y ohms (V/A), respectivamente. El valor de R es influenciado por la configuración de la muestra, y para muchos materiales es independiente de la corriente. La resistividad (ρ) es independiente de la geometría de la muestra pero relacionada a R a través de la expresión

$$\rho = \frac{RA}{d} \quad 1.2$$

donde d es la distancia entre los puntos en que el voltaje es medido, y A es el área de la sección transversal perpendicular a la dirección de la corriente. Las unidades para ρ son ohm-metro ($\Omega \cdot m$). De la expresión de la ley de Ohm y la ecuación 1.2 se obtiene la siguiente relación:

$$\rho = \frac{VA}{id} \quad 1.3$$

A veces, la conductividad eléctrica σ se utiliza para especificar el carácter eléctrico de un material, siendo ésta simplemente el recíproco de la resistividad, y su expresión matemática es:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 1.4$$

La conductividad eléctrica indica la facilidad con la que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica, sus unidades son $(\Omega\text{-m})^{-1}$.

Dado que las características eléctricas de los varistores son normalmente descritas utilizando los valores del campo eléctrico aplicado, resistividad eléctrica y densidad de corriente, debido a que estos valores consideran las dimensiones de las muestras cerámicas varistoras, habrá que reescribir la ley de Ohm donde se involucren los parámetros antes mencionados.

Reordenando la ecuación 1.1, dividiendo ambos lados por el área de la sección transversal a través del cual fluye la corriente, y multiplicando el lado derecho por d/d , donde d es el espesor de la muestra, se obtiene:

$$J = \frac{i}{A} = \frac{d}{RA} \frac{V}{d} \quad 1.5$$

donde $J=i/A$ es la densidad de corriente que pasa a través de la muestra. Dado que V/d no es más que el gradiente del potencial eléctrico $-d\phi/dx$, la ley de Ohm puede ser reescrita como:

$$J_i = -\sigma_i \frac{d\phi}{dx} \quad 1.6$$

La ecuación 1.6 indica que la densidad de flujo es proporcional a $d\phi/dx$. La constante de proporcionalidad σ es la conductividad del material. Esta misma ecuación puede ser escrita de la siguiente manera:

$$E = \rho \cdot J \quad 1.7$$

donde E es el campo eléctrico aplicado, ρ es la resistividad del material y J la densidad de corriente que pasa a través del material, es decir, el varistor.

1.2.1. Teoría de bandas

En todos los conductores, semiconductores y muchos materiales aislantes, sólo existe conducción electrónica y la magnitud de su conductividad eléctrica es muy dependiente de los electrones disponibles para participar en los procesos de conducción. Sin embargo, no todos los electrones de los átomos se aceleran en presencia de un campo eléctrico. La cantidad de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un material determinado está muy relacionada con su estructura atómica.

La conductividad en los materiales es consecuencia de la estructura de sus bandas de energía y de la forma en que son ocupadas por los electrones⁶⁹⁻⁷¹. La Figura 1.1 presenta un esquema de las bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Las bandas representadas corresponden a la banda de valencia, la de menor energía, y la banda de conducción, la de mayor energía, separadas por una banda de energía prohibida de valor E_g . A temperaturas cercanas a 0 K los electrones ocupan los niveles más bajos de la banda de valencia, formando parte del enlace entre los átomos. Conforme aumenta la temperatura, una parte de los electrones, llamados electrones libres, son excitados y pasan a niveles de energía superior, siempre que éstos se encuentren vacantes, dejando huecos en los niveles previamente ocupados. La existencia de niveles vacantes permite que los electrones se desplacen dentro del material bajo la aplicación de un campo eléctrico. La conducción eléctrica depende entonces de la cantidad de electrones libres y de huecos.

Los materiales conductores presentan una superposición de las bandas de valencia y de conducción de manera que no existe una banda de energía prohibida. De esta manera, se requiere poca energía para generar el movimiento de electrones. Generalmente, la energía provista por un campo eléctrico es suficiente para excitar una gran cantidad de electrones libres.

En el caso de los aislantes, las bandas de valencia y de conducción están separadas por la banda de energía prohibida. En estos materiales, con

enlaces covalentes e iónicos, los electrones requieren de una energía bastante elevada, aproximadamente igual a E_g , para pasar a la banda de conducción. A temperatura ambiente, la banda de conducción se encuentra vacía y, debido a la naturaleza de sus enlaces, no es posible que los electrones de la banda de valencia puedan ser arrastrados por la acción de un campo eléctrico externo.

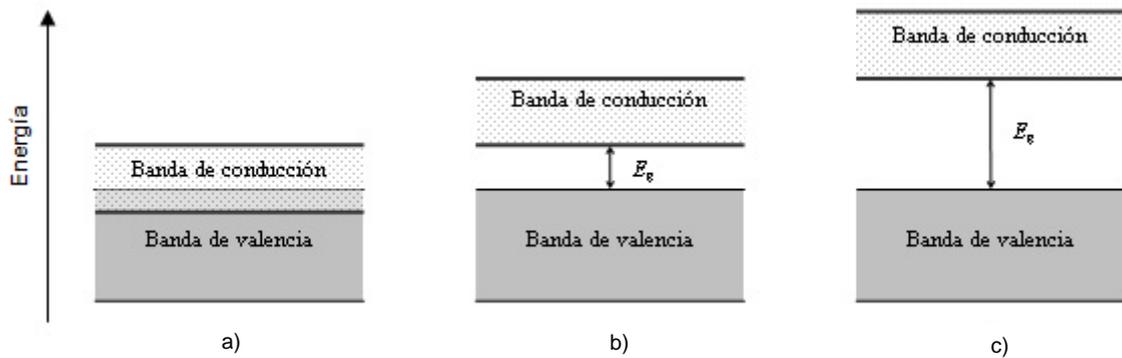


Figura 1.1. Estructuras de bandas para materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.

Los materiales semiconductores tienen una estructura de bandas de energía similar a la de los aislantes, sin embargo se diferencian de éstos por la anchura de su banda de energía prohibida: para los semiconductores es pequeña mientras que para los aislantes es relativamente grande. A temperaturas cercanas a 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, formando parte de los enlaces, y la banda de conducción se encuentra completamente vacía. Sin embargo, la energía de enlace de estos electrones es muy pequeña por lo que a temperatura ambiente una fracción considerable de electrones rompe el enlace y pasan a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. A bajas temperaturas, los semiconductores se comportan más bien como aislantes, mientras que a temperatura ambiente o mayor su comportamiento se asemeja más al de los conductores.

En resumen, en los metales siempre existe una concentración finita de electrones en la banda de conducción; en los semiconductores la concentración de electrones en la banda de conducción depende de la

temperatura y composición; y en los aislantes, la banda de energía prohibida es suficientemente grande de modo que no hay electrones libres para moverse a través del material, por lo que la conducción sólo puede resultar del movimiento de iones ⁶⁶.

Aunque los semiconductores tienen conductividades eléctricas menores que las de los conductores (véase la Tabla 1.1), poseen características eléctricas únicas que les dan aplicaciones especiales. A pesar de que la conductividad es una función de la temperatura, la conductividad a una temperatura determinada puede mejorarse mediante la adición de cantidades controladas de impurezas. La presencia de impurezas permite clasificar a los semiconductores en intrínsecos y extrínsecos, discutidos en la siguiente sección.

Tabla 1.1. Bandas de energía prohibida, conductividades eléctricas a temperatura ambiente y movilidad de electrones y huecos para algunos materiales semiconductores ⁶⁸.

Material	Banda de energía prohibida Ev	Conductividad eléctrica ($\Omega \cdot m$)⁻¹	Movilidad de electrones m² / V·s	Movilidad de huecos m² / V·s
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
GaP	2.25	-	0.05	0.002
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.45
InSb	0.17	2×10^4	7.7	0.07
CdS	2.40	-	0.03	-
ZnTe	2.26	-	0.03	0.01

1.2.2. Semiconducción intrínseca

Los semiconductores intrínsecos basan su comportamiento eléctrico en la estructura electrónica del material puro. El silicio, germanio y estaño son elementos semiconductores intrínsecos; ellos pertenecen al grupo IV-A de la tabla periódica y están unidos por enlaces covalentes. Además, existen compuestos que presentan semiconducción intrínseca como los formados

por la combinación de elementos de los grupos III-A y V-A de la tabla periódica, entre ellos el arseniuro de galio (GaAs), antimoniuro de indio (InSb) y fósforo de galio (GaP), o bien por la combinación de elementos de los grupos II-B y VI-A, por ejemplo el sulfuro de zinc (ZnS) y telururo de cadmio (CdTe)^{68,69}.

Los semiconductores intrínsecos tienen una estructura de bandas como la que se muestra en la Figura 1.1.b, con una banda de energía prohibida relativamente estrecha generalmente menor a 2 eV. A 0 K la banda de valencia se encuentra completamente llena; sin embargo, conforme aumenta la temperatura algunos electrones ganan energía suficiente para romper el enlace y pasar a la banda de conducción. Cada electrón que pasa a la banda de conducción deja un estado vacante en la banda de valencia. Estos estados vacantes son llamados huecos y son considerados como partículas con carga eléctrica de magnitud igual a la de un electrón, pero de signo opuesto (1.6×10^{-19} C). En presencia de un campo eléctrico, los electrones y los huecos participan en la conducción eléctrica moviéndose en direcciones opuestas.

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco es muy sensible a los cambios de temperatura.

1.2.3. Semiconducción extrínseca

Cuando a un semiconductor intrínseco se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, es decir, elementos trivalentes o pentavalentes, al semiconductor se le denomina extrínseco, y se dice que está dopado. La introducción intencional de impurezas, o dopaje, se realiza con la finalidad de obtener ciertas propiedades deseadas. Las impurezas o dopantes que contribuyen con electrones a la banda de conducción son llamados donadores; los que proporcionan huecos en la banda de valencia son llamados aceptores⁷².

Los donadores son impurezas sustitucionales que tienen una valencia mayor que los átomos del material a dopar. Al incorporarse a la red, el dopante dona un electrón a la banda de conducción generando un exceso de

electrones móviles que participan en la conducción, y el material es llamado semiconductor tipo *n*.

Los aceptores son impurezas con valencia menor que la del material a dopar, lo cual genera enlaces incompletos en la red. El material así dopado es llamado semiconductor tipo *p*.

A diferencia de los semiconductores intrínsecos, cuya conductividad eléctrica depende de la temperatura, el comportamiento eléctrico de los semiconductores extrínsecos está determinado por la concentración y naturaleza del tipo de dopante añadido.

1.3 Varistores

Los varistores, también llamados resistores variables o resistores dependientes de voltaje, son materiales cerámicos policristalinos densos, caracterizados por una resistencia eléctrica que disminuye con el aumento del voltaje aplicado, es decir, son materiales que presentan un elevado comportamiento eléctrico intensidad-voltaje no lineal y por lo tanto son materiales que no obedecen la ley de Ohm^{2,73,74}. Este hecho los convierte en materiales adecuados para la protección de dispositivos electrónicos contra sobrecargas de voltaje en circuitos electrónicos o como dispositivos de descarga eléctrica en las redes de distribución de energía.

Entre los métodos o dispositivos más utilizados para controlar las sobretensiones se encuentran el blindaje de líneas de transmisión y subestaciones, la incorporación de resistencias de preinserción, descargadores y diodos supresores y, fundamentalmente, el empleo de varistores. Cuando se somete a transitorios de voltaje, el varistor cambia su impedancia varios órdenes de magnitud desde un estado de casi circuito abierto (resistencia muy elevada) a un nivel altamente conductor. La energía potencialmente destructiva del pulso transitorio incidente es entonces absorbida por el varistor, que de esta forma protege los componentes vulnerables del circuito. Una vez eliminada la amenaza, el voltaje regresa a su valor habitual y el material recupera su estado altamente resistivo, evitando pérdidas innecesarias de corriente. En ausencia de picos de

tensión el varistor actúa como un elemento pasivo que no influye en el funcionamiento normal del equipo que protege ².

Los varistores cerámicos fueron inicialmente desarrollados en los años 30 'S con la finalidad de sustituir a los rectificadores de selenio que protegían los sistemas telefónicos. En los EUA, los laboratorios Bell System desarrollaron los primeros varistores que consistían de sólidos parcialmente sinterizados constituidos por partículas de SiC ^{75,76}, presentaban bajos coeficientes de no linealidad $\alpha = 5$ y de baja tensión. Se han llevado a cabo mejoras sucesivas, particularmente en el procesamiento, tanto en los Estados Unidos como en Japón ⁷⁷. Estos materiales mejoraron algunas de las propiedades de los diodos, principalmente en lo referente a la disipación energética, su elevada tensión residual y su alta densidad de corriente de fuga, los hicieron poco rentables a la hora de proteger determinados sistemas. Algunos de estos problemas se subsanaron con la aparición de los varistores de ZnO, materiales con un elevado comportamiento no lineal presentando coeficientes de no linealidad $30 \leq \alpha \leq 50$ ³. Los primeros trabajos sobre las propiedades eléctricas de materiales cerámicos basados en ZnO aparecieron en Rusia en los años cincuenta ², pero fue en 1971 cuando, a raíz del trabajo de Matzuoka, la investigación en el campo de la protección frente a sobretensiones comenzó a centrarse en torno a los varistores de ZnO, siendo el material/sistema más ampliamente estudiado y utilizado comercialmente. Sin embargo, a la fecha han sido estudiados y siguen siendo estudiados otros sistemas varistores ya mencionados en la sección de introducción.

1.3.1. Comportamiento eléctrico

Funcionalmente, los varistores son equivalentes al diodo Zener "back-to-back" pero con la capacidad de manejar corrientes y energías mayores ^{74,78-80}; son utilizados en paralelo en circuitos para protegerlos contra descargas de voltaje. La figura 1.2 ilustra un circuito protegido con un varistor. En el caso de que ocurra una elevación de corriente eléctrica la conductividad del varistor aumenta rápidamente permitiendo el flujo de corriente eléctrica en dirección a la tierra ⁸⁰.

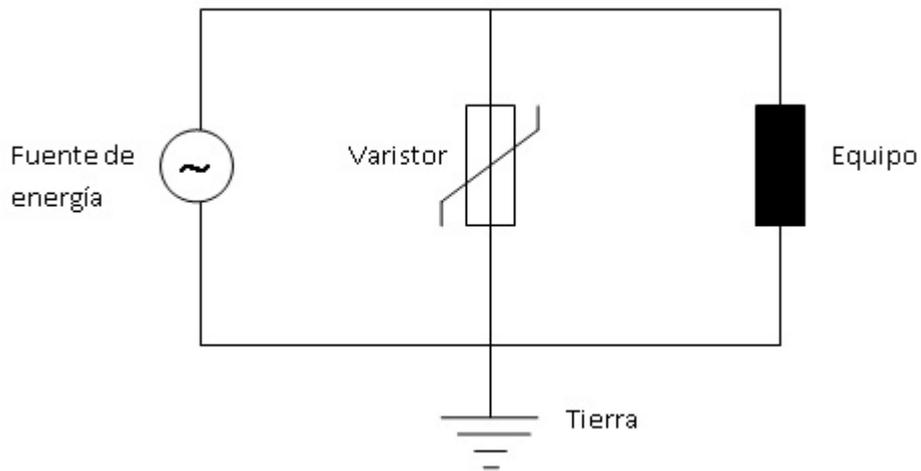


Figura 1.2 Ilustración de un sistema varistor conectado en paralelo a un circuito eléctrico para reducir la sobretensión.

Como ya se definió previamente, los varistores son dispositivos semiconductores cerámicos con características eléctricas altamente no lineales corriente – voltaje, haciéndolos materiales que no obedecen la ley de Ohm. Esta característica corriente-voltaje $[J(E)]$ en un sistema varistor puede ser descrita por la siguiente ecuación definida empíricamente:

$$J = K \cdot E^\alpha \quad 1.8$$

siendo K una constante dependiente de la microestructura, relacionada a la resistencia eléctrica del material y α es un número adimensional que expresa el grado de no linealidad, J la densidad de corriente ($mA \cdot cm^{-2}$) y E el campo eléctrico aplicado ($V \cdot cm^{-1}$). El coeficiente de no linealidad y el campo eléctrico de ruptura (E_r) son considerados como los principales parámetros de un varistor. El campo eléctrico de ruptura (E_r) es una propiedad intrínseca de un material y el voltaje más bajo en el cual una carga puede fluir a través de la microestructura del varistor, además permite conocer el rango de operación del sistema cerámico varistor. Por otro lado, el coeficiente de no linealidad permite determinar la calidad del varistor, entre más alto es α , entonces mejores características varistoras se obtendrán.

Para obtener el valor del coeficiente de no linealidad α , se aplica logaritmo en ambos lados de la ecuación 1.8 y de esta manera se obtiene la ecuación de una recta, la cual está dada de la siguiente manera:

$$\log(J) = \log(K) + \alpha \log(E) \quad 1.9$$

siendo la pendiente (m) de dicha recta el valor de α , el cual se describe con la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad 1.10$$

De esta manera el coeficiente de no linealidad es calculado a través de la curva característica voltaje-corriente del varistor en la región no lineal (figura 1.3), la cual representa una curva característica de un varistor, que recibe el nombre de curva I - V del varistor (curva J - E en parámetros intensivos).

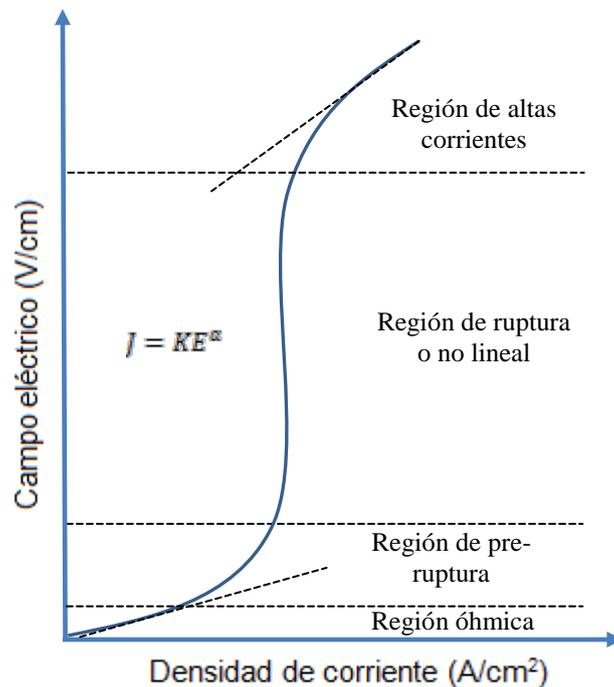


Figura 1.3 Representación esquemática de las características corriente voltaje de un sistema varistor.

En la figura 1.3 se pueden identificar 4 regiones distintas con relación al comportamiento de la curva del campo eléctrico aplicado en función de la densidad de corriente ^{2,74,78,81-85}.

- I. **Región óhmica:** también llamada región lineal, es caracterizada por presentar bajas densidades de corriente ($J < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$). La relación campo eléctrico y densidad de corriente es lineal, siendo por este motivo denominada región óhmica (coeficiente de no linealidad $\alpha \approx 1$). La razón por la que una corriente muy baja pasa a través del material es debido a la existencia de una barrera de potencial formada en la región de la frontera de grano, impidiendo que los electrones sean conducidos grano a grano. La conducción en esta región es altamente dependiente de la temperatura, siendo controlada por la impedancia de la frontera de grano. Formalmente la corriente puede ser descrita por la ecuación de Richardson,

$$J = A^* T^2 e^{\left(\frac{-e\Phi_B}{kT}\right)} \quad 1.11$$

donde A^* es la constante efectiva de Richardson, T la temperatura absoluta, $e\Phi_B$ la altura de la barrera de potencial y k la constante de Boltzmann.

La dependencia de la conductividad con la temperatura en la región de pre-ruptura se puede encontrar mediante la ley de Ohm como:

$$\sigma \propto e^{\left(\frac{-e\Phi_B}{kT}\right)} \quad 1.12$$

- II. **Región de pre-ruptura:** caracterizada por la transición de la región lineal a la no lineal. Esta región es fundamental para el análisis de la corriente de fuga presentada por el varistor, permitiendo la viabilidad del material como tal. En esta región la formación de la barrera de potencial es muy importante, ya que actúa para resistir por unos segundos el paso de la corriente eléctrica entre los granos, cuando el material está expuesto a un voltaje determinado. Cuando este voltaje alcanza el valor umbral del material, la barrera se rompe y la corriente es conducida a través del material. Cuanto mayor sea esta resistencia temporal, proporcionada por la presencia de la barrera, menor será la corriente de fuga, que se caracteriza por la fuga de

electrones, la cual puede ocurrir por tunelamiento de la región óhmica a la no óhmica. La corriente de fuga del material es una característica muy importante en los estudios de degradación de los varistores. La conducción eléctrica en esta región, también es altamente dependiente de la temperatura.

III. **Región de ruptura:** o región de operación; es una región altamente no lineal entre la diferencia de potencial aplicada y la corriente que es conducida a través del varistor. La conducción eléctrica en esta región es casi independiente de la temperatura. Esta región no lineal es la característica más importante de un varistor, porque el sistema pasa de ser resistivo a presentar una capacidad de conducción eléctrica de varios órdenes de magnitud (de 6 a 7 órdenes) después del aumento de una pequeña fracción en el potencial aplicado; siendo este proceso conocido como “tunelamiento de electrones”. Esta región es fundamental para saber la eficiencia de la barrera de potencial del varistor. Un buen varistor debe poseer una barrera de potencial que impida el paso de los electrones entre los granos hasta un determinado campo eléctrico preestablecido el cual será alcanzado, entonces la barrera de potencial será vencida por todos los electrones. En este punto, una variación en el campo eléctrico genera un aumento brusco en las densidades de corriente. El punto en el cual el campo eléctrico aplicado genera ese aumento en la densidad de corriente es llamado campo eléctrico de ruptura (E_r). Cuando el potencial vuelve a su valor inicial, entonces el varistor regresa a su región óhmica.

IV. **Región de pos-ruptura:** es caracterizada por un alto valor de la densidad de corriente; la dependencia entre el campo eléctrico y la densidad de corriente es nuevamente lineal; difiriendo de lo que ocurre en la región de baja densidad de corriente, donde la resistencia es debido a las barreras de potencial de la frontera de grano. En este caso el comportamiento óhmico es debido a la

resistencia intrínseca de los granos. Nuevamente, esta región es altamente afectada por la temperatura.

1.4 Características fundamentales del dióxido de estaño

El dióxido de estaño (SnO_2) cristaliza en una estructura tetragonal de tipo rutilo (estructura del material) conocida en su forma natural como casiterita^{86,87} con un grupo puntual D_{4h}^{14} y espacial de $[P4_2/mnm]$ ^{88,89}. Su celda unitaria es tetragonal simple y está compuesta por seis átomos: dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno, como se ilustra en la figura 1.4.

En esta estructura, cada átomo de estaño ocupa el centro de un núcleo compuesto de seis átomos de oxígeno localizados en las esquinas de un octaedro cuasi-regular y en el caso de los átomos de oxígeno, cada átomo está rodeado de tres átomos de estaño aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero. De esta manera, se tiene una estructura de coordinación 6:3^{66,88}. Los radios iónicos para el O^{2-} y el Sn^{+4} son de 1.40 y 0.71 Å respectivamente. Sus parámetros de red son $a = b = 4.737$ Å y $c = 3.186$ Å^{66,88} con $c/a = 0.673$ ⁸⁸. Las posiciones atómicas a 300 K en la celda unitaria son determinadas por la razón c/a y el parámetro interno u ⁹⁰. Los cationes están a $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y los aniones a $\pm(u, u, 0)$ y $(\pm \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ ^{90,91}. La zona de Brillouin correspondiente a esta estructura es presentada en la figura 1.5⁹¹.

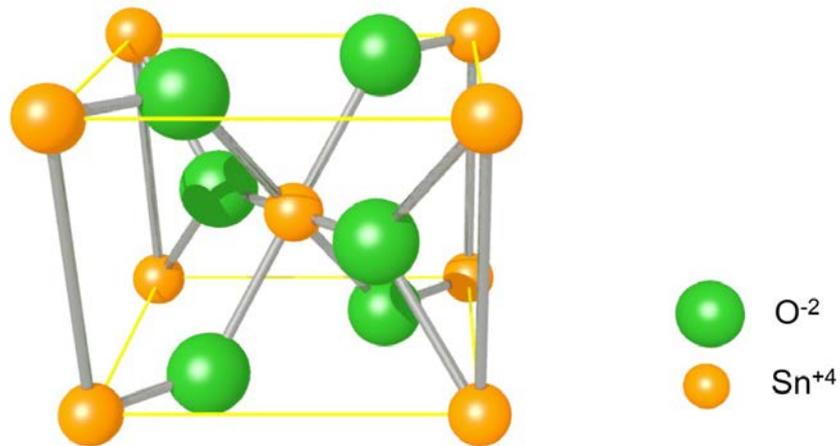


Figura 1.4 Representación de la celda unitaria de la estructura cristalina del SnO₂.

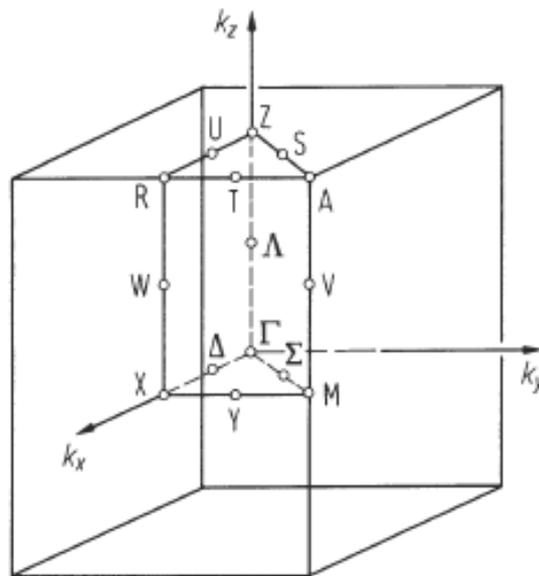
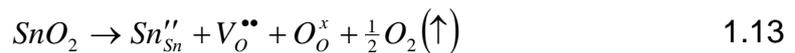


Figura 1.5 Zona de Brillouin para la estructura rutilo.

El óxido de estaño es un semiconductor tipo n que presenta un ancho de banda prohibida entre 3.5 y 4.1 eV⁸⁸⁻⁹⁰. Este dióxido presenta conductividad extrínseca debido a la presencia de defectos puntuales en su estructura. Las reacciones de defectos en este sistema pueden ser descritas usando el formalismo de Kröger y Vink^{66,67}. En términos generales, estos defectos son representados por un símbolo principal seguido por un superíndice y un subíndice. El símbolo principal es cualquiera de las especies involucradas, por ejemplo, el símbolo químico de un elemento, o la letra V para una vacancia; los defectos electrónicos también pueden ser encontrados como

electrones libres (que están en la banda de conducción del cristal) designado como e . El subíndice es cualquier posición cristalográfica ocupada por las especies involucradas o la letra i para átomos intersticiales. El superíndice denota la carga efectiva en el defecto, que se define como la diferencia entre la carga real de la especie y de las especies que podrían estar ocupando el sitio en un cristal perfecto. El superíndice es una prima (') para cada carga negativa, y un punto (•) para cada carga positiva, o una x para una carga efectiva cero. El SnO_2 por ser un semiconductor de tipo n tiene sus niveles electrónicos donadores próximos a la banda de conducción. Estos niveles son formados por vacancias de oxígeno $V_O^{\bullet\bullet}$ o por átomos de estaño intersticiales $Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, que actúan como donadores para el SnO_2 puro ⁹². Las reacciones de defectos en este sistema pueden ser descritas por las ecuaciones 1.13 y 1.14 ⁹³.



Los cristales naturales del SnO_2 son aisladores típicos abajo de -269 °C mientras que por encima de la temperatura ambiente exhiben propiedades semiconductoras, sus rangos de conductividad eléctrica van desde 10^{-6} a 10^{-1} Scm^{-1} , dependiendo de la temperatura, naturaleza y pureza del óxido de estaño ⁹⁴⁻⁹⁷. Por otra parte, es bien sabido que adicionando los dopantes adecuados al SnO_2 , se incrementa significativamente la conductividad eléctrica en este dióxido. Uno de los dopantes más empleados para mejorar la conductividad eléctrica del SnO_2 ha sido el óxido de antimonio, mejorando significativamente su conductividad eléctrica ⁹⁸⁻¹⁰⁰.

El SnO_2 también es un óxido altamente refractario con un punto de fusión de alrededor de 1900 °C. A temperaturas mayores a 1800 °C es sublimado ⁸⁶. Se ha observado que la alta presión de vapor del SnO_2 , la cual es determinada por la ecuación 1.15, causa una apreciable volatilización del material a 1510 °C ⁸⁶.

$$\log P = 18.6 - (22800/T) \quad 1.15$$

Por lo antes mencionado el SnO₂ puro presenta baja densificación durante la sinterización la cual es controlada por mecanismos de evaporación-condensación ¹⁰¹. Es por esta razón que se obtienen cerámicas altamente porosas lo cual es aprovechado en su empleo como sensores de gas, entre otras aplicaciones donde se explota esta característica ¹⁰²⁻¹⁰⁴. Por otro lado, algunos materiales cerámicos altamente densos a base de SnO₂ son ahora considerados como candidatos potenciales para muchas aplicaciones industriales, como por ejemplo los varistores.

1.5 Síntesis de la espinela Co₂SnO₄

1.5.1 Estructura de las espinelas

La espinela es un mineral encontrado naturalmente y que se forma por la reacción de dos óxidos metálicos. Su nombre se remonta al siglo XVI y se deriva del latín *spina*, que hace alusión a la forma de “pequeña lanza” observada en sus cristales. La fórmula general de la espinela es de la forma AB₂O₄, donde A y B representan a los metales procedentes del óxido. La formación de la espinela se observa como la formación de una capa en la interface entre estos dos óxidos y el espesor de esta capa obedece a la ecuación de Arrhenius:

$$K = k_0 e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad 1.16$$

donde k_0 es una constante, Q la energía de activación y T la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. Entonces, como se puede observar, el crecimiento de la capa es exponencial y depende de la temperatura ¹⁰⁵.

En general, la estructura de la espinela (Fd3m), que fue determinada de forma independiente en 1915 por Bragg y Nishikawa ^{106,107}, está formada de un arreglo aproximadamente cúbico de átomos de oxígeno altamente empaquetados. Cationes bi-valentes A y tri-valentes B, llenan parcialmente las cavidades tetraédrica T y octaédrica M. Estos cationes cambian de posición

con la temperatura. La distribución de los cationes en la espinela se describe por la siguiente fórmula estructural:



donde el *IV* se refiere al sitio *T* y el *VI* al sitio *M* y *X* es el parámetro de inversión. A bajas temperaturas ($T \rightarrow 0 \text{ K}$), *X* tiende a 0 para la espinela normal (por ejemplo, MgAl_2O_4) y tiende a 1 para la espinela inversa (MgFe_2O_4). Ambos valores de *X* corresponden a valores bajos de entropía o a estados altamente ordenados. Por el contrario, cuando la temperatura es alta ($T \rightarrow \text{infinito}$), se espera que en ambas espinelas el valor de *X* tienda a 2/3, lo cual corresponde a una estructura totalmente desordenada, maximizando la entropía y con una distribución de cationes al azar ^{108,109}. El comportamiento de estados parcialmente desordenados es típico en las espinelas y es conocido con el nombre de proceso de orden-desorden no convergente. Este nombre se debe a que no hay un cambio en la simetría al desordenarse la estructura ¹¹⁰. De acuerdo al tipo de átomo localizado en cada sitio tetra u octaédrico, es el tipo de orden de la espinela. Así pues, hay órdenes de tipo 1:1 en el sitio *B* como sucede en el caso de la Magnetita ($\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}]O_4$) ¹¹¹; ordenes tipo 1:3 en el sitio *B* para los óxidos de $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ¹¹², el orden tipo 1:1 en el sitio *A* para los óxidos de $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}^{+3}_{0.5}[\text{Cr}^{+3}_2]O_4$ ¹¹³, etc.

Existen dos factores que determinan principalmente la posibilidad de combinación entre átomos para formar la espinela, siendo estos factores la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes ¹¹⁴. Con respecto a la carga catiónica, para el caso de la espinela normal, se deben neutralizar ocho cargas negativas combinando los cationes en tres posibles formas: $A^{+2} + 2B^{+3}$, $A^{+4} + 2B^{+2}$ y $A^{+6} + 2B^{+}$. Estas espinelas son conocidas como 2-3, 4-2 y 6-1, respectivamente. Por su parte, la influencia del radio atómico de los cationes en la formación de la espinela es más sencilla de relacionar. Esto es, para cationes con radios atómicos muy grandes no se da la formación de la espinela o si ésta se llega a formar, la estructura es demasiado distorsionada. Este comportamiento lo presentan los cationes divalentes (Ca, Sr, Ba, Hg y Sn) con radios atómicos entre 0.65 y 1.0 Å. Mientras que en el

caso de los cationes trivalentes (Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh), los cuales tienen radios atómicos de 0.5 a 0.8 Å, la formación de la espinela se da con mayor facilidad.

La descripción detallada de la celda unitaria tetraédrica ¹⁰⁶ es que consiste de dos unidades moleculares AB_2X_4 y se representa por dos octantes en la figura 1.6, con las posiciones atómicas indicadas en el diagrama. Cuatro celdas primitivas se combinan para formar la celda cúbica convencional de la espinela. En consecuencia, hay 8 unidades por celda unitaria cúbica, cada una de las cuales consiste de 32 aniones y 24 cationes, para un total de 56 átomos. La red de Bravais de la celda convencional es la fcc; la base consiste de dos unidades fórmula. La subred de aniones ésta acomodada en un arreglo espacial pseudo-cúbico compacto (ccp), aunque algunas espinelas poseen una subred ccp aniónica casi ideal. La unidad repetitiva de la celda unitaria convencional es dos veces aquella de la red de aniones. Como consecuencia, los parámetros de la espinela son grandes. Existen 96 sitios intersticiales entre los aniones de la celda unitaria cúbica; de cualquier forma, en los compuestos AB_2X_4 , solamente están ocupados 24 sitios por los cationes. De los 64 intersticiales tetraédricos que existen entre los aniones, 8 están ocupados por los cationes. Los 16 cationes restantes, ocupan la mitad de los 32 sitios intersticiales octaédricos. Los cationes coordinados tetraédricamente forman una subred cúbica tipo diamante, con unidad repetitiva igual al parámetro de red. La periodicidad asociada con la subred de cationes coordinados octaédricamente también es igual a a .

Las aplicaciones y/o usos de las espinelas son muy variados y pueden ser divididos en dos grupos: los usos tradicionales y las aplicaciones modernas. Dentro del primer grupo se incluyen la Magnetita (Fe_3O_4) por su uso en las brújulas y como adorno decorativo ¹¹⁵. Las espinelas de $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ son utilizadas como gemas por sus propiedades ópticas y alta dureza ¹¹⁶. Una de las aplicaciones más comunes es en el campo de los refractarios, donde la espinela de cromo y magnesio es ampliamente utilizada por su bajo precio, baja expansión térmica y alto punto de fusión. En el área de los catalizadores se han utilizado espinelas $NiMgAl_2O_4$ para la producción de

gas ¹¹⁷. Por otro lado, en la actualidad y debido al desarrollo de equipos de caracterización de materiales, es que ha sido posible estudiar a las espinelas a niveles muy detallados y relacionar así la estructura atómica con las propiedades macroscópicas. Por ejemplo, en el campo de la electrónica se emplea la espinela $ZnFe_2O_4$ en dispositivos donde se requiere un comportamiento del tipo paramagnético ¹¹⁸. La espinela $NiFe_2O_4$, ésta se utiliza en aplicaciones que requieren un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente ¹¹⁹. Espinelas más complejas dopadas con varios cationes ($Ni_{0.86}Cu_{0.1}Mn_{0.02}Co_{0.02}Al_{0.3}Fe_{1.7}O_4$) han sido usadas en dispositivos de generación y control de microondas ¹²⁰.

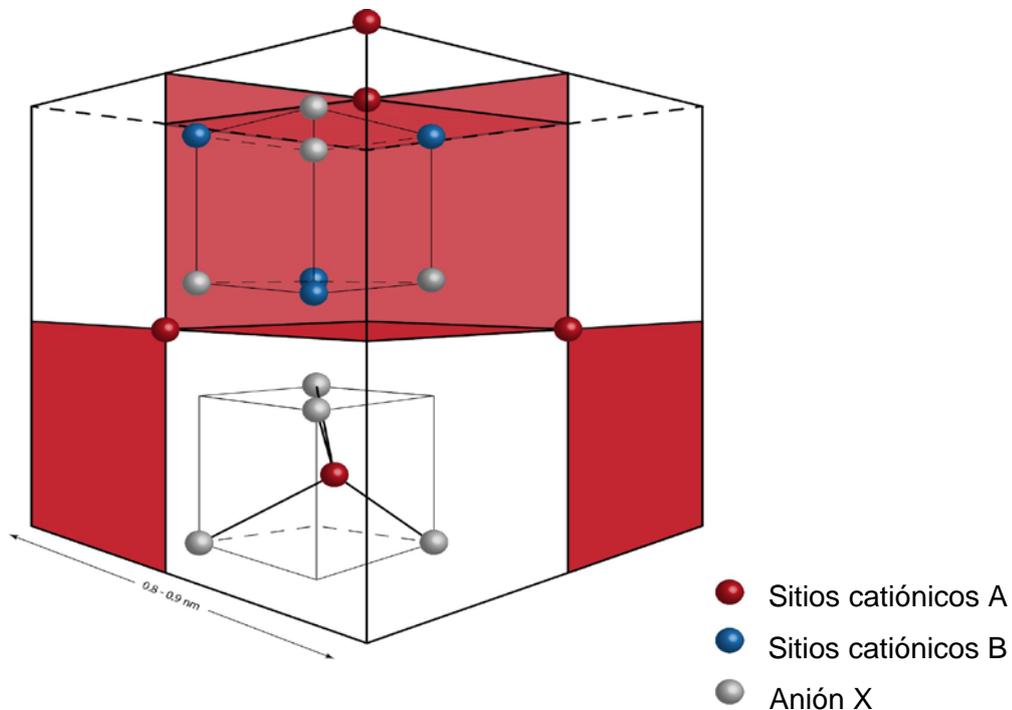


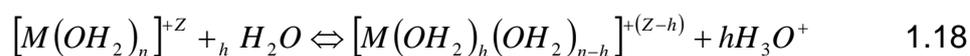
Figura 1.6 Representación esquemática de la espinela general.

1.5.2 Sol Gel

Como es posible inferir en este momento, el interés general en este tipo de óxidos ternarios se debe a la gran cantidad de aplicaciones potenciales derivadas de sus altas propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, mecánicas y catalíticas. Las propiedades dependen en gran medida del tipo de cationes seleccionados, del orden de la espinela y del método de síntesis empleado. Los métodos de síntesis abarcan desde la ruta convencional en

estado sólido hasta los métodos químicos de síntesis de partículas a baja temperatura, donde se incluyen el sol-gel con citrato, el método de Pechini, autocombustión, microemulsión y co-precipitación ¹²¹. Entre estos métodos, el sol-gel es considerado mucho más ventajoso sobre los métodos químicos simples, ya que a baja temperatura se obtienen polvos de óxidos porosos y de alta área superficial ¹²². Este método fue desarrollado hace 40 años como una alternativa en la preparación de vidrios y cerámicos. Dependiendo del tipo de precursor inicial, esta metodología puede ser dividida en tres grandes grupos: (i) soluciones acuosas de sales metálicas, (ii) soluciones de alcoxidos metálicos y (iii) mezclas de precursores orgánicos e inorgánicos. De estas, la más reportada es aquella que hace uso de alcoxidos metálicos. La principal ventaja del uso de los alcoxidos en la síntesis de espinelas es que se pueden mezclar homogéneamente los precursores en estado líquido. Sin embargo algunas de las desventajas se encuentran en el precio de los alcoxidos y en su alta reactividad con la humedad ambiental o con el agua. Es por esta razón que las soluciones acuosas de precursores inorgánicos son muy atractivas para la preparación de las espinelas, ya que industrialmente su proceso es menos complicado, además de utilizar un precursor de menor costo ¹²³.

Cuando una sal metálica se disuelve en agua, los cationes metálicos son solvatados por las moléculas dipolares de agua, se forma la especie coordinada $[M(OH_2)_n]^{+z}$. Debido a que en esta especie coordinada hay una transferencia de electrones del orbital molecular de la molécula de agua hacia el enlace M-O, el enlace O-H se debilita y se rompe. Entonces ocurre la desprotonación de la especie coordinada:



La razón de hidrólisis h corresponde al número de protones que han sido retirados del catión acuoso. De acuerdo con la ecuación anterior, h aumenta con el pH de la solución y con el estado de oxidación del catión metálico M^{+z} . La condensación de la reacción ocurre cuando al menos un grupo M-OH está presente en el precursor hidrolizado. Esta condensación regularmente se lleva a cabo por efecto del cambio de pH, ya sea agregando una base a

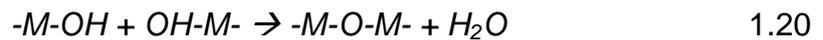
los cationes acuosos $[M(OH_2)_n]^{+z}$ para $z < 4$ o ácido a los oxi-aniones $[MO_n]^{-(2n-z)}$ para $z > 4$. Las especies condensadas producen precipitados o geles y se obtienen alrededor del punto de carga cero (PZC) cuando los precursores neutrales $[M(OH)_z]^0$ se forman.

Existen dos mecanismos propuestos para la condensación:

1. Olatación con la formación de un puente “ol” y la salida de una molécula de agua:



2. Oxolación que requiere la condensación de dos grupos OH para formar una molécula de agua, la cual es entonces removida para dar paso a la formación de un puente “oxo”:



El primer proceso de condensación ocurre con mayor frecuencia para cationes con estado de oxidación bajo ($z < 4$), mientras que el segundo proceso ocurre para cationes con estados de oxidación altos ($z > 4$). Por otro lado, la condensación cerca del PZC resulta en la formación de óxidos o hidróxidos.

Sin importar el tipo de precursor, la peculiaridad más importante del método de sol-gel es sin duda el poder controlar el mecanismo y la cinética de la reacción, ya que cada paso del proceso puede afectar la estructura final del material ¹²⁴.

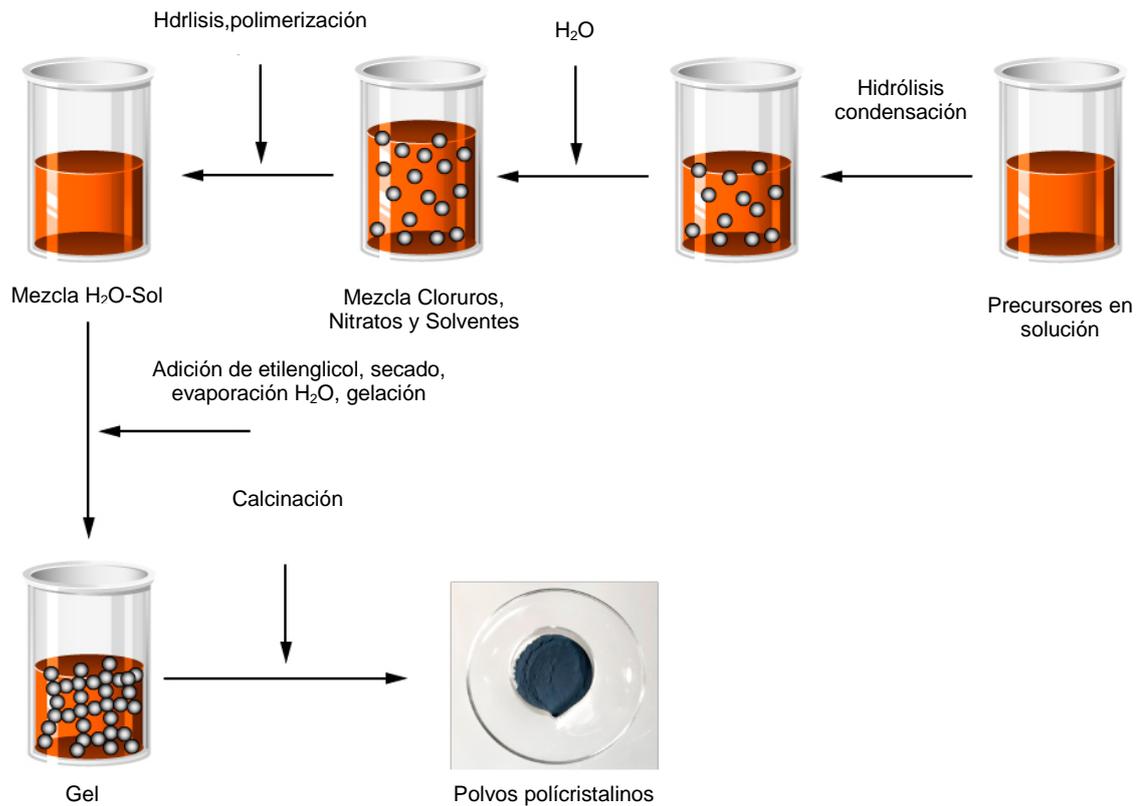


Figura 1.7 Diagrama esquemático del proceso sol gel para la obtención de polvos cerámicos.

De lo presentado en este capítulo, se concluye que un sistema varistor es un material cerámico avanzado cuya principal aplicación es la de proteger dispositivos electrónicos contra sobrecargas de voltaje o bien, como dispositivos de descarga eléctrica en las redes de distribución de energía. Estas aplicaciones son resultado principalmente de la característica eléctrica que poseen los varistores, siendo, que no cumplen con la ley de Ohm. Para diseñar un varistor que cumpla con los requerimientos planteados es necesario entender el comportamiento eléctrico del sistema base con el que se va a trabajar. También es necesario conocer el papel que desempeñan los dopantes en el sistema. No se puede dejar de considerar la técnica de procesamiento a usar debido a la relación inseparable entre estructura-procesamiento-propiedades por lo que es de gran relevancia seleccionar el método mas adecuado.

Capítulo 2: Técnicas de caracterización

2.1. Introducción

La caracterización de materiales es de fundamental importancia para el estudio y el control del procesamiento y las propiedades. Un punto de vista general es que el procesamiento de materiales controla tanto la composición como la estructura, y que estos factores, a su vez, controlan las propiedades del material. Idealmente, si se pudiera determinar completamente la composición y la estructura, incluyendo todas las formas de defectos, se podría especificar íntegramente el material y así sus propiedades. La caracterización de materiales es la determinación de todos los aspectos de su composición y estructura que son relevantes para las propiedades en consideración.

Una buena caracterización es esencial en toda buena investigación de materiales. Cualquier intento para desarrollar ciencia en el procesamiento de materiales tiene que estar asistido por una buena caracterización del material en las etapas relacionadas en la síntesis y también durante el estudio de las propiedades finales del material. Es decir, la ciencia del procesamiento de materiales es un conjunto de relaciones cuantitativas entre las características iniciales del material y las condiciones de procesamiento por un lado, así como las características finales del material, por el otro.

Hay una gran variedad de técnicas que se emplean en la caracterización de materiales. Cuando se elige una técnica de caracterización (o una combinación de técnicas) lo primero que se debe definir es qué se necesita conocer o estudiar.

En este trabajo, se utilizaron la técnica de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis térmicos, en específico el termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD).

2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de técnica de alta tecnología no destructiva utilizada para análisis cualitativos y cuantitativos de materiales cristalinos. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales, tal como: las dimensiones de la celda unitaria de un cristal, orientación preferencial, textura, tamaño de cristal, tensión residual, entre otras propiedades.

En la figura 2.1 se muestra un diagrama típico de un difractómetro de nueva generación. La muestra está situada en el centro del eje del goniómetro de precisión, el haz divergente de radiación primaria procedente del foco lineal se difracta en la muestra y converge en la rendija receptora, situada en el círculo de focalización. La divergencia angular del haz primario en el plano de focalización (vertical al eje del goniómetro) está determinada por la apertura de la rendija de divergencia, mientras que el conjunto de las múltiples rendijas paralelas (Soller slit) limita la divergencia axial de los rayos en el plano normal al de focalización. La rendija antidispersión limita convenientemente la sección del haz de radiación reflejado que incide sobre el detector.

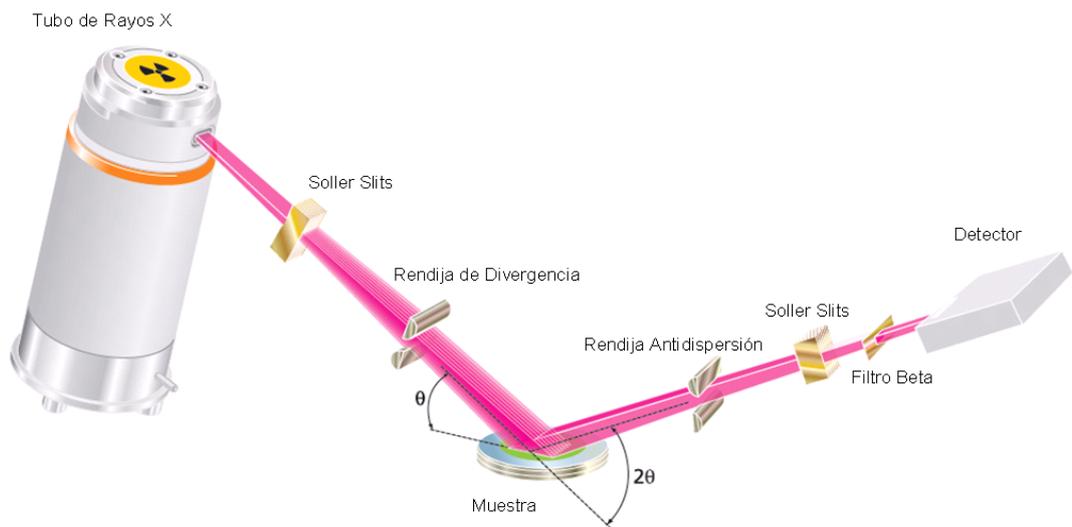


Figura 2.1. Diagrama de los componentes ópticos en el camino del haz de rayos X.

2.2.1. Generación de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que cuenta con una alta energía y longitudes de onda corta. Estas longitudes de onda son del orden de los espaciamentos atómicos en sólidos cristalinos ¹²⁵. Para la obtención de rayos X se emplean tubos específicos para este propósito, dotados esencialmente de un cátodo, ánodo, sistema de refrigeración y ventanas de salida. Los electrones, una vez emitidos por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial de algunas decenas de kilovolts. En el ánodo, los rayos X se generan por el frenado de los electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el blanco. El primer proceso da lugar a un espectro continuo; el segundo genera líneas afiladas, ubicadas en longitudes de onda bien definidas, siendo el llamado espectro discreto (o “característico”). De manera breve, la generación del espectro discreto es como sigue: El nivel energético K que ha sido expulsado (por el haz proveniente del cátodo) debe ser llenado con otro electrón de L o de M. Al suceder este llenado de la capa K el átomo pierde energía, la cual es emitida al exterior. En el caso de que el electrón que cae en K sea uno de nivel L, la radiación emitida se llamara K_{α} . Si el electrón es de M, entonces tendremos radiación K_{β} y así sucesivamente ¹²⁵⁻¹²⁷.

2.2.2. Ley de Bragg

Cuando un haz monocromático de rayos X con una longitud de onda λ incide sobre los planos de la red en un cristal a un ángulo θ , parte de los rayos lo atraviesan y otra parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan, debido a que las ondas se encuentran completamente desfasadas. Sin embargo, en ciertas direcciones, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero n de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es $2d\sin\theta$ donde d es la

distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Es decir, para que se observe difracción de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como *Ley de Bragg*¹²⁵⁻¹²⁸, la cual puede ser deducida considerando la figura 2.2 conformada por los planos de átomos distanciados a una longitud d . Para el primer plano, los rayos 1 y $1a$ golpean los átomos K y P los cuales son dispersados en todas las direcciones; pero para cierta dirección, estos rayos ($1'$ y $1a'$) se encuentran en fase y por lo tanto se cumple que:

$$QK - PR = PK \cos \theta + PK \cos \theta = 0 \quad 2.1$$

Esta condición se cumple para cada plano.

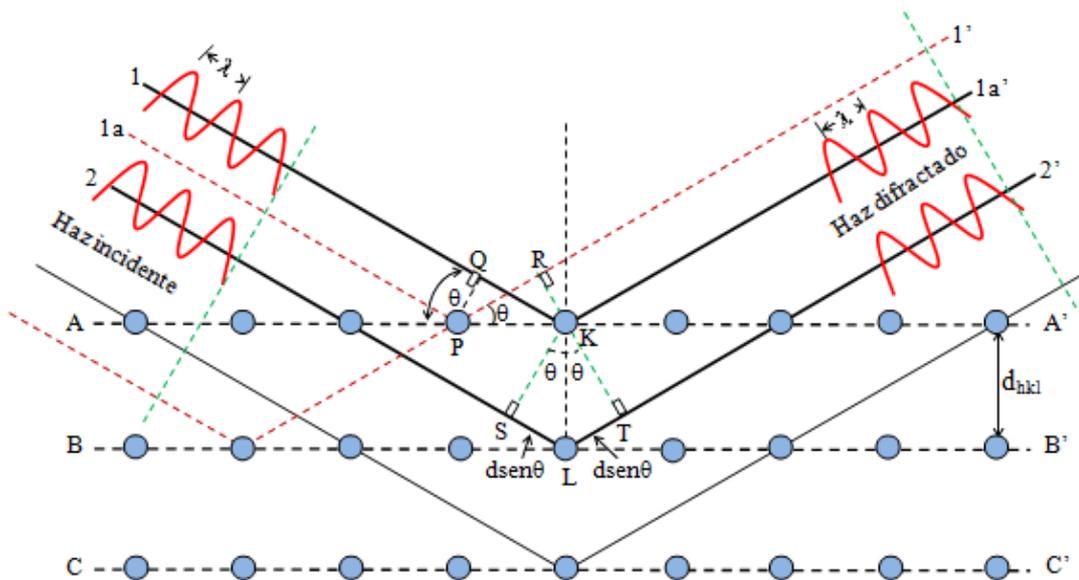


Figura 2.2 Esquema de difracción de rayos X, por planos hkl separados por una distancia interplanar d_{hkl} .

Para analizar los rayos dispersados por átomos en diferentes planos se toman los rayos 1 y 2 de la anterior figura. Estos rayos son dispersados por los átomos K y L , la diferencia en sus caminos ópticos es:

$$SL + LT = d \sin \theta + d \sin \theta \quad 2.2$$

Así estos rayos estarán completamente en fase si su diferencia de caminos es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , de tal manera que:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.3$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo entre haz incidente y los planos de dispersión y n es un número entero, denominado orden de difracción.

Para una muestra policristalina la difracción ocurre cuando cualquier plano satisface la condición de difracción, siendo, por tanto, observados varios picos en el patrón de difracción de rayos X. La intensidad de rayos X difractados depende de la absorción de rayos X y del propio material. Despreciando el factor geométrico, la suma de las intensidades de rayos X difractados es dada por:

$$I_{hkl} = k|F_{hkl}|^2 \quad 2.4$$

donde k es una constante y F es el factor de estructura para el pico de difracción (hkl) ¹²⁵.

2.2.3. Método de Refinamiento Rietveld.

El método de refinamiento Rietveld es una técnica desarrollada por Hugo Rietveld en 1969 para la caracterización de materiales cristalinos ¹²⁹. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ellos. La función optimizada por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad 2.5$$

En esta expresión $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas, respectivamente, en el paso i -ésimo del patrón de difracción y w_i son los pesos respectivos dados a estas intensidades, generalmente se adopta el criterio $w_i = 1/y_i$, mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción que se desea ajustar ¹³⁰.

La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón $y_{i(cal)}$. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible.

2.2.4. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X

El cálculo de la intensidad para cada punto $y_{i(cal)}$ se obtiene como suma de las contribuciones de todas las reflexiones k que contribuyen con la intensidad en ese punto específico del difractograma, más la contribución del fondo del difractograma, conocido como “background”. La intensidad de un pico de difracción de rayos X se calcula empleando la ecuación:

$$y_{i(cal)} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{ib} \quad 2.6$$

En esta ecuación S es el factor de escala de la fase estudiada; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos); k representa los índices de Miller: $h k l$, para una reflexión de Bragg dada, ϕ es la función del perfil de reflexión, entre ellas se pueden tener Gaussianas, Lorentzianas o una combinación de ellas (pseudo-Voigt), entre otras; P_k es la función de la orientación preferente, la cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en disposición aleatoria; A es el factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del difractómetro principalmente; $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$; y_{ib} es la intensidad de fondo en la posición $2\theta_i$ ¹³⁰.

2.2.5. Cálculo del factor de estructura.

El factor de estructura indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria. En el refinamiento Rietveld el factor de estructura se calcula con la siguiente fórmula ¹²⁹:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i(hk_i + ky_j + lz_j)]} e^{-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad 2.7$$

donde h, k, l son los índices de Miller para la k -ésima reflexión; x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo; N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos; f_j es el factor de forma atómica del j -ésimo átomo; B_j es una aproximación isotrópica y está relacionado con la vibración de los átomos originada por el defecto de la temperatura, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X; λ es la longitud de onda del rayo incidente. La información sobre los parámetros estructurales está contenida en las intensidades integradas de los picos y en las posiciones de las reflexiones (parámetros de celda), mientras que los efectos microestructurales e instrumentales están incluidos en la función Φ .

2.2.6. Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción

Un aspecto muy importante es la forma de los picos. Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. En estas funciones, el ensanchamiento de los picos se caracteriza a través de la variable H_k , el “ancho completo a la mitad de la altura” (FWHM= Full Width at Half Maximum). Para la contribución instrumental a esta magnitud se emplea generalmente la fórmula empírica de Caglioti et al ¹³¹, con U, V , y W refinables:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad 2.8$$

Algunas de las funciones de perfil o forma de pico más usadas, son las siguientes:

1. Gaussiana (G):

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{(-C_0(2\theta - 2\theta_k)^2) / H_k^2} \quad \text{con} \quad C_0 = 4 \ln 2 \quad 2.9$$

2. Lorentziana (L):

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_k \pi} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad \text{con} \quad C_1 = 4 \quad 2.10$$

3. Pseudo-Voigt (pV):

$$f_{pV} = \eta L + (1 - \eta)G \quad 2.11$$

El modelo pseudo-Voigt está dado por una combinación lineal de las funciones de Gauss y Lorentz. El parámetro η define cuán Gaussiana o Lorentziana es la forma de los picos, si $\eta = 0$ describe si la forma del pico de difracción es Gaussiana y si $\eta = 1$ es Lorentziana. Si el valor de η esta entre 0 y 1 se tendrá una combinación de ambas.

2.2.7. Criterios de ajuste para el refinamiento.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento permiten determinar la calidad del refinamiento y de esta manera evidenciar si el modelo propuesto es el correcto y también permite saber si se ha caído en un falso mínimo. De esta manera se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y saber cuándo se debe detener el refinamiento. La calidad del ajuste de un modelo por el refinamiento Rielveld puede ser medido por una selección de factores R, los números más bajos sugieren un mejor ajuste de los datos. El factor R más representativo es el del **patrón pesado** R_{WP} ^{130,132-134}, mostrado en la ecuación 2.12, donde: $y_{i(obs)}$, $y_{i(cal)}$ y w_i mantienen sus significados ya conocidos.

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad 2.12$$

La calidad estadística del ajuste esperado está dada por R_e conocida como “**valor esperado**” (ecuación 2.13)^{130,132-134}. N es el número de puntos medidos en el patrón y M la cantidad de parámetros refinados.

$$R_e = \left[\frac{(N - M)}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad 2.13$$

La calidad del modelo puede ser juzgada por la relación entre R_{WP} y R_e tal como se muestra en la ecuación 2.14, conocida como “**bondad de ajuste**” χ ¹³²⁻¹³⁴.

$$\chi = \frac{R_{WP}}{R_e} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{N - M} \right]^{1/2} \quad 2.14$$

Otros factores R utilizados durante el refinamiento son el factor de Bragg “ R_B ” (ecuación 2.15), el cual indica la calidad del modelo en virtud a los datos cristalográficos de la celda unitaria: grupo espacial, parámetros de red, posiciones atómicas y número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde¹³⁰. El factor de estructura “ R_F ” (ecuación 2.16), calcula la diferencia entre los factores de estructura I_k (intensidades integrales) observados y los calculados a partir de un modelo estructural refinado¹³⁰. R_B y R_F son factores importados de la cristalografía de monocristales.

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{k(obs)} - I_{i(cal)}|}{\sum_i I_{k(obs)}} \quad 2.15$$

$$R_F = \frac{\sum_i (I_{k(obs)})^{1/2} - (I_{k(cal)})^{1/2}}{\sum_i (I_{k(obs)})^{1/2}} \quad 2.16$$

Los valores de residuo χ y R_{WP} son los indicadores más útiles para la evaluación del refinamiento. Valores de χ entre 1 y 1.5 son indicadores de un buen ajuste. Valores inferiores a 1 indican que el modelo estructural resultante es muy malo, estos valores pueden deberse a un alto valor de R_e debido a que los datos se han obtenido con un tiempo pequeño de conteo y un tamaño de paso demasiado grande o a un valor muy bajo de R_{WP} , que puede aparecer cuando se tiene un background muy grande. Cuando los datos son obtenidos con un tiempo de conteo demasiado grande y un tamaño de paso muy pequeño, los errores no estarán dominados por la

estadística de los datos por lo que R_e será muy pequeño y χ mucho mayor que 1. En los refinamientos de datos de DRX de laboratorio los valores habituales de χ son entre 5 y 20. Los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes.

2.2.8. Análisis cuantitativo de fases

El análisis de Rietveld permite evaluar la cantidad relativa y absoluta de las distintas fases presentes en una muestra. El método se basa en ajustar el perfil observado a un perfil y background calculado. A través del análisis de refinamiento Rietveld, se obtiene información cuantitativa de cada fase presente en la muestra, ajustando el factor de escala de cada una de las fases. La fracción en peso de cada fase se obtiene mediante el uso de la ecuación ^{125,130}:

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha}(ZMV)_{\alpha}}{\sum_i S_i(ZMV)_i} \quad 2.17$$

donde W_{α} es la fracción relativa en peso de la fase α en un sistema de n fases, S es el factor de escala; Z es el número de moléculas por celda elemental; M es la masa molecular y V es el volumen de la celda elemental.

2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido proporciona información en la forma de imágenes con una alta profundidad de campo. Estas imágenes aunque son una representación en 2D, son interpretadas por el cerebro humano como una imagen en 3D. Los resultados obtenidos mediante esta técnica son la identificación de la morfología o estructura nanométrica, determinación de tamaño de partícula y análisis elemental. En la figura 2.3 se muestra un esquema general de las partes de un MEB.

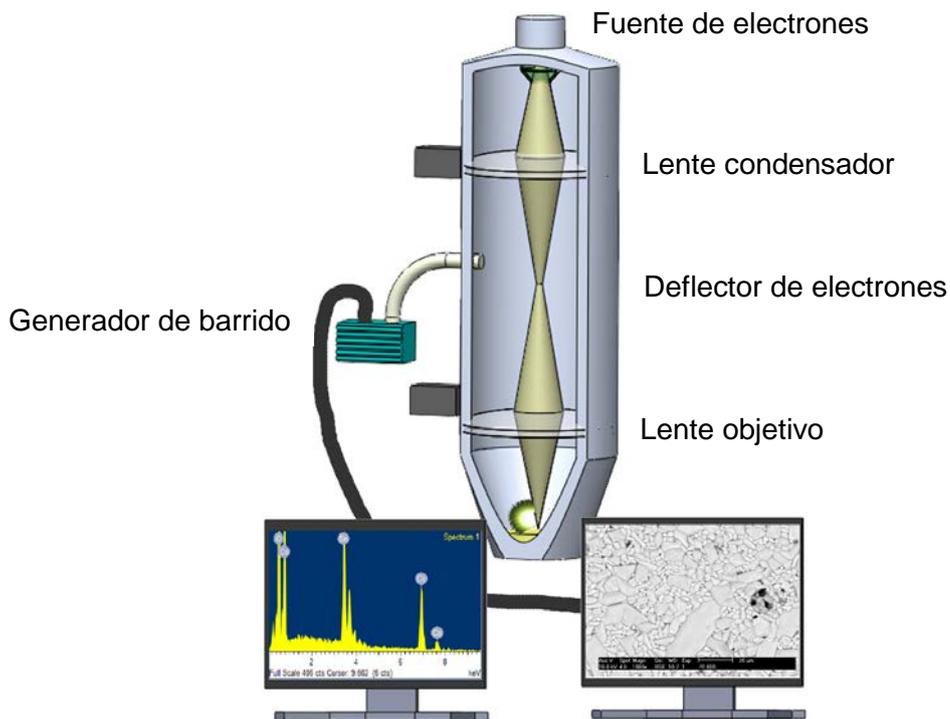


Figura 2.3. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

El MEB se constituye básicamente por un cañón de electrones, en el cual se origina un haz de electrones a partir de un filamento que puede ser de Tungsteno (W) o de Hexaboruro de Lantano (LaB_6)^{135,136}. Luego por la acción de un campo eléctrico, los electrones son acelerados a un voltaje máximo de 50 kV y estos electrones son ordenados y enfocados por medio de un sistema de lentes electromagnéticas, hasta lograr formar un haz de electrones muy fino de aproximadamente 2-10 nm de diámetro. Este haz de electrones, choca a gran velocidad con la superficie de la muestra a analizar y luego por medio de unas lentes deflectoras, el haz se mueve sobre la muestra barriendo toda la superficie de ésta. Los electrones acelerados del haz, interactúan con los electrones de las diferentes capas de los átomos de la muestra, produciéndose de esta manera electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y electrones Auger (Figura 2.4). Los electrones producidos son recolectados por detectores electrónicos y la información es procesada por una computadora. La señal producida por electrones secundarios y retrodispersados es la de mayor interés en el MEB,

esto debido a que varía su intensidad de acuerdo con la topografía de la muestra.

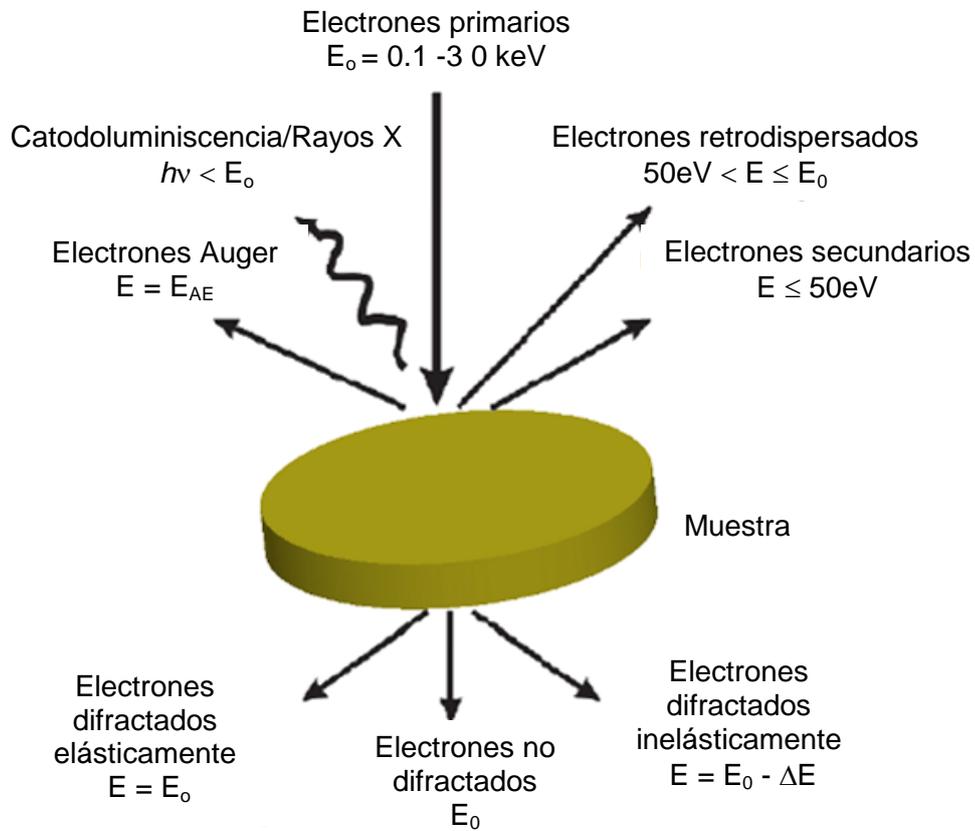


Figura 2.4 Señales principales obtenidas por la interacción del flujo de electrones acelerados contra la muestra.

2.3.1 *Electrones secundarios*

Los electrones secundarios son el resultado de una interacción inelástica, ya que al chocar el haz de electrones con electrones de los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra, estos últimos son arrancados con una energía cinética diferente, trayendo consigo información de la topografía de la muestra. Estos electrones son recolectados y ampliados por un detector de electrones secundarios, dando lugar a la formación de imágenes conocidas como de electrones secundarios.

2.3.2 Electrones retrodispersados

Los electrones retrodispersados se producen debido a que al chocar el haz de electrones con el núcleo de los átomos de la muestra, es enviado de regreso fuera de la muestra, con información específica relativa al número atómico del átomo con el cual chocó. La energía cinética de estos electrones permanece intacta, ya que el choque es de tipo elástico. Al igual que con los electrones secundarios, estos electrones son detectados y forman una imagen conocida como de composición.

2.3.3 Rayos X característicos

Los rayos X característicos se forman cuando un electrón del haz logra arrancar un electrón de su órbita en un átomo de la muestra. Para conservar su estabilidad energética, un electrón de otra capa energética de mayor energía, brinca para ocupar el lugar del electrón que escapó. Esto produce energía en forma de rayos X característicos. Los rayos X característicos son detectados a partir de dos sistemas diferentes, dando lugar a dos técnicas de microanálisis.

a) EDS (Sistema dispersivo de energía)

En este sistema, los rayos X son colectados por un detector de un semiconductor (generalmente Si(Li)), el cual amplía la señal y la convierte de analógica a digital, por medio de tarjetas electrónicas. Estas señales son desplegadas en un espectro de rayos X, en energías que van de 0 a 20 KeV, dependiendo del detector. La principal ventaja de este sistema, es que se pueden adquirir de forma paralela los espectros de rayos X de diferentes energías, en un tiempo relativamente corto (sólo unos minutos). La desventaja de este sistema es su baja resolución (aprox. 138 eV), por lo que es muy frecuente encontrar picos traslapados, lo que a su vez dificulta los análisis cualitativos.

b) WDS (Sistema dispersivo de longitud de onda)

En este sistema, los rayos X característicos de la muestra, son detectados a partir de un sistema que consiste en un cristal y un detector/contador. El cristal, que puede ser de diferentes tipos, dependiendo del elemento que se

requiera detectar, se coloca en una posición tal que sólo una energía de rayos X puede ser difractada y enviada al detector. Por lo tanto, con este sistema, sólo se puede adquirir rayos X de una energía y por lo tanto, detectar un solo elemento a la vez. Esta es la principal desventaja de este sistema, además de que el tiempo de procesamiento es mayor que en el caso de EDS. La principal ventaja del WDS, es su alta resolución (1-2 eV), por lo cual es casi imposible que se produzcan confusiones por posibles traslapes en los picos.

2.4. Análisis térmicos

Las técnicas de análisis térmico son utilizadas extensivamente en la caracterización de materiales en el área de control de calidad y de investigación en productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos. El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización. En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada. Por lo antes mencionado es posible analizar la pureza de los reactivos a ser utilizados o conocer las temperaturas mínimas necesarias para la obtención de los productos deseados, esto es debido a que los reactivos químicos pueden sufrir variaciones en su composición (cambiar su estado de hidratación o pueden sufrir reacciones de hidrólisis) cuando están en contacto con la atmósfera. Para pesar las cantidades estequiométricas requeridas para la síntesis es necesario conocer exactamente el grado de hidratación del reactivo, y si sufrió una reacción de hidrólisis deberá ser sometido a un tratamiento térmico que permita recuperar la fórmula original.

Las técnicas de análisis térmicos más importantes son la Termogravimetría (TGA; Thermogravimetric Analysis), Análisis Térmico Diferencial (DTA; Differential Thermal Analysis) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC;

Differential Scanning Calorimetry). Cabe mencionar que la técnica de DTA y DSC proporcionan información similar, siendo la DSC más utilizada que la DTA. A continuación se presenta una breve descripción de las 3 técnicas antes mencionadas.

2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se lleva a cabo por medio de la medición del cambio de peso de un material en función de la temperatura cuando éste es calentado. El calentamiento puede ser a temperatura constante, lineal o variable ¹³⁷. Dichas mediciones se llevan a cabo en una atmosfera de aire, nitrógeno, u otros gases inertes como helio o argón. Una curva de peso o porcentaje en peso en función de la temperatura es llamada curva de descomposición térmica. Un análisis termogravimétrico es importante para evaluar e identificar los procesos de descomposición térmica, determinando las temperaturas en que ocurren y la cantidad.

Un equipo de análisis termogravimétrico consiste en una microbalanza que está contenida dentro de un horno, el cual es controlado por una computadora, con la que se programa la rampa de calentamiento adecuada hasta la temperatura final del análisis. La microbalanza está compuesta por dos brazos equivalentes, se tara la balanza con dos crisoles de alúmina vacíos sobre unos platillos. La muestra se coloca sobre uno de los platillos dentro del crisol de alúmina, se registra esta masa como la inicial y se procede a comenzar el calentamiento. A medida que aumenta la temperatura ocurrirán distintos procesos sobre la muestra si no es estable térmicamente. La primera etapa de descomposición es la desolvatación, pérdida de agua de hidratación, a continuación proceden los pasos de descomposición térmica que dependen de la muestra en estudio ^{137,138}. A medida que procede el análisis se registra el cambio de masa mediante la computadora que controla al equipo; sobre el registro gráfico se analiza la pérdida de masa y se calcula la variación porcentual de la misma, que se compara con los cálculos estequiométricos propuestos para esa reacción. El producto final se puede inferir en función de los valores de pérdida de masa

experimentales y generalmente se corrobora haciendo un estudio de difracción de rayos X.

2.4.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica que monitorea la diferencia de temperatura entre la muestra a estudiar y un material de referencia inerte en función de la temperatura, mientras que ambos son sometidos a un programa de variación de temperatura a una velocidad constante ¹³⁷. Existen diferencias entre las temperaturas de la muestra y del material de referencia ocurren siempre que la muestra pasa por un proceso endotérmico o exotérmico. Las reacciones endotérmicas y exotérmicas corresponden, respectivamente, a valles y picos en la curva de DTA. Transiciones de fase, deshidratación y reacciones de reducción producen efectos endotérmicos, mientras que la cristalización, oxidación, y algunas reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos ^{137,138}.

2.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) proporciona información cuantitativa y cualitativa de las propiedades térmicas y físicas de los materiales, por ejemplo, transiciones de fase, transición vítrea, entalpías de fusión/cristalización, calor específico, calor latente, polimorfismo, pureza, etc. ¹³⁹.

En DSC, tanto la muestra como la celdilla de referencia son sometidas a un flujo de calor constante, con la finalidad de mantenerlas a una misma temperatura, obteniéndose diagramas de flujo de calor en función de la temperatura llamados termogramas (Figura 2.5). Por ejemplo, el primer cambio mostrado en la Figura 2.5, corresponde a la transición vítrea y se presenta como un cambio en la discontinuidad en la pendiente de la curva. Conforme se calienta, la muestra gana suficiente energía como para adoptar un estado ordenado cristalino y permite determinar la temperatura de cristalización (T_c). Si se continúa calentando al sistema más allá de su temperatura de cristalización, absorberá energía necesaria para finalmente alcanzar la temperatura de fusión (T_m).

Durante un análisis DSC, el fenómeno de transición vítrea aparece como un cambio endotérmico en el flujo de calor que resulta del aumento en la capacidad calorífica cuando un material se calienta por encima de su transición vítrea.

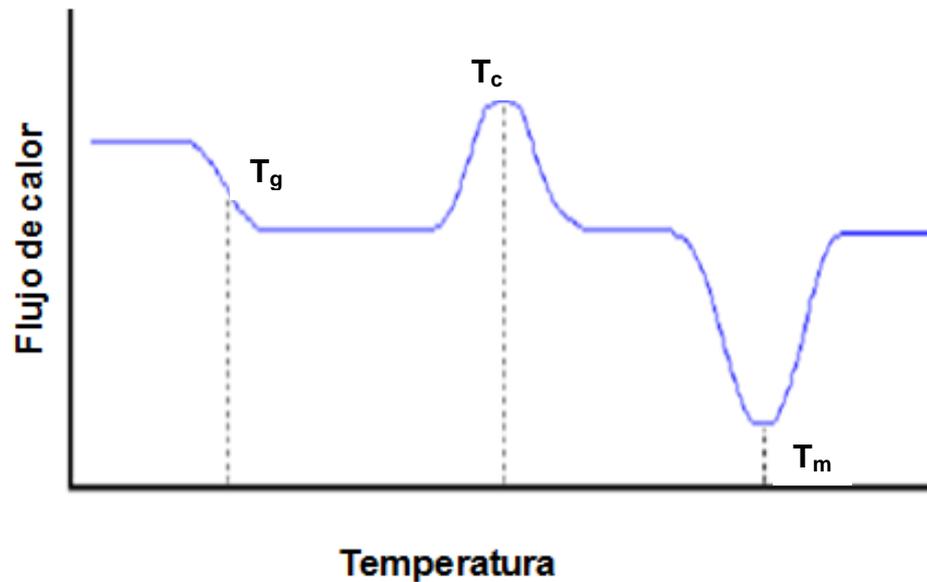


Figura 2.5 Representación esquemática de un termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.5. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica es un método común con el cual se obtiene información relevante acerca del comportamiento aislante, conductor o semiconductor de un material así como del mecanismo de conducción, la resistividad, la concentración de portadores de carga, entre otros aspectos. Las mediciones pueden hacerse con corriente alterna o directa.

Algunos ejemplos de métodos de caracterización eléctrica incluyen ¹⁴⁰ el de efecto Hall, con el cual se estudia la concentración y movilidad de los portadores de carga, e indirectamente se hace una estimación de los mecanismos de dispersión que afectan la conductividad como función de la temperatura.

La sonda Kelvin se utiliza para medir la resistencia de contacto; con el decaimiento fotoconductor se puede tener una medida del ciclo de vida de un fenómeno eléctrico.

La relación entre capacitancia y voltaje se asocia con la concentración de portadores de carga libre por debajo de la superficie.

El ciclo de vida de un portador es una técnica lo suficientemente sensible como para detectar las impurezas en materiales semiconductores.

La espectroscopía de impedancias ayuda a identificar los efectos de relajación observados con los procesos a nivel atómico y microestructural ¹⁴¹

La relación entre corriente y voltaje de un material proporciona información sobre qué tan buen conductor es un material; en el caso particular de materiales varistores esta medición permite observar que el material estudiado no obedece la ley de Ohm y de manera indirecta se puede determinar qué tan confiable es el varistor así como su rango de operación.

En resumen, las técnicas de caracterización se complementan una a la otra en el estudio de las propiedades de los materiales como el sistema varistor investigado en esta tesis. Las técnicas recurrentemente empleadas en área de ciencia de los materiales son la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido y el análisis térmico. La DRX es útil en la caracterización estructural y composición mientras que la MEB ayuda en la determinación de la morfología y de la microestructura. Por último, el análisis térmico arroja información del comportamiento del material sometido a cambios de temperatura.

Por todo lo anterior, en este capítulo se describió detalladamente cada una de las técnicas que fueron de gran importancia en el desarrollo de esta tesis.

Capítulo 3: Procedimiento Experimental

Debido a que el propósito de esta investigación es el de obtener primeramente la espinela para después usarla como dopante, en la primera parte de este capítulo se describe la secuencia de la síntesis. La segunda parte describe la obtención de los sistemas varistores y también la caracterización de las muestras obtenidas.

3.1. *Materias Primas*

En la tabla 3.1 se presentan las características de los reactivos utilizados para este trabajo, siendo todos de grado analítico.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados en la síntesis y procesamiento de los sistemas varistores.

Reactivo	Fórmula	Laboratorio
Cloruro de estaño	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Spectrum
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Óxido de estaño	SnO_2	Aldrich
Óxido de cromo	Cr_2O_3	Aldrich
Óxido de antimonio	Sb_2O_5	Aldrich
Óxido de Cobalto	Co_3O_4	Aldrich

3.2. *Síntesis de la fase espinela Co_2SnO_4*

El esquema para la síntesis del compuesto Co_2SnO_4 por la técnica Sol-Gel se muestra en la figura 3.1. No obstante, antes de iniciar el procesamiento según el esquema, se realizó un estudio exploratorio para determinar la cantidad estequiométrica (en gramos) necesaria de precursores para obtener la espinela. Dicho estudio también incluyó un análisis termogravimétrico de las materias primas. Como resultado se pudo establecer que para obtener un gramo de espinela se requieren 1.17 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 1.94 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Los precursores usados son de grado reactivo. Las cantidades estequiométricas determinadas de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron por separado en una mezcla de etanol y agua destilada en proporción de volumen 1:1 utilizando un vaso de precipitado de 50 ml y una plancha de calentamiento con agitación magnética a 60 °C hasta formar

soluciones transparentes. El siguiente paso fue mezclar a velocidad moderada estas dos soluciones en agua destilada en un vaso de precipitado de mayor volumen (500 ml) a 90 °C por 24 hrs para promover la hidrólisis y polimerización. La boca del vaso de precipitado se cubrió con una hoja de aluminio para evitar la evaporación de los líquidos. Después de las 24 hrs de agitación continua, se agregaron 10 ml de etilenglicol para fomentar la gelación. Una hora después, se destapó el vaso de precipitado, se disminuyó la temperatura a 60 °C y se retiró la agitación magnética hasta que se formó el gel.

Nuevamente es necesario recurrir al análisis termogravimétrico con el propósito de poder determinar la temperatura de obtención de la espinela. Del resultado se seleccionan las condiciones de calcinación del gel. Los productos obtenidos se caracterizaron por DRX y MEB.

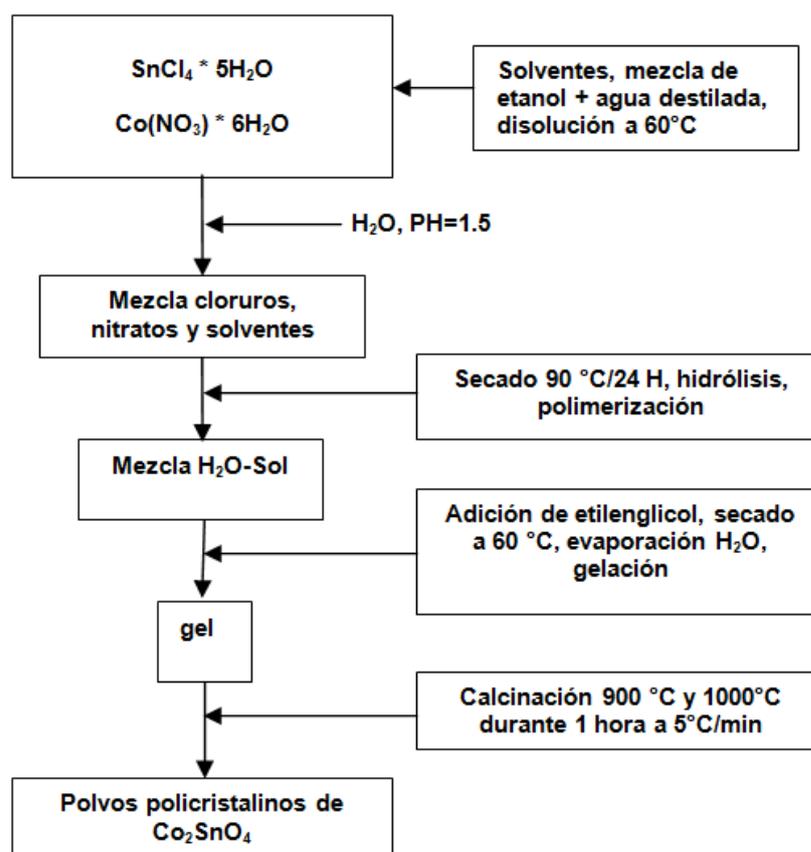


Figura 3.1. Esquema de los pasos involucrados en el proceso sol-gel de la espinela Co_2SnO_4 .

3.3. Preparación de los sistemas varistores

Una vez obtenida la fase Co_2SnO_4 se procedió a la segunda etapa del experimento, es decir, al desarrollo de dos sistemas varistores a base de SnO_2 , en los cuales se utilizaron los siguientes reactivos: SnO_2 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 , Sb_2O_5 y la fase Co_2SnO_4 obtenida por Sol Gel. La composición molar del primer sistema investigado fue $(99.9\%-X)\text{SnO}_2 \cdot 0.05\%\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot X\%\text{Co}_2\text{SnO}_4$ y del segundo sistema $(99.9\%-X)\text{SnO}_2 \cdot 0.05\%\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot X\%\text{Co}_3\text{O}_4$, donde $X=0, 0.5, 1, 2$ y 4% molar.

El procesamiento cerámico para obtener estos sistemas consistió básicamente en mezclar estequiométricamente los componentes y después someterlos a molienda. Posteriormente se compactaron los polvos para obtener pastillas cerámicas en verde. El último paso fue sinterizar las pastillas. Cabe mencionar que también se prepararon y sinterizaron pastillas sin ninguno de los dos dopantes, al que se denominó sistema “referencia”.

3.3.1. Mezclado de polvos cerámicos

Los reactivos utilizados fueron pesados en una balanza analítica Ohaus modelo Voyager Pro VP214CN. La cantidad necesaria de cada reactivo fue calculada en términos de porcentaje molar atómico; los equivalentes en masa de los porcentajes molares se calcularon para obtener un lote de 5 gramos. Las cantidades pesadas de reactivos para cada sistema se presentan en las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2 Masa de los componentes para el sistema varistor 1 (valores en gramos)

Sistema 1 $(99.9\%-X)\text{SnO}_2 \cdot 0.05\%\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\%\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot X\%\text{Co}_2\text{SnO}_4$					
Reactivo	% Co_2SnO_4				
	0.0%mol	0.5%mol	1%mol	2%mol	4%mol
SnO_2	4.99211	4.94256	4.89350	4.79681	4.60898
Cr_2O_3	0.00252	0.00250	0.00249	0.00247	0.00242
Sb_2O_5	0.00536	0.00533	0.00531	0.00525	0.00515
Co_2SnO_4	-----	0.04958	0.09868	0.19545	0.38343

Tabla 3.3 Masa de los componentes para el sistema varistor 2 (valores en gramos)

Sistema 2 (99.9%-X)SnO ₂ -0.05%Sb ₂ O ₅ -0.05%Cr ₂ O ₃ -X%Co ₃ O ₄					
Reactivo	%Co ₃ O ₄				
	0.0%mol	0.5%mol	1%mol	2%mol	4%mol
SnO ₂	4.99211	4.95233	4.91278	4.83438	4.68034
Cr ₂ O ₃	0.00252	0.002512	0.00250	0.00249	0.00246
Sb ₂ O ₅	0.00536	0.005347	0.00533	0.00530	0.00523
Co ₃ O ₄	-----	0.039807	0.07937	0.15781	0.31195

Una vez pesado el sistema cerámico, se procedió a su homogenización mediante un molino planetario de alta energía Restch modelo PM 100 utilizando un contenedor y bolas de óxido de zirconio de 5 mm de diámetro, vía en seco. Las condiciones de molienda fueron de 20 min, a una velocidad de 400 revoluciones por minuto (figura 3.2). Posteriormente, se procedió a un desaglomerado y tamizado en una malla No. 150.

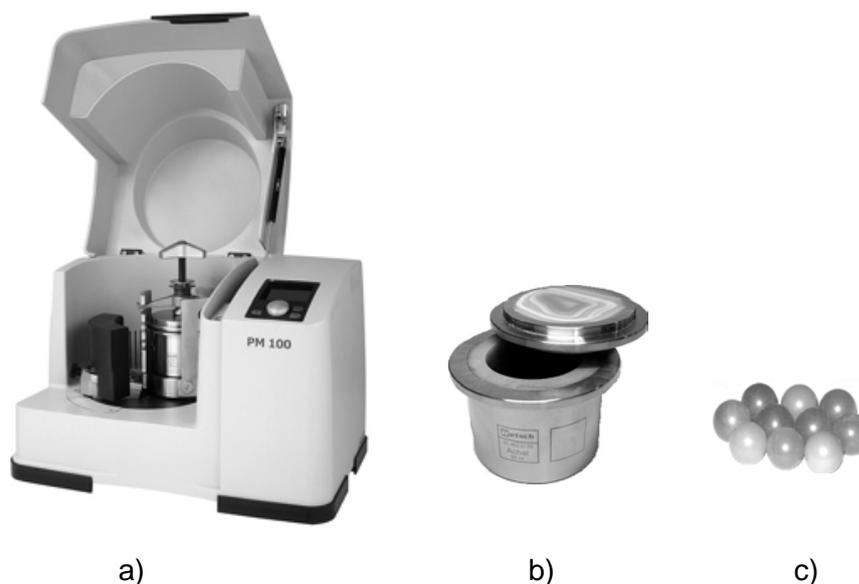


Figura 3.2. Equipo de mezclado: a) molino planetario, b) contenedor y c) bolas.

3.3.2. Compactación de los polvos

Los polvos procedentes de la molienda fueron compactados uniaxialmente a una presión de 150 MPa, para obtener pastillas de 9.5 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Para la obtención de cada una de las pastillas se utilizaron aproximadamente 0.4 gramos de los polvos mezclados. Las pastillas en verde tuvieron un peso promedio de 0.3891 g (la pérdida promedio de polvo, después de la compactación, fue del 3.1%). Posterior a cada compactación, el molde de acero fue limpiado con acetona grado reactivo de la marca Baker. En la figura 3.3 se muestra el equipo utilizado para la conformación de las muestras.

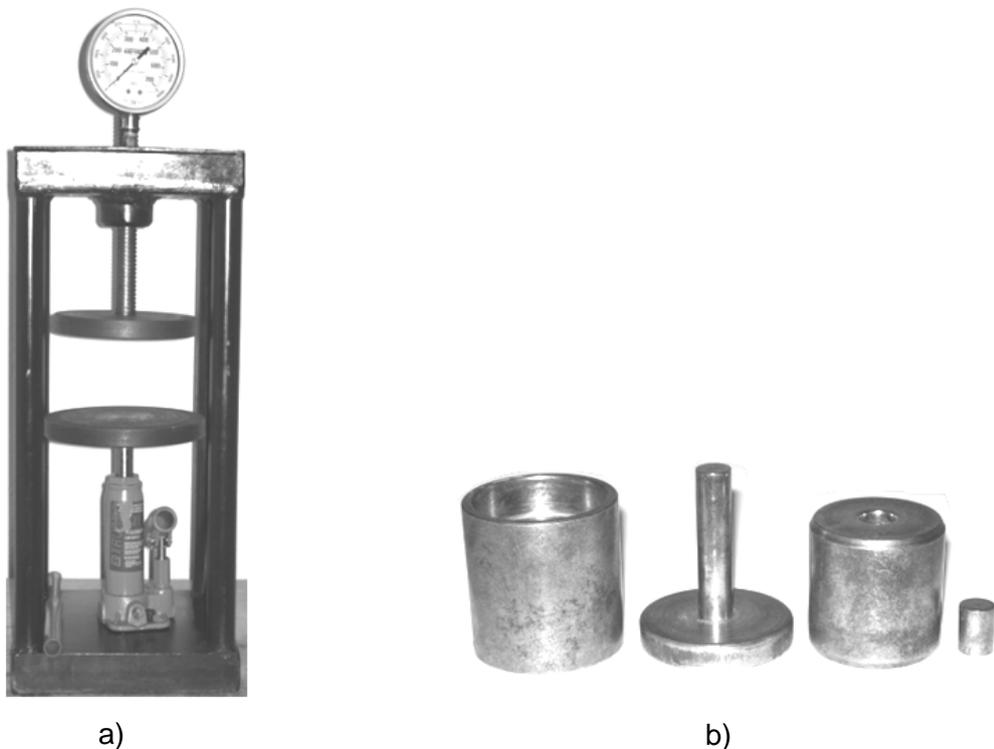


Figura 3.3 Equipo para conformado: a) prensa uniaxial y b) molde.

3.3.3. Sinterización

Después de obtener las pastillas *en verde*, éstas fueron colocadas sobre una cama de óxido de estaño soportada por un recipiente de alúmina (figura 3.4) el cual fue introducido en el centro de un horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1. El horno realizó el ciclo térmico mostrado en la figura 3.5 a una velocidad de calentamiento de (3 K/min) y enfriamiento de (2 K/min) con

una temperatura de sinterización de 1350 °C y un tiempo de sinterización de 1 h.



Figura 3.4 Muestras colocadas sobre un substrato de alúmina y polvo de SnO₂.

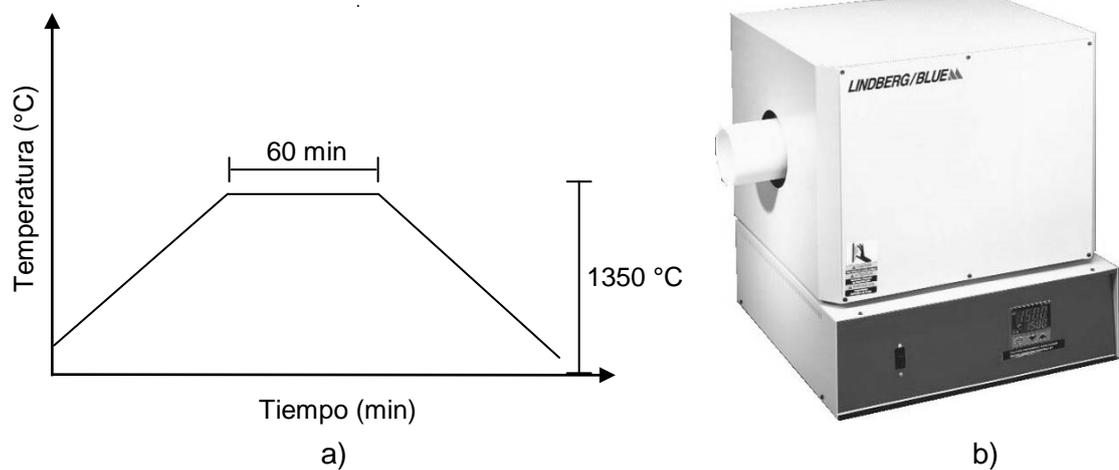


Figura 3.5 a) Ciclo térmico para la sinterización de pastillas y b) Horno.

3.4. Caracterización

3.4.1. Caracterización eléctrica

Para medir las propiedades eléctricas, a las pastillas cerámicas les fueron fijados electrodos. Para esta etapa se usó pintura de plata Heraeus Capacitor Metalization DT1723, cubriendo las superficies paralelas (ver figura 3.6).

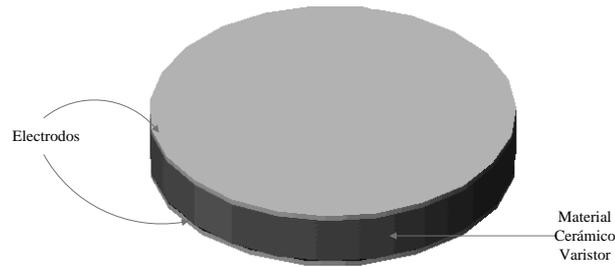
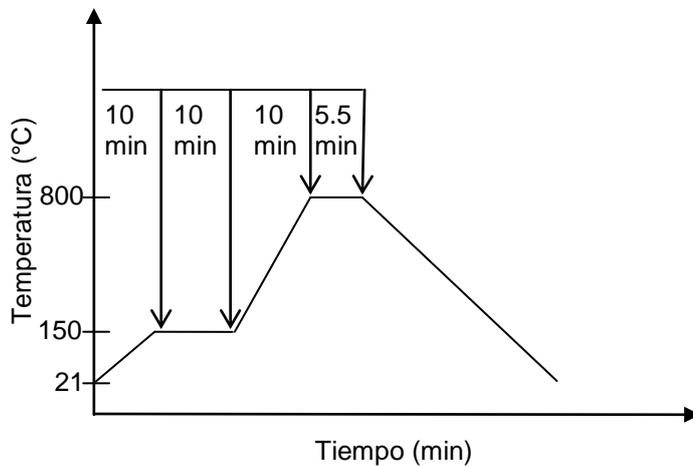


Figura 3.6. Producto final: cerámico varistor

Las pastillas ya pintadas se sometieron al siguiente ciclo térmico en un horno Thermolyne modelo 47900: rampa desde 21 °C a 150 °C en 10 min; permanencia a 150 °C durante 10 min; rampa desde 150 °C a 800 °C en 10 min; permanencia a 800 °C durante 5.5 min; enfriamiento natural hasta llegar a temperatura ambiente. Una descripción gráfica de este ciclo se muestra en la figura 3.7. El ciclo térmico anterior fue realizado siguiendo las instrucciones de uso elaboradas por el fabricante de la pintura de plata y tuvo como objetivo eliminar los componentes orgánicos quedando solo la capa metálica.



a)



b)

Figura 3.7. a) Ciclo térmico para la fijación de electrodos y b) horno.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en una unidad de medición de alto voltaje Keithley 2410 (Figura 3.8). La variable independiente en la caracterización eléctrica fue el voltaje aplicado V y la variable de respuesta

fue la corriente eléctrica I . El voltaje aplicado a las muestras osciló entre 1 V y 222 V.



Figura 3.8 Equipo utilizado en la caracterización eléctrica: a) Unidad de medición de alto voltaje, b) circuito eléctrico esquemático.

Para tener un marco de referencia adecuado, las mediciones eléctricas fueron transformadas a sus parámetros intensivos considerando las dimensiones físicas de las muestras. Así, la corriente eléctrica se transformó en densidad de corriente J de acuerdo a la ecuación 1.5 y el voltaje en campo eléctrico E aplicado, el cual fue obtenido utilizando el espesor de las muestras de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{V}{d} \quad 3.1$$

donde V es el voltaje aplicado y d es el espesor de las pastillas cerámicas.

Los valores de los coeficientes de no-linealidad (α), fueron determinados entre los puntos de 1 mA/cm² y 10 mA/cm², empleando la ecuación 1.10. El campo eléctrico de ruptura (E_r) fue estimado a una densidad de corriente de 1 mA/cm².

3.4.2. Determinación de la contracción lineal

La contracción lineal γ fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{D - D_0}{D_0} \quad 3.2$$

donde D es el diámetro de la pastilla sinterizada y D_0 es el diámetro de la pastilla en verde. Para todas las muestras, D_0 tiene un valor de 9 mm.

3.4.3. Análisis térmicos

En este trabajo se utilizó un equipo de análisis térmico TA Instruments SDT Q600 con DSC-DTA simultáneo, con la finalidad de caracterizar los reactivos de partida y definir el rango de temperatura de estudio para la formación de la fase espinela Co_2SnO_4 por el proceso de síntesis Sol-Gel. Además también fueron sometidos a análisis térmicos los sistemas descritos en la sección 3.3. Todas las muestras fueron analizadas bajo las mismas condiciones térmicas. Alrededor de 20-30 mg fueron colocadas en un crisol de platino y el rango de temperatura empleado fue de 30 a 1500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de aire, usando como material de referencia alúmina. Este equipo además de registrar la diferencia de masa entre los platillos registra también las diferencias de temperatura entre los dos crisoles a través de la diferencia de señal de los termopares situados debajo de los platillos. Esta información es registrada simultáneamente a la de variación de masa en función de la temperatura, y permite identificar la diferencia de entalpía asociada a los procesos de descomposición térmica. Se puede medir la temperatura de inicio de cada etapa del proceso, e integrando el área bajo la señal se puede cuantificar la entalpía y también conocer si el proceso fue endotérmico o exotérmico.

3.4.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La técnica de microscopia de barrido fue utilizada para observar la microestructura tanto de las muestras sintetizadas como de las pastillas cerámicas con propiedades varistoras. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Nova

NanoSEM 200 marca FEI, acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (*energy dispersive x-ray spectrometer*, EDS) marca OXFORD modelo INCA X-Sight, el cual permitió realizar un análisis elemental de la zona superficial analizada por MEB, conociendo cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en las muestras. Tanto los polvos sintetizados como las pastillas cerámicas, fueron recubiertos con grafito para poder ser analizados en el MEB.

El tamaño promedio de granos en las pastillas cerámicas fue estimado a partir de imágenes obtenidas por el MEB, usando un software de análisis de imágenes (Image-Pro Plus 4), de acuerdo al procedimiento estándar de la norma ASTM-E112.

3.4.5. Difracción de Rayos X

En esta investigación, la información acerca de las fases presentes de todas las muestras fue obtenida por difracción de rayos X. Los patrones de difracción fueron obtenidos con un difractómetro de rayos X marca Panalytical, modelo Empyrean, usando radiación CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operado a 45 kV y 40 mA, utilizando un detector X'Celerator en una geometría Bragg-Brentano. El intervalo del ángulo de barrido empleado para cada muestra fue de 20 a 120° con un paso de barrido de 0.016° y 80 segundos por paso en un modo continuo. El haz incidente pasó a través de una rejilla monocromadora de 0.04 rad, una rejilla de divergencia de 1/2°, una máscara de 10mm, y una rejilla anti dispersión a 1°. Mientras que el haz difractado paso a través de una rejilla monocromadora de 0.04 rad, una rejilla de divergencia de 1/2° y un filtro de níquel beta. El refinamiento de la estructura, cuantificación y la identificación de las fases fue realizado usando el programa X'Pert HighScore Plus versión 3.0d elaborado por PANalytical B.V., y la base de datos ICDD PDF-4 plus (ICDD - International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA), actualizada al año 2010.

Para llevar a cabo el refinamiento Rietveld, los modelos estructurales de cada fase fueron identificados y añadidos al modelo para ajustar el difractograma experimental. Posteriormente se fijó el fondo (background) y se inició el refinamiento de los parámetros con un orden establecido. Los

parámetros que se refinan y el orden seguido fueron: el factor de escala, desplazamiento del cero, parámetros de red, parámetros de anchura a altura media de los picos (U,V,W,), parámetros de orientación preferencial, parámetros de asimetría y forma de pico.

En resumen, en este capítulo se describió detalladamente y en orden de secuencia los pasos que se siguieron en el desarrollo de esta tesis desde la selección de las materias primas y la relación estequiométrica hasta la preparación del varistor para posteriormente someterlo a las técnicas de caracterización. Además se explicó cada una de las etapas a seguir tanto en la optimización de la espinela como en la preparación del sistema varistor. Por último, este capítulo incluye información de cada uno de los equipos y las condiciones usadas en esta investigación.

Capítulo 4: Resultados y discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados de cada uno de los análisis llevados a cabo sobre las muestras para obtener una caracterización integral. Al mismo tiempo se hace la correspondiente discusión con el fin de permitir una mejor comprensión de este trabajo de investigación.

4.1 Síntesis y determinación de la ruta de reacción para el Co_2SnO_4

Esta parte de la experimentación se desarrolló con el propósito de determinar y conocer el comportamiento de los precursores al formar la espinela Co_2SnO_4 , es decir, qué camino es el que siguen y a qué temperaturas ocurren eventos de relevancia. La información obtenida en este punto permitió optimizar los parámetros de procesamiento de la espinela en la siguiente etapa.

4.1.1 Análisis térmico para la determinación de la ruta de reacción de la espinela

La figura 4.1 muestra los resultados del análisis térmico realizado al cloruro de estaño, SnCl_4 .

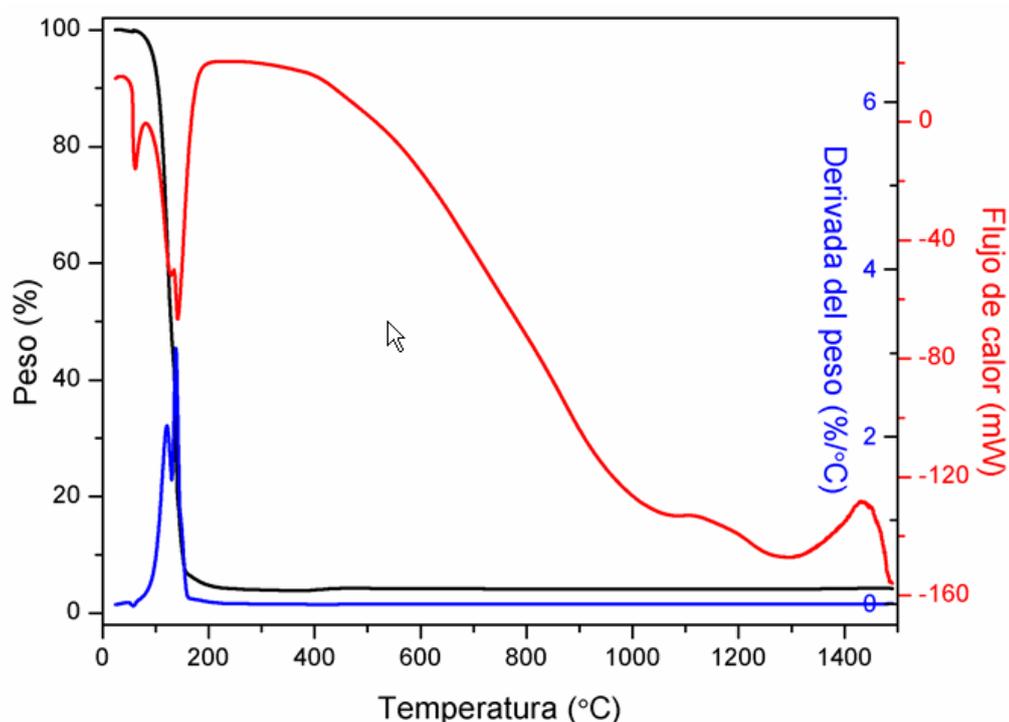
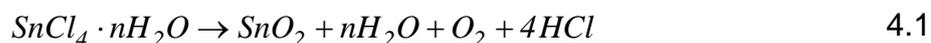


Figura 4.1. Curvas TGA-DTA-DSC de la descomposición del $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

En esta figura se puede observar claramente la presencia de dos eventos endotérmicos, los cuales son atribuidos a la evaporación del agua físicamente absorbida y al producto de reacción (ácido hidroclorehídrico). De acuerdo con el termograma, el cloruro de estaño sufre una pérdida de peso de 95.99 % entre 50 y 250 °C, de acuerdo a:



donde $n=150$ (forma higroscópica)

La figura 4.2 muestra que las curvas TGA, DTA y DSC del nitrato de cobalto constan de tres etapas endotérmicas acompañadas por una pérdida de peso de 36.35, 71.10 y 73.94 % de la cantidad de masa original de la muestra, respectivamente.

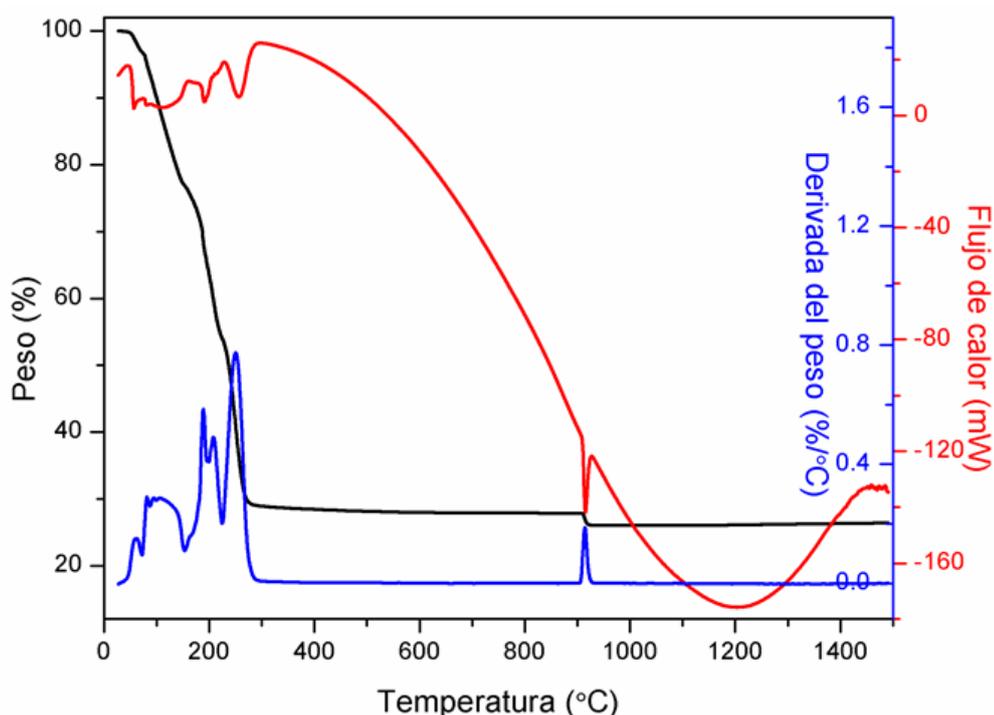


Figura 4.2 Curvas TG-DTG-DSC de la descomposición del $3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

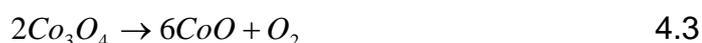
La curva de descomposición es suave y es sometida a una pérdida de masa constante de 36.35% a 225 °C con un DTA máximo a 190 °C correspondiendo a la pérdida agua de cristalización (agua que se encuentra

dentro de las redes de los cristales pero que no se halla unida de manera covalente a ninguna molécula o ion) y la mayor parte de los óxidos de nitrógeno. La segunda etapa inicia a 225 °C, alcanzando una pérdida de masa constante de 71.10% cerca de los 300 °C con un DTA máximo a 250 °C, correspondiendo a la formación del Co_3O_4 , de acuerdo a la siguiente reacción:

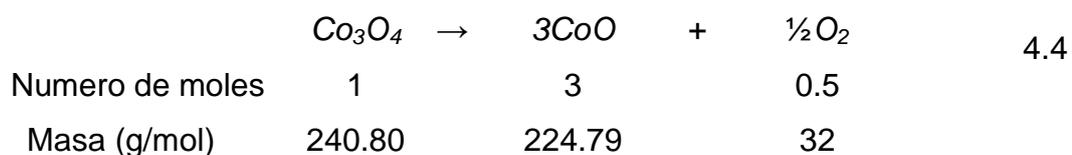


donde $n=1\frac{1}{2}$ cuando $x=1$ y $n=4$ cuando $x=2$

La etapa final comienza a los 900 °C y alcanza una pérdida constante de la masa total de 73.94% a 940 °C con un DTG máximo a 915 °C, sugiriendo que el Co_3O_4 es reducido a CoO ¹⁴²⁻¹⁴⁶. Con la finalidad de comprobar este postulado, se realizó un análisis de DTG a una muestra de grado reactivo de Co_3O_4 bajo las mismas condiciones que al nitrato de cobalto. Los resultados muestran una pérdida de masa de 6.57 %, entre 900 y 960 °C, que corresponden a la evolución del oxígeno molecular, de acuerdo a:



Sorprendentemente, la pérdida de masa experimental se compara favorablemente con la teórica, 6.64%, correspondiente al oxígeno desprendido, de acuerdo con la siguiente reacción:



La Figura 4.3 muestra los TG-DTG-DSC del óxido de cobalto (II, III), Co_3O_4 .

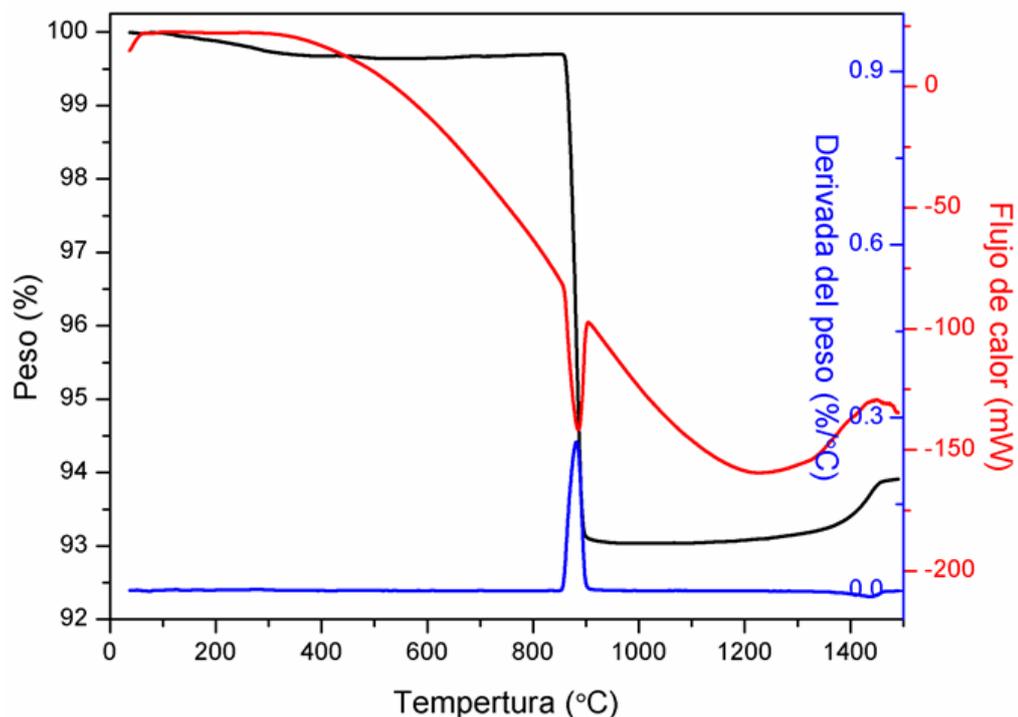


Figura 4.3 Curvas TG-DTG-DSC de la descomposición del Co_3O_4 .

Las curvas termogravimétricas muestran dos pérdidas de peso endotérmicamente marcadas, la primera correspondiente a la evaporación del agua a 400 °C, y la segunda asociada a la descomposición del Co_3O_4 en CoO (ecuación 4.3) con un DTG máximo a 885 °C. Estas pérdidas son 0.35% y 6.96%, respectivamente. Por debajo de 1000 °C, un aumento de peso exotérmico se asocia con el oxígeno adsorbido en la superficie del CoO .

En los termogramas de la mezcla del Sol-Gel para sintetizar la espinela Co_2SnO_4 (Figura 4.4), se observa un proceso endotérmico con una pérdida de peso de alrededor de 1.46% con un DTA máximo a 920 °C, el cual está relacionado a la formación in situ del CoO (ver ecuación 4.3) a partir del Co_3O_4 como única fase, y su reacción con el SnO_2 para obtener la espinela Co_2SnO_4 .

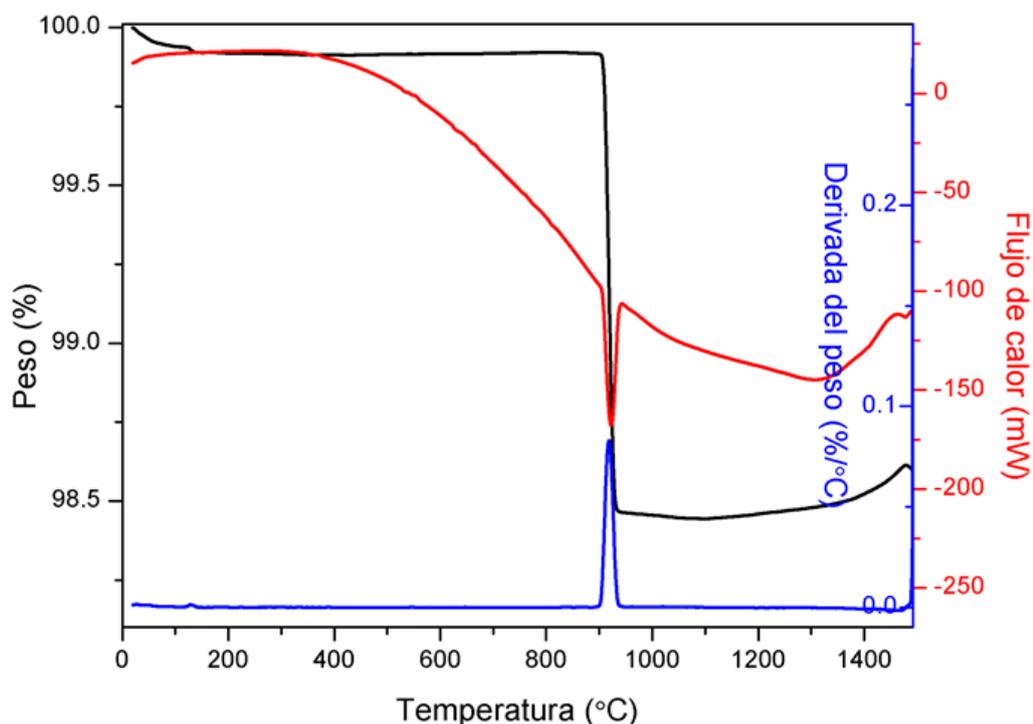


Figura 4.4 Curvas TG-DTG-DSC del precursor preparado por el método Sol-Gel.

Por debajo de 1100 °C, hay una ganancia de peso exotérmico asociado al oxígeno adsorbido sobre la superficie de la espinela.



4.1.2 Determinación de los parámetros de red y análisis de fases

De la información obtenida del análisis termogravimétrico se seleccionaron dos temperaturas de sinterización: 900 y 1500 °C. La primera temperatura debido a que representa el inicio de la formación de la espinela y la segunda para asegurar la completa formación de la fase además de que es la temperatura límite de operación del horno usado. Los patrones de difracción de rayos X para las muestras calcinadas a 900 y 1500 °C son mostradas en la figura 4.5. Para las muestras sinterizadas a 900 °C, las reflexiones *hkl* identificadas corresponden al Co_3O_4 (ICDD PDF # 04-003-0984), SnO_2 (ICDD PDF # 04-005-5929) and Co_2SnO_4 (ICDD PDF # 04-008-2461), mientras que en el caso de las muestras sinterizadas a 1500 °C, todas las reflexiones de difracción coinciden solamente con la fase Co_2SnO_4 .

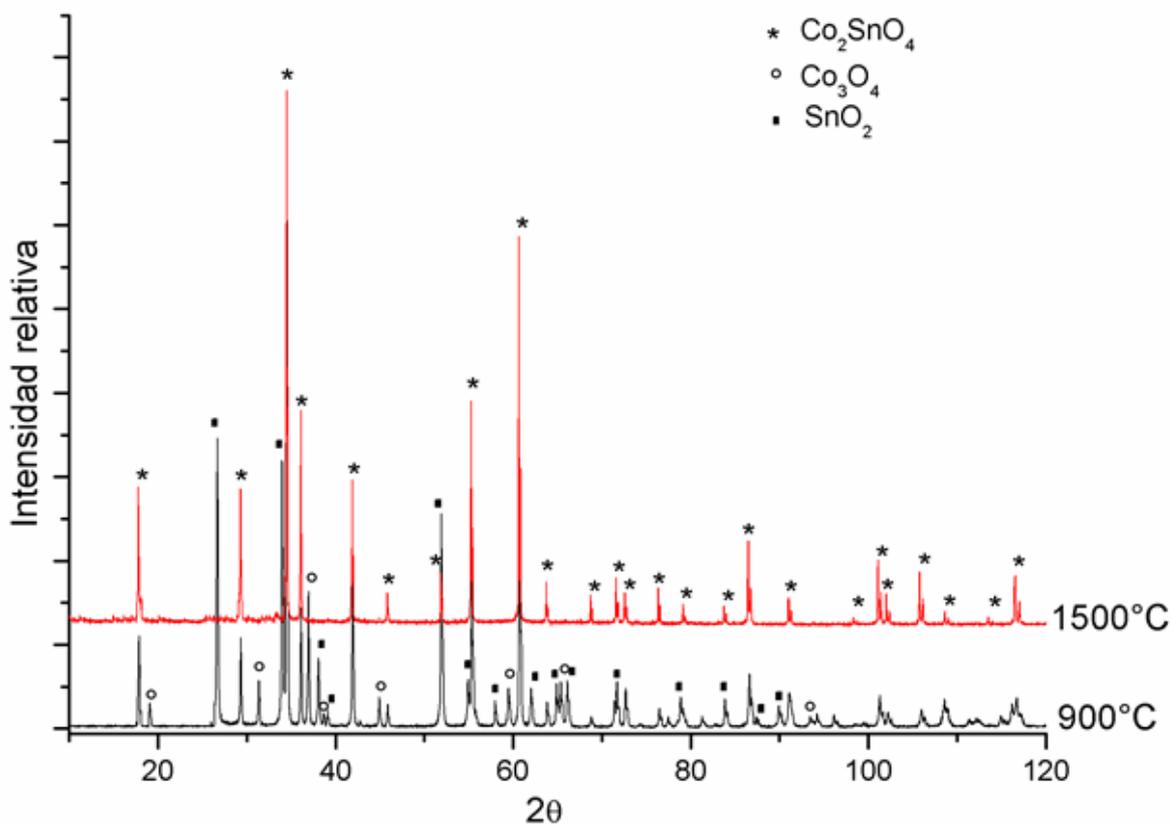


Figura 4.5. Patrón de DRX de los polvos de Co_2SnO_4 obtenidos al calcinar los precursores por 2 horas a 900 y 1500 °C.

El método de refinamiento Rietveld fue utilizado con la finalidad de determinar los parámetros de red y la cuantificación de las fases de los polvos calcinados a 900 y 1500 °C. Los datos de los parámetros de red y la cuantificación de fases son mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros de red y cuantificación de fases por Rietveld.

Muestras	Fases presents	Peso (%)	Parámetros de red (Å)			R_w	R_b	R_{exp}
			A	B	C			
900	Co_3O_4	20.934	8.084	8.084	8.084	18.86	12.18	12.81
	SnO_2	26.827	4.737	4.737	3.186			
	Co_2SnO_4	52.239	8.636	8.636	8.636			
1500	Co_2SnO_4	100.00	8.647	8.647	8.647	12.14	7.48	8.07

A 900 °C, la evidencia de la formación de la espinela es indiscutible, con 52.23 %, mientras que el contenido del óxido de estaño (SnO_2) y el óxido de cobalto (Co_3O_4) son de 26.82 % y 20.93 %, respectivamente. Estos resultados, junto con los análisis térmicos apoyan fuertemente el hecho de que la espinela se forma a través de las reacciones que incluyen a los reactivos de estaño y cobalto utilizados y que la fase espinela comienza a formarse a 900 °C. La prueba definitiva de la formación total de la espinela es a 1500 °C, ya que entonces todas las reflexiones del patrón de rayos X corresponden solamente a dicha fase. Los resultados de los análisis de MEB y EDX sirvieron de apoyo para la interpretación de los resultados de DRX.

4.1.3 Caracterización microestructural por MEB y EDX

Las características de la microestructura de los polvos obtenidos después de la calcinación a 900 y 1500 °C son mostradas en las figuras 4.6 (a) y (b). La figura 4.6 (a) es una micrografía representativa de la muestra tratada a 900 °C, mientras que la figura de 4.6 (b) corresponde a la muestra calcinada a 1500 °C.

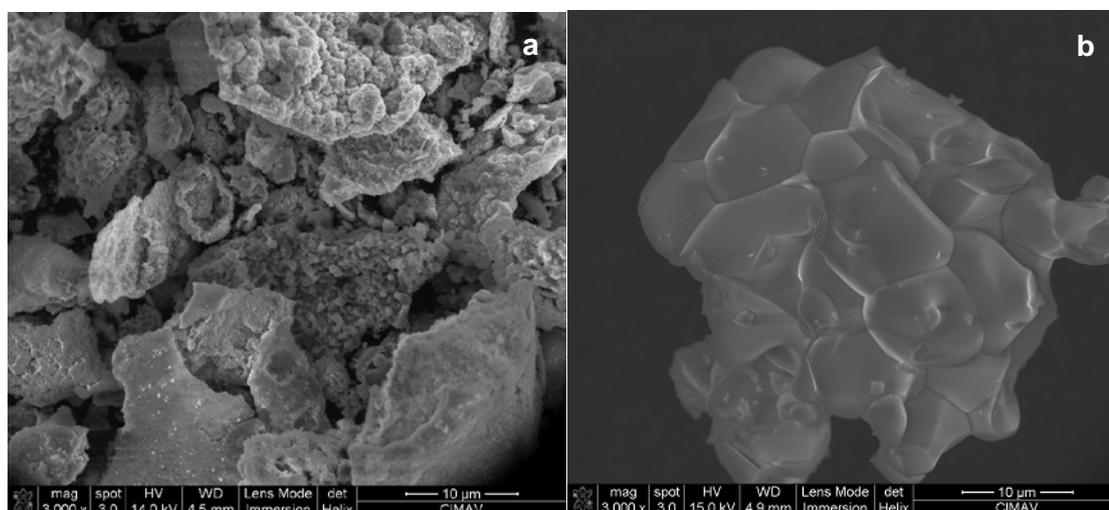


Figura 4.6 Micrografías por MEB de las muestras obtenidas a 900 °C y 1500 °C.

La diferencia significativa en la microestructura de las muestras a las dos temperaturas, es que a 1500 °C, solamente una fase (Co_2SnO_4) con fronteras de grano bien definidas es observada. De manera contraria, a 900 °C no se distinguen los granos, solo un conglomerado que de acuerdo al análisis por DRX (Figura 4.5) corresponde a una mezcla de fases SnO_2 ,

Co_3O_4 y Co_2SnO_4 . En la figura 4.6 (b), un análisis semicuantitativo de los polvos por EDX revela una relación de Co:Sn:O de 17:10:73, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por DRX para la espinela Co_2SnO_4 . Los espectros representativos de EDX se muestran en la figura 4.7 (a) y (b). El análisis semicuantitativo proporcionó los siguientes valores: 28.24 % para O, 54.25 % para Co, y 17.51 % para Sn a 900 °C. A la temperatura de 1500 °C los valores correspondientes son: 76.99 para el O, 15.00 para el Co, y 8.02 % para el Sn.

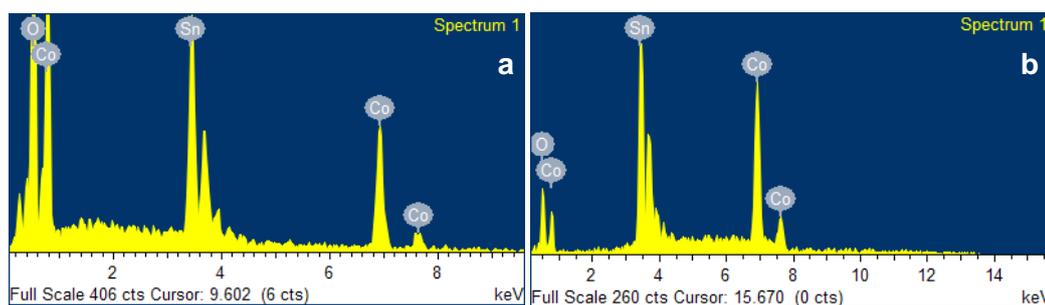


Figura 4.7 Espectros de EDX (a) 900 °C y (b) 1500 °C.

En resumen, los resultados de los análisis térmicos, junto con la caracterización de la microestructura por DRX y MEB sugieren que las reacciones (4.3) y (4.5) se producen casi en el mismo intervalo de temperatura, de tal manera que una vez que se forma CoO , éste reacciona rápidamente con el óxido de estaño para dar lugar a la espinela.

4.2 Parámetros óptimos para la síntesis de la espinela Co_2SnO_4 vía sol-gel: determinación de los parámetros de red y evolución microestructural.

El análisis de los resultados térmicos presentados en la sección anterior permitió asentar una base con la cual se seleccionaron los distintos parámetros de calcinación con el propósito de optimizar las condiciones necesarias para obtener la espinela Co_2SnO_4 . Fue así como se escogieron tres temperaturas: 900, 1300 y 1400 °C y tres tiempos de permanencia: 1, 5 y 8 horas.

4.2.1 Determinación de los parámetros de red y análisis de fases

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 900, 1300 y 1400 °C se muestran en la Figura 4.8. Para las muestras tratadas a 900 °C, las reflexiones identificadas concuerdan con las tarjetas estándar del Co_3O_4 (ICDD PDF # 04-003-0984), del SnO_2 (ICDD PDF # 04-005-5929) y del Co_2SnO_4 (ICDD PDF # 04-008-2461) marcados como ∇ ,*,●, respectivamente. Para las muestras tratadas a 1300 °C se detectan las fases de SnO_2 y Co_2SnO_4 , mientras que para las muestras tratadas a 1400 °C es detectada solamente la fase Co_2SnO_4 , con excepción de la muestra que fue tratada con un tiempo de 1 hora de calcinado, donde todavía existe presencia de SnO_2 . Las cantidades de las fases antes mencionadas varían en función del tiempo y la temperatura de calcinación. Con la finalidad de determinar los parámetros de red y la cuantificación de las fases presentes en todas las muestras en sus diferentes tiempos y temperaturas de calcinación se aplicó el método de refinamiento Rietveld a los patrones de difracción de rayos X.

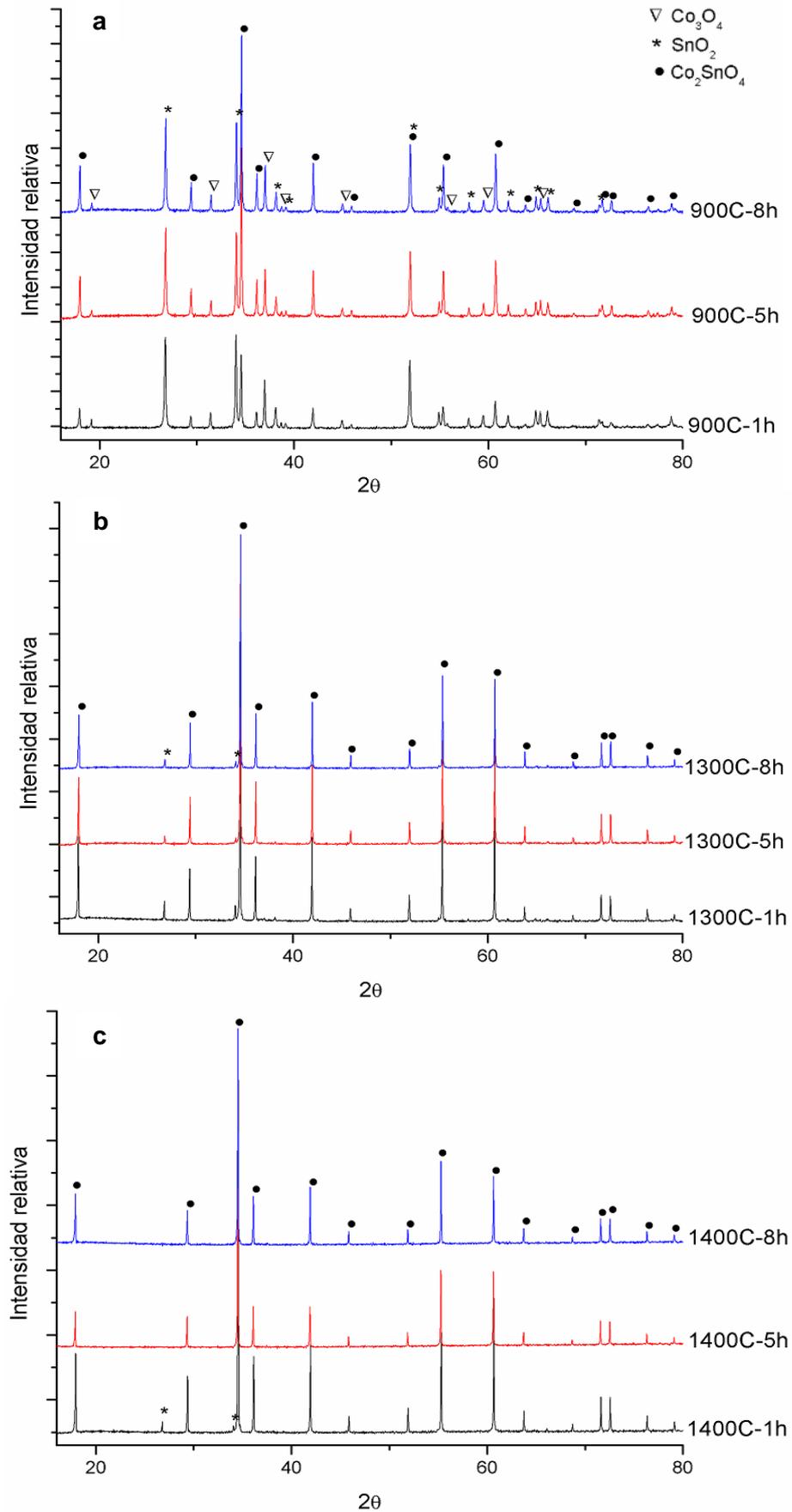


Figura 4.8 Patrones de difracción de los polvos sintetizados por el método sol-gel a (a) 900, (b) 1300 y (c) 1400 °C por 1, 5 y 8 horas.

La Tabla 4.2 muestra la información detallada obtenida después del refinamiento Rietveld de todas las muestras, en donde se reportan valores con un valor aceptable de ajuste χ^2 .

Tabla 4.2 Parámetros de red y cuantificación de fases por método de refinamiento Rietveld para las muestras calcinadas a 900, 1300 y 1400 °C por 1, 5 y 8 horas.

Muestra Temperatura- tiempo	Fase presente	Parámetros de red (Å)				wt(%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	R _p (%)	χ^2
		a	b	c	$\alpha = \beta = \gamma$					
900-1	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	34.5	1.98	1.94	1.52	1.04
	Co ₃ O ₄	8.09	8.09	8.09	90	31.3				
	Co ₂ SnO ₄	8.64	8.64	8.64	90	34.2				
900-5	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	23.8	1.96	1.77	1.39	1.21
	Co ₃ O ₄	8.09	8.09	8.09	90	24				
	Co ₂ SnO ₄	8.64	8.64	8.64	90	52.2				
900-8	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	23.7	2.34	1.77	1.63	1.73
	Co ₃ O ₄	8.09	8.09	8.09	90	23.7				
	Co ₂ SnO ₄	8.64	8.64	8.64	90	52.4				
1300-1	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	5.3	3.88	1.79	2.16	4.67
	Co ₂ SnO ₄	8.65	8.65	8.65	90	94.7				
1300-5	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	4.3	3.87	1.84	2.19	4.42
	Co ₂ SnO ₄	8.65	8.65	8.65	90	95.5				
1300-8	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	3.4	3.79	1.94	2.16	3.80
	Co ₂ SnO ₄	8.65	8.65	8.65	90	96.6				
1400-1	SnO ₂	4.74	4.74	3.18	90	2.8	4.10	1.85	2.29	4.91
	Co ₂ SnO ₄	8.65	8.65	8.65	90	97.2				
1400-5	Co ₂ SnO ₄	8.65	8.65	8.65	90	100	3.59	2.28	2.14	2.48
1400-8	Co ₂ SnO ₄	8.65	8.65	8.65	90	100	3.69	2.08	2.10	3.15

Co₃O₄ y Co₂SnO₄ son cúbicas; SnO₂ es tetragonal

A 900 °C la evidencia de la formación de la espinela Co₂SnO₄ es indiscutible, con una formación del 52.23 % mientras que el contenido de óxido de estaño y óxido de cobalto es de 26.82 % y 20.95 %, respectivamente. Estos resultados, junto con los análisis térmicos, respaldan fuertemente el hecho de que la espinela se forma mediante reacciones que involucran los reactivos de estaño y cobalto usados en el experimento y que la formación de la espinela comienza a 900 °C. La evidencia de la espinela se confirma a 1400 °C, observándose la totalidad de los picos en el difractograma y con la cuantificación de fases.

Al incrementarse la temperatura hasta 1300 °C, la fase Co₃O₄ ya no es detectable por la técnica de difracción de rayos X y aunque la fase SnO₂ aún se puede detectar, la intensidad de las reflexiones tiende a disminuir. Cuando la temperatura se incrementa a 1400 °C y después de 5 horas de

sinterización, la intensidad de las reflexiones de cristalización de la fase de Co_2SnO_4 incrementa hasta que se obtiene la cristalización total. De acuerdo con la ruta de reacción descrita anteriormente, la existencia del CoO es fundamental; sin embargo en este experimento el análisis de difracción no reveló su presencia. Dos posibles factores se pueden mencionar al respecto. El primero se relaciona a la cinética de la formación de la espinela (ecuación de reacción 4.3), la cual puede ocurrir rápidamente. A 1300 y 1400 °C mientras la cantidad de SnO_2 disminuye gradualmente con el incremento en el tiempo, la cantidad de espinela aumenta de tal manera que a 1400 °C por 5 y 8 horas, sólo se detecta el Co_2SnO_4 . Por lo tanto los mejores parámetros de sinterización son 1400 °C por 5 horas. La segunda razón puede estar en términos de las cantidades de CoO presentes, en el sistema, muy por debajo de los límites de detección del equipo de difracción de rayos X. La combinación de ambos factores es responsable de la situación observada.

4.2.2 Caracterización microestructural por MEB

Las características de la microestructura de las muestras en polvo obtenidas después de la sinterización a 900, 1300 y 1400 °C a diferentes tiempos de permanencia se muestran en la Figura 4.9. Se puede observar una marcada diferencia en el tamaño de partícula y en la morfología en las micrografías obtenidas por MEB lo cual evidentemente es afectado por las condiciones de sinterización. A 900 °C y de acuerdo a los patrones de rayos X, el tamaño de grano y la forma son inhomogéneos debido a la mezcla de las tres fases presentes en la muestra. A 1300 °C un crecimiento de grano es evidente debido a que la reacción para formar la fase Co_2SnO_4 está ocurriendo. A 1400 °C la formación de una única fase de Co_2SnO_4 se observa ya que el tamaño de grano es mayor, las fronteras del grano están bien definidas y la morfología es homogénea.

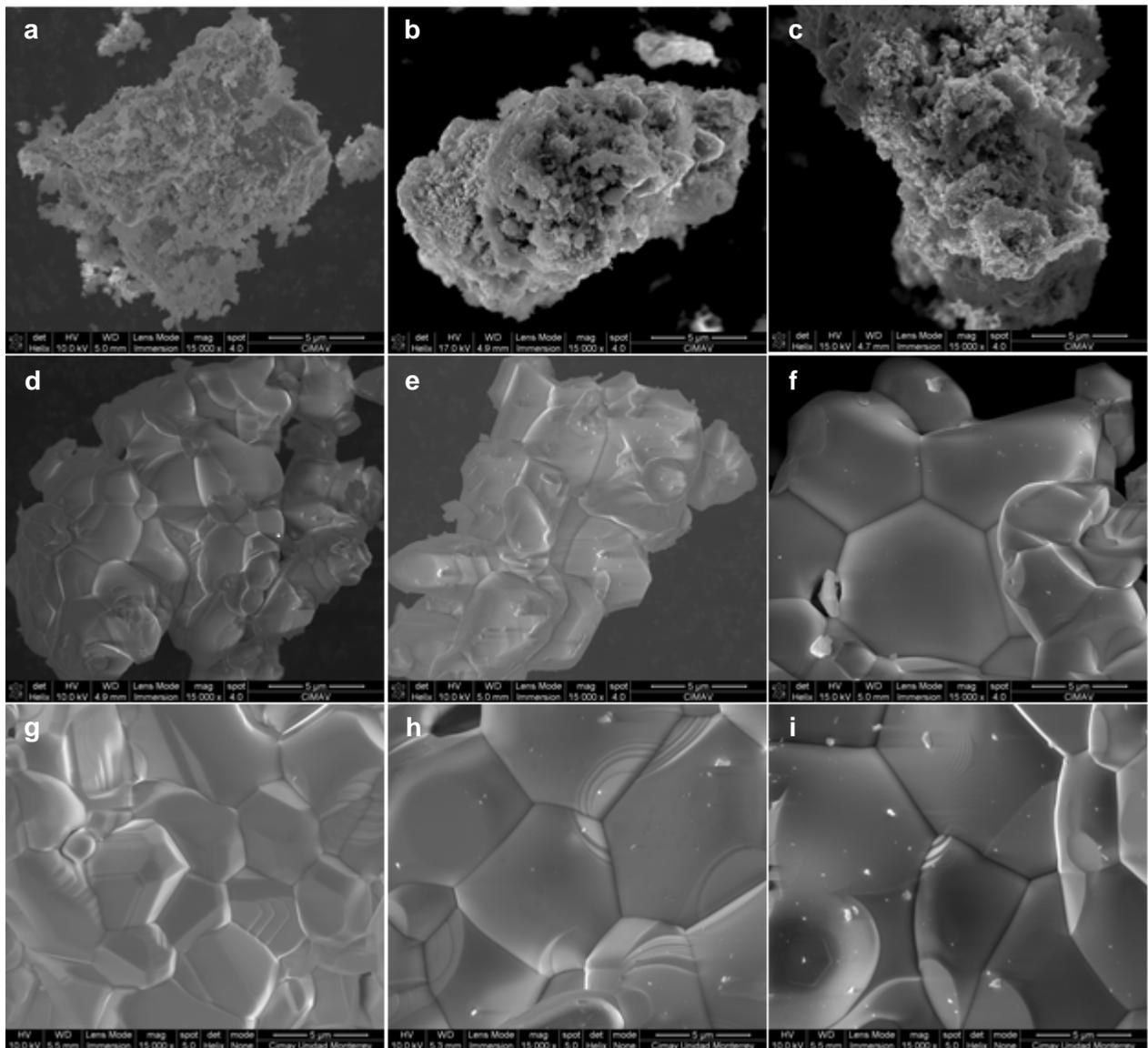


Figura 4.9 Micrografías por MEB para las muestras obtenidas por sol-gel a diferentes temperaturas y tiempos: para 900 °C; (a) 1 h, (b) 5 h y (c) 8 h; 1300 °C; (d) 1 h, (e) 5 h y (f) 8 h y para 1400 °C; (g) 1 h, (h) 5 h y (i) 8 h.

4.3 Análisis térmicos de los sistemas cerámicos previos al sinterizado.

La figura 4.10 muestra los resultados del análisis térmico realizado a las mezclas de polvos de los sistemas descritos en la sección 3.3.1. Se puede observar claramente que en el análisis térmico de la figura 4.10, el cual corresponde a la mezcla que no contiene la fase Co_2SnO_4 ni Co_3O_4 , no existe ninguna reacción en todo el rango de temperatura estudiado, lo cual es atribuido a que el óxido de estaño (SnO_2), el cual se encuentra en mayor

cantidad, es estable a altas temperaturas. Debido a que los óxidos de antimonio (Sb_2O_5) y cromo (Cr_2O_3) se encuentran en cantidades extremadamente pequeñas no se observa un efecto en el comportamiento térmico.

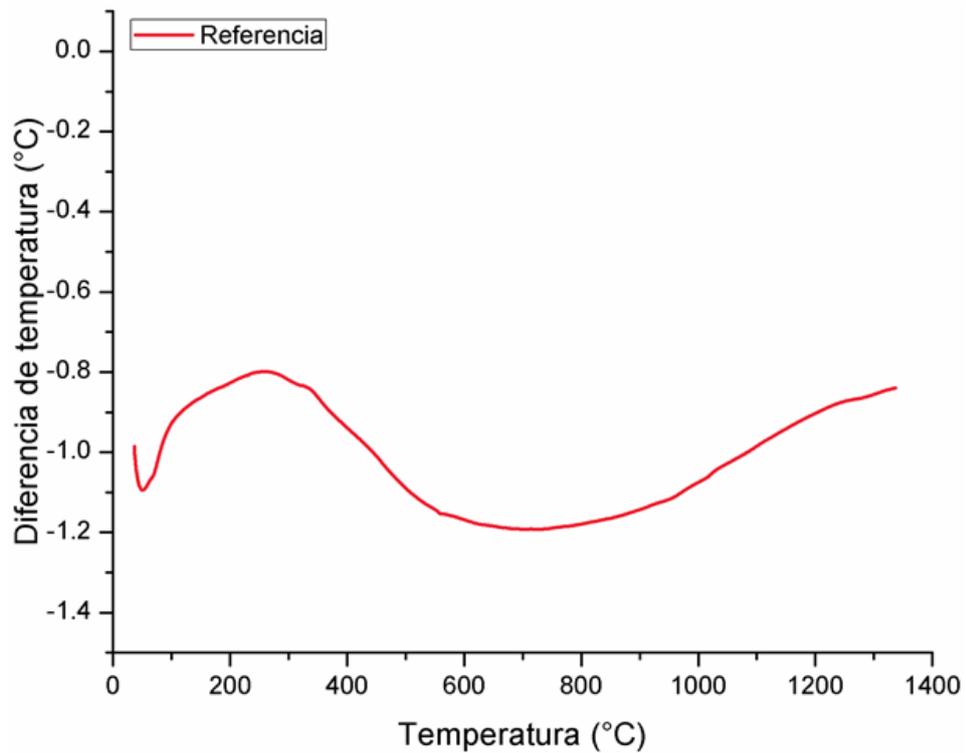


Figura 4.10 Curva DTA de la mezcla de referencia.

La Figura 4.11 corresponde a las mezclas con diferentes concentraciones de Co_2SnO_4 y se puede observar que tampoco existe alguna reacción presente durante el análisis, es decir, presenta un comportamiento similar al mostrado en la Figura 4.10. Dicho comportamiento demuestra que la fase espinela es estable en el rango de temperatura de trabajo. Sin embargo en la Figura 4.12, la cual corresponde a las mezclas de polvos dopados con diferentes concentraciones de Co_3O_4 se observa una reacción endotérmica en el rango de temperatura en el cual previamente se había definido que empieza la formación de la fase espinela (sección 4.1.1), es decir, entre 900-960 °C.

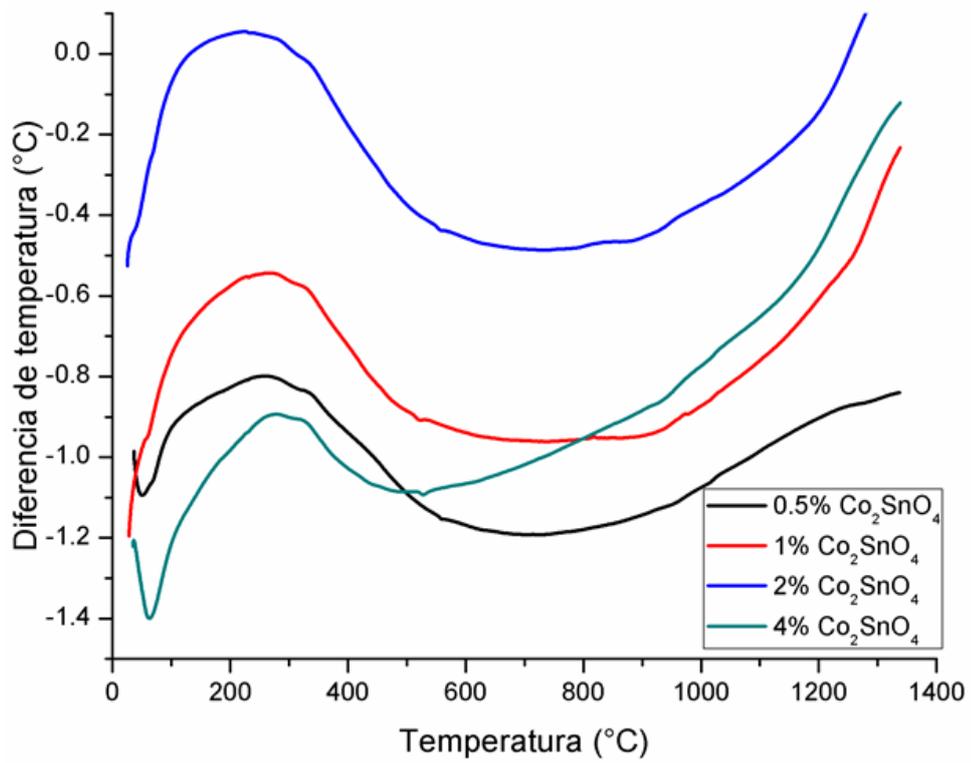


Figura 4.11 Curvas DTA de la mezcla con diferentes concentraciones de Co_2SnO_4 .

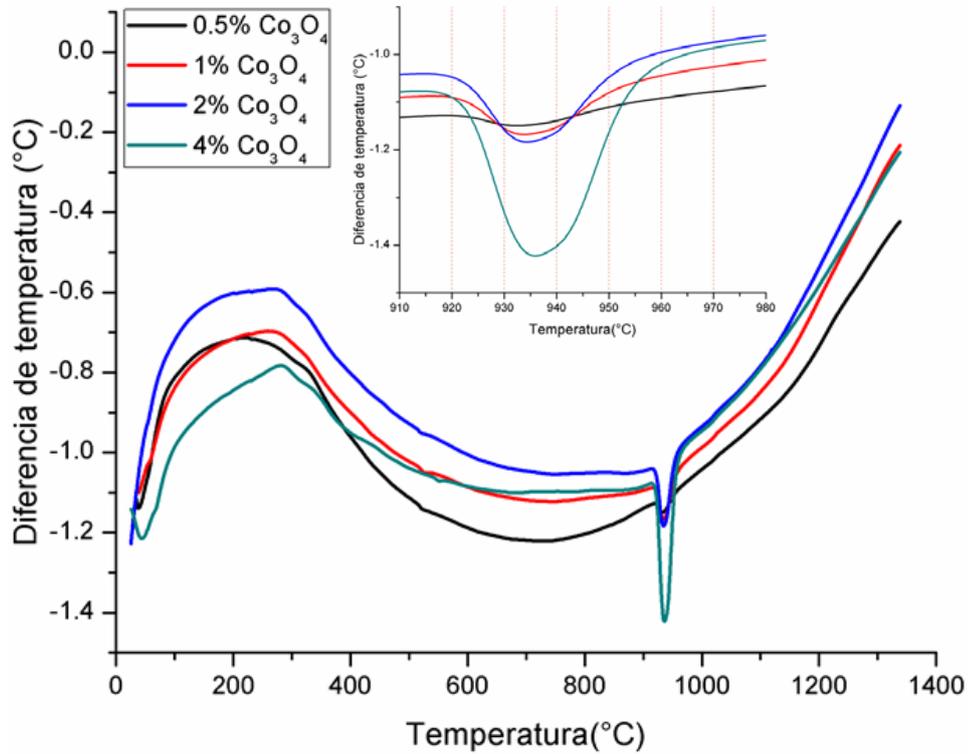


Figura 4.12 Curvas DTA de la mezcla con diferentes concentraciones de Co_3O_4 .

4.4 Estructura, microestructura y propiedades eléctricas de los sistemas cerámicos varistores a base de SnO₂.

Una vez preparados los dos sistemas varistores y la muestra referencia tal como se describió en la sección 3.3 se procedió a la caracterización de estos. El primero de ellos corresponde al sistema dopado con la fase espinela Co₂SnO₄ previamente obtenida por Sol-Gel. En el segundo sistema, el material dopante fue el Co₃O₄.

4.4.1 Determinación de los parámetros de red y análisis de fases

Los patrones de difracción de rayos X de los sistemas estudiados son mostrados en las figuras 4.13 y 4.14. En éstos se incluyen los sistemas dopados con diferentes concentraciones de Co₂SnO₄ y Co₃O₄, así como el sistema de referencia. En la figura 4.13 están los difractogramas del sistema dopado con diferentes concentraciones de Co₂SnO₄ junto con la muestra referencia.

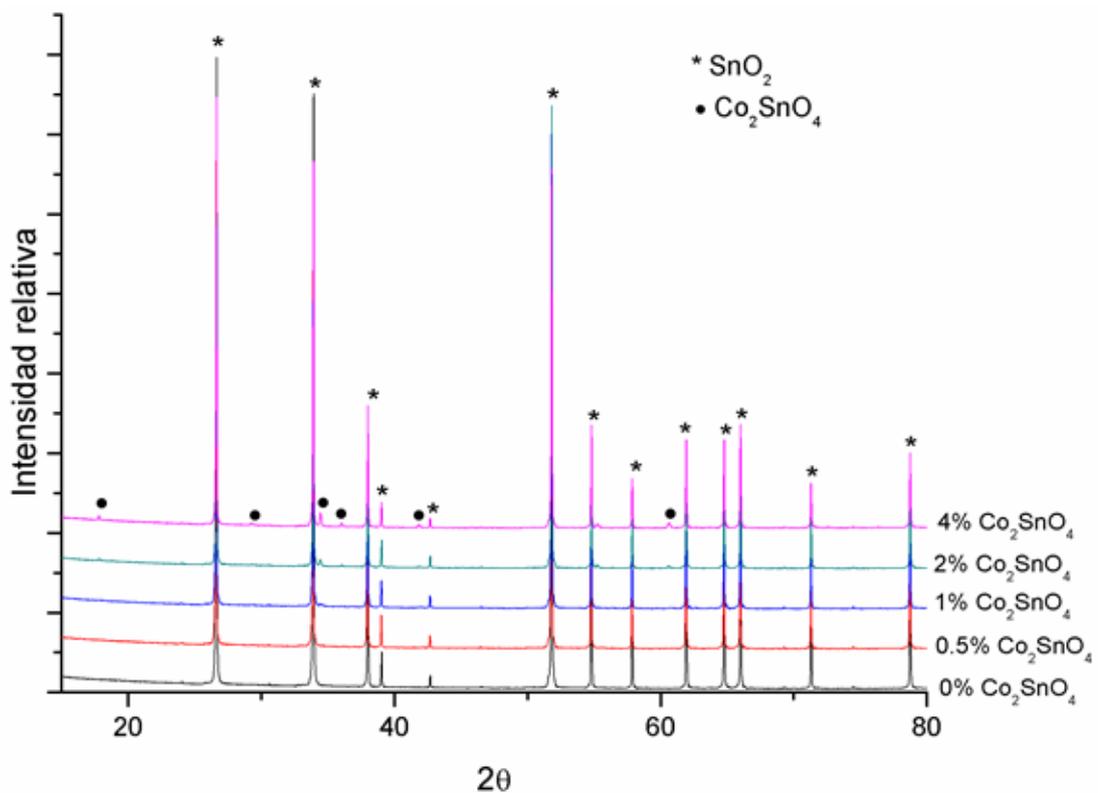


Figura 4.13 Patrones de difracción del sistema cerámico dopado con Co₂SnO₄.

En este conjunto de patrones se observa que las reflexiones identificadas concuerdan con la tarjeta estándar del SnO_2 (ICDD PDF # 04-005-5929) tanto en la muestra referencia como en las muestras que contienen 0.5 y 1% de Co_2SnO_4 . Cabe mencionar que para la muestra de referencia desde un principio se esperó este resultado debido a que las cantidades de Sb_2O_5 y Cr_2O_3 adicionados al SnO_2 fueron muy pequeñas. En el caso de que se hubiese formado una segunda fase, ésta estaría por debajo del límite de detección del difractómetro de rayos X. Para las muestras dopadas con 0.5 y 1% se esperaba detectar la fase espinela, sin embargo no fue posible detectarla por medio de esta técnica debido a los límites de detección del equipo. En las muestras dopadas con 2 y 4% de Co_2SnO_4 se detectó la fase SnO_2 como tipo rutilo y la fase espinela con las tarjetas estándar del SnO_2 (ICDD PDF # 04-005-5929) y del Co_2SnO_4 (ICDD PDF # 04-008-2461) marcados como (*) y (•), respectivamente. De manera similar, la figura 4.14 presenta los patrones de difracción de rayos X de los sistemas estudiados con diferentes concentraciones de Co_3O_4 , así como el del sistema de referencia.

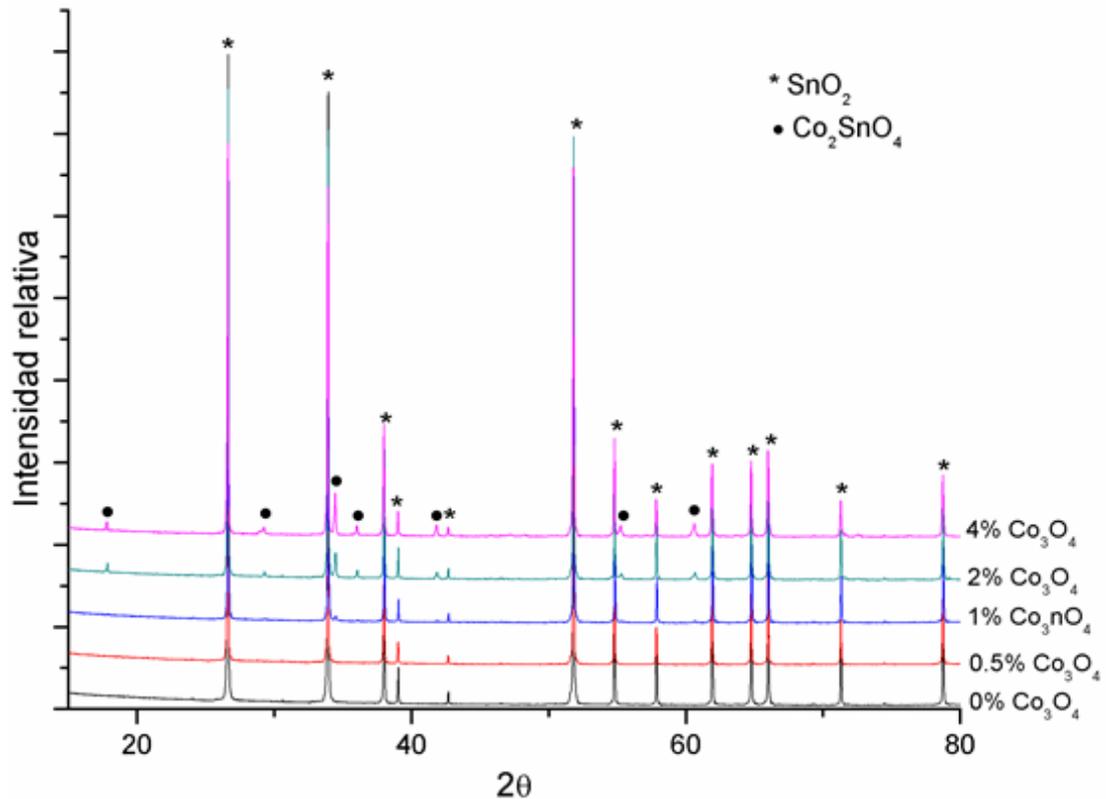


Figura 4.14 Patrones de difracción del sistema cerámico dopado con Co₃O₄.

En este conjunto de difractogramas se puede observar que tanto en la muestra referencia como en la que contiene 0.5% de Co₃O₄ todas las reflexiones identificadas concuerdan con la tarjeta estándar del SnO₂ (ICDD PDF # 04-005-5929). Mientras que en las muestras dopadas con 1, 2 y 4% de Co₃O₄ fueron detectadas la fase SnO₂ como tipo rutilo y la fase espinela que coinciden con las tarjetas estándar del SnO₂ (ICDD PDF # 04-005-5929) y del Co₂SnO₄ (ICDD PDF # 04-008-2461) marcados como (*) y (•), respectivamente.

La razón por la que el Co₃O₄ no fue detectado en ninguna de las muestras es debido a que éste sufrió una reducción por completo a 920 °C para formar CoO, el cual a su vez reaccionó con el SnO₂ para formar la fase Co₂SnO₄ (sección 4.1.1). En la muestra dopada con 0.5% de Co₃O₄ no se detecta la fase espinela debido a que la cantidad formada debió ser pequeña y está por debajo de los límites de detección del equipo de difracción de rayos X. Sin embargo en los análisis térmicos realizados a todo el sistema dopado con Co₃O₄ antes del sinterizado (sección 4.3) se observó una

reacción endotérmica en el mismo rango de temperatura. La muestra dopada con 0.5% presentó la mínima reacción endotérmica mientras que las muestras restantes presentaron reacciones endotérmicas mayores a medida que la cantidad de cobalto en las muestras aumentaba. Esto aunado con los resultados de difracción de rayos X permite asumir que la formación de la fase espinela se presentó en todas las muestras sólo que debido a la sensibilidad del equipo de rayos X no pudo ser detectada en algunas muestras.

Para determinar los parámetros de red y la cantidad de las fases presentes en todas las muestras se aplicó el método de refinamiento Rietveld a los patrones de difracción de rayos X previamente discutidos. Las tablas 4.3 y 4.4 muestran la información detallada obtenida después del refinamiento Rietveld de todas las muestras, en donde se reportan valores con un aceptable valor de ajuste χ^2 .

Tabla 4.3 Parámetros de red y cuantificación de fases por método de refinamiento Rietveld para las muestras sinterizadas dopadas con Co_2SnO_4

Muestra % Co_2SnO_4	Fase presente	Parámetros de red (Å)				wt(%)	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$R_p(\%)$	χ^2
		a	b	c	$\alpha = \beta = \gamma$					
0%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	100	10.19	3.44	7.74	8.75
0.5%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	100	11.28	3.89	7.43	8.38
1%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	100	11.22	3.92	7.28	8.18
2%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	97.1	11.52	3.87	7.27	8.85
	Co_2SnO_4	8.645	8.645	8.645	90	2.9				
4%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	92	9.56	3.76	6.31	6.44
	Co_2SnO_4	8.639	8.639	8.639	90	8				

Co_2SnO_4 es cúbica y SnO_2 es tetragonal

Tabla 4.4 Parámetros de red y cuantificación de fases por método de refinamiento Rietveld para las muestras sinterizadas dopadas con Co_3O_4 .

Muestra % Co_2SnO_4	Fase presente	Parámetros de red (Å)				wt(%)	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$R_p(\%)$	χ^2
		a	b	c	$\alpha = \beta = \gamma$					
0.5%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	100	11.14	4.08	7.64	7.43
1%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	97	13.11	4.05	8.85	10.47
	Co_2SnO_4	8.639	8.639	8.639	90	3				
2%	SnO_2	4.738	4.738	3.187	90	90.3	8.81	3.63	5.73	5.86
	Co_2SnO_4	8.638	8.638	8.638	90	9.7				
4%	SnO_2	4.737	4.737	3.187	90	85	8.81	3.45	5.69	6.51
	Co_2SnO_4	8.640	8.640	8.640	90	15				

Co_2SnO_4 es cúbica y SnO_2 es tetragonal

4.4.2 Caracterización microestructural por MEB a los sistemas cerámicos sinterizados.

La figura 4.15 muestra las micrografías obtenidas por MEB de las muestras sinterizadas. Cabe mencionar, que en cada muestra fueron adquiridas varias micrografías a diferentes magnificaciones, presentándose solamente aquellas a 2500x y 10,000x. La forma de presentar estos resultados es la siguiente: la columna del lado izquierdo muestra imágenes de baja magnificación (2500x), mientras que la columna del lado derecho presenta imágenes de mayor magnificación (10,000x). Cada par de imágenes alineadas por renglón representan una diferente concentración de distintos agentes dopantes. Por ejemplo las figuras en **a** representan a la muestra de referencia, las muestras **b-e** representan a las muestras dopadas con Co_2SnO_4 a diferentes concentraciones, siendo estas de 0.5, 1, 2 y 4% molar, respectivamente. Las figuras **f-i** representan a las muestras dopadas con Co_3O_4 a las mismas concentraciones que las muestras dopadas con Co_2SnO_4 .

En la figura 4.15 **a**, de la columna izquierda correspondiente a la muestra referencia, se puede observar que la morfología de los granos es homogénea así como el tamaño de grano. Sin embargo es evidente la presencia de poros lo cual no es deseable en un cerámico varistor. Esto fue debido a que esta muestra no contiene un dopante que ayude a la densificación del SnO_2 tal como lo es el Co_3O_4 . En esta misma figura pero en la imagen de mayor magnificación se observan, partículas grandes y sobre éstas pequeñas partículas. Al parecer, estas partículas de menor tamaño corresponden a precipitados de SnO_2 sugiriendo que no hubo un buen sinterizado.

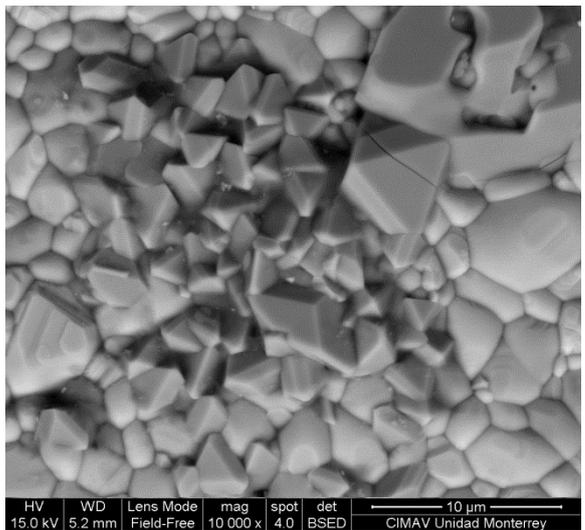
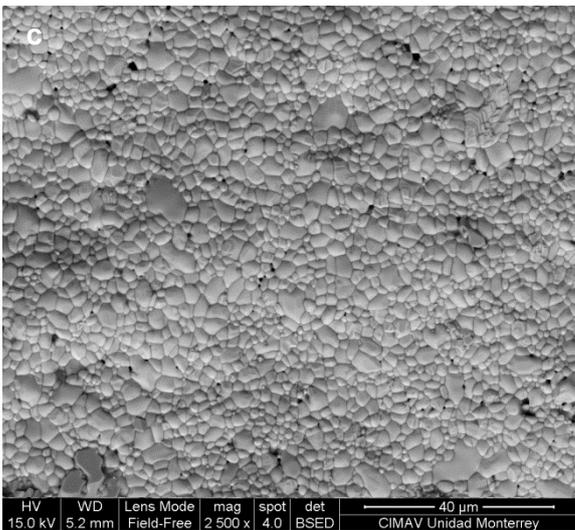
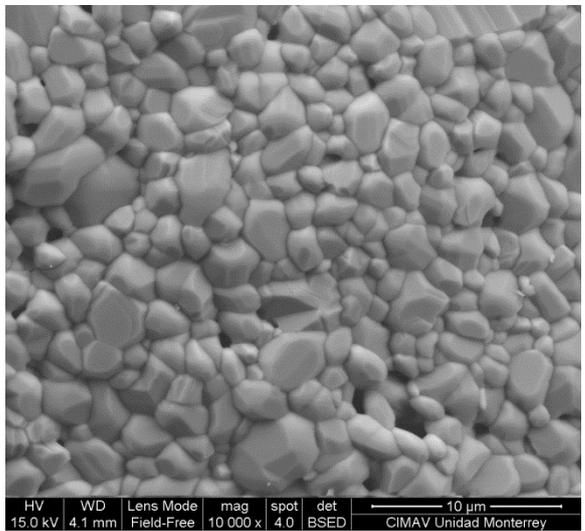
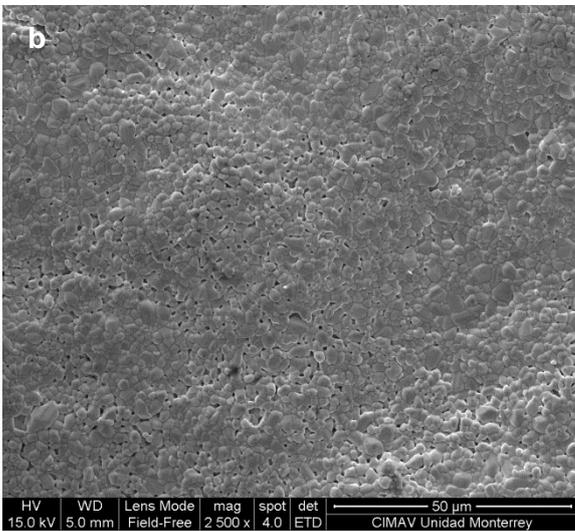
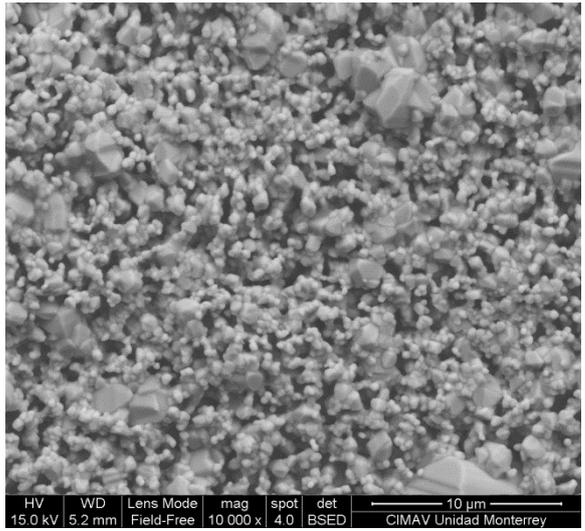
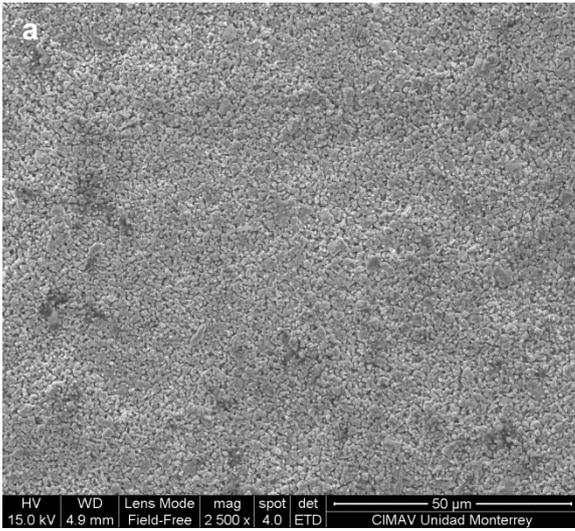
En la figura 4.15 **b-e** se muestran las micrografías del sistema cerámico dopado con la fase Co_2SnO_4 a diferentes concentraciones. De las imágenes de baja magnificación se observa que al aumentar el contenido de la espinela, la porosidad de las muestras disminuye, ya que se observa una menor cantidad de huecos entre los granos. Asimismo, el tamaño de los granos aumenta con el contenido de Co_2SnO_4 . Esto se hace más evidente al

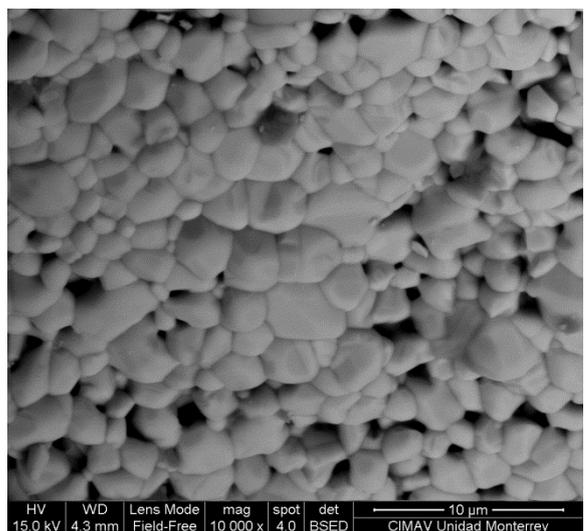
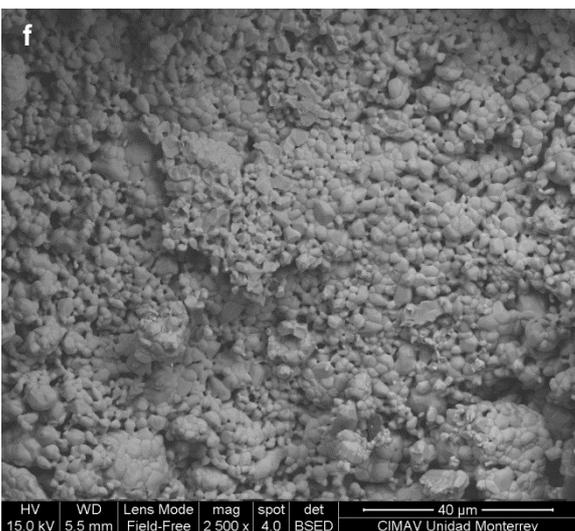
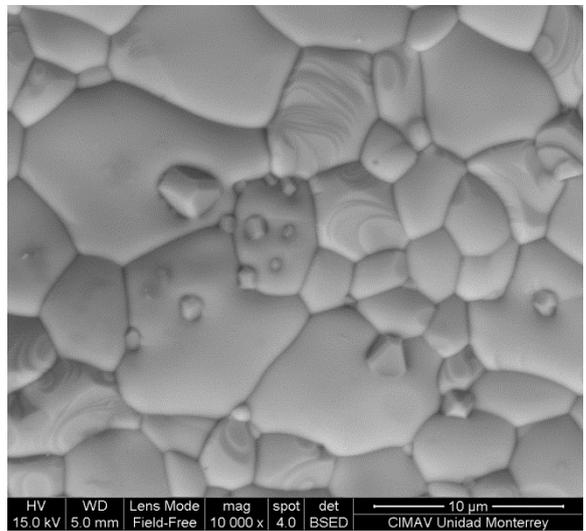
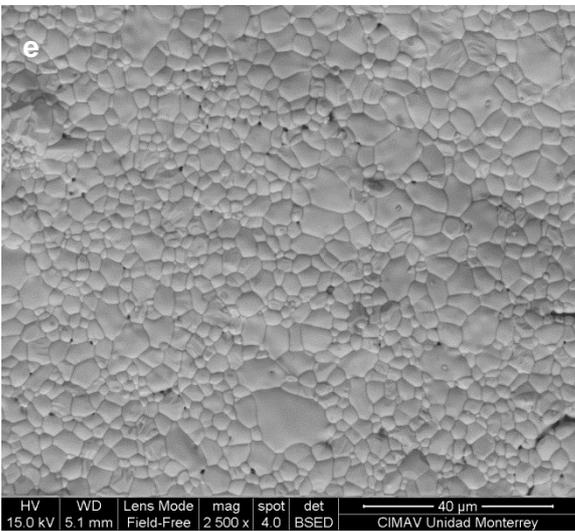
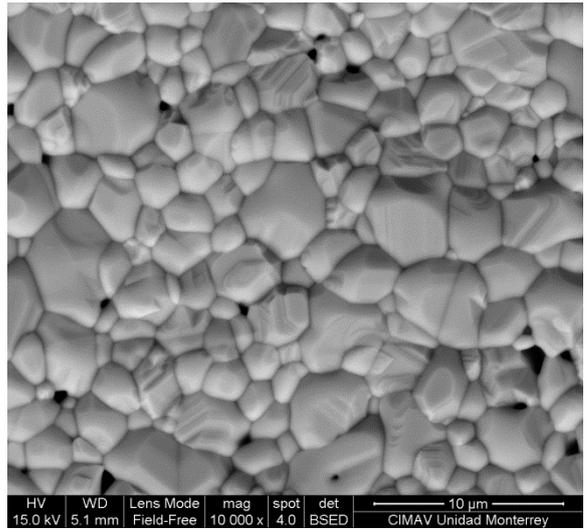
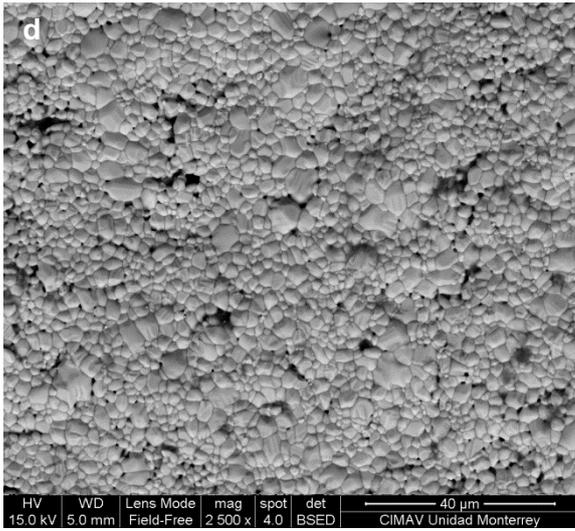
observar las imágenes de mayor magnificación, donde el tamaño promedio de los granos aumenta aproximadamente 4 a 9 micras, al agregar 0.5 y 4% de espinela, respectivamente. En la muestra con mayor contenido de dopante, además de observar granos grandes, se aprecia que está mejor densificada ya que el espacio libre entre los granos se minimizó durante el crecimiento de los mismos. De esta secuencia de figuras se puede observar y concluir que cuando el contenido de la espinela aumenta, se produce un cambio significativo en la microestructura. La porosidad disminuye, los granos se unen entre si y además comienzan a crecer.

Por otro lado, el comportamiento del sistema dopado con diferentes concentraciones de Co_3O_4 se muestra en la Figura 4.15 f-i. De las imágenes de menor magnificación se observa que estas muestras son muy porosas, sin embargo la porosidad disminuye después de aumentar el contenido de Co_3O_4 en 2%. A esta concentración, la morfología de la microestructura cambia del tipo partícula aglomerada al tipo de grano sinterizado. Evidentemente, el tamaño de grano también aumentó con la concentración de dopante. No obstante, en las micrografías de mayor magnificación se observa que el aumento en el tamaño de grano no es linealmente dependiente de la concentración de Co_3O_4 , ya que el tamaño promedio de grano se incrementó ligeramente después de agregar 2% de agente dopante y no aumenta en gran medida con una concentración de 5% del mismo. El tamaño promedio a esta concentración de dopante es aproximadamente de 7 micras. Estas observaciones sugieren que existe un valor máximo para el cual el Co_3O_4 favorece el aumento del tamaño de grano, pero al exceder este valor, ocurre lo contrario disminuyendo el tamaño de grano. Un efecto similar fue reportado previamente en ¹ al estudiar el sistema $(99.87-X)\% \text{SnO}_2 + X\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + 0.08\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, encontrando que para el contenido máximo de Co_3O_4 del 5%, el tamaño de grano era menor que el de la muestra preparada con un 1%.

Al comparar el efecto del tipo de agente dopante a una misma concentración, se observa que la espinela agregada tiene un mejor efecto que aquella formada *in situ*, ya que en todos los casos favorece un mayor

crecimiento de grano y una mejor densificación. La morfología de la espinela agregada se observa en la figura 2c en la imagen de mayor magnificación. La forma típica de esta fase es de partículas con facetas bien definidas, tipo rombohedrales. En las muestras donde se formó la espinela *in situ*, esta fase se observa localizada principalmente en los límites de granos, sugiriendo que después de una concentración de 2% de Co_3O_4 , la fase espinela ya no es aceptada por la matriz de SnO_2 , formando una fase aislada y evitando el crecimiento granular.





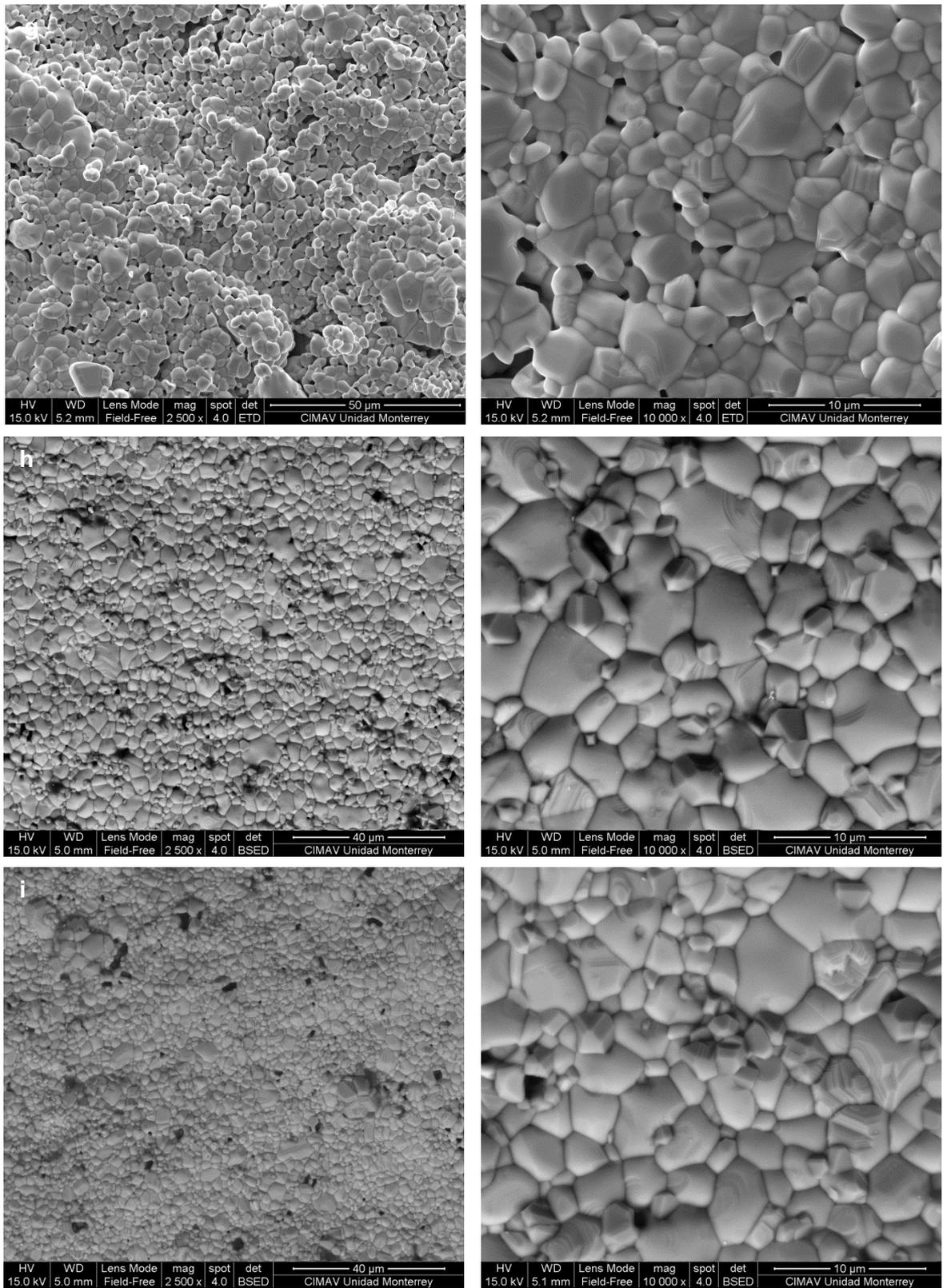
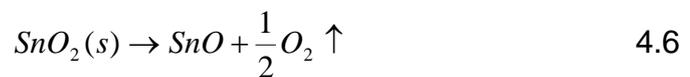


Figura 4.15 Micrografías de las muestras sinterizadas, obtenidas por MEB a magnificaciones de 2500 y 10,000x. a) Muestra referencia, b) 0.5% Co_2SnO_4 , c) 1% Co_2SnO_4 , d) 2% Co_2SnO_4 , e) 4% Co_2SnO_4 , f) 0.5% Co_3O_4 , g) 1% Co_3O_4 , h) 2% Co_3O_4 e i) 4% Co_3O_4 .

4.4.3 Papel de los dopantes sobre las propiedades eléctricas y microestructura.

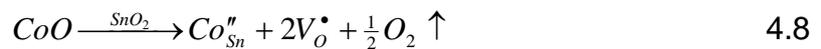
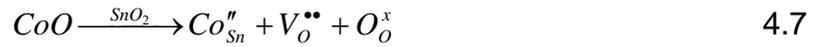
De acuerdo a lo descrito en la sección 1.4 el SnO₂ presenta una baja razón de densificación durante la sinterización debido al predominio de mecanismos no densificantes para el transporte de masa, tales como la difusión superficial (a bajas temperaturas) y la evaporación-condensación (a altas temperaturas) los cuales promueven solamente el crecimiento de grano y formación de cuellos entre las partículas ¹⁰¹. Este mecanismo se desencadena por la fácil evaporación del SnO₂ en altas temperaturas y esto puede ser representado por:



Por todo lo antes mencionado se obtienen cerámicas altamente porosas, lo cual es aprovechado para ser utilizado en diversas aplicaciones donde es explotada esta característica. Sin embargo, esta característica restringe el uso de SnO₂ para aplicaciones varistoras, ya que se requiere que el óxido de estaño sea altamente denso. Se pueden obtener cerámicas densas a base de SnO₂ pueden ser obtenidas por la introducción de agentes densificantes, tales como el Li₂O, CuO, CaO, ZnO, MnO₂ y CoO ^{42,147-151} o por prensado isostático en caliente ¹⁵², los cuales promueven la densificación del SnO₂ casi a los valores de la densidad teórica. El óxido de cobalto ha sido el dopante con el cual se han tenido mejores resultados en la densificación del SnO₂ y ha sido el dopante más empleado en sus diferentes estados de oxidación para esta función. El óxido de cobalto probablemente induce modificaciones en la concentración de vacancias de oxígeno y promueve una densificación ⁴⁰. En altas temperaturas, el Co₃O₄ puede descomponerse de dos maneras, en una de ellas presentando oxígeno y CoO como productos de reacción y en la otra CoO y Co₂O₃.

La primera está representada con la reacción 4.3 descrita en la sección 4.1.3 la cual es la siguiente: $2Co_3O_4 \rightarrow 6CoO + O_2$. En consecuencia, el cobalto exhibe el estado de oxidación Co²⁺. La sustitución de iones Sn⁴⁺ por iones

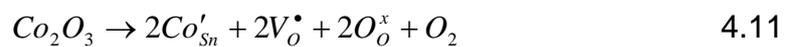
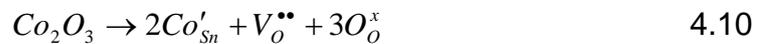
Co²⁺ conduce a la formación de vacancias de oxígeno y, presumiblemente, puede explicar la densificación del dióxido de estaño. Estos cambios pueden ser explicados con las ecuaciones de sustitución que representan los fenómenos que ocurren en la red del óxido de estaño. Las posibles ecuaciones de sustitución relacionadas al CoO resultante de la disociación del Co₃O₄ son las siguientes:



La segunda reacción de descomposición para el Co₃O₄ está dada por la siguiente ecuación:



Del mismo modo, las posibles ecuaciones de sustitución que implican la formación de vacancias de oxígeno serían la 4.10 y 4.11. Solamente que ahora la sustitución de iones de Sn⁴⁺ sería por iones Co³⁺.



La posibilidad de la ocurrencia de estas reacciones está respaldada por trabajos previos donde el CoO es utilizado como agente de sinterización¹⁵³. C.B. Wang y colaboradores usaron el CoO en su trabajo y argumentaron que a temperaturas mayores a 500 °C, el CoO es oxidado por aire a Co₃O₄, pero que alrededor de 1000 °C, el Co₃O₄ es subsecuentemente descompuesto en CoO. En este contexto, si el papel del óxido de cobalto es como promotor de vacancias de oxígeno para la densificación, entonces se sugiere que es mejor utilizar el Co₃O₄ en vez de CoO; como se hace en el presente trabajo, debido a que la reducción del cobalto implica la formación de vacancias de oxígeno. La formación de CoO por disociación del Co₃O₄ también ayuda a explicar la aparición de la fase espinela en la microestructura de las muestras sinterizadas, tal como se muestra en la caracterización por DRX.

La fase espinela Co_2SnO_4 es formada de acuerdo a la reacción 4.5 $2\text{CoO} + \text{SnO}_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{SnO}_4$, la descripción detallada de la formación de la fase espinela se puede ver en la sección 4.1.3. Cabe mencionar que en los sistemas cerámicos a base de SnO_2 dopados con óxido de cobalto Co^{+2} o Co^{+3} con cantidades por arriba de 2% molar y a temperaturas arriba de 1200 °C se forma la fase Co_2SnO_4 ^{57,60,62,63,154,155}.

De acuerdo a la tabla 4.5 y las micrografías de las muestras sinterizadas dopadas con Co_3O_4 (4.4.2), se puede observar que el tamaño de grano disminuye con el incremento de los niveles del óxido de cobalto, confirmando que la adición del cobalto inhibe el crecimiento de grano en el SnO_2 .

Tabla 4.5 Contracción (γ), tamaño promedio de grano (l_g), coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_1) de las muestras sinterizadas.

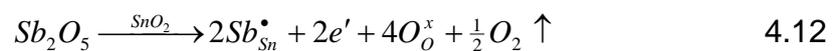
<i>Muestra</i>	γ (%)	l_g (μm)	α	E_1 (V/cm)
Referencia	9.45	1.63	2.36	7429.22
0.5 Co_3O_4	7.44	3.57	10.04	2994.51
1 Co_3O_4	7.58	4.19	6.35	1895.26
2 Co_3O_4	7.93	4.93	12.37	2589.52
4 Co_3O_4	8.11	3.80	11.20	3218.38
0.5 Co_2SnO_4	8.33	2.36	10.94	6219.30
1 Co_2SnO_4	8.11	3.02	9.67	2524.12
2 Co_2SnO_4	7.98	3.66	11.05	2277.61
4 Co_2SnO_4	8.01	5.66	10.19	1155.72

Al añadir el Co_3O_4 al sistema SnO_2 se pudo observar la formación de la espinela en todos los casos. Esto se pudo corroborar en los resultados de los análisis térmicos que se hicieron a los sistemas cerámicos dopados con cobalto. Para los contenidos arriba de 2%, los patrones de DRX también corroboran lo anterior.

La reacción endotérmica detectada alrededor de 920 °C durante el sinterizado de las muestras (Figura 4.12) y que corresponde a la formación *in situ* de la espinela, es la responsable de inhibir el crecimiento de granos del SnO₂ y la manera en que ésta se distribuye en el interior del material resulta clave para alcanzar un alto grado de homogeneidad en la distribución del tamaño de los granos.

Un efecto muy diferente se observa cuando el sistema cerámico es dopado con la espinela sintetizada. El sistema presenta un crecimiento de grano al incrementarse el contenido de la espinela y la microestructura es mucho más homogénea en comparación con el caso anterior (Figura 4.15). Otra diferencia se presenta en los termogramas de ambos casos. En el caso del sistema dopado con Co₃O₄ existe una reacción endotérmica en el proceso de sinterizado (Figura 4.12)

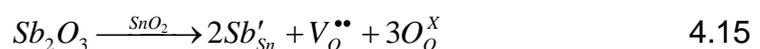
En cuanto a la función del óxido de antimonio, sin este dopante la muestra se comporta como un aislante, a causa de la alta resistividad del grano. Sin embargo, la introducción de iones Sb⁺⁵ en pequeñas cantidades en un sistema cerámico a base de SnO₂ conduce a la concentración de e' y V_{Sn}^{'''}, lo que aumenta la conductividad electrónica en la red del SnO₂ y da lugar a la semiconductividad de los granos. En términos de la notación Kröger-Vink esto puede ser representado a través de las siguientes reacciones posibles:



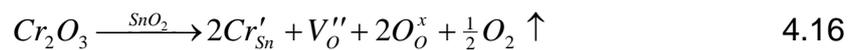
El Sb₂O₅ puede disociarse de acuerdo a la siguiente reacción:



Por esta razón, la siguiente reacción de sustitución puede ocurrir también, con formación de vacancias de oxígeno:



El efecto del Cr_2O_3 ha sido extensamente estudiado, originalmente sobre varistores multicomponentes a base de ZnO ¹⁵⁶. En estos cerámicos se encontró que mejora las propiedades eléctricas, pero el incremento en su concentración tiene un efecto perjudicial sobre las barreras de potencial en la frontera de granos. En los varistores a base de SnO_2 se sugiere que el Cr_2O_3 inhibe el crecimiento de grano del óxido de estaño y la densificación de las muestras ¹⁵⁷. Además da como resultado la formación de dos tipos de grano difiriendo en tamaño y morfología. También se reportó que el Cr_2O_3 facilita el enriquecimiento homogéneo de la frontera de granos con especies de oxígeno, aumentando el desempeño de las características no óhmicas del sistema de varistor a base de SnO_2 ^{158,159}. La adición del Cr_2O_3 a la red de SnO_2 conduce a la sustitución de iones de Sn^{+4} por iones de Cr^{+3} , de acuerdo con la siguiente reacción:



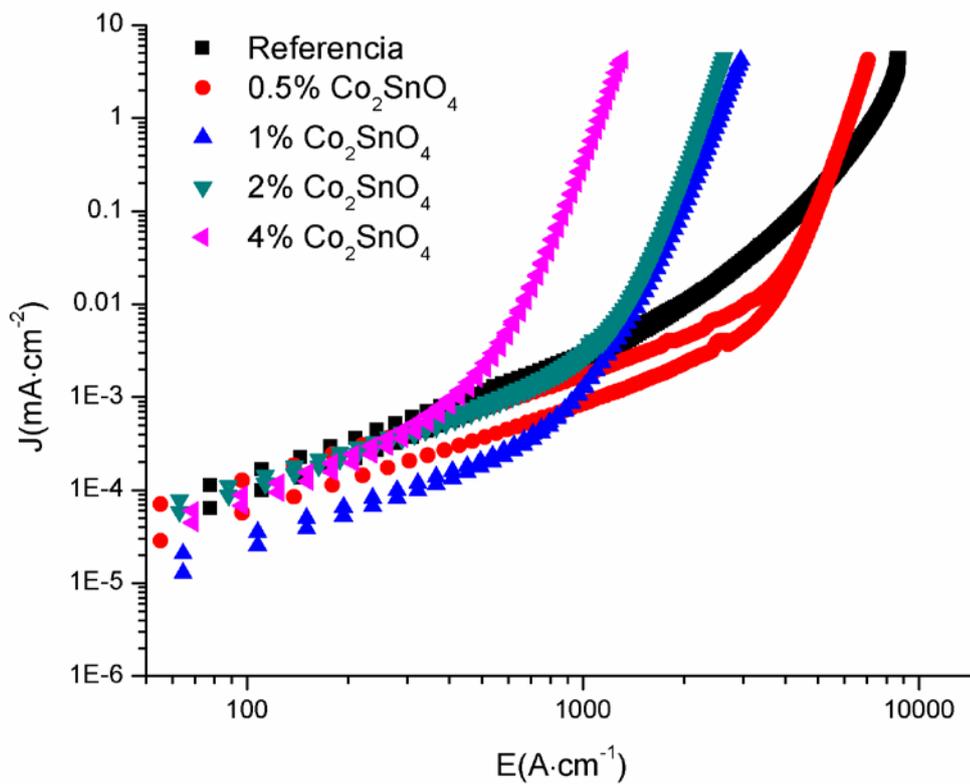
Es importante reconocer que los fenómenos que ocurren a nivel de la red cristalina afectan la microestructura en general, a partir de la composición del varistor, que se refleja en las fases detectadas. También influyen en la respuesta corriente-voltaje y las propiedades físicas (densidad, porosidad residual, etc.).

En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran los resultados de la caracterización eléctrica de los dos sistemas cerámicos. Además de la representación gráfica, los parámetros eléctricos que describen la respuesta $J-E$ de las muestras estudiadas se resumen en la Tabla 4.5.

La variación del coeficiente de no linealidad α no es muy significativa entre las muestras. De manera contraria, existe una notable diferencia en los valores del voltaje de ruptura. Para el caso de las muestras dopadas con Co_3O_4 se aprecia una ligera tendencia al aumento del campo eléctrico de ruptura a medida que se incrementa la cantidad de dopante. En el otro caso, es decir, para las muestras dopadas con Co_2SnO_4 se presenta una disminución del campo eléctrico de ruptura al incrementarse el contenido del dopante. Esto se relaciona y se explica con el aumento del tamaño de grano

al incrementarse la cantidad de dopante presente en el sistema cerámico y por lo tanto, hay una disminución en la altura de las barreras de potencial en los límites de grano. Con respecto a la muestra referencia, es decir, la muestra libre de cualquiera de los dos dopantes usados, se puede decir que la disminución en el campo eléctrico de ruptura se relaciona con el tamaño de grano, ya que todas las muestras dopadas presentan un tamaño de grano mayor y la morfología del grano es más homogénea.

Figura 4.16 Características (J-E) de las muestras dopadas con Co_2SnO_4 .



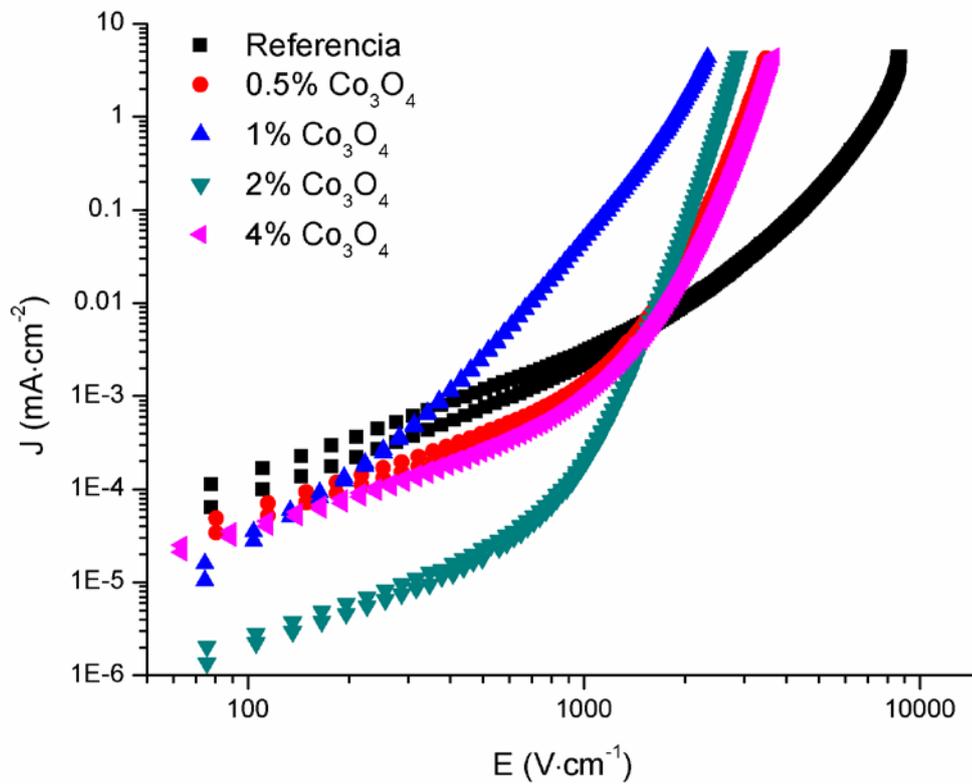


Figura 4.17 Características (J-E) de las muestras dopadas con Co_3O_4 .

En este capítulo se expusieron los resultados obtenidos durante cada una de las etapas del desarrollo de esta investigación, al igual que en el capítulo anterior, en orden secuencial. La discusión de los resultados se corroboró con la teoría expuesta en el capítulo segundo. Las conclusiones se expondrán en la siguiente sección.

Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que se puede sintetizar exitosamente y mediante el método de sol-gel la espinela Co_2SnO_4 en polvo.

Como precursores se utilizaron $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El gel debe ser calcinado en un rango de temperaturas de 900-1500 °C para formar la fase espinela.

La optimización de los parámetros de síntesis mostró que las condiciones ideales para la obtención de la fase espinela pura son a una temperatura de 1400 °C por 5 horas en atmósfera ambiente.

La composición de las fases fue determinada por rayos-X y los parámetros de la red fueron calculados por el método de refinamiento de Rietveld. Se encontró que la constante de red es de 8.464 ± 0.005 Å.

La explicación de la formación de la espinela está basada en los resultados de los análisis térmicos simultáneos (TGA-DTA).

El mecanismo de formación propuesto sugiere que la espinela se forma a partir de los 900 °C por la reacción entre el SnO_2 (producido por la oxidación del SnCl_4) y el CoO (producida por la descomposición del Co_3O_4).

Estos resultados fueron corroborados por MEB, observándose la evolución del tamaño y morfología de los granos hasta la formación de la fase espinela.

Se logró cumplir con el objetivo principal de este trabajo, es decir, se obtuvo la fase espinela Co_2SnO_4 para utilizarla como dopante en un sistema varistor a base de SnO_2 y así, estudiar el efecto sobre la microestructura y propiedades eléctricas en dicho sistema varistor.

Asimismo fue posible preparar un segundo sistema varistor dopado con Co_3O_4 para comparar sus características con las del sistema dopado con la espinela previamente sintetizada. La cantidad de dopante para ambos casos

fue de 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 % molar, donde el valor de 0.0 % representa a la muestra referencia.

Se ha reportado el uso del Co_3O_4 como agente densificador en sistemas varistores así como para obtener una microestructura más homogénea. Sin embargo, de acuerdo a la literatura se ha mencionado que a contenidos mayores al 2% molar se forma la fase espinela Co_2SnO_4 . En este trabajo se ha comprobado que independientemente del contenido de Co_3O_4 , la fase espinela se forma a partir de los 900 °C lo cual se puede corroborar con los análisis térmicos simultáneos (TGA-DTA); para el caso de contenidos por encima de 2% se hace uso de la difracción de rayos X.

Por último, la microestructura del sistema dopado con la espinela previamente sintetizada es más homogénea, por lo cual preparar de antemano la espinela fue de gran beneficio para el varistor.

Recomendaciones

Debido a que una de las intenciones de un trabajo de tesis es el que al terminarla se puedan generar propuestas e ideas para ampliar algún punto que demuestre ser de interés para ahondar más en el tema estudiado o para iniciar una nueva investigación, se han preparado las siguientes recomendaciones.

1. De acuerdo a los análisis térmicos y de difracción de rayos X se demostró que es posible obtener la fase espinela Co_2SnO_4 completamente pura por la técnica sol gel a una temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Sin embargo, esta fase comienza su formación a partir de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Se recomienda estudiar la formación de esta fase usando una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ a tiempos largos de calcinación hasta obtenerla completamente pura. Esto con el fin de determinar si es posible obtenerla a menor temperatura que los $1400\text{ }^\circ\text{C}$ usados en este estudio y además determinar qué tiempo se necesita.

2. Por otra parte, es necesario mencionar que la fase espinela obtenida en este trabajo fue una espinela del tipo normal, basándose en los cálculos estequiométricos hechos para su obtención. Sin embargo, la literatura reporta que es posible obtener esta fase con diferentes grados de inversión. Se recomienda obtener la fase con diferentes grados de inversión y después estudiar su efecto sobre la microestructura y propiedades eléctricas en un sistema varistor a base de SnO_2 . Finalmente, comparar las diferencias existentes cuando la fase es del tipo normal y cuando es del tipo invertida.

3. Otro punto que se sugiere abordar es estudiar cuidadosamente el mismo sistema de esta tesis pero con la diferencia de ampliar el rango del porcentaje de dopante de la espinela y del Co_3O_4 .

Referencias bibliográficas

1. Aguilar-Martínez JA, Pech-Canul MI, Leyva-Porras C, Rodríguez E, Iván Hernández V. Effect of Co_3O_4 content and compaction pressure on the microstructure and electric properties of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ varistor ceramics. *Ceramics International* 2013;
2. Peitado M. Varistores cerámicos basados en óxido de cinc. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*. 2005; **44**: 77-87.
3. Matsuoka M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971; **10**: 736-46.
4. Yan MF, Rhodes WW. Preparation and properties of TiO_2 varistors. *Applied Physics Letters* 1982; **40**: 536-37.
5. Yang SL, Wu JM. Influence of sintering time on (Ba, Bi, Nb)-added TiO_2 ceramic varistor. *J Mater Sci Lett* 1995; **14**: 748-51.
6. Santhosh PN, Kharat DK, Date SK. Effect of strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO_2 varistors. *Materials Letters* 1996; **28**: 37-41.
7. Kong L, Zhang L, Yao X. TiO_2 based varistors derived from powders prepared by a sol-gel process. *Materials Letters* 1997; **32**: 5-8.
8. Li C, et al. Nonlinear electrical properties of $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ capacitor-varistor ceramics. *Materials Science and Engineering: B* 2001; **85**: 6-10.
9. Wang WY, et al. Nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO_2 ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 2002; **335**: 210-15.
10. Li J, et al. The Microstructure and Electrical Behavior of TiO_2 Varistors Processed by Magnetized Water. *J Electroceram* 2004; **13**: 751-57.
11. Gaikwad AB, Navale SC, Ravi V. TiO_2 ceramic varistor modified with tantalum and barium. *Materials Science and Engineering: B* 2005; **123**: 50-52.
12. Hsiang H-I, Wang S-S. Cooling rate effects on the electrical properties of TiO_2 -based varistor. *Materials Science and Engineering: B* 2006; **128**: 25-29.
13. Navale SC, Vadivel Murugan A, Ravi V. Varistors based on Ta-doped TiO_2 . *Ceramics International* 2007; **33**: 301-03.
14. Meng F-m, Lu F, Xiao L, Sun Z-q. Influence of soaking time on nonlinear electrical behavior and dielectric properties of TiO_2 -based varistor ceramics. *J Cent. South Univ. Technol.* 2009; **16**: 897-901.
15. Sousa VC, Oliveira MM, Orlandi MO, Longo E. Microstructure and electrical properties of (Ta, Co, Pr) doped TiO_2 based electroceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2010; **21**: 246-51.
16. Zhou L, Yu C. Sintering and properties of low-firing non-ohmic SrTiO_3 ceramics. *Journal of Materials Science* 1994; **29**: 6055-59.
17. Kutty TRN, Philip S. Low voltage varistors based on SrTiO_3 ceramics. *Materials Science and Engineering: B* 1995; **33**: 58-66.
18. Kim S-H, et al. Effect of MnO addition on the electrical properties of Nb-doped SrTiO_3 varistor. *Materials Science and Engineering: B* 1999; **60**: 12-20.

19. Li J, Li S, Liu F, Alim MA, Chen G. The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2003; **14**: 483-86.
20. Zhang Z, Zhao L, Wang X, Yang J. The Preparation and Electrical Properties of SrTiO₃-Based Capacitor-Varistor Double-Function Ceramics. *J Sol-Gel Sci Technol* 2004; **32**: 367-70.
21. Sun JQ, et al. Degradation of SrTiO₃-based ceramic varistors induced by water and ac voltages. *Ceramics International* 2007; **33**: 1137-40.
22. Kutty TRN, Ravi V. Varistor property of n-BaTiO₃ based current limiters. *Applied Physics Letters* 1991; **59**: 2691-93.
23. Makarov V, Trontelj M. Novel varistor material based on tungsten oxide. *J Mater Sci Lett* 1994; **13**: 937-39.
24. Wang Y, Aburas Z, Yao KL, Liu ZL. Effects of doping and temperature on nonlinearity of WO₃ varistor. *Materials Chemistry and Physics* 1999; **58**: 51-54.
25. Zang GZ, et al. Nonlinear electrical behaviour of the WO₃-based system. *Journal of Materials Science* 2004; **39**: 4373-74.
26. Hua Z, Wang Y, Wang H, Dong L. NO₂ sensing properties of WO₃ varistor-type gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2010; **150**: 588-93.
27. Zang GZ, et al. New ZnSnO₃-based varistor system. *Journal of Materials Science* 2004; **39**: 3537-39.
28. Chung S-Y, Kim I-D, Kang S-JL. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nat Mater* 2004; **3**: 774-78.
29. Marques VPB, et al. Nature of potential barrier in (Ca_{1/4},Cu_{3/4})TiO₃ polycrystalline perovskite. *Solid State Communications* 2006; **138**: 1-4.
30. Leret P, Fernandez JF, de Frutos J, Fernández-Hevia D. Nonlinear I–V electrical behaviour of doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2007; **27**: 3901-05.
31. Mei L-T, Hsiang H-I, Fang T-T. Effect of Copper-Rich Secondary Phase at the Grain Boundaries on the Varistor Properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2008; **91**: 3735-37.
32. Li T, Chen Z, Chang F, Hao J, Zhang J. The effect of Eu₂O₃ doping on CaCu₃Ti₄O₁₂ varistor properties. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; **484**: 718-22.
33. Sen A, Maiti UN, Thapa R, Chattopadhyay KK. Effect of vanadium doping on the dielectric and nonlinear current–voltage characteristics of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds* 2010; **506**: 853-57.
34. Thongbai P, Putasaeng B, Yamwong T, Maensiri S. Improved dielectric and non-ohmic properties of Ca₂Cu₂Ti₄O₁₂ ceramics prepared by a polymer pyrolysis method. *Journal of Alloys and Compounds* 2011; **509**: 7416-20.
35. Liu L, et al. Dielectric and non-Ohmic properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics modified with NiO, SnO₂, SiO₂, and Al₂O₃ additives. *Journal of Materials Science* 2012; **47**: 2294-99.

36. Deshpande VV, Patil MM, Ravi V. Low voltage varistors based on CeO₂. *Ceramics International* 2006; **32**: 85-87.
37. Tong-Ye L, Hong-Wang Z, Liang D, Na G, Yu W. Novel varistor material based on terbium oxide. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2009; **42**: 035401.
38. Glot AB, Zlobin AP. Nonhomic conductivity of tin dioxide ceramics. *Inorganic Materials* 1989; **25**: 274-76.
39. Pianaro SA, Bueno PR, Longo E, Varela JA. A new SnO₂-based varistor system. *J Mater Sci Lett* 1995; **14**: 692-94.
40. Castro MS, Aldao CM. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. *Journal of the European Ceramic Society* 1998; **18**: 2233-39.
41. Shimizu Y, Kanazawa E, Takao Y, Egashira M. Modification of H₂-sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1998; **52**: 38-44.
42. Li CP, et al. Nonlinear electrical properties of SnO₂·Li₂O·Ta₂O₅ varistors. *Ceramics International* 2002; **28**: 521-26.
43. Menegotto GF, Pianaro SA, Zara AJ, Antunes SRM, Antunes AC. Varistor behavior of the system SnO₂-CoO-Ta₂O₅-Cr₂O₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2002; **13**: 253-56.
44. Mazali IO, Las WC, Cilense M. The effect of preparation method and Sb content on SnO₂-CuO sintering. *Journal of Materials Science* 2003; **38**: 3325-30.
45. Branković G, Branković Z, Varela JA. Nonlinear properties and stability of SnO₂ varistors prepared by evaporation and decomposition of suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 2005; **25**: 3011-15.
46. Wang J-F, et al. (Pr, Co, Nb)-Doped SnO₂ Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 2005; **88**: 331-34.
47. Zang GZ, et al. Effects of Sc₂O₃ on the microstructure and varistor properties of (Co, Nb)-doped SnO₂. *Appl. Phys. A* 2005; **80**: 1093-96.
48. Metz R, Morel J, Houabes M, Pansiot J, Hassanzadeh M. High voltage characterization of tin oxide varistors. *J Mater Sci* 2007; **42**: 10284-87.
49. Dhage SR, Ravi V, Yang OB. Varistor property of SnO₂-CoO-Ta₂O₅ ceramic modified by barium and strontium. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **466**: 483-87.
50. Aguilar-Martínez JA, Glot AB, Gaponov AV, Hernández MB, Guerrero-Paz J. Current-voltage characteristics of SnO₂-Co₃O₄-Cr₂O₃-Sb₂O₅ ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2009; **42**: 205401.
51. Shahraki M, Shojaee S, Nemati A, Sani M. High voltage SnO₂ varistors prepared from nanocrystalline powders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2010; **21**: 199-205.
52. Safaee I, Bahrevar MA, Shahraki MM, Baghshahi S, Ahmadi K. Microstructural characteristics and grain growth kinetics of Pr₆O₁₁ Doped SnO₂-based varistors. *Solid State Ionics* 2011; **189**: 13-18.
53. Wei Q, He J, Hu J, Wang Y. Influence of Cr₂O₃ on the Residual Voltage Ratio of SnO₂-Based Varistor. *Journal of the American Ceramic Society* 2011; **94**: 1999-2002.

54. Bastami H, Taheri-Nassaj E. Effect of Sm_2O_3 on the microstructure and electrical properties of SnO_2 -based varistors. *Ceramics International* 2012; **38**: 265-70.
55. Cilense M, et al. Effect of Seed Addition on SnO_2 -Based Varistors for Low Voltage Application. *Journal of the American Ceramic Society* 2012: n/a-n/a.
56. Hu G, Zhu J, Yang H, Wang F. Effect of Cr_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of SnO_2 -based varistor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2012; **24**: 1735-40.
57. Fayat J, Castro MS. Defect profile and microstructural development in SnO_2 -based varistors. *Journal of the European Ceramic Society* 2003; **23**: 1585-91.
58. Oliveira MM, et al. Grain-boundary segregation and precipitates in La_2O_3 and Pr_2O_3 doped SnO_2 -CoO-based varistors. *Journal of the European Ceramic Society* 2003; **23**: 1875-80.
59. Parra R, Maniette Y, Varela JA, Castro MS. The influence of yttrium on a typical SnO_2 varistor system: Microstructural and electrical features. *Materials Chemistry and Physics* 2005; **94**: 347-52.
60. Moreira ML, Pianaro SA, Andrade AVC, Zara AJ. Crystal phase analysis of SnO_2 -based varistor ceramic using the Rietveld method. *Materials Characterization* 2006; **57**: 193-98.
61. Wang C-M, et al. Improvement in the nonlinear electrical characteristics of SnO_2 ceramic varistors with Dy_2O_3 additive. *Materials Science and Engineering: B* 2006; **127**: 112-16.
62. Metz R, et al. Electrical barriers formation at the grain boundaries of Co-doped SnO_2 varistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2008; **28**: 829-35.
63. Aguilar-Martínez JA, Hernández MB, Pech-Canul MI, Glot AB, Castillo-Torres J. A comparative study between the mixed-oxide and high-energy milling planetary method on electrical and microstructural properties for a SnO_2 -based ceramic system. *Journal of Materials Processing Technology* 2009; **209**: 318-23.
64. Fan J, et al. Characterisation of SnO_2 -CoO-MnO-Nb $_2$ O $_5$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2010; **30**: 545-48.
65. Moulson AJ, Herbert JM, 2 ed. (John Wiley & Sons, England, 2003), p. 576.
66. Kingery WD, Bowen HK, Donald RU, *Introduction to Ceramics*, 2 ed. (John Wiley & Sons, 1976).
67. Barsoum MW, 1 ed. (Taylor & Francis, 2012), p. 624.
68. Callister WD, Rethwisch DG, 4 ed. (Wiley-VCH, 2011), p. 936.
69. Albella JM, Martínez-Duart JM, *Fundamentos de Electrónica Física Y Microelectrónica* (Addison-Wesley, 1996).
70. Singh J, *Semiconductor devices: basic principles* (Wiley, 2001).
71. Bar-Lev A, *Semiconductor and electronic devices* (Prentice-Hall, 1993).
72. Yacobi BG, *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles* (Kluwer Academic Pub, 2003).
73. Levinson LM, *Electronic Ceramics: Properties, Devices, and Applications* (M. Dekker, 1988).

74. Clarke DR. Varistor Ceramics. Journal of the American Ceramic Society 1999; **82**: 485-502.
75. Frosch CJ. Improvement silicon carbide varistors Bell Lab. Rec. 1954; **32**: 336-40.
76. Dienel HF. Silicon carbide varistors: properties and construction Bell Lab. Rec. 1956; **34**: 407-11.
77. Levinson LM, Philipp HR. The physics of metal oxide varistors. Journal of Applied Physics 1975; **46**: 1332-41.
78. Gupta TK. Application of Zinc Oxide Varistors. Journal of the American Ceramic Society 1990; **73**: 1817-40.
79. Shirley CG, Paulson WM. The pulse-degradation characteristic of ZnO varistors. Journal of Applied Physics 1979; **50**: 5782-89.
80. Mahan GD, Levinson LM, Philipp HR. Single grain junction studies of ZnO varistors---Theory and experiment. Applied Physics Letters 1978; **33**: 830-32.
81. Carlson WG, Gupta TK. Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping. Journal of Applied Physics 1982; **53**: 5746-53.
82. Alim MA, Seitz MA, Hirthe RW. Complex plane analysis of trapping phenomena in zinc oxide based varistor grain boundaries. Journal of Applied Physics 1988; **63**: 2337-45.
83. Haile SM, Johnson DW, Wiseman GH, Bowen HK. Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications. Journal of the American Ceramic Society 1989; **72**: 2004-08.
84. Toal FJ, Dougherty JP, Randall CA. Processing and Electrical Characterization of a Varistor-Capacitor Cofired Multilayer Device. Journal of the American Ceramic Society 1998; **81**: 2371-80.
85. Houabes M, Bernik S, Talhi C, Bui A. The effect of aluminium oxide on the residual voltage of ZnO varistors. Ceramics International 2005; **31**: 783-89.
86. Degtyareva ÉV, Kabakova II, Drozd VI. The method of preparing the tin dioxide as a factor in the sintering of the cassiterite refractory. Refractories 1977; **18**: 289-93.
87. Pron'kina TI, Zhuravina TA, Mel'nikova IG. Slip casting of cassiterite ceramics. Glass Ceram 1977; **34**: 106-08.
88. Jarzebski ZM, Marton JP. Physical Properties of SnO₂ Materials: I . Preparation and Defect Structure. Journal of The Electrochemical Society 1976; **123**: 199C-205C.
89. Batzill M, Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science 2005; **79**: 47-154.
90. Barbarat P, F. Matar S, Le Blevenec G. First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO₂. Journal of Materials Chemistry 1997; **7**: 2547-50.
91. in *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I; Vol. 41C*, edited by Madelung O, Rössler U, and Schulz M (Springer Berlin Heidelberg, 1998), p. 1-5.
92. Pianaro SA, Bueno PR, Olivi P, Longo E, Varela JA. Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂-CoO-Nb₂O₅ varistor system. J Mater Sci Lett 1997; **16**: 634-38.

93. Wang C-M, et al. Effects of CuO on the grain size and electrical properties of SnO₂-based varistors. *Materials Science and Engineering: B* 2005; **116**: 54-58.
94. Marley JA, Dockerty RC. Electrical Properties of Stannic Oxide Single Crystals. *Physical Review* 1965; **140**: A304-A10.
95. Fonstad CG, Rediker RH. Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals. *Journal of Applied Physics* 1971; **42**: 2911-18.
96. Kohnke EE. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1962; **23**: 1557-62.
97. Jarzebski ZM, Marton JP. Physical Properties of SnO₂ Materials: II . Electrical Properties. *Journal of The Electrochemical Society* 1976; **123**: 299C-310C.
98. Ovenston A, Sprinceană D, Walls JR, Căldăraru M. Effect of frequency on the electrical characteristics of tin-antimony-oxide mixtures. *J Mater Sci* 1994; **29**: 4946-52.
99. Paria MK, Maiti HS. Electrical conductivity and defect structure of polycrystalline tin dioxide doped with antimony oxide. *J Mater Sci* 1982; **17**: 3275-80.
100. Leite DR, Mazali IO, Aguiar EC, Las WC, Cilense M. The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics. *Journal of Materials Science* 2006; **41**: 6256-59.
101. de Melo D, et al. Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. *J Therm Anal Calorim* 2007; **87**: 697-701.
102. Gyger F, Hübner M, Feldmann C, Barsan N, Weimar U. Nanoscale SnO₂ Hollow Spheres and Their Application as a Gas-Sensing Material. *Chemistry of Materials* 2010; **22**: 4821-27.
103. Korotcenkov G, Cho B. The Role of the Film Thickness in Sensor Response of the SnO₂-Based Devices. *Sensor Letters* 2011; **9**: 364-68.
104. Badalyan SM, et al. Effect of Au and NiO catalysts on the NO₂ sensing properties of nanocrystalline SnO₂. *Inorganic Materials* 2010; **46**: 232-36.
105. Arato Tovar AM, Thesis, Universidad Autonoma de Nuevo León, 2001.
106. Sickafus KE, Wills JM, Grimes NW. Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society* 1999; **82**: 3279-92.
107. Bragg WH. XXX. The structure of the spinel group of crystals. *Philosophical Magazine Series 6* 1915; **30**: 305-15.
108. Andrezzi GB, Princivalle F. Kinetics of cation ordering in synthetic MgAl₂O₄ spinel *American Mineralogist* 2002; **87**: 838-44.
109. Almeida JMA, Meneses CT, de Menezes AS, Jardim RF, Sasaki JM. Synthesis and characterization of NiMn₂O₄ nanoparticles using gelatin as organic precursor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2008; **320**: e304-e07.
110. Méducin F, et al. Study of cation order-disorder in MgAl₂O₄ spinel by in situ neutron diffraction up to 1600 K and 3.2 GPa. *American Mineralogist* 2004; **89**: 981-86.

111. Verwey EJW, Haayman PW. Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe_3O_4). *Physica* 1941; **8**: 979-87.
112. Braun PB. A Superstructure in Spinels. *Nature* 1952; **170**: 1123-23.
113. Gorter EW, Schulkes JA. Reversal of Spontaneous Magnetization as a Function of Temperature in LiFeCr Spinels. *Physical Review* **90**: 487-88.
114. Nebbot Díaz DI, Thesis, Universitat Jaume I, 2011.
115. Carter CB, Norton G, *Ceramic Materials: Science and Engineering* (Springer, 2007).
116. Jayaraman A. A brief overview of gem materials: Natural and synthetic. *Current Science* 2000; **79** 1555-65.
117. Szijjártó GP, et al. Nature of the active sites in $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ -based catalysts designed for steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis* 2013; **305**: 290-306.
118. Köseoğlu Y, et al. Synthesis and characterization of ZnFe_2O_4 magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *Journal of Alloys and Compounds* 2008; **462**: 209-13.
119. Alarifi A, Deraz NM, Shaban S. Structural, morphological and magnetic properties of NiFe_2O_4 nano-particles. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; **486**: 501-06.
120. Nebot Díaz DI, Thesis, Universitat Jaume I, 2001.
121. Chavarriaga Miranda EA, Betancur Granados N, Montoya JF, Restrepo Baena OJ. Síntesis y caracterización de pigmentos tipo espinela CuCr_2O_4 a través del método autocombustión en solución. *Revista Lasallista de Investigación* 2012; **9**: 62-69.
122. Singh NK, Singh JP, Singh RN. Sol-gel-derived spinel Co_3O_4 films and oxygen evolution: Part II. Optimization of preparation conditions and influence of the nature of the metal salt precursor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002; **27**: 895-903.
123. Livage J, Ganguli D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2001; **68**: 365-81.
124. Dimitriev Y, Ivanova Y, Iordanova R. History of sol-gel science and technology (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2008; **43**: 181-92.
125. Cullity BD, Stock SR, 3 ed. (Prentice Hall, 2001), p. 664.
126. Jenkins R, Snyder R, (Wiley-Interscience, 1996), p. 432.
127. Pecharsky V, Zavalij P, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2 ed. (Springer, 2008).
128. Guinier A, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (Dover, 1994).
129. Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 1969; **2**: 65-71.
130. Cobas LF, *Introducción al método de Rietveld* (Sociedad Mexicana de Cristalografía, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2002).
131. Caglioti G, Paoletti A, Ricci FP. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments* 1958; **3**: 223-28.
132. Sahu P, De M, S, Kajiwarra. Microstructural characterization of Fe-Mn-C martensites athermally transformed at low temperature by

- Rietveld method. *Materials Science and Engineering: A* 2002; **333**: 10-23.
133. Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction* 2006; **21**: 67-70.
 134. Hill RJ, Fischer RX. Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis. *Journal of Applied Crystallography* 1990; **23**: 462-68.
 135. Goldstein J, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, 2003).
 136. Lyman CE, *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook* (Plenum Press, 1990).
 137. Charsley EL, Warrington SB, Service TAC, *Thermal analysis: techniques and applications* (Royal Society of Chemistry, 1992).
 138. Hatakeyama T, Liu Z, *Handbook of thermal analysis* (Wiley, 1998).
 139. Sorai M, Gakkai NN, *Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis* (J. Wiley, 2004).
 140. McGuire GF, *Characterization of Semiconductor Materials, Volume 1, Volume 1: Principles and Methods* Vol. 1 (William Andrew Publishing, 1989).
 141. Macdonald JR. Impedance spectroscopy. *Ann Biomed Eng* 1992; **20**: 289-305.
 142. Schmidt-Szałowski K, Krawczyk K, Petryk J. The properties of cobalt oxide catalyst for ammonia oxidation. *Applied Catalysis A: General* 1998; **175**: 147-57.
 143. Shaheen WM, Ali AA. Characterization of solid–solid interactions and physico-chemical properties of copper–cobalt mixed oxides and $\text{Cu}_x\text{Co}_3-x\text{O}_4$ spinels. *Materials Research Bulletin* 2001; **36**: 1703-16.
 144. Lin H-K, Chiu H-C, Tsai H-C, Chien S-H, Wang C-B. Synthesis, Characterization and Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Cobalt Oxide. *Catalysis Letters* 2003; **88**: 169-74.
 145. Tang C-W, Wang C-B, Chien S-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 2008; **473**: 68-73.
 146. Tomić-Tucaković B, Majstorović D, Jelić D, Mentus S. Thermogravimetric study of the kinetics of Co_3O_4 reduction by hydrogen. *Thermochimica Acta* 2012; **541**: 15-24.
 147. Chun-Ming W, Jin-Feng W, Wen-Bin S, Guo-Zhong Z, Peng Q. Effects of Ta_2O_5 on the electrical properties of SnO_2 -CuO ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2005; **38**: 1485-88.
 148. Aguilar-Martínez JA, Hernández MB, Glot AB, Pech-Canul MI. Microstructure and electrical properties in SnO_2 ceramics with sequential addition of Co, Sb and Ca. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007; **40**: 7097-102.
 149. He J, Peng Z, Fu Z, Wang C, Fu X. Effect of ZnO doping on microstructural and electrical properties of SnO_2 - Ta_2O_5 based varistors. *Journal of Alloys and Compounds* 2012; **528**: 79-83.
 150. Dibb A, et al. MnO_2 Influence on the Electrical Properties of SnO_2 - Based Ceramic Systems. *Key Engineering Materials* 2001; **189-191**: 161-65.

151. Cerri JA, Leite ER, Gouvêa D, Longo E, Varela JA. Effect of Cobalt(II) Oxide and Manganese(IV) Oxide on Sintering of Tin(IV) Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* 1996; **79**: 799-804.
152. Park SJ, Hirota K, Yamamura H. Densification of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing. *Ceramics International* 1985; **11**: 158.
153. Shaheen WM, Selim MM. Thermal characterization and catalytic properties of the ZnO–Co₃O₄/Al₂O₃ system. *International Journal of Inorganic Materials* 2001; **3**: 417-25.
154. Varela JA, et al. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. *Ceramics International* 1999; **25**: 253-56.
155. Aguilar-Martínez JA, et al. Effect of sintering temperature on the electric properties and microstructure of SnO₂–Co₃O₄–Sb₂O₅–Cr₂O₃ varistor ceramic. *Ceramics International* 2013; **39**: 4407-12.
156. Pianaro SA, Pereira EC, Bulhões LOS, Longo E, Varela JA. Effect of Cr₂O₃ on the electrical properties of multicomponent ZnO varistors at the pre-breakdown region. *Journal of Materials Science* 1995; **30**: 133-41.
157. Brankovic G, Brankovic Z, Davolos MR, Cilense M, Varela JA. Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr₂O₃ and Nb₂O₅) on the structural properties of SnO₂ ceramics. *Materials Characterization* 2004; **52**: 243-51.
158. Bacelar WK, Bueno PR, Leite ER, Longo E, Varela JA. How Cr₂O₃ influences the microstructure and nonohmic features of the SnO₂(Co_x, Mn_{1-x})O-based varistor system. *Journal of the European Ceramic Society* 2006; **26**: 1221-29.
159. Aguilar-Martinez JA, et al. Effect of Cr₂O₃ on the microstructure and non-ohmic properties of (Co, Sb)-doped SnO₂ varistors. *Revista Mexicana de Fisica* 2013; **59**: 6-9.

Resumen Autobiográfico

Candidato al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales con el tema: “Sintetización e incorporación de la fase Co_2SnO_4 en varistores cerámicos basados en SnO_2 ”

Biografía: Nacido el 18 de septiembre de 1974 en la ciudad de Comalcalco, Tabasco, hijo del señor Emilio Aguilar Escalante y la señora Rosenda Guadalupe Martínez Segura.

Estudios: Graduado de la carrera de Licenciado en Física de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el año 1999. Obtuvo su maestría en Ciencias en la Especialidad de Ingeniería Cerámica en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo en el año de 2003, titulado con el proyecto de tesis “Optimización de los Parámetros de Procesamiento de Compósitos Al/SiC_p Monolíticos y Bicapa por Infiltración no Asistida”