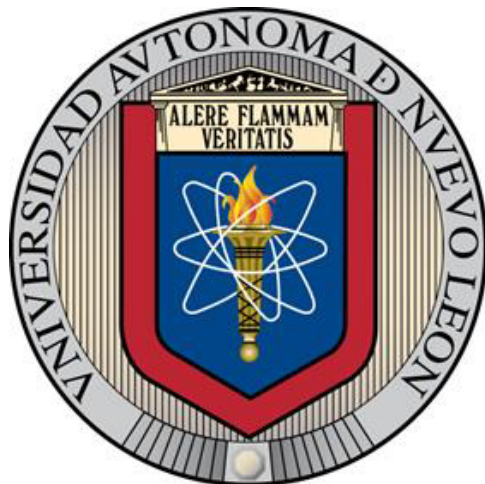


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO  
COBALTO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES NO-ÓHMICAS  
DE UN SISTEMA CERÁMICO A BASE DE  $\text{SnO}_2$**

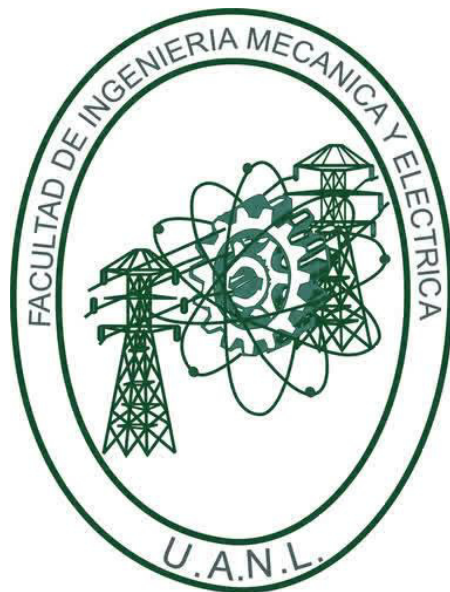
**POR**

**MARTÍN ITZCÓATL MIRANDA LÓPEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN  
EN NANOTECNOLOGÍA**

**AGOSTO, 2018**

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



**TESIS**

**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO  
COBALTO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES NO-ÓHMICAS  
DE UN SISTEMA CERÁMICO A BASE DE  $\text{SNO}_2$**

**POR**

**MARTÍN ITZCÓATL MIRANDA LÓPEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN  
EN NANOTECNOLOGÍA**

**AGOSTO, 2018**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**

**Subdirección de Estudios de Posgrado**

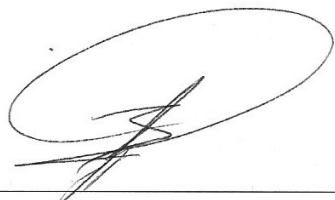
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis «Efecto de la incorporación de nanopartículas de óxido cobalto sobre la microestructura y propiedades no-ohmicas de un sistema cerámico a base de SnO<sub>2</sub>», realizada por el alumno Martín Itzcóatl Miranda López, con número de matrícula 1486453, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis



Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez

Asesor



Dr. Rene Fabian Cienfuegos Pelaes

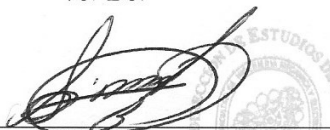
Revisor



Dr. Guillermo Enrique Acosta González

Revisor

Vº. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, agosto 2018

*A mi madre, familia y pareja quienes fueron mi principal  
soporte y motivación para seguir adelante*

# Agradecimientos

Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez. Por su exigencia, dedicación, crítica y aliento al momento de dirigir este trabajo de investigación.

Dr. Alberto Toxqui Terán. Por el apoyo que brindó durante la parte experimental, así como sus acertadas recomendaciones.

Dr. Rene Fabian Cienfuegos Pelaes y Dr. Guillermo Enrique Acosta González. Por sus valiosos comentarios, opiniones y tiempo invertido revisando este escrito.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) por todo el apoyo financiero e institucional que hizo posible la realización de este proyecto.

# Resumen

Esta tesis realizó un estudio comparativo sobre los efectos de la adición de micro y nano-partículas de cobalto sobre un sistema varistor a base de  $\text{SnO}_2$ . Los varistores fueron obtenidos mediante molienda mecánica en un medio húmedo utilizando un molino planetario de alta energía. La composición del sistema varistor fue la siguiente:  $(99.9-X) \% \text{SnO}_2 - X \% \text{Co}_3\text{O}_4 - 0.05 \% \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.05 \% \text{Nb}_2\text{O}_5$  donde  $X = 0, 0.5, 1, 2$  y  $4 \%$  molar. Para estudiar la composición de los cerámicos resultantes se realizaron estudios de termogravimetría (TGA y DTA) y difracción de rayos x (DRX). Las propiedades microestructurales y eléctricas se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) y una fuente de poder de alta potencia (SMU) respectivamente. En contraste con el sistema con micro-partículas, el uso de nano-partículas de óxido de cobalto permite una reducción de  $16 \text{ }^\circ\text{C}$  en la temperatura de formación de la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  y una densificación más homogénea con una concentración de  $0.5$  y  $1 \%$  molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . A pesar de ciertas limitaciones, el presente estudio ha proporcionado validación empírica sobre los efectos que tiene el potencial químico que las nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aportan al sistema varistor.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>15</b>
1.1. Objetivos . . . . .	16
1.1.1. Objetivo general . . . . .	16
1.1.2. Objetivos particulares . . . . .	17
1.2. Justificación . . . . .	17
1.3. Hipótesis . . . . .	17
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>19</b>
2.1. Cerámicos . . . . .	19
2.1.1. Definición . . . . .	20
2.1.2. Propiedades . . . . .	20
2.1.3. Aplicaciones . . . . .	21
2.2. Varistores . . . . .	23
2.2.1. Fundamentos . . . . .	23

2.2.2.	Microestructura . . . . .	25
2.2.3.	Mecanismos de conducción . . . . .	26
2.2.4.	Dopaje . . . . .	30
2.3.	Técnicas de caracterización . . . . .	32
2.3.1.	Difracción de rayos X . . . . .	33
2.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	36
2.3.3.	Termogravimetría . . . . .	40
<b>3.</b>	<b>Metodología</b>	<b>43</b>
3.1.	Preparación del sistema cerámico . . . . .	44
3.1.1.	Mezcla de polvos . . . . .	45
3.1.2.	Prensado . . . . .	47
3.1.3.	Sinterización . . . . .	48
3.2.	Caracterización . . . . .	51
3.2.1.	Densidad . . . . .	51
3.2.2.	Termogravimetría . . . . .	52
3.2.3.	Estructura cristalina . . . . .	53
3.2.4.	Microestructura . . . . .	54
3.2.5.	Propiedades eléctricas . . . . .	55



<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>56</b>
4.1. Análisis térmico . . . . .	56
4.2. Difracción de rayos X . . . . .	61
4.3. Microestructura . . . . .	65
4.4. Densidad . . . . .	71
4.5. Propiedades eléctricas . . . . .	72
<b>5. Conclusiones</b>	<b>79</b>
<b>A. Cálculo de masa a partir de porcentaje molar</b>	<b>82</b>
<b>B. Método de Arquímedes para el cálculo de densidades</b>	<b>85</b>

# Índice de figuras

2.1. Curva característica $J-E$ de un material varistor. . . . .	24
2.2. Circuito equivalente compuesto por una resistencia $R_b$ entre los granos $i$ y $k$ de una material varistor . . . . .	29
2.3. Esquema de un tubo generador de rayos x. . . . .	34
2.4. Espectro generado por un tubo de rayos x. . . . .	35
2.5. Partes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido. . . . .	38
2.6. Tipos de radiación generados por la colisión de un haz de electrones con la muestra. . . . .	40
3.1. Flujo de trabajo para la obtención de varistores y su caracterización.	44
3.2. Viales de polipropileno y bolas de ágata utilizadas para homogeneizar la mezcla de polvos. . . . .	46
3.3. Equipo utilizado para realizar la mezcla de polvos: balanza (a), molino planetario (b) y plancha de calentamiento (c). . . . .	46
3.4. Polvo cerámico resultante del proceso de secado: 0% $\text{Co}_3\text{O}_4$ (izquier- da) y 4% $\text{Co}_3\text{O}_4$ nano (derecha). . . . .	47

3.5. Equipo utilizado para prensar: mortero de ágata (a), molde de acero (b) y prensa hidráulica (c). . . . .	48
3.6. Pastillas en verde: 0.5 % $\text{Co}_3\text{O}_4$ nano (izquierda) y 0.5 % $\text{Co}_3\text{O}_4$ micro (derecha). . . . .	48
3.7. Muestras en verde puestas en un recipiente de alúmina. . . . .	49
3.8. Horno tubular utilizado para sinterizar el polvo compactado. . . . .	49
3.9. Ciclo térmico utilizado. . . . .	50
3.10. Comparación entre pastillas en verde (arriba) y sinterizadas (abajo). . . . .	50
3.11. Varistor con electrodos de plata. . . . .	51
3.12. Kit de densidad montado. . . . .	52
3.13. Horno especializado para realizar análisis termogravimétricos. . . . .	53
3.14. Difractómetro PANalytical modelo Empyrean. . . . .	54
3.15. Microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 200. . . . .	54
3.16. Electrometro KEITHLEY utilizado para las pruebas eléctricas. . . . .	55
4.1. Curvas TGA (curva azul) y DTA (curva roja) para el $\text{SnO}_2$ . . . . .	57
4.2. Curvas TGA (curva azul) y DTA (curva roja) para las micro-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	57
4.3. Curvas TGA (curva azul) y DTA (curva roja) para las nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	58

4.4. Curvas DTA para los polvos cerámicos obtenidos a partir de micro-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ a diferentes concentraciones molares: 0.5 % (curva roja), 1 % (curva verde), 2 % (curva azul) y 4 % (curva rosa). . . .	59
4.5. Curvas DTA para los polvos cerámicos obtenidos a partir de nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ a diferentes concentraciones molares: 0.5 % (curva roja), 1 % (curva verde), 2 % (curva azul) y 4 % (curva rosa). . . .	60
4.6. Difractogramas de los varistores obtenidos mediante el uso de micro-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	62
4.7. Difractogramas de los varistores obtenidos mediante el uso de nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	63
4.8. Microestructura del varistor obtenido sin usar $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	65
4.9. Microestructura de los varistores obtenidos usando micro-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ con dos magnificaciones (2500X y 5000X) y diferentes concentraciones molares: (a), (b) 0.5 %, (c), (d) 1 %, (e), (f) 2 % y (g), (h) 4 %. . . . .	66
4.10. Microestructura de los varistores obtenidos usando nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ con dos magnificaciones (2500X y 5000X) y diferentes concentraciones molares: (a), (b) 0.5 %, (c), (d) 1 %, (e), (f) 2 % y (g), (h) 4 %. . . . .	67
4.11. Identificación de la fase $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ a través del análisis elemental de la muestra con nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ a una concentración de 4 %: (a) micrografía y (b) espectro de energías. . . . .	70

4.12. Análisis estadístico de la densidad de los varistores en función del porcentaje molar de $\text{Co}_3\text{O}_4$ y el tamaño de partícula. . . . .	71
4.13. Curvas $E$ - $J$ de los varistores dopados con micro-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	73
4.14. Curvas $E$ - $J$ de los varistores dopados con nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	74
4.15. Análisis estadístico del campo eléctrico de ruptura ( $E_R$ ) para los varistores obtenidos con nano-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ y sus correspondientes valores promedio de tamaño de grano (línea roja). . . . .	75
4.16. Análisis estadístico del campo eléctrico de ruptura ( $E_R$ ) para los varistores obtenidos con micro-partículas de $\text{Co}_3\text{O}_4$ y sus correspondientes valores promedio de tamaño de grano (línea roja). . . . .	75
4.17. Análisis estadístico del coeficiente de no-linealidad $\alpha$ . . . . .	77

# Índice de cuadros

2.1. Cuadro comparativo de aplicaciones de cerámicos. . . . .	22
2.2. Radiación $K_\alpha$ y $K_\beta$ para los metales más utilizados para la producción de rayos X. . . . .	36
3.1. Cantidades necesarias para obtener 5g de material varistor para cada porcentaje de $Co_3O_4$ . . . . .	45
4.1. Datos del refinamiento Rietveld. . . . .	64
4.2. Tamaños de grano promedio para cada variación realizada. . . . .	68

# Capítulo 1

## Introducción

Cada vez es más difícil ignorar que la nanotecnología, en esencia, ha estado presente en la naturaleza desde tiempos muy remotos [1–3]. Sin embargo, no fue hasta que el término “nanotecnología” se estableció como tal, que fue posible llamar la atención de la comunidad científica y generar un interés creciente en desarrollar investigación para producir tecnología bajo el enfoque que esta disciplina propone [4]. A partir de este punto, con el paso del tiempo, se ha hecho posible el entendimiento y dominio de fenómenos y procesos que sólo pueden ser percibidos en la escala nanométrica y, como consecuencia, la consolidación de dicha ciencia [5]. La cualidad multidisciplinaria con la que se ha distinguido la nanotecnología, ha sido un aspecto clave que ha permitido ofrecer alternativas prometedoras para la solución de problemas en prácticamente todas las ramas de la ciencia: el tratamiento de enfermedades [6], problemas ambientales [7], la mejora de procesos [8] o la creación de nuevos materiales [9], por mencionar algunos ejemplos.

La nanotecnología ha prestado especial atención al estudio de materiales cerámicos, ya que, debido a las propiedades que los caracterizan, tales como el aislamiento térmico y eléctrico o la resistencia a altas temperaturas [10], se ha desarrollado un

creciente interés por utilizarlos para fabricar recubrimientos, sensores, aislantes o inclusive superconductores. Otra aplicación interesante que se le ha dado a los materiales cerámicos es la fabricación de varistores, los cuales, gracias a sus propiedades eléctricas son utilizados para proteger los circuitos electrónicos de sobrecargas de voltaje [11]. A partir de los trabajos de Matzuoka donde se comprobó el efecto positivo del uso de ZnO en la fabricación de varistores [12], muchos trabajos de investigación se han centrado en explorar otros sistemas utilizando variedad de óxidos, tales como TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> [13]. Las propiedades eléctricas de los varistores pueden ser modificadas con la inclusión de dopantes que generen impurezas, modificando el tamaño de grano o alterando la microestructura del material a través de métodos fisicoquímicos o la sinterización de polvos [12].

La incursión de la nanotecnología sobre este campo abre la posibilidad de obtener dispositivos con un comportamiento más controlado [14], con propiedades mejoradas [15], una fabricación menos costosa [16], además de un mejor entendimiento acerca de los fenómenos que rigen su naturaleza. Debido a estas tendencias, la producción de varistores merece un estudio adicional que tenga como objetivo principal contribuir al incremento del conocimiento en dicho campo y que se lleve a cabo, de manera rigurosa, bajo la normativa de la nanotecnología.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo general**

Estudiar los efectos relacionados con el control del tamaño de grano en cerámicos a base de SnO<sub>2</sub> utilizando nano-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



### 1.1.2. Objetivos particulares

1. Obtener un sistema cerámico a base de  $\text{SnO}_2$  con propiedades no-ohmicas incorporando micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
2. Obtener un sistema cerámico a base de  $\text{SnO}_2$  con propiedades no-ohmicas incorporando nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
3. Realizar un estudio comparativo sobre las propiedades microestructurales de los sistemas cerámicos con micro y nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .
4. Realizar un estudio comparativo sobre las propiedades eléctricas de los sistemas cerámicos con micro y nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## 1.2. Justificación

En lo que a este estudio concierne, la mejora de las condiciones de producción de varistores tendría como consecuencia grandes beneficios para la industria, optimizando los parámetros para que la obtención de varistores resulte más barata y mejorando las propiedades eléctricas. Además, logrando el objetivo del trabajo, se pretende contribuir al conocimiento de este campo y lograr dirigir la atención hacia las rutas alternas que la nanotecnología propone en cuanto a la producción de varistores.

## 1.3. Hipótesis

Basados en la evidencia de que el uso de partículas de cobalto tiene un elevado efecto densificador durante el proceso de sinterización, la reducción en tamaño

de dichas partículas, a la escala nanométrica, en teoría debería presentar mejoras significativas tanto en la temperatura de sinterización como en el porcentaje de densificación. Lo anterior debido a la gran cantidad de área superficial de las nanopartículas, que se traduce en una mayor energía disponible para que se lleven a cabo todos los procesos de sustitución.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

Durante el desarrollo de este capítulo serán abordados diferentes temas. Desde el concepto de material cerámico hasta los fundamentos físicos, la descripción de sus características principales y sus potenciales aplicaciones. En la última sección se abordan las técnicas de caracterización mas relevantes para el entendimiento de las propiedades no-ohmicas que los varistores poseen.

### 2.1. Cerámicos

Dependiendo del enfoque con el que se analice, los materiales pueden ser clasificados de numerosas maneras. Por ejemplo, sabiendo la procedencia del material es posible determinar si es *orgánico*, *metálico* o ninguno de los anteriores [17]. Tomando en cuenta la estructura electrónica podemos clasificar a los sólidos en *conductores*, *aislantes* y *semiconductores* [18]. Analizando la naturaleza de los enlaces atómicos (principalmente iónico, metálico y covalente), los materiales también pueden ser clasificados en *metales*, *polímeros* y *cerámicos* [19]. Actualmente existen más clasificaciones que se podrían mencionar y que, aparentemente suman confusión a la

hora de catalogar a los materiales. A pesar de esto, dichas clasificaciones no son mutuamente excluyentes, sino que se complementan y son útiles para describir a los materiales de una manera apropiada.

### **2.1.1. Definición**

Hablando específicamente de los cerámicos, la definición propuesta por Kingery [20] que posteriormente fue modificada por Boch [21] resulta más apropiada para describir a los materiales que a este trabajo le conciernen: *“un cerámico es un material sintético formado por fases inorgánicas no completamente amorfas, consolidadas a través de la sinterización de polvos previamente molidos y compactados.”* Dichos autores aclaran que, aunque es poco frecuente, pueden existir fases orgánicas minoritarias y enlaces metálicos que inducen la presencia de propiedades eléctricas interesantes.

### **2.1.2. Propiedades**

Una considerable cantidad de literatura ha referido que los materiales cerámicos poseen características asociadas muy habituales que los distinguen [22–24]; entre ellas está la fragilidad, la resistencia a la corrosión o la baja conductividad térmica y eléctrica. Sin embargo existen casos singulares que no siguen dichos patrones. Debido a esto, los cerámicos se han posicionado en el foco de atención de la comunidad científica la cual busca explotar estas propiedades para el beneficio de la sociedad.

Los enlaces iónicos y covalentes que unen a la mayoría de los cerámicos son los causantes de la fragilidad [24]. Aunque ésta es una propiedad muy recurrente, es interesante destacar que cuando se eleva la temperatura por encima a la del

ambiente, algunos cerámicos dejan de ser frágiles; ejemplo de esto es el vidrio, el cual se vuelve maleable. Teniendo en cuenta lo anterior, no es del todo correcto decir que los cerámicos son absolutamente frágiles.

Existen materiales cerámicos que no son consistentes con el comportamiento de aislante eléctrico que comúnmente se les atribuye. No obstante, existe una diferencia significativa cuando se analizan materiales que, además de ser cerámicos, son semiconductores. Ejemplo de esto son el ZnO y el SnO<sub>2</sub> los cuales cuentan con una resistencia eléctrica variable, comportamiento que es aprovechado para la fabricación de varistores.

### 2.1.3. Aplicaciones

Además de clasificar a los cerámicos por sus propiedades, como se hizo en la sección anterior, también es posible hacerlo en base a sus aplicaciones. En este punto surgen dos tipos de cerámicos muy característicos: *tradicionales* y *avanzados* [24], de los cuales se hablará a continuación.

La alfarería es una técnica que desde tiempos remotos ha sido utilizada para crear diversos utensilios de barro cocido, ya sea de uso básico o decoración. El barro es un material compuesto por una mezcla de agua, arcilla y diversos minerales que tiene la capacidad de formar una pasta que mantiene su forma después de un proceso de secado. Todos los artículos fabricados con esta técnica son considerados como cerámicos tradicionales.

Con la intención de comprender la relación que existe entre la fabricación de cerámicos y sus propiedades, al paso de los años fueron desarrollados nuevos métodos de obtención mucho más complejos y a la vez, también formas de caracterizar y estudiar sus propiedades. Todos estos esfuerzos desembocaron en la creación de

cerámicos útiles en aplicaciones industriales. A este tipo de cerámicos se les conoce como avanzados.

Los cerámicos avanzados poseen muchas características propias que los diferencian de los cerámicos tradicionales. Por ejemplo, para su fabricación se utiliza como materia prima compuestos especialmente sintetizados con tamaños de partícula uniformes. Su procesamiento se lleva a cabo en molinos, hornos y demás maquinaria especializada. Por último, las propiedades y aplicaciones que poseen son totalmente diferentes a los cerámicos tradicionales.

En cualquier aspecto, los cerámicos avanzados poseen diferentes propiedades que los tradicionales, es por eso que son utilizados para fabricar una gran cantidad de dispositivos, recubrimientos e inclusive prótesis. Para una mejor comprensión del alcance que pueden tener este tipo de cerámicos como agentes de cambio en diversos campos, se presenta en el cuadro 2.1 una serie de ejemplos de aplicaciones específicas [24] y con más detalle, su uso para la obtención de varistores es discutida en la siguiente sección.

Cuadro 2.1: Cuadro comparativo de aplicaciones de cerámicos.

Tipo de propiedad	Ejemplo	Aplicación
Óptica	$\text{SiO}_2$	Fabricación de fibras ópticas.
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Recubrimientos transparentes para lámparas.
Magnética	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Cintas de grabación.
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Imanes permanentes para altavoces.
Eléctrica	$\text{SnO}_2$	Detectores de gas.
	ITO	Electrodos transparentes para celdas solares.
Térmica	$\text{SiO}_2$	Azulejos aislantes de calor.
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Recubrimiento para circuitos integrados.

## 2.2. Varistores

Como ha sido comentado anteriormente, uno de los muchos usos que se le da a los cerámicos avanzados es para la fabricación de varistores. La característica que diferencia a este tipo de materiales del resto es su comportamiento eléctrico. Dicho comportamiento es llamado no-lineal; no posee una correspondencia lineal entre corriente y voltaje, por lo tanto, no obedecen la ley de Ohm. De tal modo que, mientras se les induce un campo eléctrico, los varistores son capaces de cambiar su comportamiento eléctrico de resistores a conductores pasando un valor umbral llamado *campo eléctrico de ruptura* ( $E_R$ ). Esta característica es aprovechada ampliamente en la industria eléctrica para proteger cualquier equipo eléctrico que sea sensible a cambios abruptos de voltaje.

### 2.2.1. Fundamentos

Los varistores son materiales cerámicos del tipo semiconductor que se caracterizan por tener una resistencia variable; su relación entre la densidad de corriente  $J$  y el campo eléctrico  $E$  es no-lineal. Dicha no-linealidad se representa, como lo muestra la ecuación 2.1, por un exponente no-ohmico que se deriva de dicha relación empírica [25]:

$$J = kE^\alpha, \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{d \ln J}{d \ln E}, \quad (2.2)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente que fluye a través del varistor,  $k$  una constante que está relacionada con la microestructura del material,  $E$  el campo eléctrico aplicado y  $\alpha$  el coeficiente que denota el grado de no-linealidad del varistor. De manera analítica se observa que, en la ecuación 2.1 cuando  $\alpha$  es igual a uno, el material se comporta como un resistor óhmico y cuando tiende a infinito se llega a tener un varistor ideal.

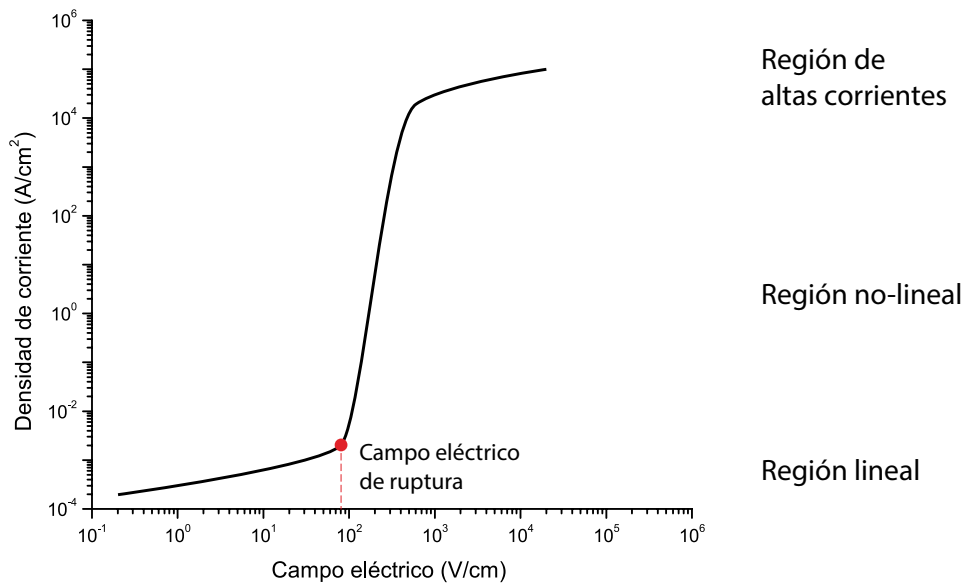


Figura 2.1: Curva característica  $J$ - $E$  de un material varistor.

En términos generales, para comprender de mejor manera el comportamiento de un varistor es útil analizar la curva  $J$ - $E$  característica de dicho tipo de material (figura 2.1). En esta curva se pueden identificar tres regiones importantes, las cuales se describen a continuación [26]:

- **Región I.** En la primera región, también conocida como la región de pre-ruptura, la corriente es baja ( $< 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>). La relación entre la densidad de



corriente y el campo eléctrico es lineal. El comportamiento corriente-voltaje de esta zona está controlada por la resistencia del límite de grano del material.

- **Región II.** Se considera a esta región como el corazón del varistor, con solo un pequeño incremento en el voltaje se logra conducir una gran cantidad de corriente.
- **Región III.** En la tercera región, que también es conocida como región de post-ruptura, la corriente es alta ( $> 10^3$  A/cm<sup>2</sup>) y la relación entre corriente-voltaje vuelve a ser lineal como en la región de pre-ruptura.

### 2.2.2. Microestructura

Una propiedad que impacta de manera directa a las capacidades eléctricas de un varistor es su microestructura. Existen evidencias de que el tipo de precursores, la técnica de preparación, tiempos y temperaturas son factores que determinan las características de la microestructura resultante en un varistor [13, 27, 28].

Las propiedades no-ohmicas son explicadas suponiendo la formación de barreras de potencial justo en las fronteras de grano. El dopaje del sistema varistor con ciertos elementos ocasiona la formación de material intergranular que se agrega en las periferias de los granos de la matriz. Este material, en teoría, está formado por el mismo material que el de la matriz pero con una gran cantidad de impurezas y dopantes. Estos defectos ocasionan diferencias significativas en el nivel de Fermi entre el material intergranular y los granos conformados del varistor. Para equilibrar energéticamente estos niveles una gran cantidad de electrones provenientes de los granos de la matriz se incorpora a los límites de grano formando una región de carga positiva en ambos lados del límite de grano. La separación notable de cargas tiene como resultado la creación de un pequeño campo electrostático y las barreras de po-

tencial [11]. El valor energético o la altura de dichas barreras puede ser determinado resolviendo la ecuación de Poisson para el potencial  $\Phi(x)$ :

$$\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (2.3)$$

donde  $\Phi(x)$  es el potencial de la barrera,  $\rho(x)$  la densidad de carga en el límite de grano,  $\epsilon$  y  $\epsilon_0$  la permitividad relativa y la del vacío respectivamente. La correcta elección de dopantes y su cantidad impactará de manera importante la forma en cómo las barreras de potencial son creadas. Durante el proceso de dopaje si se induce una alta conductividad en el material, las barreras de potencial disminuyen en altura. Por otro lado, cuando se cuenta con una conductividad muy baja la formación de barreras es nula [29].

### 2.2.3. Mecanismos de conducción

A continuación se hace distinción entre dos enfoques diferentes que se pueden tomar para abordar el tema de la conducción eléctrica. Por un lado se tiene uno teórico que busca explicar de manera analítica dicho fenómeno analizando estrictamente el comportamiento de los electrones en el material bajo la influencia de un campo eléctrico. En paralelo a esto, una gran cantidad de trabajos han logrado describir el comportamiento no-lineal utilizando conocimiento desarrollado de manera empírica y apoyándose en el uso de simulaciones computacionales.

Muchos autores concuerdan con que el flujo de corriente a través de un material varistor se puede describir, de manera analítica, utilizando dos mecanismos de conducción presentes en los límites de grano: la conducción por emisión termoiónica y efecto túnel [28, 30, 31].

En los metales, los electrones de valencia son los responsables de llevar a cabo la conducción eléctrica. Cuando el metal es calentado, estos electrones adquieren una

mayor energía dotándolos de la capacidad de convertirse en acarreadores de carga. El fenómeno donde una corriente es inducida por la temperatura es llamado emisión termoiónica, la expresión que lo describe es:

$$J_{\text{term}} = AT^2 \exp(-\phi/kT)[1 - \exp(-eV/kT)], \quad (2.4)$$

donde  $A$  es la constante de Richardson,  $T$  la temperatura absoluta,  $\phi$  la altura de la barrera de potencial,  $k$  la constante de Boltzmann y  $V$  el voltaje aplicado. En la práctica, las propiedades de alta conducción en los varistores pueden hacerse presentes a voltajes relativamente altos, como sucede en la mayoría de los varistores a base de  $\text{SnO}_2$ . Cuando lo anterior sucede, la corriente que genera la emisión termoiónica se vuelve independiente del voltaje ya que  $eV \gg kT$ , lo que permite reducir la ecuación (2.4) a lo siguiente [30]:

$$J_{\text{term}} = AT^2 \exp(-\phi/kT). \quad (2.5)$$

Por otro lado, durante el flujo de electrones, la mayoría de éstos son limitados por las barreras de potencial de tipo Schottky presentes en los límites de grano mientras el campo eléctrico sea menor al de ruptura. Sin embargo, gracias al efecto túnel, existe una probabilidad de que alguno de los electrones pueda superar dicha barrera y generar corriente. La expresión que describe la cantidad de corriente producida por este mecanismo es:

$$J_{\text{túnel}} = \frac{AT}{k} \int_0^\phi f(E)P(E)dE, \quad (2.6)$$

$$P(E) = \exp - \left[ \frac{4\pi\phi}{qh} \left( \frac{m\epsilon}{N_d} \right)^{1/2} \ln \left( 1 - \frac{(1-\beta)^{1/2}}{\beta^{1/2}} \right) \right], \quad (2.7)$$

donde  $f(E)$  es la distribución de Fermi-Dirac y  $P(E)$  la probabilidad de transmisión para barreras Schottky con polarización inversa. En esta última ecuación  $q$  y  $m$  son la carga y la masa efectiva del electrón respectivamente,  $h$  la constante de Planck,  $\epsilon$  la permitividad relativa del material,  $N_d$  la concentración de donantes y  $\beta$  es  $E/\phi$ .

El aporte a la corriente por el efecto túnel es mucho menor que el que hace la emisión termoiónica, sin embargo, considerar su contribución resulta en una mejor aproximación a los datos experimentales reportados por Parra et. al. [31]. De esta manera, la corriente total es considerada igual a la suma de las aportaciones que hace cada uno de estos mecanismos:

$$J_{\text{total}} = J_{\text{term}} + J_{\text{túnel}}. \quad (2.8)$$

Con esta breve descripción resulta evidente que la conducción de corriente a través de un material varistor involucra una gran cantidad de factores, lo que vuelve complicado llevar a cabo un estudio riguroso sobre un sistema varistor en específico haciendo un análisis puramente teórico. Una de las alternativas ampliamente aceptadas para solventar esta dificultad es el uso de ecuaciones empíricas. Dichas ecuaciones simplifican considerablemente el problema, permitiendo hacer aproximaciones muy cercanas a la realidad.

La aproximación que más se ha utilizado es propuesta por Vojta et. al. [32], la cual toma en cuenta que en los límites de grano es donde ocurren los procesos más importantes que rigen la conducción de corriente. Para modelar el problema se parte de una simplificación básica: se considera el flujo de corriente que hay entre dos granos del material proponiendo un circuito equivalente [33]. Un esquema que ayuda a la interpretación de esta idea se presenta en la figura 2.2.

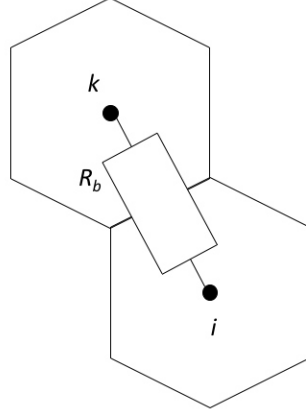


Figura 2.2: Circuito equivalente compuesto por una resistencia  $R_b$  entre los granos  $i$  y  $k$  de una material varistor .

Para este caso la ecuación que determina la corriente que fluye entre entre ambos granos es:

$$I = V\sigma_s + V\frac{\sigma_g}{2}(1 + \tanh s[V - V_B]), \quad (2.9)$$

donde  $V$  es el voltaje aplicado,  $\sigma_s$  es la conductancia presente en los límites de grano,  $\sigma_g$  es la conductancia del grano y  $s$  el coeficiente de no-linealidad. Esta visión simplificada se propone para que resulte fácil modelar el material completo.

Sabiendo que la corriente depende en gran medida de la diferencia de potencial entre cada límite de grano se puede utilizar la ley de conservación de corriente de Kirchoff para obtener un sistema no lineal de ecuaciones que se describe en la siguiente expresión:

$$\sum_j I_{ij} = \sum_j (V_i - V_j) \left( \sigma_s + \frac{\sigma_g}{2} (1 + \tanh s [|V_i - V_j| - V_B^{ij}]) \right) = 0, \quad (2.10)$$

donde los subíndices  $i$  y  $j$  representan cada uno de los granos y sus vecinos respectivamente. La solución a dicho sistema resulta en la descripción del efecto que tiene el voltaje aplicado sobre la corriente que atraviesa el varistor. Debido al gran número de ecuaciones que pueden ser necesarias resolver las soluciones se obtienen

de manera computacional.

La principal ventaja que ofrece un enfoque de este tipo es la de poder optimizar el proceso de fabricación de varistores. Los efectos que se manifiestan con la variación de estos parámetros permite identificar, con relativa sencillez, aquellos que son beneficiosos para mejorar las propiedades eléctricas de este tipo de materiales. Además, permite considerar otro tipo de factores interesantes tales como el grado de desorden y tamaño de los granos ó límites de grano no conductores o altamente conductivos.

#### **2.2.4. Dopaje**

Se ha venido comentado que gracias al dopaje las propiedades no-óhmicas en los varistores se hacen presentes. En general la sustitución de iones de la matriz por iones de óxidos metálicos conduce a la creación de vacancias de oxígeno facilitando la densificación durante el proceso de sinterización y por lo tanto la formación de barreras de potencial. Estudios previos han señalado que el Sb promueve la creación de vacancias de Sn así como la acumulación de carga libre, haciendo que la conductividad del SnO<sub>2</sub> aumente considerablemente; cuando esto ocurre el nivel de Fermi y la altura de las barreras de potencial crecen también [34]. En contraste, el Cr ha demostrado agregarse en las inmediaciones de los granos de SnO<sub>2</sub> durante la sinterización siendo el responsable de la formación del material intergranular que provoca la formación de barreras de potencial y limita el crecimiento de grano [35]. La adición de Co ha sido propuesta como otra manera de alterar el tamaño de grano de una forma más controlada [13, 34]. Las vacancias de oxígeno que son generadas durante la sinterización promueven la difusión de oxígeno y por ende de materia a los bordes de grano.

La densificación de un varistor a base de  $\text{SnO}_2$  es importante ya que dependiendo del tamaño de grano será la cantidad de barreras de potencial efectivas que habrá; estas últimas serán las que definen el valor del campo eléctrico de ruptura y su posible aplicación comercial. La nanotecnología se ha visto recientemente involucrada en la búsqueda por mejorar la densificación del cerámico. Mateus G. et. al. [36] ha propuesto la adición de *nanobelts*, fabricados a partir de  $\text{SnO}_2$  y C, con la intención de formar un camino libre de barreras de potencial entre ambos electrodos del varistor y reducir la resistividad. Los resultados han sido promisorios ya que además de alcanzar valores de no-linealidad altos, el valor de  $E_R$  puede ser fácilmente modificado con la correcta adición de nanobelts. Otra ruta común para mejorar las propiedades de los varistores es la utilización de matrices nanoestructuradas. En los trabajos de Sahu et. al. [37] nano-partículas de  $\text{SnO}_2$  fueron usadas como matriz para la obtención de varistores utilizando atmósferas de Ar y aire. Los granos de  $\text{SnO}_2$  mostraron una estequiometría peculiar, formando granos tipo *core-shell* cuando se utilizó una atmósfera de Ar y modificando de esta manera la forma de las barreras de potencial. Este tipo de investigaciones han sido la antesala de lo que la nanotecnología es capaz de explicar y mejorar en esta rama de la ciencia.

En el presente trabajo se ha decidido utilizar nano-partículas de cobalto para la densificación del  $\text{SnO}_2$  durante la sinterización del material cerámico. Existen muchas diferencias entre los materiales nano-estructurados y los que no son. Entre ellas se destaca la mayor cantidad de área superficial que las nanoestructuras poseen. En comparación, cuando un material alcanza dimensiones nanométricas la energía superficial aumenta cerca de siete ordenes de magnitud alcanzando un estado metaestable o termodinámicamente inestable [38].

Así como en los materiales muchas propiedades físicas y químicas difieren cuando son nanoestructurados o poseen nano-estructuras en su composición, el potencial

químico también cambia considerablemente. Este concepto comúnmente se asocia al grado de susceptibilidad de una sustancia o material a cambiar de estado en función de una serie de factores específicos. Utilizando la ecuación de Young-Laplace como punto de partida, bajo el enfoque de la nanotecnología, es posible modificar algunos términos para tener una expresión que estime el potencial químico de una nanopartícula esférica:

$$\Delta\mu = 2\gamma\frac{\Omega}{R}, \quad (2.11)$$

donde  $\Delta\mu$  es el cambio en el potencial químico,  $\gamma$  la energía superficial,  $\Omega$  el volumen atómico y  $R$  el radio de la nano-partícula. Con ayuda de la ecuación 2.11 es fácil observar que el valor del potencial químico es mayor cuando se cuenta con una partícula con radio pequeño, de manera análoga este valor cambia de manera descendente cuando el radio aumenta. Esta cualidad ha sido ampliamente aprovechada en diferentes campos de investigación para identificar agentes catalíticos y densificadores.

### 2.3. Técnicas de caracterización

Actualmente, el ámbito científico cuenta con una gran cantidad de técnicas de caracterización que proveen información específica de algún aspecto sobre algún material. A partir de dicha información una gran cantidad de características y propiedades pueden ser descritas y posteriormente aprovechadas. Basado en el estudio previo acerca de lo que desea medir, es trabajo del investigador elegir la técnica de caracterización más adecuada para sus fines. Cuando este aspecto falla en un trabajo de investigación la información presentada es, con mucha probabilidad, errónea o no describe por completo los fenómenos o causas de los resultados.

Para efectos de este trabajo, las técnicas utilizadas fueron difracción de rayos X



(DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y mediciones de termogravimetría las cuales serán discutidas a continuación.

### 2.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es ampliamente conocida como una técnica de caracterización no destructiva que provee información relevante sobre la estructura de los materiales. Por más de 90 años su uso dentro de la industria y del ámbito científico ha tenido una gran relevancia. El difractómetro de rayos X es el equipo que se utiliza para llevar a cabo un análisis de este tipo. Este aparato genera patrones de difracción que son utilizados para determinar las fases presentes en los materiales, su pureza y la estructura cristalina [39]; los difractómetros más avanzados son capaces de realizar análisis de textura, tensión residual, entre otros.

Desde su descubrimiento, las técnicas para generar rayos X dentro del laboratorio han sido continuamente mejoradas. A la fecha, el uso del sincrotrón se posiciona como la técnica más avanzada con la que se pueden generar rayos X. Dicha técnica consiste, a grandes rasgos, en acelerar electrones dentro de un espacio en forma de anillo, conforme los electrones se acercan al centro del anillo la generación de radiación electromagnética sucede. La principal ventaja de esta técnica es que la temperatura de operación es relativamente baja cuando se compara con otras, por lo tanto, cuenta con una mejor eficacia energética. Sin embargo, implementar esta tecnología en un laboratorio para hacer análisis cristalográficos es insostenible debido al alto costo del equipo.

Por otro lado, los *tubos de rayos X* (figura 2.3) son ampliamente utilizados para la fabricación de difractómetros presentes en la mayoría de laboratorios actualmente. La producción de rayos X utilizando estos tubos consiste en acelerar electrones que

son generados en un cátodo (comúnmente un filamento de tungsteno) hacia un ánodo (compuesto por algún metal) usando una diferencia de potencial de entre 30 a 60 kV.

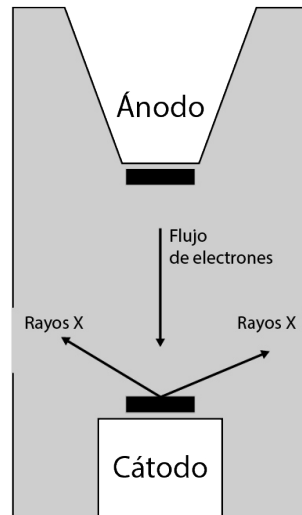


Figura 2.3: Esquema de un tubo generador de rayos x.

Cuando los electrones se acercan a los átomos constituyentes del ánodo pueden ocurrir dos fenómenos principalmente. Uno de ellos es la desaceleración de los electrones sin llegar a colisionar, resultado de la interacción entre partículas cargadas. La energía que se pierde cuando la velocidad decrece es dispersada en forma de radiación. Dicha radiación no posee un valor característico de longitud de onda sino que es un continuo que aumenta su intensidad conforme lo hace la diferencia de potencial aplicada; a este fenómeno se le conoce como *Bremsstrahlung* ó *radiación de frenado* [40]. Además de lo anterior, también existe la posibilidad de que los electrones acelerados transmitan una gran parte de su energía a los electrones del metal por medio de colisiones, dotándolos de la energía suficiente para alcanzar el vacío. Esto provoca que ocurran fenómenos de recombinación donde los electrones alcanzan primero un estado excitado y posteriormente uno energéticamente mas

estable emitiendo fotones con energía igual a la diferencia entre cada uno de los niveles energéticos del átomo en cuestión. A diferencia del efecto Bremsstrahlung en este proceso sí se genera radiación característica. Los niveles energéticos que se encuentran más alejados a la banda de valencia emiten radiación en el rango de los rayos X con más intensidad, siendo la radiación  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  las más sobresaliente para cada elemento [39, 40]. Un ejemplo de espectro generado por un tubo de rayos X se muestra en la (figura 2.4), en él se puede apreciar que existe un gran conjunto de radiación siendo emitida con diferentes valores de longitud de onda. El uso de filtros en los difractómetros tiene la función de atenuar las demás longitudes de onda para aproximar el haz emitido a uno monocromático donde la  $K_\alpha$  destaque para posteriormente ser utilizada en los análisis cristalográficos. En el cuadro 2.2 se muestran los valores de  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  para los objetivos metálicos que más comúnmente son utilizados en el laboratorio [41].

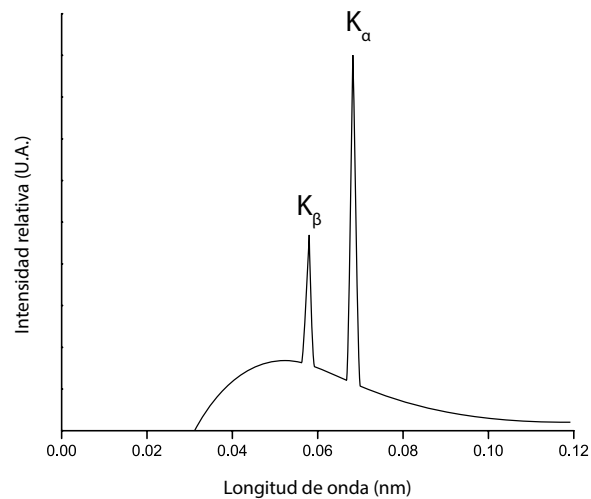


Figura 2.4: Espectro generado por un tubo de rayos x.

Cuadro 2.2: Radiación  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  para los metales más utilizados para la producción de rayos X.

Metal	Radiación (Å)	
	$K_\alpha$	$K_\beta$
Mo	0.7107	0.6323
Cu	1.5418	1.3922
Co	1.7903	1.6208
Fe	1.9373	1.7566
Cr	2.2910	2.0849

Después de que la radiación es generada, filtrada y dirigida hacia la materia es posible observar tres fenómenos diferentes: *dispersión coherente*, *dispersión incoherente* y *absorción* [42]. Con respecto al análisis de la estructura cristalina el único efecto que proporciona información útil es la dispersión coherente. En este proceso el haz dispersado posee la misma energía que el haz incidente. Este fenómeno, también llamado difracción, aprovecha la periodicidad de los átomos dentro de las redes cristalinas para emitir haces en fase y así proveer información estructural del material en cuestión. La Ley de Bragg se presenta como una consecuencia de todo lo anterior y detalla las condiciones necesarias para que ocurra difracción.

### 2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para la observación y análisis de la morfología microestructural, así como de la composición química de una muestra. Es necesario conocer los principios básicos de la óptica de la luz (fotones) usados en la microscopía óptica

ca, para entender los fundamentos de la microscopía de electrones. La microscopía óptica tiene un límite de resolución de aproximadamente 2,000 Å, esto se logra al aumentar el ángulo de visión a través de un arreglo óptico de lentes convexas, usando únicamente luz visible como fuente de radiación. Esta limitante de resolución es una característica intrínseca de la luz al interactuar con un medio, causando aberraciones ópticas (cromáticas-esféricas) y el fenómeno de difracción, siendo este último el más asociado con la resolución, marcando así la capacidad óptima de visualización. A raíz del descubrimiento de que los electrones pueden cambiar su dirección en presencia de un campo magnético, la microscopía electrónica fue concebida y empezó su investigación al reemplazar la fuente de radiación de luz visible a un haz de electrones de alta energía. Aprovechando este fenómeno, la capacidad de visualización a escalas superiores a la óptica fue alcanzada hasta llegar a la resolución atómica.

Cuando una muestra es irradiada por un haz de electrones diferentes tipos de radiación y electrones son expulsados del material. Al recolectar información sobre estas interacciones el microscopio es capaz de “observar” la topografía superficial creando una imagen tridimensional para el usuario [43]. Por ende, las partes esenciales de un MEB son: una fuente de electrones y su arreglo óptico (lentes electromagnéticas), un portamuestras, un detector de electrones, un sistema operativo y una unidad de visualización (figura 2.5).

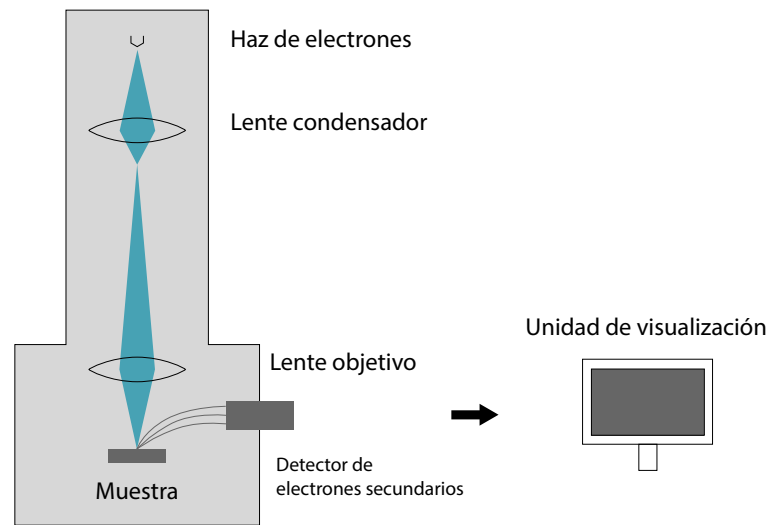


Figura 2.5: Partes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Para asegurar que la única interacción materia-electrón sea con la muestra deseada, se requiere que todas estas partes se encuentren en un vacío óptimo. El mecanismo de observación para cualquier MEB es similar que el de los microscopios ópticos, la secuencia de fenómenos comentada anteriormente es replicada y las variaciones entre equipos es la sofisticación tecnológica alcanzada con los años. Siguiendo la comparativa entre la microscopía óptica y electrónica, el primer cambio fue la fuente de radiación: un haz de electrones. La fuente de electrones es proporcionada por un filamento de tungsteno el cual actúa como cátodo. Al alcanzar una temperatura aproximadamente de 2,800 K libera los electrones en su superficie por el fenómeno conocido como emisión termoiónica, los cuales serán acelerados por un diferencial de potencial al ánodo. En este arreglo electrónico es común tener un electrodo Wehnelt para ajustar la corriente, que en consecuencia ayuda a enfocar y controlar el haz de electrones. Como se ha venido comentando el arreglo óptico para electrones difiere al arreglo usado con los fotones, sin embargo busca emularlo. Un MEB suele usar lentes magnéticos, en lugar de lentes convexos. Estos lentes magnéticos son generados

cuando una corriente eléctrica pasa por una bobina y se forma un campo magnético rotacionalmente simétrico, y un efecto tipo “lente” es formado sobre el haz de electrones. La fuerza de este campo y por ende la distancia focal provocada, puede variar en función es incrementado la densidad de camino en las bobinas. Después de entender la naturaleza de los lentes dentro de un MEB, es importante señalar los dos tipos de lentes usados: lente condensador y lente objetivo; situados en ese orden en el arreglo óptico. Su función es básicamente la de ajustar el diámetro del haz de electrones, este rol se encuentra a cargo con mayor peso del lente condensador. Mientras que el lente objetivo es el que produce el enfoque fino el diámetro final antes de tocar la muestra. La actividad óptica de este lente es la más crucial para que la funcionalidad del M.E.B. sea la correcta.

Después de la interacción del haz de electrones con la muestra, diferentes tipos de electrones son expulsados de su superficie por ejemplo: electrones retro dispersados, auger, electrones secundarios, así como rayos x (figura 2.6). Los principales electrones utilizados para generar imágenes son los retrodispersados y los secundarios. Estos electrones son atraídos por un voltaje específico generado por su detector el cual está cubierto por un revestimiento de una sustancia fluorescente (centellador), provocando la generación de luz cuando chocan, luz que se dirige a un fotomultiplicador (PMT). Esta luz se convierte en electrones de diferente energía a los secundarios y amplifican una señal eléctrica que es transportada a una pantalla para su interpretación visual. De esta manera se genera una “imagen” de la morfología y la posibilidad de ver más allá de nuestra capacidad visual o con un microscopio convencional.

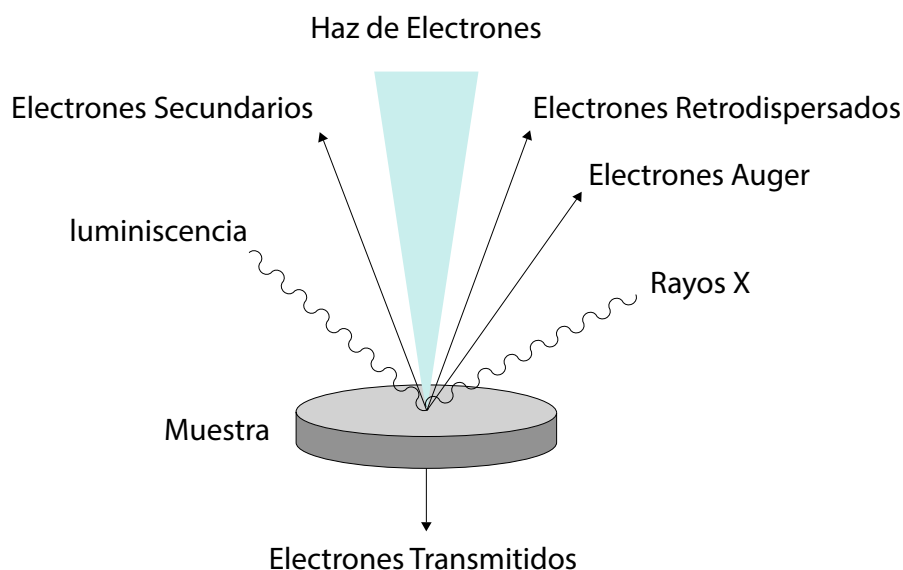


Figura 2.6: Tipos de radiación generados por la colisión de un haz de electrones con la muestra.

### 2.3.3. Termogravimetría

Los métodos térmicos de investigación, normalmente nombrados análisis térmicos o técnicas termo analíticas, han ganado una amplia aplicación en años recientes obteniendo su lugar como una técnica de caracterización primordial en las áreas de investigación experimentales. La información otorgada por esta caracterización está principalmente relacionada con cambios en las propiedades fisicoquímicas de los materiales tales como: transición cristalina, fusión, vaporización, sublimación, absorción, adsorción, desorción, descomposición, reacciones de estado sólido, degradación oxidativa, por mencionar algunas. Estos cambios son concebidos al alcanzar temperaturas elevadas controladas bajo un control atmosférico. Los métodos más representativos de estos análisis térmicos son: análisis diferencial térmico (DTA) y



el análisis termogravimétrico (TGA).

La termogravimetría consiste, en medir cambios en la masa de la muestra que ocurren cuando la temperatura es variada de acuerdo con un programa ya establecido en función del tiempo [44]. El programa puede ser isotérmico, donde la temperatura en función de cualquier tiempo dado sea constante  $T(t) = k$ , o no isotérmico, donde sí exista un cambio:  $T(t_1) \neq T(t_2)$ . El programa no isotérmico más común es cuando la temperatura cambia linealmente con el tiempo, haciendo la razón de este cambio constante:  $\beta = \delta T / \delta t$ .

El aparato que nos ayuda a medir este cambio es un horno electrónico programable en cuyo interior se encuentra una balanza altamente sensitiva, en conjunto suele nombrarse termo balanza. Un rango de temperatura típico en este análisis va desde temperatura ambiente a 1,000 - 1,600 °C dependiendo del material en cuestión. De igual manera al control dinámico de la temperatura, hay un control dinámico de la atmósfera gaseosa a la cual es sometida la muestra, control otorgado por el flujo de gas (ml/min) que entra a la cámara. Este gas puede ser inerte (nitrógeno, o raramente usado argón y helio) o reactivo (oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono, etc.) La manera más habitual de trabajar es un ambiente atmosférico estático, donde la presión es reducida a  $10^{-3}$  o  $10^{-4}$  Pa. Las muestras estudiadas por la técnica de termogravimetría pueden ser sólidos o líquidos con poca volatilidad. El tamaño de la muestra es usualmente en un rango de 1 - 100 mg, aunque la muestra puede ser manejada en gramos en varios equipos. La sensibilidad del equipo está determinada por la capacidad analítica de la balanza, que pueden llegar a detectar cambios de masa de  $0.1 \mu\text{g}$ .

El resultado que arroja este análisis son curvas termogravimétricas que pueden estar representadas en forma integral o diferencial. En la forma integral (TGA) se aprecia la curva termogravimétrica de masa contra tiempo o temperatura. La forma

diferencial (DTA) es la derivada de la integral contra el tiempo o la temperatura. En esta curva, las pendientes positivas o negativas indican respectivamente la ganancia o pérdida de masa [45]. Estas curvas permiten identificar los momentos específicos de cada pérdida y asociarlos a procesos endotérmicos o exotérmicos.

# Capítulo 3

## Metodología

La siguiente sección de este trabajo pretende exponer detalladamente la metodología que se implementó para obtener varistores y caracterizar sus diferentes propiedades. En la figura 3.1 se muestra un esquema que exhibe de manera gráfica este proceso que incluye los pasos de mezcla de polvos, prensado y sinterizado. Posteriormente técnicas de caracterización como difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y la medición de propiedades eléctricas fueron utilizadas. Todos los detalles técnicos son descritos a continuación.

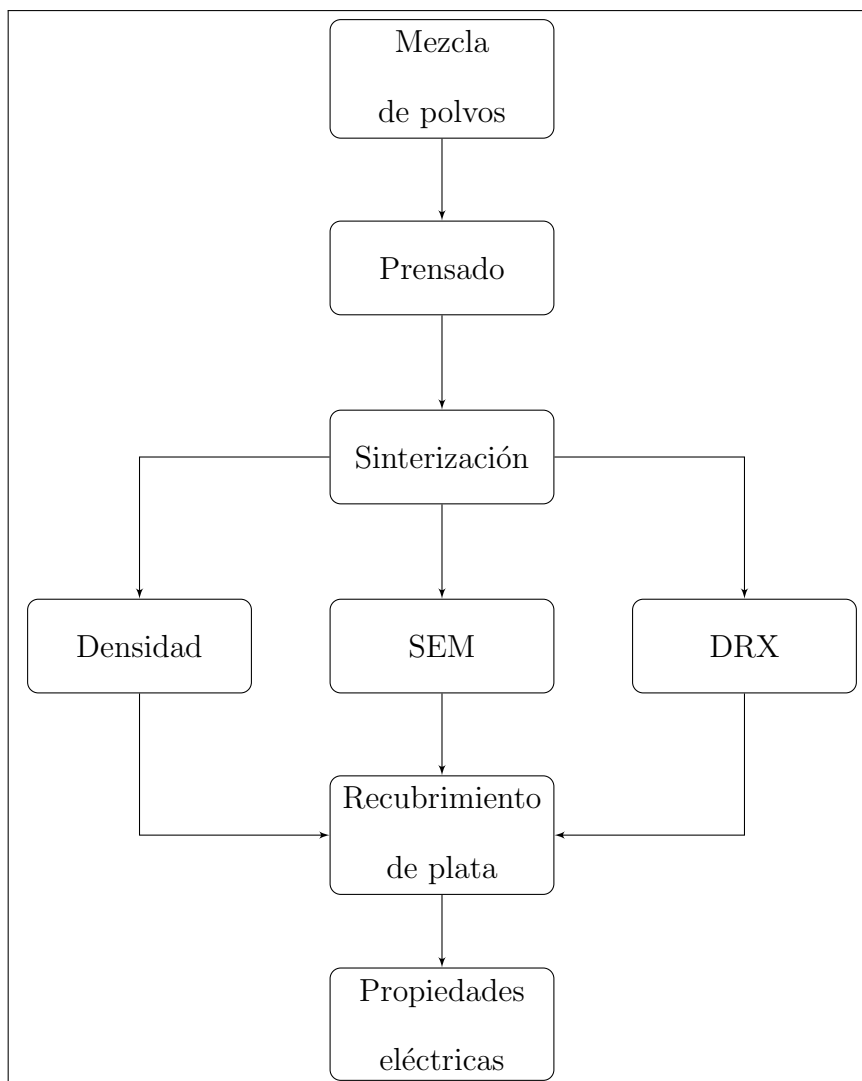


Figura 3.1: Flujo de trabajo para la obtención de varistores y su caracterización.

### 3.1. Preparación del sistema cerámico

Con la intención de evaluar correctamente el efecto que tiene sobre la microestructura y propiedades eléctricas de los varistores la incorporación de óxido de cobalto con diferente tamaño de partícula y concentración, se estableció una metodología de trabajo donde todos los factores ajenos a dicho objetivo se mantuvieron constantes y con la menor variación posible. Dicho proceso comenzó determinando

el sistema varistor; la composición en porcentaje molar que fue utilizada se especifica a continuación:  $(99.9-X) \% \text{SnO}_2 - X \% \text{Co}_3\text{O}_4 - 0.05 \% \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.05 \% \text{Nb}_2\text{O}_5$  donde  $X = 0, 0.5, 1, 2$  y  $4 \%$  molar.

### 3.1.1. Mezcla de polvos

El cálculo de masa en gramos para cada una de las composiciones se aborda de manera detallada en el apéndice A. Sin embargo, el cuadro 3.1 muestra la cantidad necesaria de cada óxido para obtener 5 g de mezcla para cada composición. Además de variar el porcentaje de cobalto en la composición, se utilizaron dos tamaños de partícula de cobalto diferentes:  $\phi = 50$  nm y  $\phi = (1)$  micras. Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma-Aldrich y de grado analítico. Para pesar los compuestos fue utilizada una balanza OHAUS modelo PA214C (figura 3.3a).

Cuadro 3.1: Cantidades necesarias para obtener 5g de material varistor para cada porcentaje de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Compuesto	Porcentaje molar de $\text{Co}_3\text{O}_4$				
	0 %	0.5 %	1 %	2 %	4 %
SnO2	4.9931	4.9533	4.9137	4.8353	4.6813
Co3O4	–	0.0398	0.0794	0.1578	0.3120
Cr2O3	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Nb2O5	0.0044	0.0044	0.0044	0.0044	0.0043

Para lograr una mezcla homogénea se utilizó un molino planetario de alta energía modelo PULVERISSETE 7 de la marca FRITSCH (figura 3.3b). Los polvos de cada composición fueron vaciados en viales de polipropileno junto con 180 bolas de ágata

de 5 mm de diámetro (figura 3.2) y 15 ml de agua destilada. Los parámetros de molienda se ajustaron a 60 min y 300 rpm. Terminada la molienda se procedió a secar la mezcla utilizando una plancha de calentamiento SCILOGEX modelo MS7-H550-S (figura 3.3c) a 80 °C durante 4 h. El polvo resultante fue almacenado en viales de vidrio (figura 3.4).



Figura 3.2: Viales de polipropileno y bolas de ágata utilizadas para homogeneizar la mezcla de polvos.

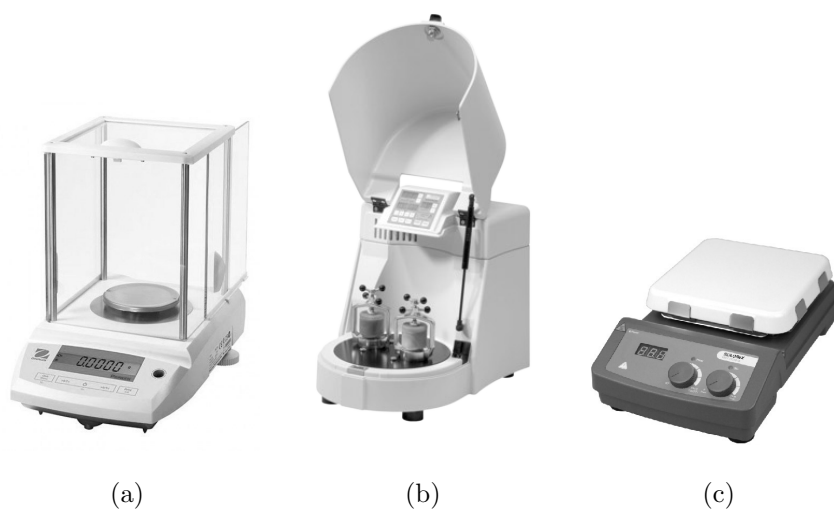


Figura 3.3: Equipo utilizado para realizar la mezcla de polvos: balanza (a), molino planetario (b) y plancha de calentamiento (c).



Figura 3.4: Polvo cerámico resultante del proceso de secado: 0%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (izquierda) y 4%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano (derecha).

### 3.1.2. Prensado

Para prensar adecuadamente el polvo se requirió un agente ligante para dotar de rigidez a la pieza resultante. Se escogió una solución de alcohol polivinil (PVA) al 5% disuelta en agua destilada para esta tarea. Para obtener cada una de las pastillas, una gota de PVA se mezcló con 0.4 g de polvo cerámico en un mortero de ágata (figura 3.5a), se depositó en un molde de acero (figura 3.5b) y se procedió a utilizar una prensa uniaxial (figura 3.5c) para someter al polvo a una presión de 2.4 toneladas métricas. Las pastillas resultantes comúnmente llamadas *en verde* tuvieron en promedio un diámetro y espesor de 10 y 1.3 mm correspondientemente, algunas de ellas se muestran en la figura 3.6.

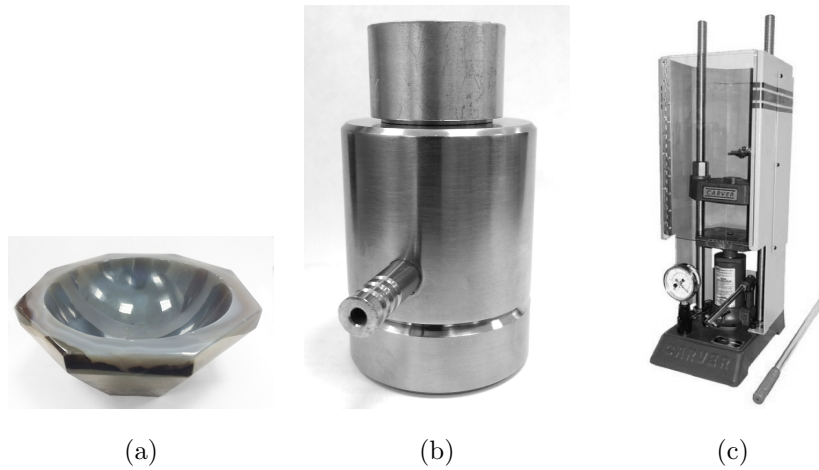


Figura 3.5: Equipo utilizado para prensar: mortero de ágata (a), molde de acero (b) y prensa hidráulica (c).

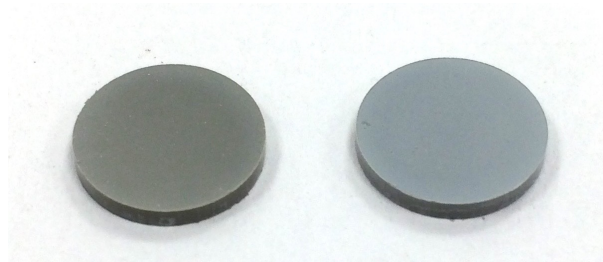


Figura 3.6: Pastillas en verde: 0.5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano (izquierda) y 0.5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  micro (derecha).

### 3.1.3. Sinterización

Para consolidar el polvo previamente compactado se colocaron las pastillas sobre un recipiente de alúmina con una base de óxido de estaño en polvo (figura 3.7), posteriormente se introdujeron dentro de un horno tubular marca NABERTHERM modelo RD 30/200/13 (figura 3.8).



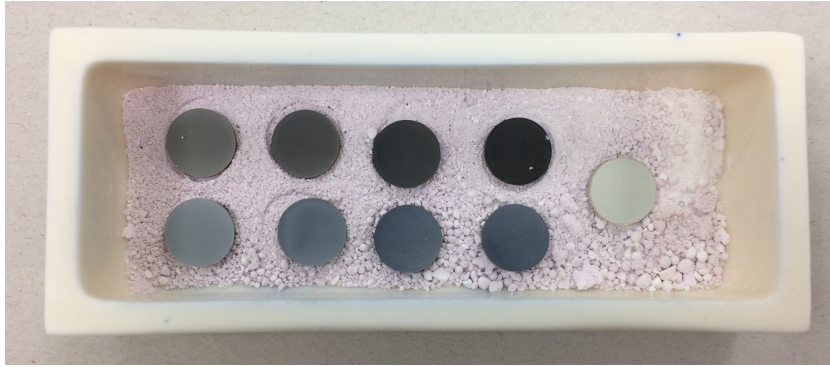


Figura 3.7: Muestras en verde puestas en un recipiente de alúmina.



Figura 3.8: Horno tubular utilizado para sinterizar el polvo compactado.

El ciclo térmico que se programó se muestra en la figura 3.9. Una hora efectiva a 1350 °C fue necesaria para sinterizar adecuadamente el material además, rampas de calentamiento con tiempos considerables se escogieron en base a literatura previa para desintegrar el agente ligante sin comprometer la integridad de las piezas cerámicas. Una comparación entre pastillas en verde y sinterizadas se puede observar en la figura (figura 3.10).

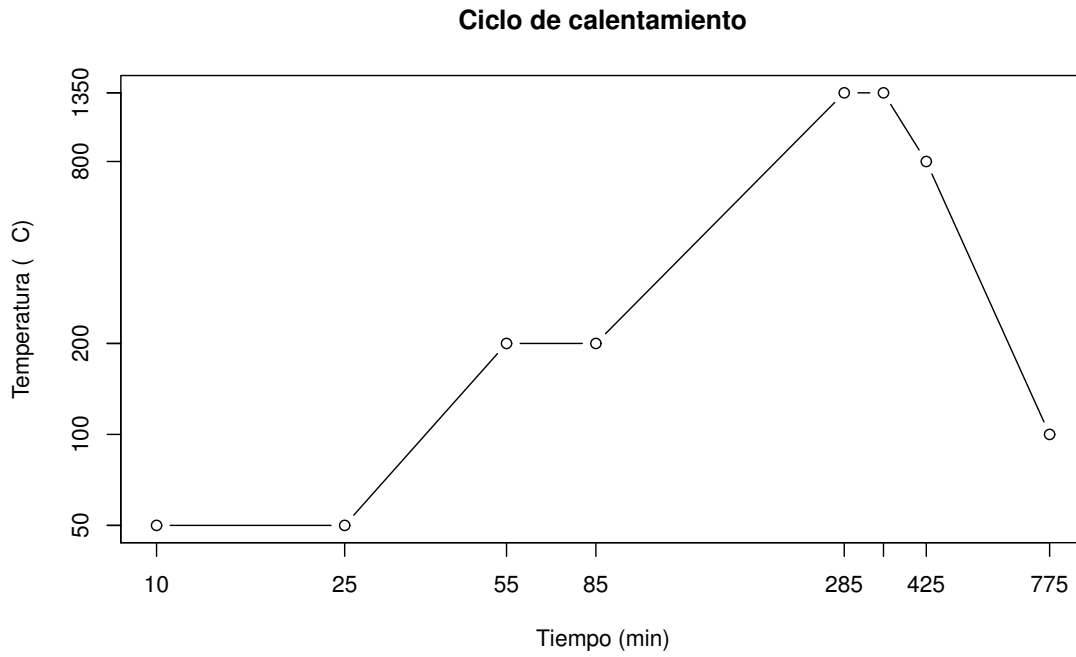


Figura 3.9: Ciclo térmico utilizado.

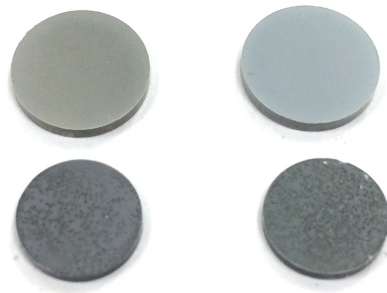


Figura 3.10: Comparación entre pastillas en verde (arriba) y sinterizadas (abajo).

Para realizar las pruebas eléctricas, se crearon dos electrodos recubriendo las caras superior e inferior de cada una de las pastillas con pintura de plata. El varistor final se muestra en la figura 3.11.

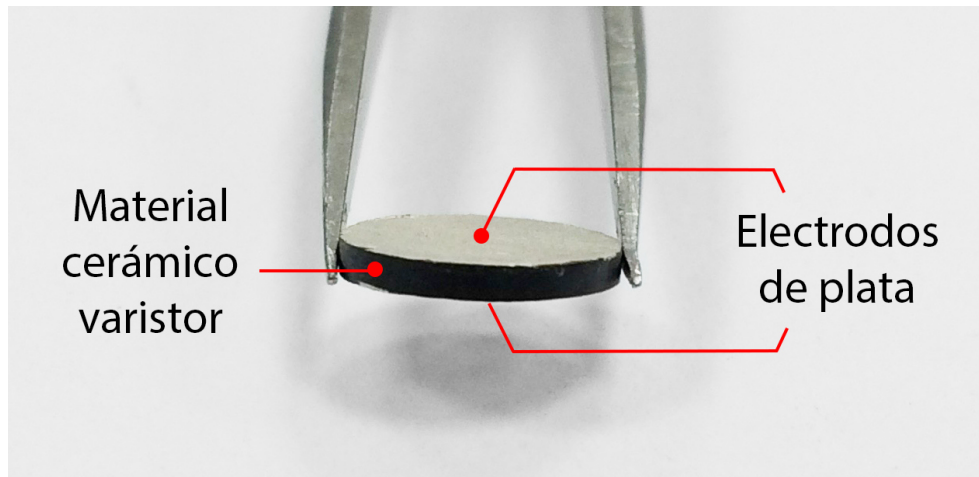


Figura 3.11: Varistor con electrodos de plata.

## 3.2. Caracterización

Un perfil detallado sobre las propiedades de los varistores fabricados bajo la metodología anterior fue obtenido a través del uso de algunas técnicas de caracterización. En esta sección se presentan los equipos usados y sus correspondientes detalles técnicos. Para aumentar la precisión en algunas mediciones y evaluar la repetitividad en los resultados, se fabricaron y se midieron las propiedades de cinco varistores por cada composición diferente.

### 3.2.1. Densidad

La densidad de los varistores fue obtenida utilizando una balanza analítica y un accesorio especial (3.12) mediante el principio de Arquímedes (este principio es explicado con detalle en el apéndice B ). Para cada varistor se registró el peso en aire y dentro de un líquido auxiliar, posteriormente con la siguiente ecuación se calculó

la densidad:

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_l} \rho_l, \quad (3.1)$$

donde  $w_a$  es el peso en aire,  $w_l$  el peso dentro del líquido auxiliar y  $\rho_l$  la densidad del líquido auxiliar (agua destilada en este caso).



Figura 3.12: Kit de densidad montado.

### 3.2.2. Termogravimetría

Estudios de termogravimetría fueron llevados a cabo utilizando un aparato de la marca TAinstruments modelo SDT Q600 (figura 3.13) en una atmósfera de aire y utilizando un crisol de Pt para evitar interacciones con la muestra. Los termogramas fueron obtenidos aumentando la temperatura desde el ambiente hasta 1450 °C.



Figura 3.13: Horno especializado para realizar análisis termogravimétricos.

### 3.2.3. Estructura cristalina

Utilizando un difractorómetro PANalytical modelo Empyrean (figura 3.14) se logró identificar las fases que componen al material cerámico. Para la medición fue utilizada radiación monocromática de  $\text{CuK}_\alpha$  con longitud de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$ . La geometría de difracción fue Bragg-Brentano. El voltaje y la corriente de operación fueron de  $45 \text{ kV}$  y  $40 \text{ mA}$  respectivamente. El escaneo se realizó en el dominio  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  con pasos de  $0.013^\circ$  y con tiempo de paso de  $8.67 \text{ s}$ . Este análisis solamente se realizó a una muestra de cada composición.



Figura 3.14: Difractómetro PANalytical modelo Empyrean.

### 3.2.4. Microestructura

La microestructura de los varistores fue observada utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca FEI modelo Nova NanoSEM 200 (figura 3.15). A partir de las micrografías generadas se calculó el tamaño de grano con la norma STM-E112.



Figura 3.15: Microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 200.

### 3.2.5. Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica se llevó a cabo utilizando una unidad de fuente y medición de alto voltaje KEITHLEY modelo 2657A (figura 3.16). Se indujo una diferencia de potencial entre los dos electrodos de cada varistor y se midió la respuesta en la corriente. Posteriormente, los resultados fueron analizados en términos del modelo microscópico de la conducción eléctrica. Para hacer dicha transformación se utilizaron las ecuaciones:

$$E = \frac{V}{h}, \quad (3.2)$$

$$J = \frac{4I}{\pi d^2}, \quad (3.3)$$

donde  $E$  es el campo eléctrico,  $V$  el voltaje,  $h$  el espesor del varistor,  $J$  la densidad de corriente,  $I$  la intensidad de corriente y  $d$  el diámetro del varistor. El campo eléctrico de ruptura  $E_R$  fue medido a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , mientras que el coeficiente de no-linealidad  $\alpha$  se calculó usando la ecuación ((ECUACION)) y los valores de densidad de corriente a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ .



Figura 3.16: Electrometro KEITHLEY utilizado para las pruebas eléctricas.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

Como se ha comentado anteriormente, cualquier tipo de propiedad en los cerámicos es susceptible a poseer baja reproducibilidad si el proceso de obtención no es cuidado adecuadamente. Pensando en lo anterior, para cada uno de los nueve experimentos planeados en esta investigación se realizaron cuatro repeticiones; lo que dio lugar a un total de 36 muestras producidas. Todas ellas fueron analizadas de igual forma, en la medida de lo posible, para evaluar la reproducibilidad en cada una de las mediciones. Los resultados obtenidos se discuten en este capítulo.

### 4.1. Análisis térmico

Como punto de partida se realizó un análisis termogravimétrico a cada uno de los polvos con más relevancia en este estudio:  $\text{SnO}_2$ , micro y nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , los resultados se muestran en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente.



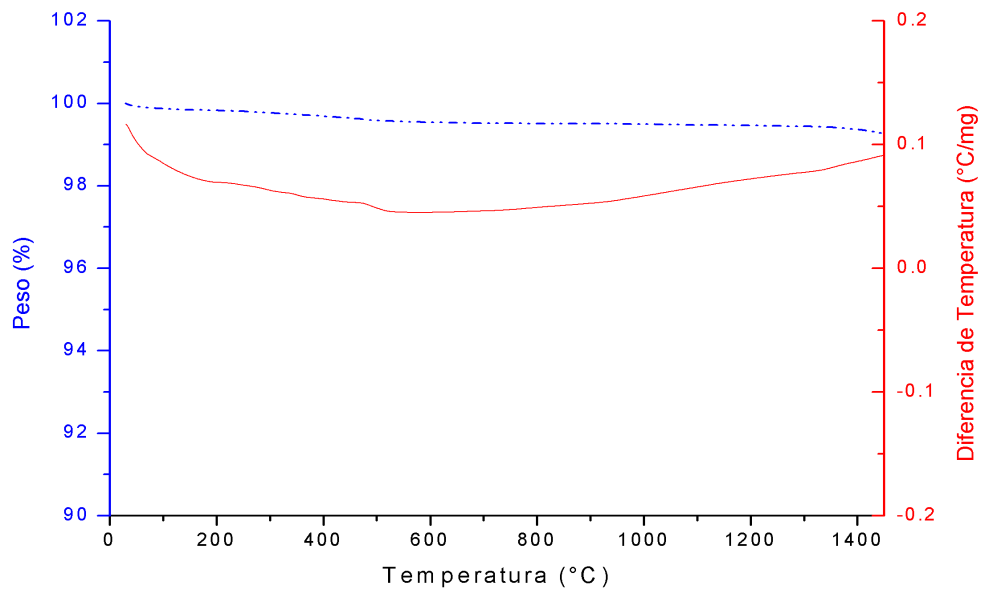


Figura 4.1: Curvas TGA (curva azul) y DTA (curva roja) para el SnO<sub>2</sub>.

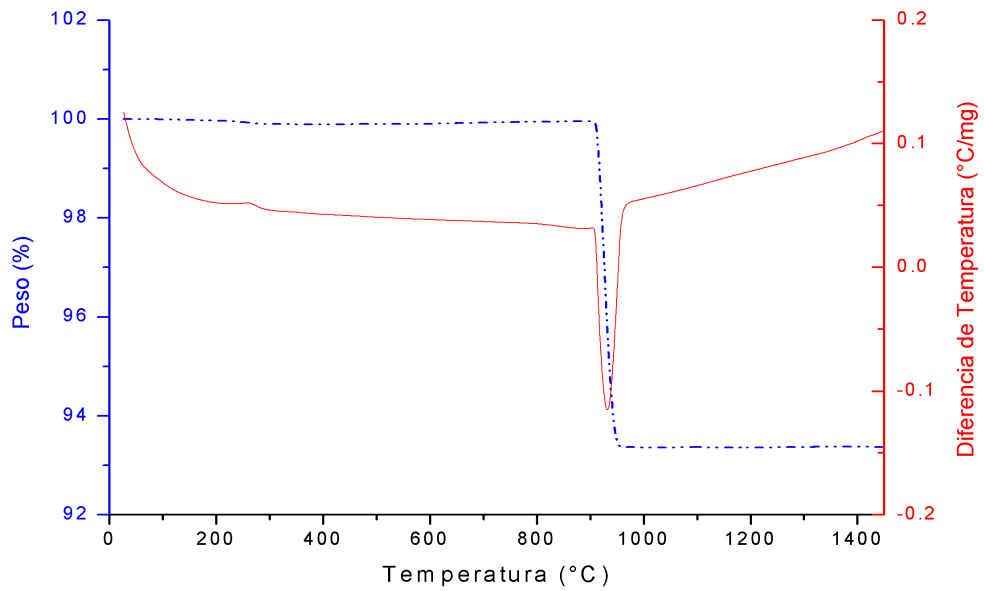


Figura 4.2: Curvas TGA (curva azul) y DTA (curva roja) para las micro-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

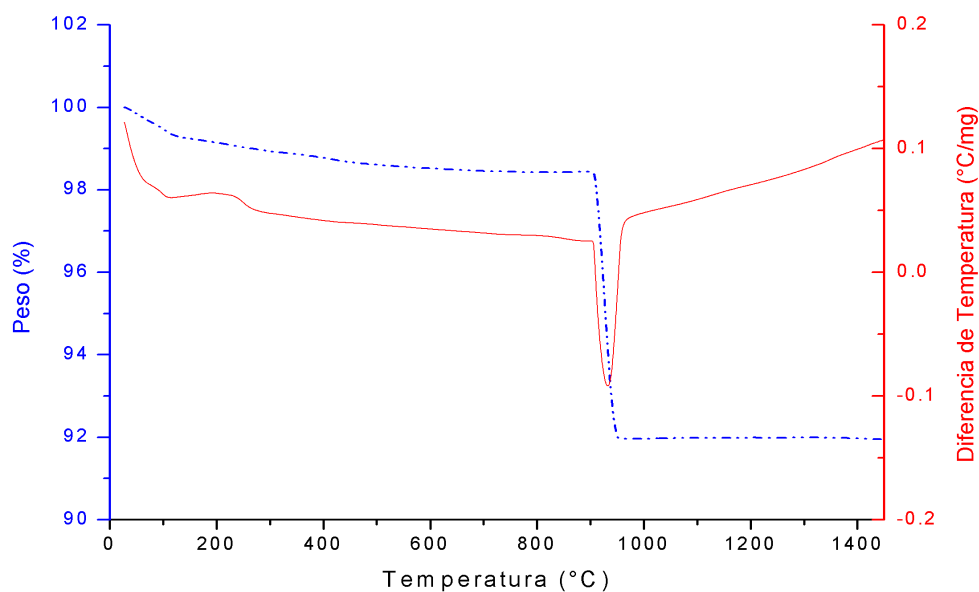
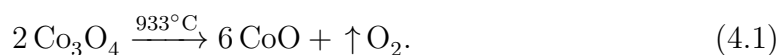


Figura 4.3: Curvas TGA (curva azul) y DTA (curva roja) para las nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

El análisis realizado al  $\text{SnO}_2$  muestra una buena estabilidad en el rango de temperatura donde se lleva a cabo la sinterización de las pastillas en verde; una mínima pérdida en peso de 0.48 % es registrada debido a la evaporación del agua química. En los termogramas correspondientes a micro y nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (figuras 4.2 y 4.3) se muestran dos procesos semejantes. En el termograma del polvo de micro-partículas existe una reacción exotérmica entre 50 y 250 °C causada por la evaporación de agua absorbida por el compuesto. El peso de la muestra disminuye en un 0.06 % durante este proceso. Posteriormente, la presencia de un pico endotérmico a 933 °C en la curva DTA y una pérdida en peso de 6.57 % se relaciona con la formación de  $\text{CoO}$  a partir del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  según la siguiente reacción:



Por otro lado, en el termograma correspondiente al polvo de nano-partículas de

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (figura 4.3), se muestra una pérdida de peso de 1.57 % debido a la evaporación del agua a una temperatura menor que las micro-partículas. La formación de  $\text{CoO}$  también es llevada a cabo a una temperatura de 933 °C según la ecuación 4.1. Una reducción en peso de 6.47 % sucede en este punto.

En las figuras 4.4 y 4.5 se comparan los termogramas obtenidos al analizar todos los polvos cerámicos resultantes del proceso de molienda, las curvas se encuentran diferenciadas por el tamaño de partícula y la concentración molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  utilizado.

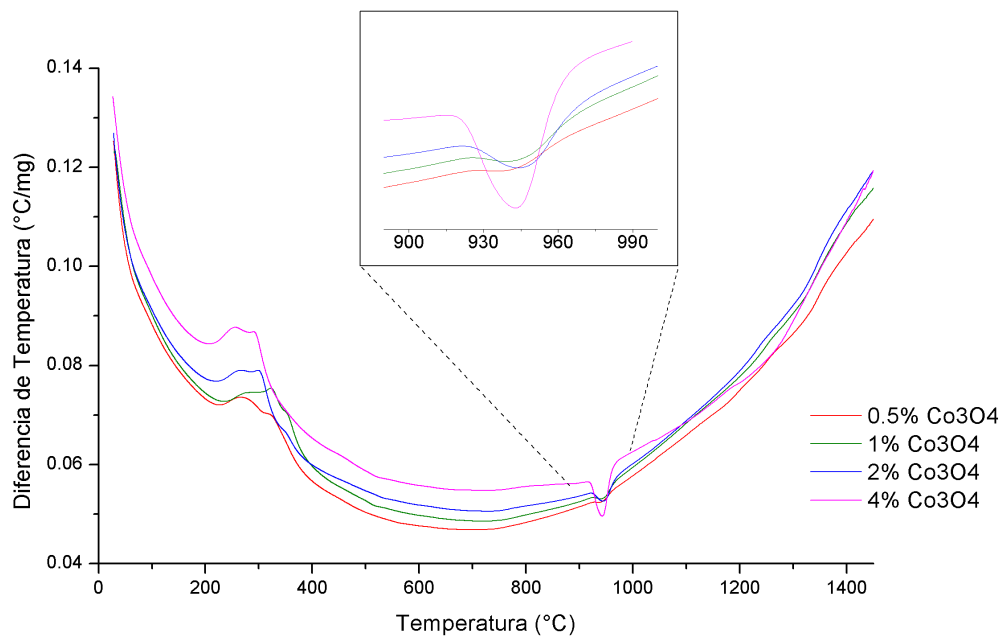


Figura 4.4: Curvas DTA para los polvos cerámicos obtenidos a partir de micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a diferentes concentraciones molares: 0.5 % (curva roja), 1 % (curva verde), 2 % (curva azul) y 4 % (curva rosa).

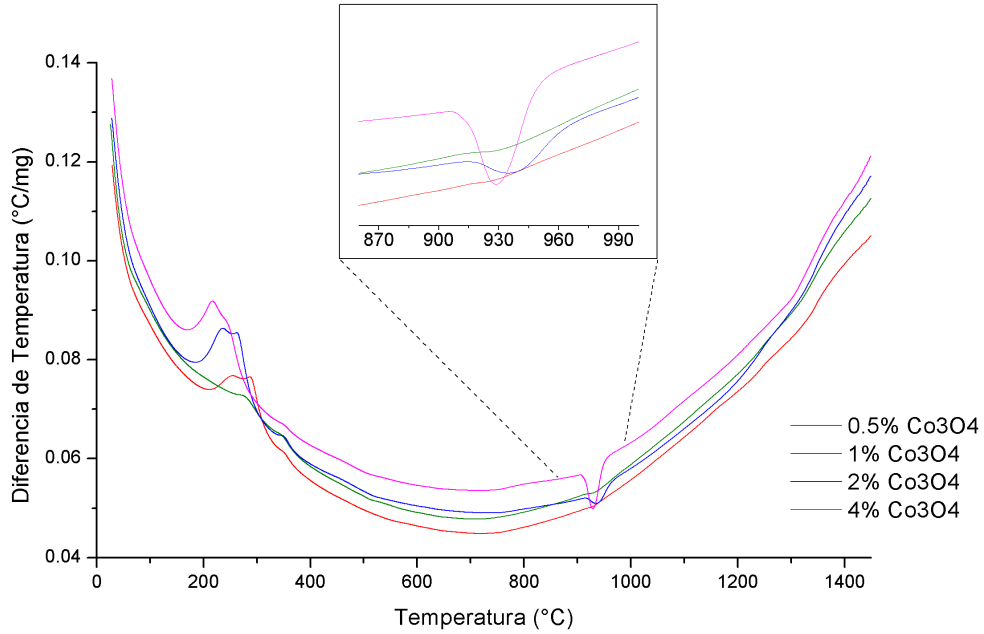
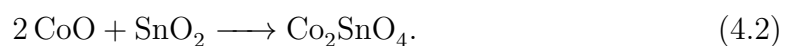


Figura 4.5: Curvas DTA para los polvos cerámicos obtenidos a partir de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a diferentes concentraciones molares: 0.5 % (curva roja), 1 % (curva verde), 2 % (curva azul) y 4 % (curva rosa).

En general ambos sistemas (polvo cerámico con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y con micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) exhiben un comportamiento similar: cercano a los 150 °C un proceso exotérmico provocado por la evaporación de agua en la mezcla es observado. Posteriormente, un pico endotérmico relacionado con la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  (ecuación 4.1) y su interacción con el  $\text{SnO}_2$  da paso a la formación in situ de la fase espinela  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ , la cual ocurre a una temperatura de 945 °C cuando se utilizan micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 929 °C con nano-partículas. Dicho pico endotérmico no es observado en las muestras con 0.5 %, sin embargo conforme se incrementa la concentración de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  la intensidad crece hasta alcanzar su máximo valor a una concentración de 4 %. La siguiente ecuación muestra el proceso en cuestión:



Estudios previos en el ámbito [13,46,47] han presentado resultados que son consistentes con los obtenidos aquí respecto a la formación de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  a partir de la interacción entre el  $\text{CoO}$  y el  $\text{SnO}_2$ . Sin embargo, la temperatura a la cual se forma la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  durante el proceso térmico presenta una diferencia de 16 grados cuando se utilizan nano-partículas en lugar de micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Una posible explicación para dicha diferencia es la elevada cantidad de área superficial con la que las nano-partículas cuentan. Siguiendo esta línea de pensamiento, a partir de lo discutido en la sección 2.2.4 se pone en manifiesto la diferencia en el valor del potencial químico  $\mu$  de los dos sistemas. A pesar de no contar con una medición exacta del valor de  $\mu$  para el sistema con nano-partículas, se sabe que éste es mayor que el del sistema con micro-partículas por la gran cantidad de área superficial que aportan las nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . De esta manera se podría explicar la predisposición para reaccionar de una manera más inmediata por parte del sistema con nano-partículas, tanto en la pérdida de peso debido a la evaporación del agua absorbida como en la formación de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ .

Se asume que la poca cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tienen efectos tan mínimos que no producen ningún impacto en el comportamiento térmico de la mezcla.

## 4.2. Difracción de rayos X

En la figura 4.6 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las cuatro muestras donde se utilizaron micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y adicionalmente la referencia sin cobalto, las muestras con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se exponen en la figura 4.7.

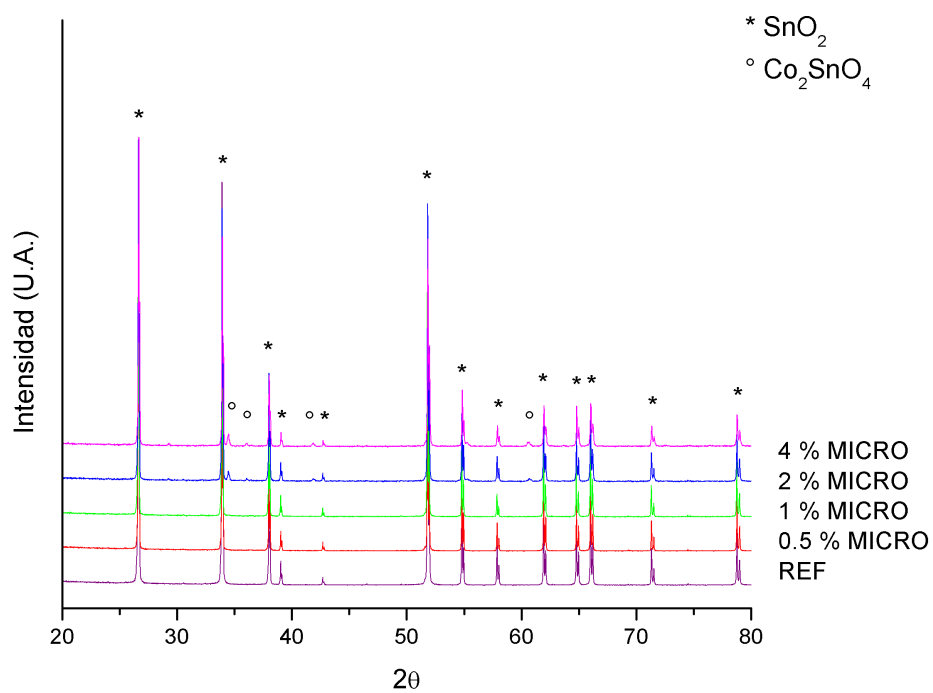


Figura 4.6: Difractogramas de los varistores obtenidos mediante el uso de micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

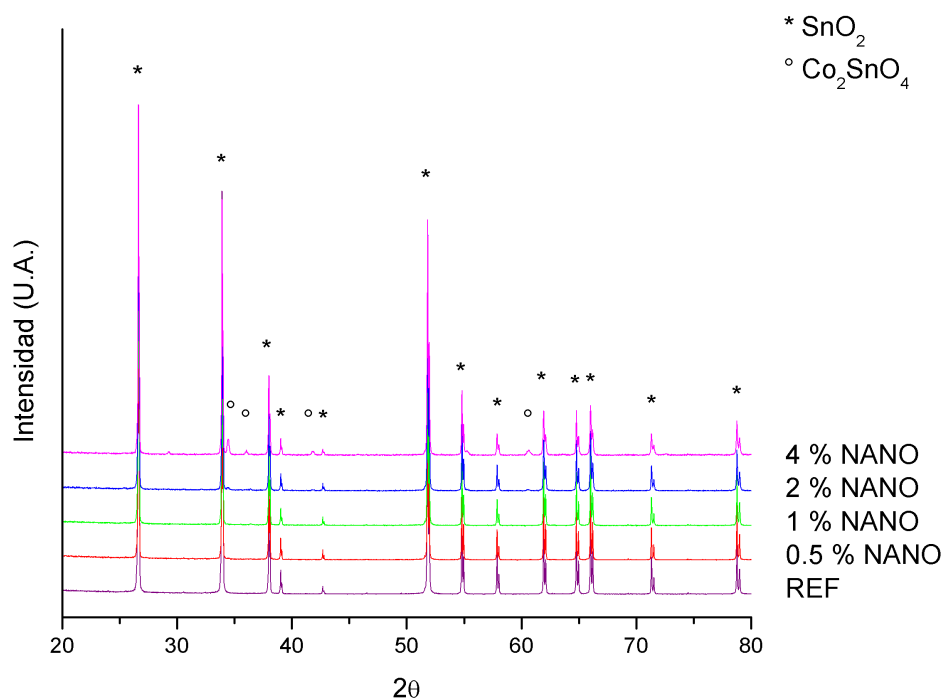


Figura 4.7: Difractogramas de los varistores obtenidos mediante el uso de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

En todos los difractogramas existen picos que coinciden de manera equivalente al patrón de difracción del  $\text{SnO}_2$  con estructura cristalina tetragonal del tipo rutilo cuya carta cristalográfica es ICDD PDF 01-070-6995. Para las muestras dopadas a concentraciones de 2 y 4% molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es evidente la presencia de la fase de tipo espinela  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  con estructura cristalina cúbica, la cual es sugerida por el emparejamiento de los picos restantes con la carta cristalográfica ICDD PDF 01-073-1617. La aparición de dicha fase se ha reportado ampliamente [13, 48] durante la obtención de varistores dopados con óxido de cobalto. Además, estos datos tienen concordancia con los resultados de los estudios de termogravimetría donde la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$  da lugar a la formación de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  justo en los intervalos de temperatura y las concentraciones descritas en la sección anterior.

Para cuantificar la cantidad de cada una de las fases presentes en el material cerámico se realizó refinamiento Rietveld a cada uno de los difractogramas. Revisando el cuadro 4.1, donde se muestran los resultados de dicho análisis, es posible observar una tendencia creciente en la formación de espinela cuando se utilizan mayores cantidades de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . También se puede determinar que el uso de nanopartículas conduce a una producción más grande de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  que con el uso de micro-partículas debido a lo discutido sobre el potencial químico en las secciones 2.2.4 y 4.1.

Cuadro 4.1: Datos del refinamiento Rietveld.

$\text{Co}_3\text{O}_4$		Fases presentes		
Porcentaje molar (%)	Tamaño de partícula	$\text{SnO}_2$ (%)	$\text{Co}_2\text{SnO}_4$ (%)	GOF
0	—	100	0	2.402
0.5	Micro	100	0	2.930
1	Micro	100	0	3.100
2	Micro	97.399	2.601	3.145
4	Micro	91.930	8.070	2.618
0.5	Nano	100	0	2.950
1	Nano	100	0	2.747
2	Nano	96.277	3.723	2.623
4	Nano	89.367	10.633	2.434

Las ecuaciones 4.1 y 4.2 sugieren que cualquier cantidad de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  producirá  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  bajo las condiciones indicadas, sin embargo los alcances de ésta técnica no permiten evidenciar dicha formación a concentraciones de 0.5 y 1%. Del mismo modo, la reducida cantidad utilizada para dopar el sistema varistor con los demás



óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ocasiona que no se revele su presencia.

### 4.3. Microestructura

La figura 4.8 muestra la microestructura del varistor referencia donde no se utilizó cobalto para densificar. Las demás micrografías obtenidas se agrupan en las figuras 4.9 y 4.10 de tal manera que el porcentaje molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cambia de forma ascendente mientras se baja en las filas, además, se presentan dos magnificaciones diferentes (2500X y 5000X) que corresponden a cada una de las columnas. El tamaño promedio de grano se presenta en el cuadro 4.2.

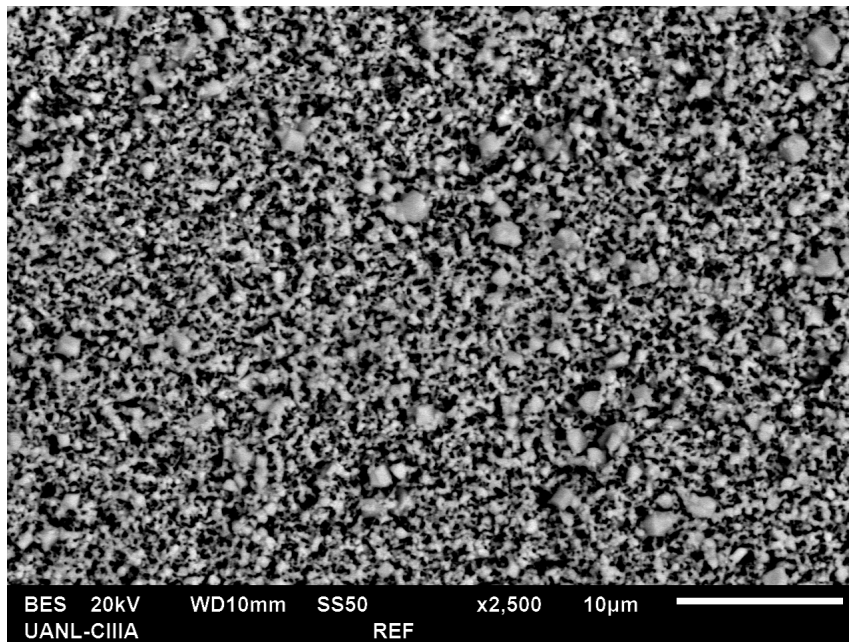


Figura 4.8: Microestructura del varistor obtenido sin usar  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

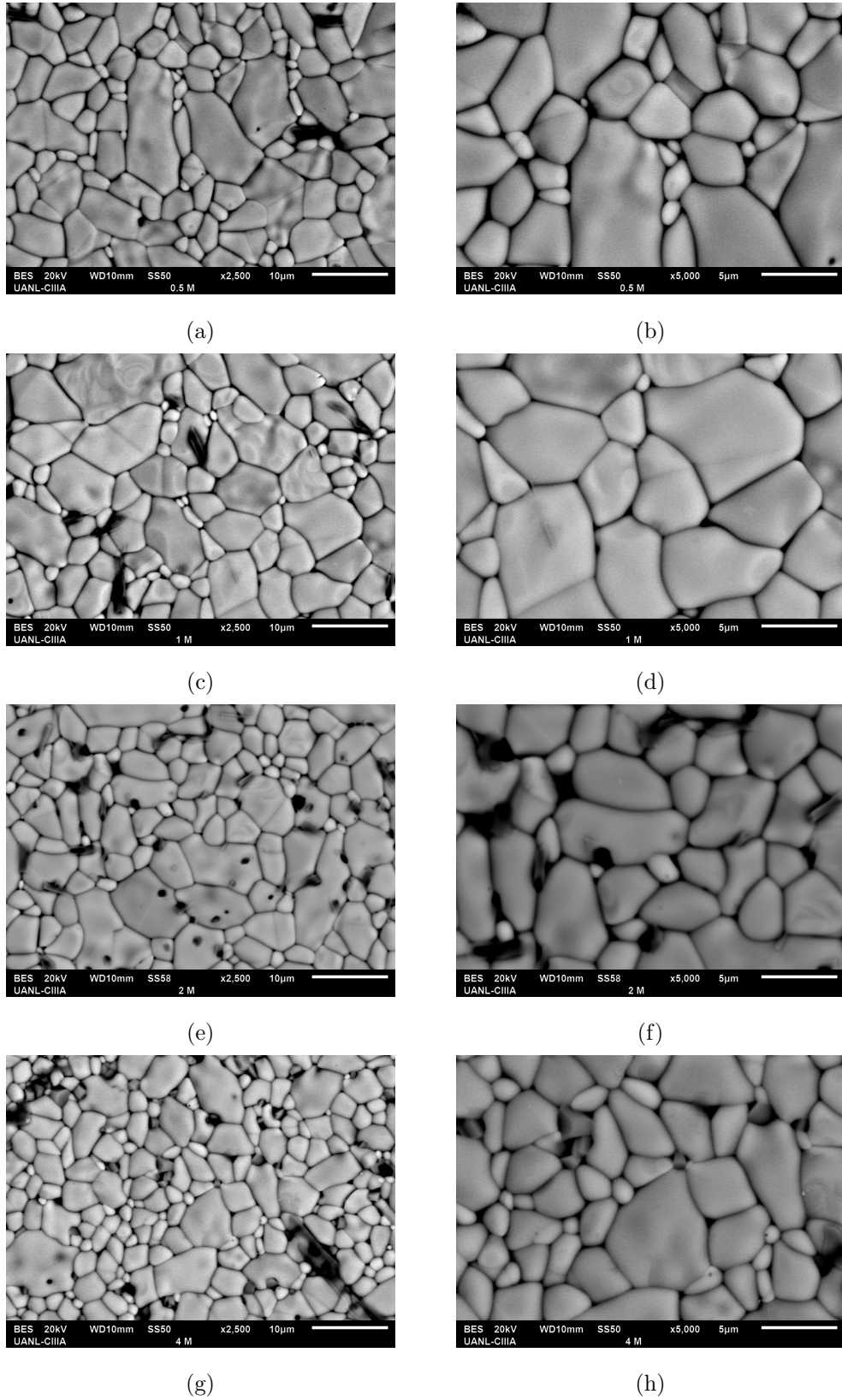


Figura 4.9: Microestructura de los varistores obtenidos usando micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dos magnificaciones (2500X y 5000X) y diferentes concentraciones molares: (a), (b) 0.5 %, (c), (d) 1 %, (e), (f) 2 % y (g), (h) 4 %.

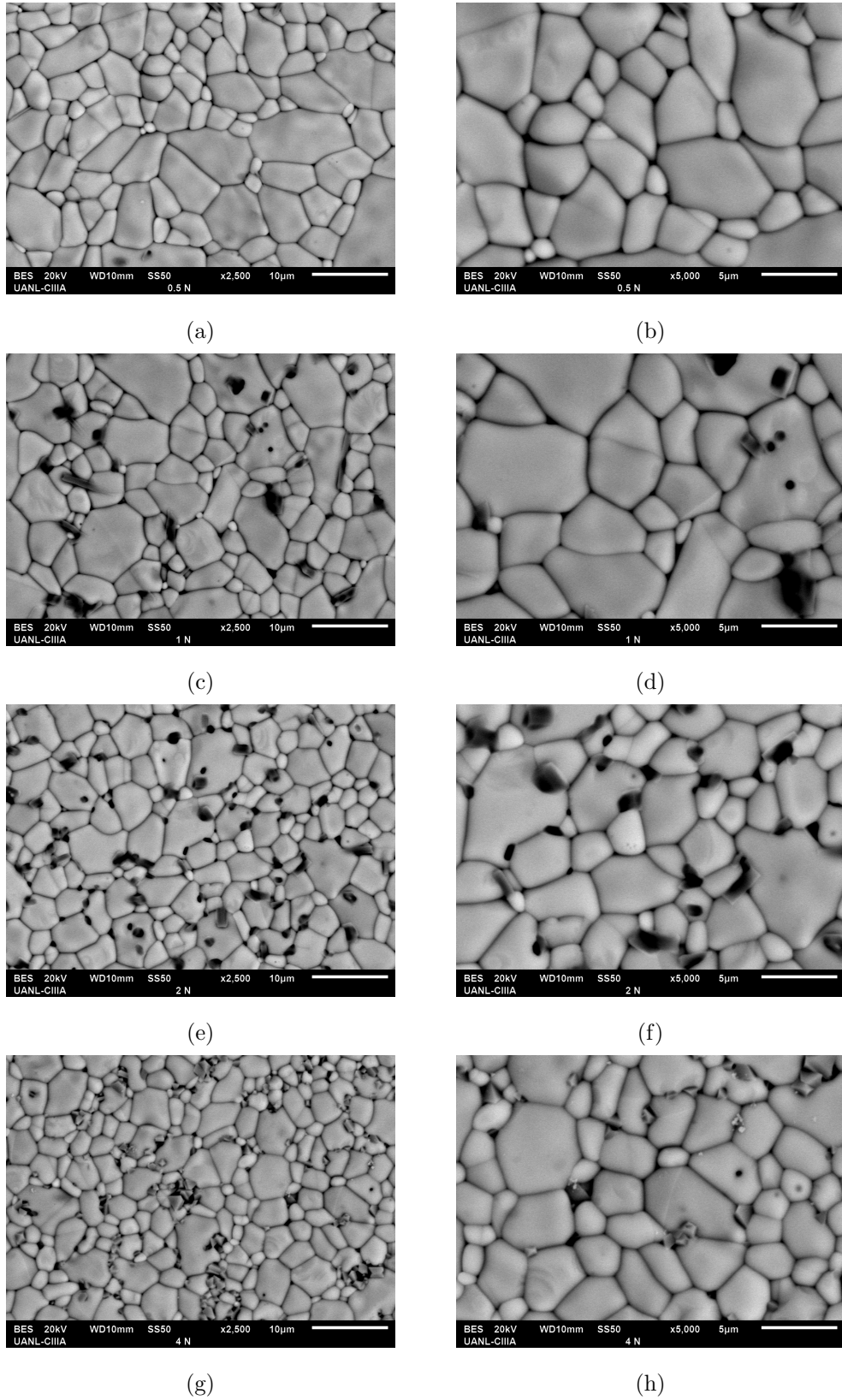


Figura 4.10: Microestructura de los varistores obtenidos usando nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con dos magnificaciones (2500X y 5000X) y diferentes concentraciones molares: (a), (b) 0.5 %, (c), (d) 1 %, (e), (f) 2 % y (g), (h) 4 %.

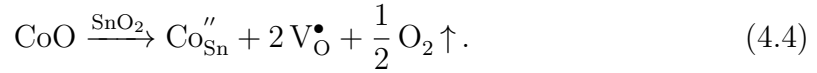
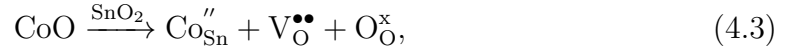
Cuadro 4.2: Tamaños de grano promedio para cada variación realizada.

Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Porcentaje molar	Tamaño de partícula	Tamaño de grano promedio ( $\mu\text{m}$ )
0.5 %	Micro	6.7
1 %	Micro	7.9
2 %	Micro	6.7
4 %	Micro	5.6
0.5 %	Nano	7.9
1 %	Nano	7.9
2 %	Nano	5.6
4 %	Nano	4.7

La imagen que corresponde a la referencia (figura 4.8) muestra una microestructura donde se observan solamente partículas de SnO<sub>2</sub> formando pequeñas uniones entre ellas debido a la difusión del oxígeno cuando se somete el material a altas temperaturas, este fenómeno es conocido como *encuellamiento* ó *necking*. La formación de granos es prácticamente nula ya que éste tipo de difusión no es suficientemente activa cuando sólo está presente SnO<sub>2</sub>; por lo anterior se produce una estructura altamente porosa.

A partir de las imágenes presentadas en las figuras 4.9 y 4.10 se puede establecer que el dopaje con óxido de cobalto, desde concentraciones molares de 0.5 %, estimula la formación de granos. Estudios previos [13, 49] han señalado que el proceso de densificación en este tipo de materiales se lleva a cabo cuando iones de Sn<sup>4+</sup> logran ser sustituidos por iones de Co<sup>2+</sup> en la red cristalina del material durante el proceso de sinterización. La compensación de carga, debido a la diferencia en las valencias

de este par de elementos, produce vacancias de oxígeno dando lugar a su difusión y, por lo tanto, a la conformación de granos. Este mecanismo puede ser descrito por las siguientes expresiones:



En los varistores que fueron obtenidos usando micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (figura 4.9) se observa un incremento de  $1.2 \mu\text{m}$  en el tamaño promedio de grano al pasar de 0.5 a 1 % molar (figuras 4.9 a,b y c,d) seguido de un constante decrecimiento cuando se usa 2 y 4 % llegando hasta un valor de  $5.6 \mu\text{m}$  (figuras 4.9 e,f y g,h). En cuanto a la microestructura de los varistores donde se añadieron nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el tamaño promedio de grano se mantuvo constante en un valor de  $7.9 \mu\text{m}$  en concentraciones de 0.5 y 1 % (figuras 4.10 a,b y c,d). Al igual que con el uso de micro-partículas, se observó un decremento en el tamaño a concentraciones de 2 y 4 %, siendo esta última la muestra con el valor más bajo de dicho parámetro con  $4.7 \mu\text{m}$  (figuras 4.10 e,f y g,h).

Las imágenes con la magnificación de 2500X sirven para demostrar que la porosidad en las muestras es notablemente baja inclusive con poca concentración de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; esta característica es deseable en un varistor ya que las propiedades eléctricas se ven afectadas cuando se cuenta con microestructuras porosas. La diferencia en el tamaño de grano es más notable cuando se analizan las imágenes con la magnificación más alta (5000X). En ellas se presentan granos visiblemente conformados y con una morfología poco homogénea. En particular, todas las muestras con 2 y 4 % molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  poseen un tipo de grano visiblemente más pequeño y con bordes afilados asociados a la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ . Lo anterior es confirmado gracias al análisis elemental realizado a uno de dichos elementos (figura 4.11) donde se revela que su composi-

ción contiene una cantidad considerable de Co. A una concentración de 2% es fácil encontrar dicha fase en el interior de algunos granos de SnO<sub>2</sub> (figuras 4.9e y 4.10e). Conforme se incrementa la cantidad de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se puede observar la preferencia de la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> por aumentar su tamaño de grano y aglomerarse en las fronteras de grano de manera irregular, dejando espacio a la aparición de poros. Haciendo una comparativa entre el uso de micro y nano-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resulta evidente que la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tiene más presencia en la muestra con una concentración de 4% usando nano-partículas. Esta diferencia es clara teniendo en cuenta las figuras 4.9g y 4.10g; los resultados del refinamiento Rietveld presentados en la sección anterior dan soporte a esta afirmación. Es interesante señalar que la formación de Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> podría ser un factor importante, si no el único, para explicar el abrupto decremento en el tamaño de grano de las muestras con 2 y 4% de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

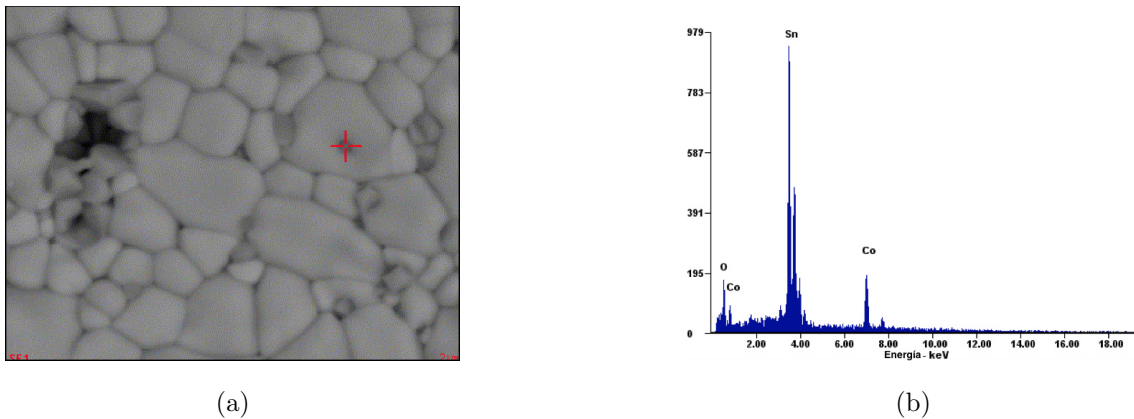


Figura 4.11: Identificación de la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> a través del análisis elemental de la muestra con nano-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una concentración de 4%: (a) micrografía y (b) espectro de energías.

## 4.4. Densidad

En la figura 4.12 se muestran gráficas de tipo caja que exhiben la dispersión de los datos de densidad obtenidos para cada una de las composiciones hechas.

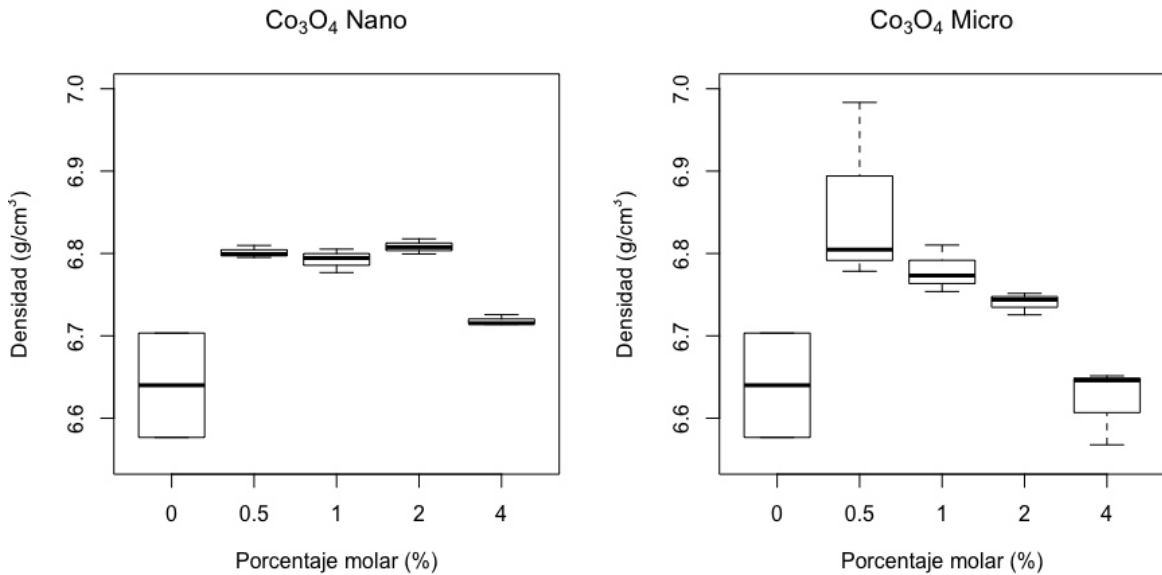


Figura 4.12: Análisis estadístico de la densidad de los varistores en función del porcentaje molar de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el tamaño de partícula.

Los resultados de este estudio muestran que la densidad de los varistores sin cobalto resultaron poseer los valores más bajos y una de las dispersiones más amplias: de  $6.58 \text{ g cm}^{-3}$  a  $6.70 \text{ g cm}^{-3}$ . En la gráfica izquierda, la que corresponde al uso de nano-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se pueden observar cajas estrechas. Esto se asocia a una baja dispersión de los datos y por lo tanto una alta reproducibilidad en esta característica. Para las concentraciones de 0.5, 1 y 2% molar se tienen valores medios en la densidad de  $6.80$ ,  $6.79$  y  $6.81 \text{ g cm}^{-3}$  respectivamente, los cuales resultan ser valores muy próximos entre si. A una concentración de 4% molar se presenta un cambio drástico en la densidad, disminuyendo hasta los  $6.72 \text{ g cm}^{-3}$ . En contraste, cuando fueron utilizadas micro-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la dispersión de los datos fue

más amplia, prueba de esto es la distancia que hay entre los límites de las cajas con su respectivo valor medio. Una disminución ligeramente constante en la densidad es observada en las concentraciones con 0.5, 1 y 2 % molar cuyos valores son 6.80, 6.78 y 6.74 g cm<sup>-3</sup> respectivamente. De nuevo, al alcanzar una concentración de 4 % molar una caída en la densidad se manifiesta, ahora hasta alcanzar un valor medio de 6.65 g cm<sup>-3</sup>.

La reproducibilidad en la densificación del material cerámico difiere de forma significativa cuando se utilizan micro y nano-partículas, siendo éstas últimas las que producen el menor valor de dispersión. La diferencia en el número de partículas dispersas, la interacción del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con los demás compuestos en la solución acuosa y los parámetros de molienda son factores que podrían dar lugar a diferentes grados de densificación. A partir de lo discutido en la sección anterior, la aparición de la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> en los varistores con 2 y 4 % de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dio lugar a una microestructura relativamente más porosa, en consecuencia un declive en la densidad se hace presente.

## 4.5. Propiedades eléctricas

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran las curvas *E-J* de los varistores obtenidos con micro y nano-partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> respectivamente.



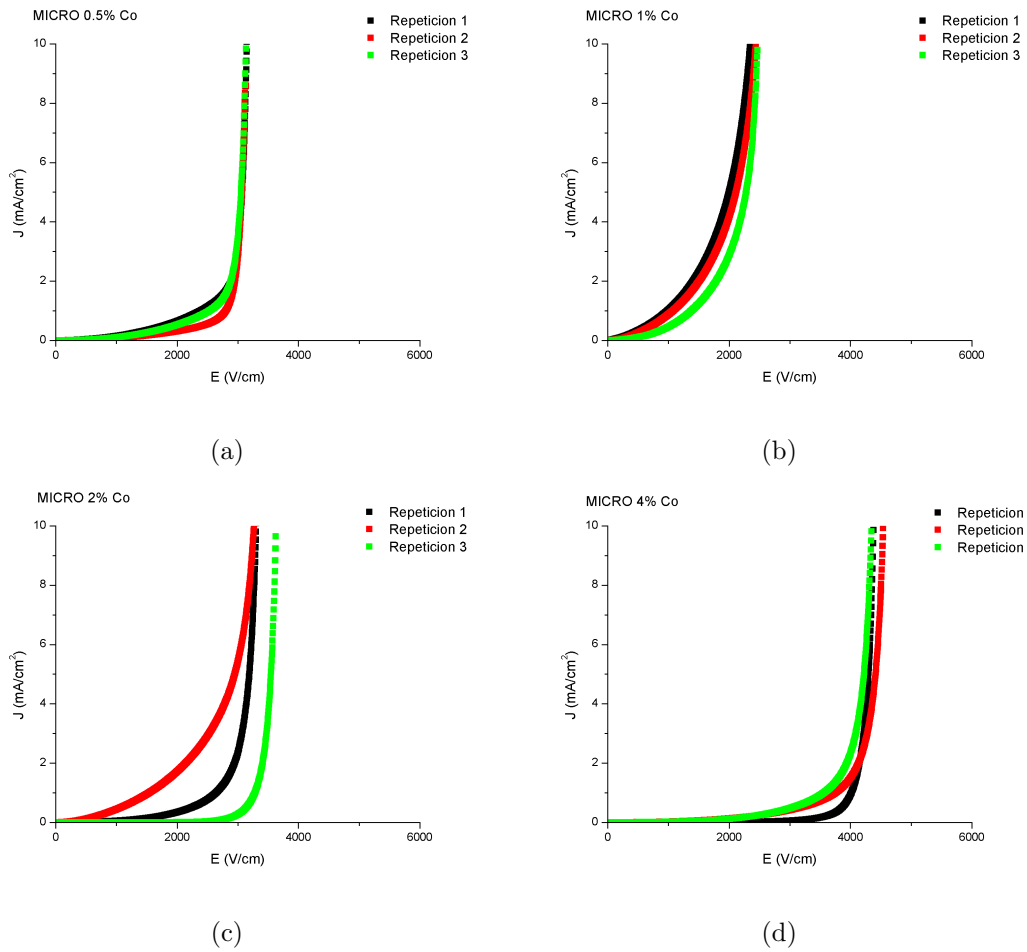


Figura 4.13: Curvas  $E$ - $J$  de los varistores dopados con micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

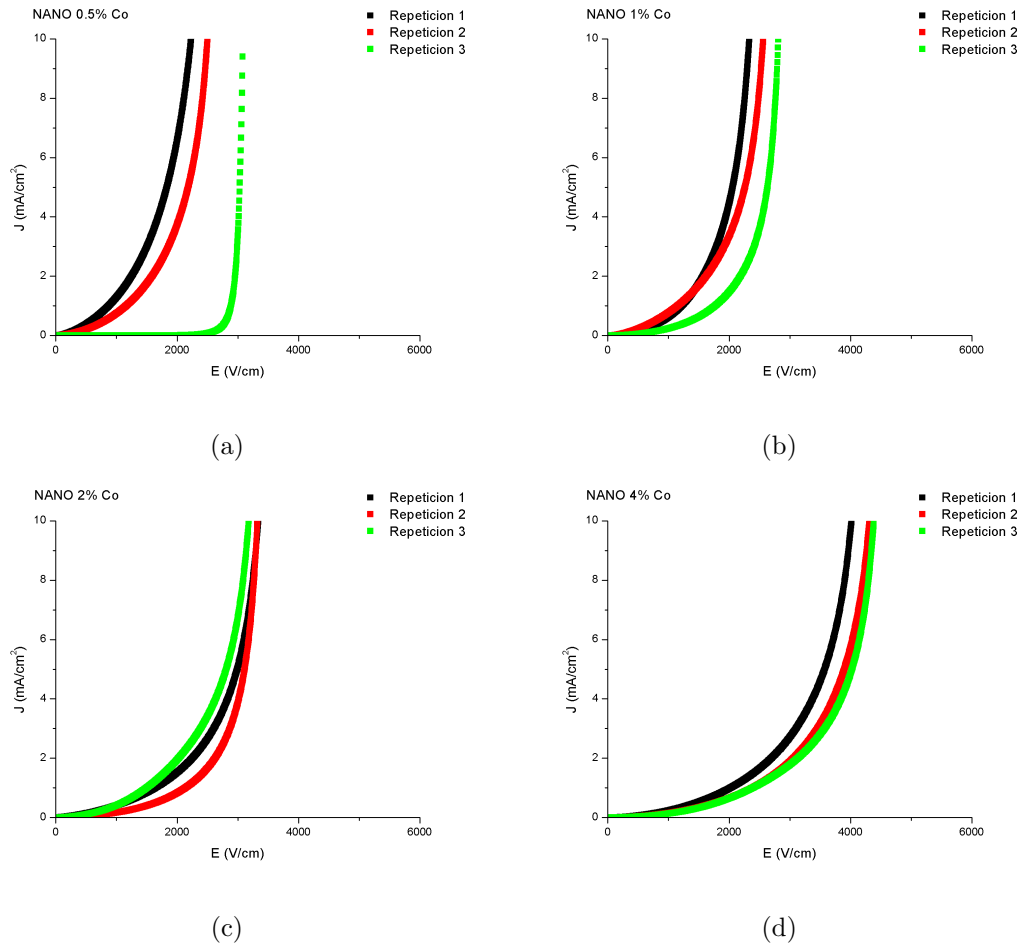


Figura 4.14: Curvas  $E$ - $J$  de los varistores dopados con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Como ya se mencionó en la sección 2.2 la curva característica de un material con propiedades eléctricas no-ohmicas cuenta principalmente con una cualidad notable: un cambio drástico en coeficiente de no-linealidad ( $\alpha$ ) justo después de superar el campo eléctrico de ruptura ( $E_R$ ). Todas las curvas aquí presentadas cuentan con dicho comportamiento, por lo que se puede asegurar que los cerámicos obtenidos tienen propiedades no-ohmicas y pueden ser llamados varistores. La calidad de dichas propiedades son evaluadas en función de los parámetros  $\alpha$  y  $E_R$ . Para fines prácticos las figuras 4.15 y 4.16 dan una idea clara del cambio en el valor de  $E_R$  con respecto al tamaño de partícula y concentración de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

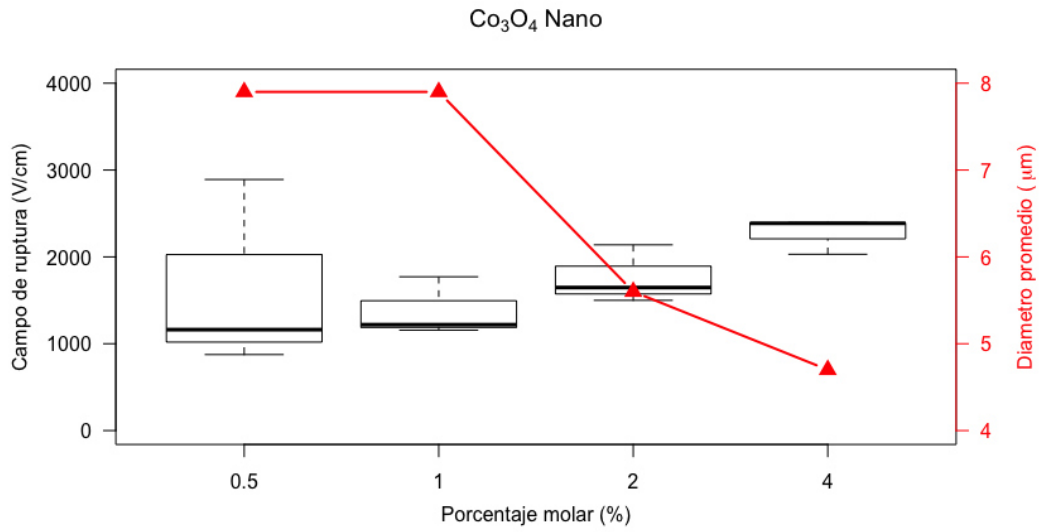


Figura 4.15: Análisis estadístico del campo eléctrico de ruptura ( $E_R$ ) para los varistores obtenidos con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y sus correspondientes valores promedio de tamaño de grano (línea roja).

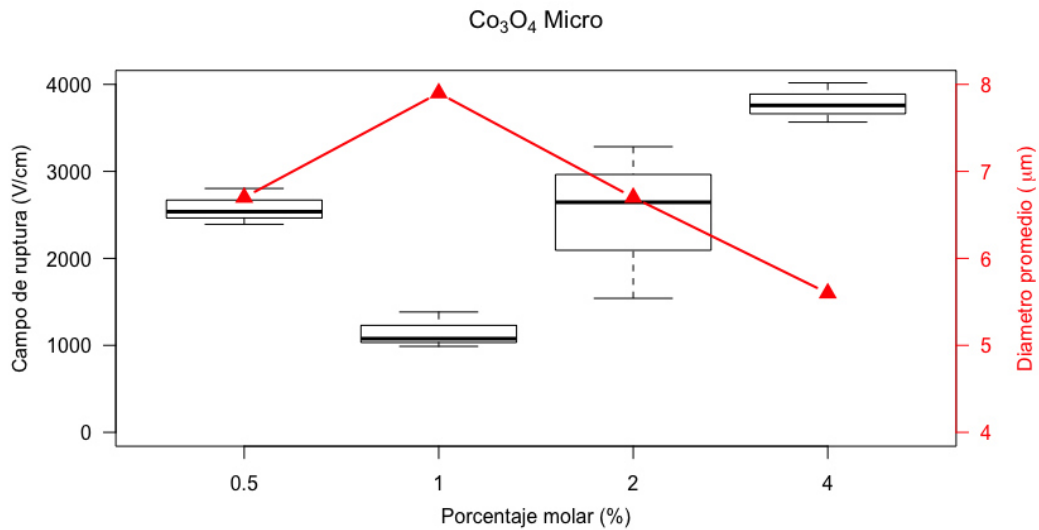


Figura 4.16: Análisis estadístico del campo eléctrico de ruptura ( $E_R$ ) para los varistores obtenidos con micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y sus correspondientes valores promedio de tamaño de grano (línea roja).

En las concentraciones con 0.5 y 1 % de nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  el valor medio de  $E_R$  se mantuvo constante alrededor de los  $1200 \text{ V cm}^{-1}$ ; el porcentaje de 0.5 % posee la dispersión más amplia de los datos. Un progresivo aumento en valor de  $E_R$  es notable en las concentraciones de 2 y 4 % con valores medios de 1700 y 2400  $\text{V cm}^{-1}$  respectivamente. En cuanto a los varistores obtenidos con micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se observa una tendencia diferente. Con una dispersión relativamente estrecha a todas las demás, el uso de 0.5 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  produce un valor medio de  $E_R$  de  $2500 \text{ V cm}^{-1}$ . Posteriormente, se observa una caída seguida de un aumento constante pasando por 1150, 2550 y  $3700 \text{ V cm}^{-1}$  con concentraciones de 1, 2 y 4 % respectivamente. Un aspecto interesante a resaltar es el hecho de que los aumentos o decrementos en los valores medios de  $E_R$  son consistentes con el tamaño medio de grano presentado en la sección 4.3 y marcados en color rojo en las figuras anteriores. Ésta era una condición esperada ya que la relación entre el tamaño de grano y el valor del campo eléctrico de ruptura es inversamente proporcional debido a que las barreras de potencial formadas dependen de la cantidad de límites de grano. El coeficiente  $\alpha$  puede ser analizado de la misma manera que como se hizo con el  $E_R$  a través de la figura 4.17. En ella se muestran un par de gráficos tipo caja que representan la dispersión de los coeficientes obtenidos para cada una de las concentraciones y tamaños de partícula. La caja que le corresponde a las muestras obtenidas con 0.5 % de nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  exhibe un valor medio de 2.2 y la dispersión más amplia entre todas (de 1.9 a 28.8). Para las concentraciones de 1, 2 y 4 %, también con nano-partículas, se obtienen valores con una dispersión baja y alrededor de 2.5. El uso de micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  provoca, con una concentración de 0.5 % de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , un incremento en el valor del coeficiente  $\alpha$  respecto al uso de nano-partículas; se obtiene un valor medio de 5.5 y una dispersión amplia. Posteriormente, con 1 % el valor de  $\alpha$  disminuye a 2.5 y una dispersión baja se manifiesta. El aumento en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  provoca también un ligero aumento en el coeficiente

$\alpha$  pasando a valores de 6.5 y 8 a concentraciones de 2 y 4% respectivamente.

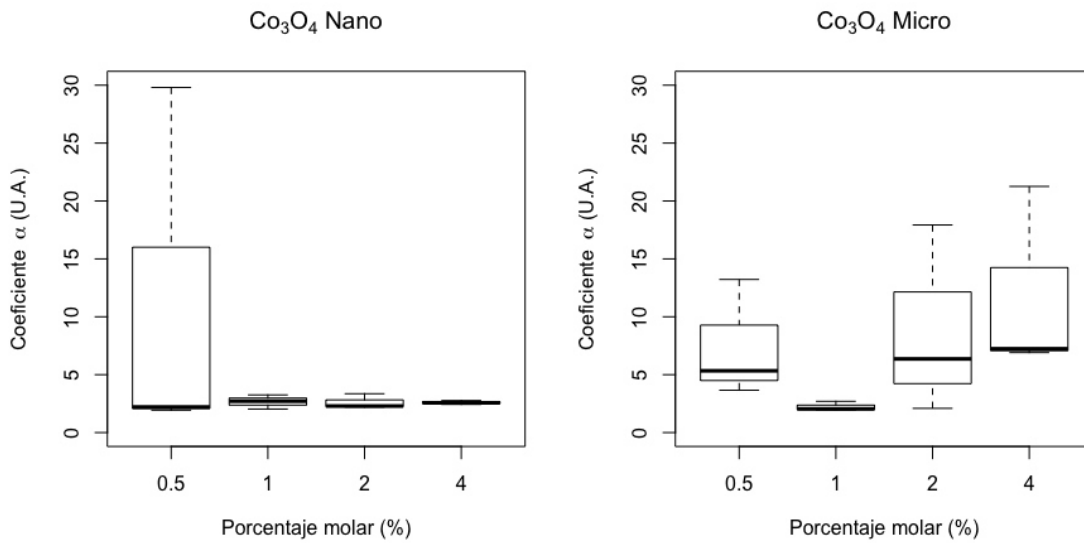


Figura 4.17: Análisis estadístico del coeficiente de no-linealidad  $\alpha$ .

Mientras que algunos dopantes tienen como función principal la densificación del material cerámico, otros actúan mejorando las propiedades eléctricas proporcionando electrones de valencia ó generando barreras de potencial entre cada uno de los granos favoreciendo así el surgimiento de las propiedades no-óhmicas. La correcta dispersión de estos dopantes sobre todo el volumen del varistor es crucial para obtener el mismo comportamiento eléctrico en cualquier parte del material. La literatura existente ha encontrado una fuerte relación entre la calidad de *conexiones* que hay entre cada uno de los granos de SnO<sub>2</sub> y el valor del coeficiente  $\alpha$  [33,50,51]. Existen tres tipos principales de conexión: óhmica, no-óhmica y conductora. Además de lo anterior, grandes diferencias en el valor de las barreras de potencial también afectan la conducción eléctrica y por ende el valor de  $\alpha$ . Dado que los alcances de este trabajo no consideraron un control sobre los dopantes encargados de mejorar las propiedades eléctricas, la calidad de las fronteras de grano es incierta. En los varistores obtenidos mediante nano-partículas es evidente la acumulación de la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> en las fron-

teras de grano, este comportamiento resulta perjudicial para obtener valores altos en el coeficiente  $\alpha$ . En contraste, cuando se utilizan micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y las cantidades de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  son menores, se incrementa el valor del coeficiente  $\alpha$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron de manera exitosa varistores a base de  $\text{SnO}_2$  dopados con  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mediante molienda de alta energía en medio acuoso. Adicionalmente, se realizó un segundo sistema sustituyendo al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; las propiedades microestructurales y eléctricas de ambos sistemas fueron evaluadas a modo de comparación. La cantidad de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se varió teniendo en cuenta los siguientes porcentajes molares: 0, 0.5, 1, 2 y 4%.

Estudios de termogravimetría (TGA y DTA) sugieren la descomposición tanto de las micro-partículas como de las nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a una temperatura de  $933\text{ }^\circ\text{C}$  para formar  $\text{CoO}$ . Sin embargo, el mismo análisis hecho a los polvos cerámicos resultantes del proceso de molienda detecta la formación de una nueva fase ( $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ ) a una temperatura de  $945\text{ }^\circ\text{C}$  cuando se usan micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y a  $929\text{ }^\circ\text{C}$  con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La diferencia en dichas temperaturas se le atribuye a la disparidad en los valores del potencial químico entre los sistemas con micro y nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En los termogramas, la señal endotérmica de esta reacción es más intensa cuando la cantidad de cobalto en el sistema es mayor.

La difracción de rayos x confirmó la presencia de la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  en los varistores a partir de la adición de 2 y 4 % molar de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Se determinó, a través del análisis Rietveld, que el porcentaje en peso de la fase espinela fue de 2.601 y 8.070 % en las muestras con micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a 2 y 4 %. Mientras que para las muestras con nano-partículas fueron de 3.723 y 10.633 % respectivamente. El área superficial de las partículas de óxido de cobalto se propone como factor causante de la diferencia en la cantidad de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  formada.

En ambos sistemas el tamaño de grano promedio más grande alcanzado fue de  $7.9 \mu\text{m}$  con una concentración de 1 % con micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En contraste, la adición de nano-partículas logró densificar el material desde una concentración de 0.5 % y manteniendo el mismo valor a 1 %.

Conforme aumentó la cantidad de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  formada, el tamaño de grano disminuyó llegando hasta valores de  $5.6$  y  $4.7 \mu\text{m}$ , siendo este último valor el medido en los varistores con 4 % de nano-partículas. El aglomeramiento de la fase espinela en los límites de grano dio lugar a una microestructura relativamente porosa y menos densa.

Las propiedades eléctricas resultaron ser congruentes con la microestructura de los varistores. Las muestras con tamaños de grano grandes mostraron un campo eléctrico de ruptura bajo ( $E_R$ ). Mientras la cantidad de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  aumentaba disminuía el tamaño promedio de grano, causando un aumento en el  $E_R$ .

Respecto al coeficiente de no-linealidad ( $\alpha$ ), uno de los valores más altos obtenidos fue de 30 en la muestra con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El poco control sobre la distribución de la fase espinela al momento de su formación ocasiona defectos en los límites de grano que alteran el valor de  $\alpha$ . Este efecto es más notable en las muestras con nano-partículas donde la cantidad de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  es relativamente mayor.



En síntesis, el dopaje de varistores a base de  $\text{SnO}_2$  con nano-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ha demostrado ser capaz de densificar la pieza cerámica de una manera más homogéna que con la utilización de micro-partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a concentraciones de 0.5 y 1 % molar. Además, el uso de nano-partículas disminuye la temperatura de formación de la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  en 16 °C. Con el entendimiento de las interacciones que producen dicha disminución podría ser posible reducir aun más la temperatura de formación y como consecuencia la temperatura de sinterización. Por lo anterior, sería conveniente realizar un estudio extenso que tenga como objetivo evaluar de manera adecuada el potencial químico de los polvos cerámicos con el fin de obtener información sobre los factores causantes de la reducción en la temperatura de formación de la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$ , así como la interacción de las nano-partículas con los demás óxidos metálicos en la mezcla. Evaluar los efectos del tamaño de nano-partícula así como la morfología podría aportar a dicha causa.

Investigaciones recientes han explorado los efectos que la fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  previamente sintetizada tiene sobre la microestructura de los varistores. Resultaría interesante realizar una investigación complementaria donde se utilizaran nano-partículas de  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  para evaluar definitivamente los mecanismos de densificación en este tipo de sistemas varistor.

# Apéndice A

## Cálculo de masa a partir de porcentaje molar

Dentro de este apéndice se describe el procedimiento general para calcular la cantidad de masa necesaria de cada compuesto dado un sistema en términos de porcentaje molar. Posteriormente se realizará un cálculo a manera de ejemplo para comprobar el método.

Se consideran dos expresiones principales: (1) un sistema de  $n$  compuestos:

$$x_1C_1 + x_2C_2 + \dots + x_nC_n, \quad (\text{A.1})$$

donde  $C_i$  representa los compuestos y  $x$  el porcentaje molar correspondiente. (2) La masa molecular de un compuesto formado por  $n$  átomos diferentes:

$$m_i = M_1a_1 + M_2a_2 + \dots + M_na_n, \quad (\text{A.2})$$

donde  $M_i$  es la masa atómica de el  $i$ -ésimo elemento del compuesto y  $a_i$  su correspondiente subíndice denotando la cantidad de átomos de dicho elemento. A partir de las expresiones anteriores el porcentaje de masa  $z_i$  necesario para cada compuesto

$C_i$  es:

$$z_i = \frac{x_i m_i}{\sum_{i=1}^n x_i m_i}. \quad (\text{A.3})$$

Dicho porcentaje másico deberá ser multiplicado por la cantidad de masa total del lote que se quiera fabricar.

Ahora para calcular la masa necesaria de cada compuesto para un lote de 5 g del sistema 99.4 %SnO<sub>2</sub>-0.5 %Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-0.05 %Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.05 %Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se calcula la masa molecular de cada compuesto:

$$\text{SnO}_2 : (118,7101)(1) + (15,9994)(2) = 150,7086 \text{ u}$$

$$\text{Co}_3\text{O}_4 : (58,9333)(3) + (15,9994)(4) = 240,7952 \text{ u}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 : (51,9964)(2) + (15,9994)(3) = 151,9890 \text{ u}$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 : (92,9067)(2) + (15,9994)(5) = 265,8075 \text{ u}$$

Utilizando la ecuación A.3 se obtienen los porcentajes másicos siguientes:

$$\text{SnO}_2 : 0,9942 \%$$

$$\text{Co}_3\text{O}_4 : 0,0080 \%$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 : 0,0005 \%$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 : 0,0009 \%$$

Para un lote de 5 g la cantidad de masa para cada compuesto es:

$$\text{SnO}_2 : 4,9533 \text{ g}$$

$$\text{Co}_3\text{O}_4 : 0,0398 \text{ g}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 : 0,0025 \text{ g}$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 : 0,0044 \text{ g}$$

A partir de los resultados anteriores se puede deducir que la elección de realizar un lote de 5 g no es algo trivial, sino que surge de la pequeña cantidad de masa

necesaria de los dopantes. En el caso particular de este trabajo de tesis, la balanza con la que se contó permitía hacer mediciones con hasta cuatro cifras significativas, si se hubiera querido hacer un lote de menor cantidad la masa necesaria de dopantes sería imposible de pesar con dicho equipo.

# Apéndice B

## Método de Arquímedes para el cálculo de densidades

La ecuación 3.1, mediante la cual se midió la densidad de las pastillas sinterizadas, se demuestra en este apéndice.

El principio de Arquímedes establece que cuando un cuerpo se sumerge en un líquido existe una fuerza de flote que se opone al peso del cuerpo. Dicha fuerza tiene la misma magnitud que el peso del líquido desplazado, esto es:

$$F_f = m_l g, \quad (\text{B.1})$$

donde  $g$  es la gravedad y  $m_l$  es la masa del líquido desplazado cuyo volumen es idéntico al volumen del cuerpo sumergido. La ecuación anterior en términos de densidad y volumen de líquido desplazado sería:

$$m_l g = \rho_l V g. \quad (\text{B.2})$$

Para determinar la densidad de un objeto teniendo el peso dentro y fuera de un

líquido, utilizando los conceptos anteriores tendríamos que:

$$w_l = w - F_f, \quad (\text{B.3})$$

donde  $w_l$  es el peso del objeto en el líquido,  $w$  el peso del objeto fuera del líquido y  $F_f$  la fuerza de flote. Cambiando la fuerza de flote a términos de densidad tal y como en la ecuación B.2 resulta:

$$w_l = w - \rho_l V g, \quad (\text{B.4})$$

y sabiendo que el volumen de agua desplazado corresponde al volumen del objeto, nos queda:

$$w_l = w - \frac{\rho_l m g}{\rho}, \quad (\text{B.5})$$

donde el término  $m g = w$ . Despejando la densidad del objeto  $\rho$ , la expresión resultante es:

$$\rho = \frac{w}{w - w_l} \rho_l. \quad (\text{B.6})$$

# Bibliografía

- [1] G. Agez, C. Bayon, and M. Mitov, “Multiwavelength micromirrors in the cuticle of scarab beetle *Chrysina gloriosa*,” *Acta Biomaterialia*, vol. 48, pp. 357–367, jan 2017.
- [2] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, and S. Y. Shapoval, “Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair,” *Nature Materials*, vol. 2, p. 461, jun 2003.
- [3] A. R. Parker and H. E. Townley, “Biomimetics of photonic nanostructures,” *Nature nanotechnology*, vol. 2, no. 6, p. 347, 2007.
- [4] C. P. Poole Jr and F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2003.
- [5] B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*. Springer, 2017.
- [6] S. Bisht, G. Feldmann, S. Soni, R. Ravi, C. Karikar, A. Maitra, and A. Maitra, “Polymeric nanoparticle-encapsulated curcumin (“nanocurcumin”): a novel strategy for human cancer therapy,” *Journal of nanobiotechnology*, vol. 5, no. 1, p. 3, 2007.
- [7] B. Karn, T. Kuiken, and M. Otto, “Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks,” *Environmental health perspectives*, vol. 117, no. 12, p. 1813, 2009.

- [8] B. A. Gozen and O. B. Ozdoganlar, “A rotating-tip-based mechanical nanomanufacturing process: nanomilling,” *Nanoscale research letters*, vol. 5, no. 9, p. 1403, 2010.
- [9] T. J. Webster, M. C. Waid, J. L. McKenzie, R. L. Price, and J. U. Ejiogor, “Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 1, p. 48, 2003.
- [10] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *The science and engineering of materials*. Springer, 2003.
- [11] D. R. Clarke, “Varistor ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 485–502, 1999.
- [12] M. Matsuoka, “Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 10, no. 6, p. 736, 1971.
- [13] J. A. Aguilar Martínez, P. Zambrano Robledo, S. García Villarreal, M. B. Hernández, E. Rodríguez, and L. Falcon Franco, “Effect of high content of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr,Sb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors,” *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 7576–7582, 2015.
- [14] S. Anas, R. V. Mangalaraja, M. Poothayal, S. K. Shukla, and S. Ananthakumar, “Direct synthesis of varistor-grade doped nanocrystalline ZnO and its densification through a step-sintering technique,” *Acta Materialia*, vol. 55, no. 17, pp. 5792–5801, 2007.
- [15] K. Hembram, T. N. Rao, R. S. Srinivasa, and A. R. Kulkarni, “High performance varistors prepared from doped ZnO nanopowders made by pilot-scale flame spray pyrolyzer: Sintering, microstructure and properties,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 13, pp. 3535–3544, 2015.



- [16] S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, and R. Ramesh, “Self-assembled arrays of ZnO nanoparticles and their application as varistor materials,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 10, pp. 1572–1578, 2004.
- [17] W. F. Smith, J. Hashemi, G. N. Cázares, and P. A. González-Caver, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill, 2006.
- [18] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [19] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [20] W. D. Kingery, “Introduction to ceramics,” 1960.
- [21] P. Boch and J.-C. Nièpce, *Ceramics Materials. Process, Properties and Applications*. ISTE, 2007.
- [22] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *The science and engineering of materials*. Springer, 2006.
- [23] T. A. Ring, *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. Academic Press, 1996.
- [24] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [25] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, “A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 10, pp. 692–694, 1995.
- [26] A. S. Kale, S. Seal, S. K. Date, P. N. Santhosh, and R. N. Barve, “Synthesis and current–voltage characterization of tin dioxide varistors,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, no. 4, 1999.

- [27] W. G. Carlson and T. K. Gupta, “Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 8, pp. 5746–5753, 1982.
- [28] G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, “Theory of conduction in ZnO varistors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 4, pp. 2799–2812, 1979.
- [29] P. R. Emtage, “The physics of zinc oxide varistors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 10, pp. 4372–4384, 1977.
- [30] M. S. Castro and C. M. Aldao, “Prebreakdown conduction in zinc oxide varistors: Thermionic or tunnel currents and one-step or two-step conduction processes,” *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 8, pp. 1077–1079, 1993.
- [31] R. Parra, M. A. Ponce, C. M. Aldao, and M. S. Castro, “Advances in the study of the conduction modes in SnO<sub>2</sub> varistors,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3907–3909, 2007.
- [32] A. Vojta, Q. Wen, and D. R. Clarke, “Influence of microstructural disorder on the current transport behavior of varistor ceramics,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 51–62, 1996.
- [33] K. Bavelis, E. Gjonaj, and T. Weiland, “Modeling of electrical transport in Zinc Oxide varistors,” *Advances in Radio Science*, vol. 12, pp. 29–34, 2014.
- [34] C. Li, J. Wang, W. Su, H. Chen, W. Wang, and D. Zhuang, “Investigation of electrical properties of SnO<sub>2</sub>·Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor system,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 307, no. 1-4, pp. 1–8, 2001.
- [35] W.-X. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, and G.-Z. Zang, “Effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of (Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 99, no. 1-3, pp. 470–474, 2003.

- [36] M. G. Masteghin, J. A. Varela, and M. O. Orlandi, “Controlling the breakdown electric field in SnO<sub>2</sub> based varistors by the insertion of SnO<sub>2</sub> nanobelts,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 4, pp. 1535–1540, 2017.
- [37] B. K. Sahu and A. Das, “Significance of in-plane oxygen vacancy rich non-stoichiometric layer towards unusual high dielectric constant in nano-structured SnO<sub>2</sub>,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 103, pp. 60–65, 2018.
- [38] G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press, 2004.
- [39] V. Pecharsky and P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US, 2005.
- [40] R. Guinebretière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. Wiley, 2013.
- [41] A. J. C. Wilson and E. Prince, “Tables for crystallography,” vol. C, 1999.
- [42] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- [43] S. H. Aharinejad and A. Lametschwandtner, “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy,” in *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy*. Springer, 1992, pp. 44–51.
- [44] V. Sergey, *Thermogravimetric Analysis*. American Cancer Society, 2012, pp. 1–12.
- [45] A. W. Coats and J. P. Redfern, “Thermogravimetric analysis. A review,” *Analyst*, vol. 88, no. 1053, pp. 906–924, 1963.
- [46] M. Hernández, S. García-Villareal, R. Cienfuegos-Pelaes, C. Gómez-Rodríguez, and J. Aguilar-Martínez, “Structural, microstructure and electric properties

- of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor ceramics doped with Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spinel phase previously synthesized,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 699, pp. 738–744, mar 2017.
- [47] J. Aguilar-Martínez, M. Pech-Canul, M. Esneider, A. Toxqui, and S. Shaji, “Synthesis, structure parameter and reaction pathway for spinel-type Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>,” *Materials Letters*, vol. 78, pp. 28–31, jul 2012.
- [48] P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, “SnO<sub>2</sub>, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 3, pp. 505–529, jan 2008.
- [49] S. Tominc, A. Rečnik, Z. Samardžija, G. Dražić, M. Podlogar, S. Bernik, and N. Daneu, “Twinning and charge compensation in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub>-CoO ceramics exhibiting promising varistor characteristics,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, pp. 1603–1613, feb 2018.
- [50] S. Blatt and V. Hinrichsen, “Mathematical model for numerical simulation of current density in microvaristor filled insulation materials,” pp. 1161–1170, 2015.
- [51] M. Tao, B. Ai, O. Dorlanne, and A. Loubiere, “Different “single grain junctions” within a ZnO varistor,” *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 4, pp. 1562–1567, 1987.