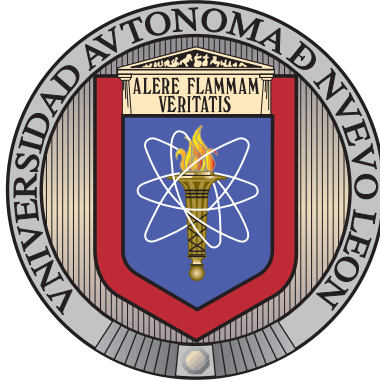


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE LA FASE CoCr_2O_4 EN
VARISTORES CERÁMICOS A BASE DE SnO_2

POR

MARTÍN ITZCÓATL MIRANDA LÓPEZ

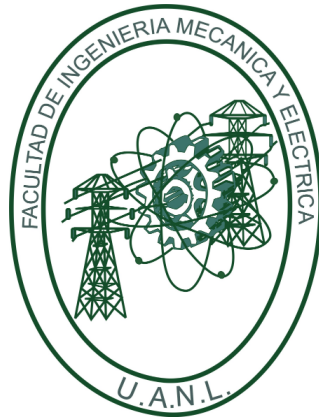
COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

JUNIO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE LA FASE CoCr_2O_4 EN
VARISTORES CERÁMICOS A BASE DE SnO_2

POR

MARTÍN ITZCÓATL MIRANDA LÓPEZ

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

JUNIO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis e incorporación de la fase CoCr_2O_4 en varistores cerámicos a base de SnO_2 ”, realizada por el estudiante Martín Itzcóatl Miranda López, con número de matrícula 1486453, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez
Director

Dra. Marla Berenice Hernández Hernández
Co-director

Dr. René Fabián Cienfuegos Peláes
Revisor

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Revisor

Dr. Flavio Fernando Contreras Torres
Revisor

Dra. María Isabel Mendivil Palma
Revisor

Dra. Nayeli Pineda Aguilar
Revisor

Vo.Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 325

Ciudad Universitaria, a 28 de julio de 2023.

*A la memoria de mi tía y abuelos, cuyo amor
y apoyo absoluto atesoraré por siempre.*

*A mi madre y hermanas quienes han
sido mi fuente de fortaleza.*

*A mi querida Cynthia, una vida junto a ti
me inspira a dar siempre lo mejor de mí.*

*Al cilindro mas hermoso, a pesar de su corta compañía,
me enseñó el valor de amar incondicionalmente.*

Índice general

Resumen	13
1. Varistores cerámicos a base de óxido de estaño	14
1.1. Fundamentos	14
1.2. Aplicaciones	16
1.3. Microestructura	17
1.4. Mecanismos de conducción	18
1.5. Dopaje	19
1.5.1. Densificación	20
1.5.2. Creación de barreras de potencial	21
1.5.3. Corriente de fuga	23
2. Relevancia del estudio y propuesta	24
2.1. Revisión literaria	24
2.2. Problemática	26
2.3. Enfoque de la Tesis	26
2.3.1. Objetivos	27
2.3.2. Hipótesis	28
3. Metodología	29
3.1. Obtención de la fase CoCr_2O_4	29
3.2. Obtención de varistores	30
3.2.1. Sistemas cerámicos	30
3.2.2. Mezcla de polvos	31
3.2.3. Prensado	33
3.2.4. Sinterización	35
3.3. Caracterización	36

4. Resultados y discusión	40
4.1. Etapa 1: Síntesis y caracterización de la fase CoCr_2O_4	40
4.1.1. Formación del gel	40
4.1.2. Análisis termogravimétrico	41
4.1.3. Morfología y composición	43
4.1.4. Evolución cristalina	44
4.2. Etapa 2: Efectos del Sb_2O_3 y Sb_2O_5 en un sistema varistor a base de SnO_2	47
4.2.1. Análisis termogravimétrico	47
4.2.2. Microestructura	51
4.2.3. Propiedades eléctricas	56
4.3. Etapa 3: Efectos del Co_3O_4 y CoO en un sistema varistor a base de SnO_2	59
4.3.1. Análisis termogravimétrico	59
4.3.2. Microestructura	62
4.3.3. Propiedades eléctricas	66
4.4. Etapa 4: Efectos del Cr_2O_3 y CoCr_2O_4 en un sistema varistor a base de SnO_2	70
4.4.1. Estabilidad térmica del Cr_2O_3 y CoCr_2O_4	70
4.4.2. Microestructura	72
4.4.3. Propiedades eléctricas	77
5. Conclusiones	81
5.1. Trabajo a futuro	83
A. Cálculos para la obtención de CoCr_2O_4	84
B. Cálculo de masa a partir de una relación molar	86
C. Detalles sobre el análisis cristalográfico	87
C.1. Ecuación de Scherrer modificada	87
C.2. Refinamiento Rietveld	87
C.3. Método de Bertaut	88
D. Detalles sobre el análisis estructural	89
D.1. Método Arquímedes	89
D.2. Porosidad y contracción lineal	90
E. Detalles sobre el análisis de las propiedades no-ohmicas	91
E.1. Propiedades no-ohmicas	91
E.2. Barreras de potencial	91

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	6
F. Anexos de la Etapa 1	93
F.1. Detalles sobre el desorden iónico de la fase CoCr_2O_4	93

Índice de figuras

1.1. Curva característica J - E de un material no-ohmico	15
1.2. Ejemplo de circuito eléctrico protegido por varistores.	16
1.3. Recorrido teórico de la corriente a través de la microestructura de un varistor. Aquellas zonas con menor resistividad son preferentes para la conducción.	17
1.4. Micrografías de la superficie de un varistor a base de SnO ₂	18
1.5. Modelo atómico de defectos en las fronteras de grano de SnO ₂	22
2.1. Estimación de trabajos científicos publicados del 2010 al 2022 relacionados con sistemas varistores a base de SnO ₂	24
2.2. Comparativa entre literatura selecta donde se detecta la presencia de fases secun- darias: campo eléctrico de ruptura, coeficiente de no linealidad y temperatura de sinterización.	26
2.3. Flujo de trabajo realizado dividido en cuatro etapas consecutivas para evaluar los efectos de los dopantes en el sistema definido.	27
3.1. Proceso para la obtención de cocromita.	29
3.2. Flujo de trabajo para la fabricación de varistores y su caracterización.	30
3.3. Molino planetario de alta energía.	32
3.4. Vial y bolas de ágata.	32
3.5. Balanza analítica.	33
3.6. Estufa de calentamiento.	33
3.7. Mortero de ágata.	33
3.8. Molde metálico.	34
3.9. Prensa uniaxial.	34
3.10. Pastillas en verde obtenidas después del prensado.	34
3.11. Horno tubular.	35
3.12. Ciclo térmico utilizado para sinterizar los varistores.	35

4.1. Mecanismo sol-gel propuesto utilizando óxido de propileno como agente gelante: (a) hidrólisis, (b) apertura de anillos y (c) formación de enlaces M-O- M.	40
4.2. Análisis térmico (TG-DT) del gel seco. Pérdidas de masa (a) y señales endo y exotérmicas (b) asociadas a la desorción de agua (A), a la descomposición de materia orgánica (O) y a la cristalización de CoCr_2O_4 (C).	42
4.3. Micrografías seleccionadas de nanopartículas de CoCr_2O_4 . Las muestras calcinadas a 400 °C durante 1 h (a) y a 550 °C durante 4 h (b) consisten en nanopartículas casi esféricas con tamaños entre 12 y 26 nm.	43
4.4. Composición química de las nanopartículas de CoCr_2O_4 mediante espectroscopía de energía dispersiva.	43
4.5. Difractogramas de la fase CoCr_2O_4 obtenida a diferentes condiciones de calcinación (a). Acercamiento a la reflexión asociada al plano 311 (b).	44
4.6. Evolución del tamaño del cristal y del parámetro de red de las partículas de CoCr_2O_4 en función de los parámetros de calcinación. Tanto el tamaño de cristal como el parámetro de red a incrementan conforme la temperatura y el tiempo de calcinación aumentan.	45
4.7. Diferencial de peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro) de los dopantes Sb_2O_3 (a) y Sb_2O_5 (b) desde la temperatura ambiente hasta 1400 °C.	47
4.8. Análisis térmico de los sistemas cerámicos a base de SnO_2 dopados con diferentes concentraciones de Sb_2O_3 . Diferencial de peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro).	49
4.9. Análisis térmico de los sistemas cerámicos a base de SnO_2 dopados con diferentes concentraciones de Sb_2O_5 . Diferencial de peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro).	50
4.10. Difractogramas de los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 con diferentes concentraciones molares. La fase predominante es SnO_2	52
4.11. Microestructura del varistor obtenido sin óxido de antimonio.	53
4.12. Microestructura de los varistores dopados con Sb_2O_3 (columna izquierda) y Sb_2O_5 (columna derecha) utilizando diferentes concentraciones molares (0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 %mol).	54
4.13. Tendencia de los parámetros estructurales para los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 . Las figuras muestran los valores y la desviación estándar de la densidad (a), porosidad (b) y contracción lineal (b).	55

4.14. Curvas representativas $J-E$ de todos los varistores dopados con Sb_2O_3 (a) o Sb_2O_5 (b) usando diferentes concentraciones molares.	56
4.15. Curvas representativas de $\ln J-E^{1/2}$ para los varistores dopados con Sb_2O_3 (a) y Sb_2O_5 (b) usando diferentes concentraciones molares. La intersección de las rectas con el eje y en $E^{1/2} = 0$ es utilizada para estimar un valor para ϕ	57
4.16. Pérdida en peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro) de los óxidos Co_3O_4 (a) y CoO (b) desde la temperatura ambiente hasta 1400 °C.	60
4.17. Pérdidas en peso (a y b) y diferencia de temperatura (c y d) de los sistemas cerámicos a base de SnO_2 dopados con diferentes concentraciones de Co_3O_4 y CoO . Se indican los rangos de temperaturas donde suceden las transiciones de fase.	61
4.18. Difractogramas de las muestras dopadas con diferentes concentraciones de Co_3O_4 (a) y CoO (b). La fase predominante es SnO_2 . Se observan pequeñas cantidades de Co_2SnO_4 en los sistemas con mayor cantidad de cobalto.	63
4.19. Microestructura del varistor fabricado sin cobalto en su composición ($SnO_2 - Cr_2O_3 - Sb_2O_5$).	64
4.20. Microestructura de los sistemas varistores a base de SnO_2 dopados con CoO y Co_3O_4 usando diferentes concentraciones molares (1, 3 y 5%mol).	65
4.21. Mapeo químico representativo de los varistores dopados con 5%mol de Co_3O_4 (a y b) y CoO (c y d).	66
4.22. Curvas $J-E$ de los varistores dopados con (a) Co_3O_4 y (b) CoO . (c) Comparación del coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_R).	67
4.23. Análisis termogravimétrico para las mezclas de $SnO_2 + CoCr_2O_4$ (a) y $SnO_2 + Cr_2O_3$ (b). Pérdida en peso (curva azul) y diferencial de temperatura (curva verde).	70
4.24. Análisis termogravimétrico para las mezclas $CoO + CoCr_2O_4$ (a) y $CoO + Cr_2O_3$ (b). Pérdida en peso (curva azul) y diferencial de temperatura (curva verde).	71
4.25. Difractogramas de los sistemas varistores dopados con Cr_2O_3 (a) y $CoCr_2O_4$ (b) usando distintas concentraciones molares (0, 0.05, 0.1, 1 y 2%mol).	72
4.26. Microestructura del varistor obtenido sin cromo en su composición.	74
4.27. Microestructura de los varistores dopados con Cr_2O_3 (a, b, c y d) y $CoCr_2O_4$ (e, f, g y h) usando concentraciones molares de 0.05, 0.1, 1 y 2%mol.	75
4.28. Posibles rutas de transferencia de masa en los granos de SnO_2	76
4.29. Mapeo químico de las muestras dopadas con: 1%mol Cr_2O_3 (a), 2%mol Cr_2O_3 (b), 1%mol $CoCr_2O_4$ (c) y 2%mol $CoCr_2O_4$ (d).	77

4.30. Curvas representativas E - J de los sistemas dopados con Cr_2O_3 (a) y CoCr_2O_4 (b) usando concentraciones molares de 0.05, 0.1, 1 y 2%mol (las curvas con 1 y 2%mol se sobrelapan). 78

4.31. Curvas representativas de $\ln J$ - $E^{1/2}$ de los varistores dopados con Cr_2O_3 (a) y CoCr_2O_4 (b) usando distintas concentraciones molares. 79

E1. Micrografías obtenidas para las diferentes condiciones de calcinación de la fase CoCr_2O_4 93

E2. Mapeo químico obtenido de las nanopartículas de CoCr_2O_4 calcinadas a 400 °C. 94

E3. Mapeo químico obtenido de las nanopartículas de CoCr_2O_4 calcinadas a 550 °C. 94

E4. Mapeo químico obtenido de las nanopartículas de CoCr_2O_4 calcinadas a 700 °C. 95

E5. Estructura cristalina de la fase CoCr_2O_4 95

E6. Espectros raman para todas las condiciones de calcinación de la fase CoCr_2O_4 . . 96

E7. Intensidad teórica normalizada de las reflexiones observadas en los difractogramas de la fase CoCr_2O_4 como función del parámetro de posición del oxígeno u . . 97

E8. Variación del parámetro de inversión x y de oxígeno u en función de las condiciones de calcinación de la fase CoCr_2O_4 98

Índice de tablas

2.1. Síntesis de literatura selecta relacionada con el estudio de sistemas cerámicos varistores a base de SnO ₂ : conjunto de dopantes, temperatura de sinterización (T _S), fases secundarias detectadas (F _d), coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E _R).	25
3.1. Composición molar de los sistemas cerámicos propuestos para la Etapa 2.	31
3.2. Composición molar de los sistemas cerámicos propuestos para la Etapa 3.	31
3.3. Composición molar de los sistemas cerámicos propuestos para la Etapa 4.	31
3.4. Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 1	36
3.5. Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 2	37
3.6. Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 3	38
3.7. Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 4	39
4.1. Parámetros estructurales y cristalinos de las partículas de CoCr ₂ O ₄ obtenidas con diferentes tratamientos térmicos posterior a la síntesis: tamaño promedio de partícula (T _p), parámetro de red (a), tamaño promedio de cristal (T _c).	45
4.2. Valores de tamaño promedio de grano (G), densidad (ρ), contracción lineal (γ) y porosidad (P) de los varistores dopados con Sb ₂ O ₃ y Sb ₂ O ₅	51
4.3. Valores estimados del coeficiente de no linealidad (α), campo eléctrico de ruptura (E _B), corriente de fuga (L _k), altura (ϕ) y anchura (β^{-1}) promedio de las barreras de potencial de los varistores dopados con Sb ₂ O ₃ y Sb ₂ O ₅	57
4.4. Propiedades cristalinas obtenidas del refinamiento de los difractogramas correspondientes a los varistores dopados con CoO y Co ₃ O ₄ : Peso de la fase (Wt), perfil esperado (R _{exp}), valor del perfil (R _p), valor del perfil ponderado (R _{wp}) y bondad de ajuste (χ^2).	62
4.5. Valores de densidad relativa (ρ_r), porosidad (P), tamaño de grano promedio (G) y espesor (d) de los varistores dopados con CoO y Co ₃ O ₄	64

4.6. Valores de coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_R) de los varistores dopados con CoO y Co ₃ O ₄	68
4.7. Propiedades cristalinas obtenidas del refinamiento de los difractogramas correspondientes a los varistores dopados con Cr ₂ O ₃ y CoCr ₂ O ₄ : Peso de la fase (W_t), perfil esperado (R_{exp}), valor del perfil (R_p), valor del perfil ponderado (R_{wp}) y bondad de ajuste (χ^2).	73
4.8. Propiedades estructurales de los varistores dopados con Cr ₂ O ₃ y CoCr ₂ O ₄ : tamaño promedio de grano (G), densidad (ρ), porosidad (P) y contracción lineal (C_l).	74
4.9. Mecanismos de transferencia de masa en la sinterización de cerámicos.	76
4.10. Propiedades eléctricas de los varistores dopados con Cr ₂ O ₃ y CoCr ₂ O ₄ : coeficiente de no linealidad (α), corriente de fuga (L_k), altura estimada de barrera de potencial (ϕ), anchura estimada de barrera de potencial (β^{-1}).	79
4.11. Comparación del radio iónico y electronegatividad de los iones involucrados en la sinterización del sistema a base de SnO ₂	80
A.1. Pesos atómicos de los elementos involucrados en la síntesis de CoCr ₂ O ₄	84
A.2. Pesos moleculares de los compuestos usados para la síntesis de CoCr ₂ O ₄	84
A.3. Cantidad de nitratos necesarios para la síntesis de CoCr ₂ O ₄	85
E.1. Valores considerados de las constantes relacionadas con la estimación de la altura y anchura de las barreras de potencial.	92
F.1. Resultados del análisis cristalino mediante el método Bertaut: Parámetro de inversión (x), parámetro de posición del oxígeno (u) y comparación de las intensidades teóricas y calculadas de las reflexiones en los planos (220), (311), (511) y (731) con el plano (400).	99

Resumen

Martín Itzcóatl Miranda López

Candidato para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

Título del estudio: SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE LA FASE CoCr_2O_4 EN VARISTORES CERÁMICOS A BASE DE SnO_2 .

Objetivos y método de estudio: El presente estudio tiene como objetivo investigar las implicaciones derivadas de la incorporación de CoCr_2O_4 como dopante en un sistema varistor basado en SnO_2 . Los resultados de las caracterizaciones microestructurales, eléctricas y químicas pretenden proporcionar evidencia concluyente de que el mecanismo de interacción entre la matriz de SnO_2 y los demás dopantes difiere significativamente de el uso de Cr_2O_3 . Los dopantes que complementan el sistema cerámico estudiado son óxidos de antimonio y cobalto. Además, se analiza en detalle los efectos de la variación en el estado de oxidación de cada uno de ellos (Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , CoO y Co_3O_4) dentro de sus respectivas secciones.

Contribuciones y conclusiones: En relación a la síntesis de CoCr_2O_4 utilizando el método sol-gel, se observó que la aplicación de ultrasonido y óxido de propileno como aditivos produce una reducción en el tiempo de gelificación (por debajo de los diez minutos) y en la temperatura de cristalización (400 °C). Respecto a los efectos del óxido de antimonio dentro del sistema varistor, se observó la formación in-situ de Sb_2O_4 a 450 °C. Se comprobó que la cantidad teórica de Sb_2O_4 formada utilizando Sb_2O_3 o Sb_2O_5 es la misma a través de la similitud en propiedades eléctricas y microestructurales. Las cantidades de óxido de antimonio que mostraron un mejor rendimiento como varistor fueron de 0.05 mol%, con valores de α entre 7.6 y 8.4 y una corriente de fuga de 0.37 a 0.39 mA cm^{-2} . Los análisis realizados a los sistemas cerámicos donde se estudió el efecto del cobalto revelaron la formación in-situ y aglomeración de Co_2SnO_4 . La presencia de esta fase redujo considerablemente el tamaño promedio de grano de 6,7 μm a 4,7 μm aumentando de esta manera el campo eléctrico de ruptura de 1.08 a 2.46 kV cm^{-1} . De manera específica se demostró que no existe una interacción perjudicial entre los dopantes el óxido de antimonio y cobalto con el Cr_2O_3 cuando se mantiene el porcentaje molar de 0.05% dentro del sistema. Sin embargo, es evidente que la inclusión de Cr_2O_3 tiene un impacto negativo en la reproducibilidad de las propiedades eléctricas. La adición de CoCr_2O_4 provoca una mayor consistencia en la formación de barreras de potencial y, por ende, una mayor reproducibilidad. El mecanismo de difusión que mejor explica las propiedades finales de los sistemas cerámicos varistores dopados con CoCr_2O_4 es detallado en la última sección de este trabajo.

Capítulo 1

Varistores cerámicos a base de óxido de estaño

1.1. Fundamentos

Los varistores de óxidos metálicos son dispositivos semiconductores que pertenecen a una rama especializada de la electrocerámica. El término varistor alude a su resistencia variable, capacidad que les permite alternar su conducción eléctrica entre resistiva o conductiva. La resistencia de un varistor disminuye a medida que aumenta la tensión eléctrica que se le aplica, así que la corriente eléctrica que fluye a través del varistor aumenta proporcionalmente [1, 2].

Los varistores son ampliamente conocidos como materiales semiconductores con la característica de poseer una resistencia eléctrica variable; la relación entre la densidad de corriente J y el campo eléctrico E no sigue una tendencia lineal. Dicha no-linealidad se representa, como lo muestra la Ecuación 1.2, por un exponente no-ohmico que aparece en la relación empírica [3]:

$$J = kE^\alpha \quad (1.1)$$

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 α el coeficiente que denota el grado de no-linealidad del varistor. Este valor puede ser calculado obteniendo la pendiente de una curva E - J en la región correspondiente o usando la siguiente ecuación considerando dos puntos en la curva E - J :

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (1.2)$$

Analíticamente se observa que, cuando α es igual a uno, el material se comporta como un resistor óhmico y cuando tiende a infinito se llega a tener un varistor ideal.

Para comprender de mejor manera el comportamiento eléctrico antes descrito es útil analizar la curva J - E característica de un dispositivo varistor [4] (Figura 1.1).

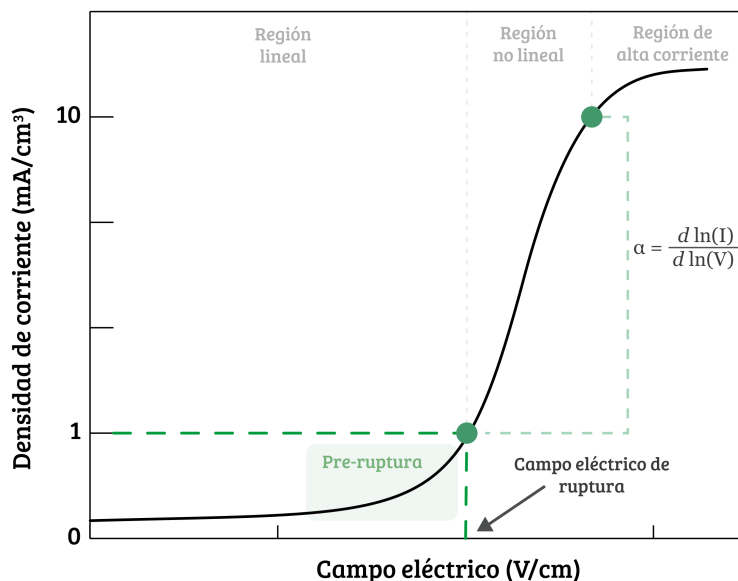


Figura 1.1 – Curva característica J - E de un material no-ohmico: relación entre la corriente (J) y el campo eléctrico (E) [4].

Esta gráfica comúnmente es seccionada en tres regiones importantes [5]:

- **Región de baja tensión.** En esta región, el varistor tiene una resistencia alta y constante. La corriente que fluye a través del varistor es muy pequeña para cualquier voltaje aplicado.
- **Región de pre-ruptura.** Es la zona de transición entre la región de baja tensión hacia la de conducción. Aquí la conducción no óhmica aún no está totalmente presente, por lo que parte de la corriente que fluye a través del varistor puede aumentar la temperatura del material. La corriente de fuga es calculada en esta región.
- **Región de conducción.** Cuando se aplica una sobretensión al varistor que sobrepasa el campo eléctrico de ruptura, su resistencia comienza a disminuir rápidamente. En esta región, el varistor comienza a conducir corriente y su resistencia disminuye a medida que aumenta la corriente que fluye a través de él.
- **Región de alta corriente.** En esta región, el varistor tiene una resistencia muy baja y la corriente que fluye a través de él aumenta dramáticamente a medida que aumenta el voltaje aplicado. En esta región, el varistor puede dañarse si se aplica una corriente excesiva.

Está claro que de las tres regiones, la región intermedia es la más importante ya que forma la base del comportamiento no-lineal. Esta región marca su inicio en el campo eléctrico de ruptura (E_R), el cual es definido típicamente como aquel valor de campo eléctrico que se obtiene cuando la densidad de corriente alcanza un valor de 1 mA cm^{-2} . Aquí se marca el límite entre la región de pre-ruptura y la región de no-linealidad [6]. Cuando este límite es superado, las barreras de potencial que son formadas en los límites de grano del material también son superadas; esto ocasiona que el material sea capaz de conducir una gran cantidad de corriente. Por lo tanto, un varistor se comporta como un resistor antes de alcanzar el umbral del campo eléctrico de ruptura y actúa como un material conductor a partir de este punto.

En la práctica, los principales factores que son considerados para evaluar el desempeño de un varistor para una aplicación comercial son el exponente de no-linealidad (α), el campo eléctrico específico (E_R) y la corriente que alcanza a pasar a través del varistor antes de entrar a la región no-lineal también conocida como corriente de fuga (L_k).

A pesar de que los mecanismos de conducción que rigen el comportamiento de los varistores aún no se esclarecen por completo, existe evidencia que sugiere que las propiedades no-lineales de este tipo de materiales se encuentran íntimamente relacionadas con la microestructura del material [4]. Características como el tamaño de grano, el nivel de densificación y el número de defectos impactan de manera considerable sobre las propiedades eléctricas de un varistor [7]; asimismo, las barreras de potencial presentes en los límites de grano también juegan un rol muy importante cuando se busca explicar la conducción eléctrica.

1.2. Aplicaciones

La tecnología que dió lugar al desarrollo de los varistores actuales inició cerca de los años 1930, donde se investigaron cerámicas basadas en carburo de silicio (SiC) como propuesta para la protección de los sistemas telefónicos [8–10].

Hoy en día la conducción eléctrica no óhmica es utilizada ampliamente para proteger a los circuitos electrónicos contra picos indeseados de voltaje. Cuando existe un exceso de tensión eléctrica en un circuito que integre un varistor, éste último disminuirá su resistencia eléctrica considerablemente, permitiendo que la corriente eléctrica fluya a través de él. El exceso de corriente es disipada en forma de calor y puesta a tierra, protegiendo así los dispositivos conectados en paralelo.

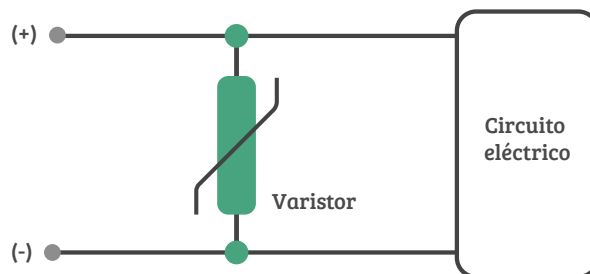


Figura 1.2 – Ejemplo de circuito eléctrico protegido por varistores.

Usualmente, una configuración en paralelo se compone de múltiples varistores con distintos voltajes de ruptura, con el objetivo de brindar una protección amplia ante diversos niveles de voltaje. Cuando se produce una sobretensión, el varistor con el voltaje de activación más bajo se activa primero y absorbe la mayor parte de la corriente eléctrica, mientras que los otros varistores permanecen inactivos. Si la sobretensión es lo suficientemente grande, los otros varistores se activarán y proporcionarán protección adicional. Esta configuración es útil también por si un varistor falla, ya que los otros varistores pueden seguir proporcionando protección. En resumen, la conexión en paralelo de varistores es económica y fácil de implementar, lo que la hace una solución práctica y efectiva para la protección contra sobretensiones en una amplia variedad de aplicaciones eléctricas: equipos electrónicos, motores, sistemas de comunicación y aplicaciones de iluminación, por mencionar algunas. Cabe destacar que la ruptura de las barreras de potencial en un varistor es un fenómeno no reversible en muchos casos. Una vez que

se produce, la resistencia del varistor permanece baja incluso después de que la tensión eléctrica disminuye. Por lo tanto, reemplazar el varistor es una práctica común después de cada evento de sobretensión que asegura la efectividad continua como protector de picos de voltaje.

1.3. Microestructura

Como se mencionó anteriormente, una propiedad que impacta de manera directa a las capacidades eléctricas de un varistor es su microestructura. En el caso particular de los varistores basados en SnO_2 , la morfología típica consiste en una serie de granos semiconductores y policristalinos unidos de manera cohesiva después de sinterizar de un compactado de polvos.

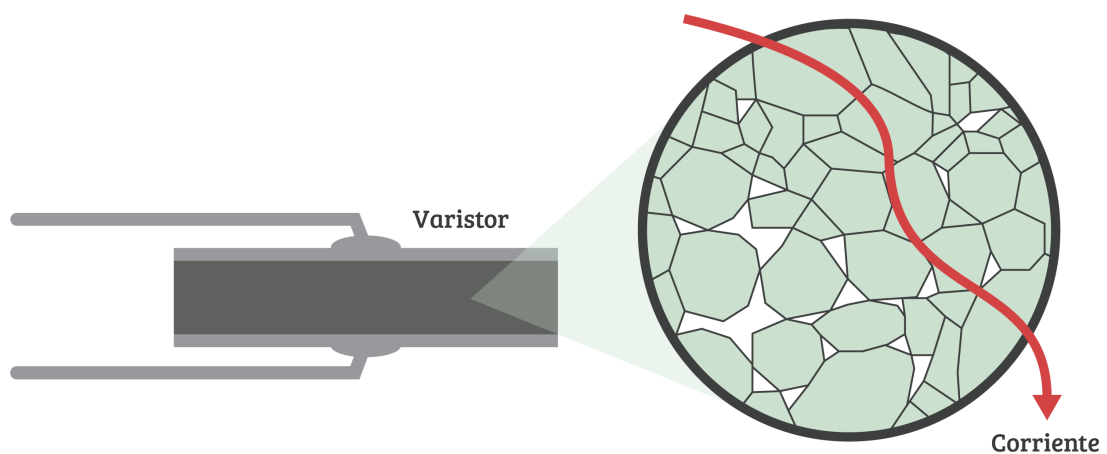


Figura 1.3 – Recorrido teórico de la corriente a través de la microestructura de un varistor. Aquellas zonas con menor resistividad son preferentes para la conducción.

En la **Figura 1.3** se muestra un esquema del camino seguido por la corriente eléctrica más probable en un material sinterizado. Se destacan tres elementos principales: los granos de SnO_2 , sus fronteras y poros o huecos. En teoría, cada uno de los granos posee una conducción eléctrica superior en su interior a comparación de sus fronteras [11]. Estas fronteras forman una barrera de potencial tipo Schottky que impide el flujo de corriente cuando el voltaje aplicado está por debajo del voltaje de ruptura [12]. Estas barreras de potencial serán discutidas en detalle más adelante. Debido a que la corriente eléctrica tiene una predisposición a transitar por aquellas zonas con menor resistencia, es altamente deseable que en la microestructura de un varistor exista la menor cantidad de poros posibles y una gran cantidad de barreras de potencial que promuevan la conducción eléctrica no óhmica. En contraste, una microestructura heterogénea que contenga variaciones en la concentración de defectos cristalinos puede resultar en la generación de corrientes de fuga afectando así la capacidad para absorber energía. Además, los bordes de grano indefinidos pueden funcionar como sitios para acumulación de cargas eléctricas indeseadas.

En general, una distribución uniforme de los dopantes promueve la creación de una microestructura homogénea. El tipo de dopantes, su distribución, la técnica de preparación, tiempos y temperaturas de sinterización son factores que determinan las características de la microes-

estructura resultante en un varistor [1].

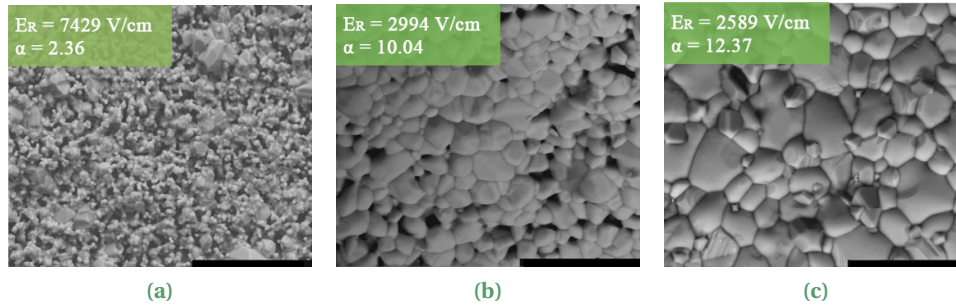


Figura 1.4 – Micrografías de la superficie de un varistor a base de SnO_2 : (a) sin Co_3O_4 , (b) 0.5% Co_3O_4 y (c) 2% Co_3O_4 [1]. La barra negra mide $10\ \mu\text{m}$.

Un ejemplo de lo anterior se presenta en la **Figura 1.4**, donde se observa la morfología y el efecto densificador que tiene la adición de Co_3O_4 en la matriz de un varistor a base de SnO_2 . Es evidente que existe una cantidad óptima de óxido de cobalto que genera poca porosidad y aumenta el tamaño de los granos. Por lo tanto, es importante controlar cuidadosamente el proceso de sinterización y dopaje para lograr una microestructura óptima durante la fabricación de varistores [13–15].

1.4. Mecanismos de conducción

Existen numerosos intentos de explicar de manera analítica el fenómeno de conducción no-ohmica tomando como base el comportamiento de los electrones dentro del material estando bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Adicionalmente, el uso de simulaciones computacionales ha logrado aportar practicidad al análisis del flujo de corriente en sistemas cerámicos no-ohmicos más complejos [11, 16–20]. En general, estos estudios describen al flujo de corriente a través de un material varistor utilizando dos mecanismos de conducción que se hacen presentes en los límites de grano: la conducción por emisión termoiónica y el efecto túnel [21–23].

En los metales, los electrones de valencia son los responsables de llevar a cabo la conducción eléctrica. Cuando el metal es expuesto a una fuente de calor, los electrones adquieren una mayor energía dotándolos de la capacidad de convertirse en acarreadores de carga. El fenómeno donde una corriente eléctrica se induce por el incremento de la temperatura es llamado emisión termoiónica, la expresión que lo describe es:

$$J_{\text{term}} = AT^2 \exp(-\phi/kT)[1 - \exp(-eV/kT)] \quad (1.3)$$

donde A es la constante de Richardson, T la temperatura absoluta, ϕ la altura de la barrera de potencial, k la constante de Boltzmann y V el voltaje aplicado. En la práctica, el incremento en la conducción en los varistores pueden hacerse presentes a voltajes relativamente altos, como sucede en la mayoría de aquellos que tienen como matriz 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 1.3 a lo siguiente [22]:

$$J_{\text{term}} = AT^2 \exp(-\phi/kT) \quad (1.4)$$

En paralelo, mientras sucede el flujo de electrones, la mayoría de éstos son limitados por las barreras de potencial de tipo Schottky presentes en los límites de grano cuando 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:

$$J_{\text{túnel}} = \frac{AT}{k} \int_0^{\phi} f(E)P(E)dE \quad (1.5)$$

$$P(E) = \exp - \left[\frac{4\pi\phi}{qh} \left(\frac{m\epsilon}{N_d} \right)^{1/2} \ln \left(1 - \frac{(1-\beta)^{1/2}}{\beta^{1/2}} \right) \right] \quad (1.6)$$

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, ϵ la permitividad relativa del material, N_d la concentración de donantes y β es E/ϕ .

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 [23]. De esta manera, la corriente total a través de un material no-ohmico es igual a la suma de las aportaciones que hace cada uno de estos mecanismos:

$$J_{\text{total}} = J_{\text{term}} + J_{\text{túnel}} \quad (1.7)$$

1.5. Dopaje

Particularmente los varistores basados en SnO_2 son el resultado de una serie de descubrimientos que se remontan a mediados del siglo XX. El óxido de zinc fue el primer material utilizado en la fabricación de varistores. En la década de 1930, se descubrió que el ZnO tenía una respuesta no lineal a la tensión eléctrica, lo que lo convirtió en un material ideal para proteger los sistemas eléctricos.

Más adelante, en la década de 1950, se introdujo el uso del carburo de silicio (SiC) como material para la fabricación de varistores. El SiC ofrecía una mayor resistencia y estabilidad térmica en comparación con el ZnO . Además, tenía una respuesta más rápida y una mayor capacidad de disipación de energía. Los varistores de SiC fueron utilizados principalmente en aplicaciones de alta potencia.

En la década de 1970, se desarrolló una nueva generación de varistores conocidos como varistores de óxido de metal mixto o MOV por sus siglas en inglés. Por primera vez se combinaban óxidos de zinc, bismuto, antimonio y otros óxidos metálicos con la intención de mejorar el desempeño como varistor. Su capacidad de absorción mejorada, una respuesta más rápida y una mayor vida útil fueron características que impulsaron el uso de esta variante.

Hasta hace un tiempo, los varistores cerámicos basados en óxido de zinc (ZnO) ostentaban una posición dominante y sin discusión en el mercado. Esto debido a las ventajas que tenían frente a otros sistemas cerámicos. Uno de los aspectos destacados era su excepcional capacidad de absorción de energía, que se situaba entre 10 y 100 J cm^{-3} , superando ampliamente a la mayoría de los materiales cerámicos. Además, estos varistores presentaban un rango de voltaje de operación entre 3 y 1000 V, incluso en condiciones de alta humedad relativa [24]. Sin embargo, su microestructura compleja y su conductividad térmica baja han sido dos de los principales obstáculos en su desarrollo [25]. Es por ello que una gran cantidad de investigado-

res se ha ocupado en mejorar las formulaciones, así como en explorar nuevas alternativas que puedan sustituir al ZnO como matriz cerámica, siendo el SnO₂ un candidato prometedor. Además, el SnO₂ es un material abundante, con baja toxicidad y de bajo coste, lo que lo convierte en una alternativa atractiva desde el punto de vista económico y medioambiental.

El camino que ha demostrado ser más eficaz para mejorar las propiedades eléctricas de un material varistor como lo es el SnO₂, ha sido a través de la incorporación de aditivos específicos en forma de dopantes. De manera general, el dopaje en materiales semiconductores juega un papel clave en la mejora de una gran variedad de características, permitiendo ajustar sus propiedades para adaptarse a diferentes aplicaciones. Este proceso consiste en la adición controlada de impurezas en la estructura cristalina del semiconductor para modificar su comportamiento. En el caso particular de los varistores cerámicos, los dopantes se seleccionan cuidadosamente para lograr un equilibrio entre la conductividad y la resistencia ante sobretensiones.

Los dopantes utilizados en sistemas varistores comúnmente se han categorizado en dos clases principales: aceptores y donantes. Los dopantes aceptores poseen menos electrones de valencia que los átomos de la matriz cerámica. Cuando se incorporan a la red cristalina, éstos suelen crear vacancias, contribuyendo principalmente a la movilidad de masa o a la creación de barreras de potencial. Por otro lado, los dopantes donantes poseen electrones de valencia adicionales en comparación con los átomos de la matriz. Al incorporarse, los electrones adicionales se suman a la banda de conducción contribuyendo así a la modificación de la conducción eléctrica.

Los sistemas cerámicos varistores que utilizan SnO₂ como material base presentan notables ventajas, como una mayor resistencia a la degradación, una conductividad térmica mejorada y una microestructura final homogénea [15]. Sin embargo, cuando el SnO₂ se somete a un proceso de sinterización en un ambiente sin presión, la microestructura resultante suele ser altamente porosa y poco densa debido a la unión de partículas mediante el efecto *necking*. Esto es debido a que el transporte de masa durante la sinterización está dominado por mecanismos no densificantes (como la evaporación-condensación y la difusión superficial), por lo que es necesario el uso de aditivos para obtener propiedades no óhmicas [26].

En las siguientes secciones se discutirá en detalle las características principales de las dos clasificaciones globalmente aceptadas para categorizar a los diferentes tipos de dopantes usados.

1.5.1. Densificación

Los dopantes aceptores desempeñan un papel fundamental en los sistemas cerámicos a base de SnO₂. Estos dopantes introducen principalmente defectos de carga positiva en la red cristalina del SnO₂, lo que permite modificar sus propiedades eléctricas y microestructura.

La densificación del SnO₂ es ampliamente reconocida como una característica sumamente importante que define la potencial aplicación en la que este semiconductor puede ser utilizado. El grado de densificación puede ser modificado con la adición de distintos aditivos. El SnO₂ altamente poroso ha sido estudiado principalmente como sensor de gases [27] y como ánodo para baterías de iones de litio aprovechando su alta capacidad específica teórica [28]. En cambio, el SnO₂ denso se utiliza para la conversión de energía térmica [29], como material catalizador [30] y como varistor [31,32] por mencionar algunos ejemplos. Como se ha comentado anteriormente, la conducción eléctrica no óhmica surge de la formación teórica de barreras de potencial en cada frontera de grano causadas por la inclusión de defectos cristalinos y dopan-

tes [33]. Debido a lo anterior, es sumamente importante obtener un sólido denso y cohesivo durante el proceso de sinterización para favorecer la conducción no óhmica.

En particular, para los varistores basados en SnO_2 , se han realizado numerosos intentos para obtener un cuerpo cerámico funcional utilizando distintas rutas de sinterización [2, 31]. Sin embargo, el dominio de los mecanismos no densificantes presentes en este proceso (transporte de masa superficial y la evaporación-condensación de materia) hacen imposible la obtención de una pieza densa de SnO_2 sin el uso de aditivos [34].

Específicamente el óxido de cobalto como aditivo provoca la sustitución del Sn por iones de Co, lo que favorece la generación de vacantes de oxígeno, y como consecuencia, la difusión del oxígeno y densificación del material [35–38]. Por lo tanto, aquellas propiedades que dependen del tamaño de grano como el campo eléctrico de ruptura son modificadas. De igual manera, la concentración de vacancias de oxígeno en las fronteras de grano pueden dar paso a la formación de barreras de potencial suficientemente altas como para inducir un comportamiento dieléctrico en el material [39]. Aunque el Co_3O_4 es uno de los óxidos más utilizados como densificante en sistemas varistores a base de SnO_2 , también se ha examinado el desempeño del CoO. Ambos son compuestos inorgánicos con una estructura cúbica FCC. Mientras que el CoO está compuesto por un par de subredes cristalinas con cationes Co^{2+} y O^{2-} , el Co_3O_4 tiene una estructura tipo espinela con cationes Co^{2+} y Co^{3+} que ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente en una proporción de 1:2 [40, 41].

Las similitudes entre los valores de radio iónico sugieren que el ion Co sustituye al Sn cuando se utiliza algún óxido de cobalto como dopante [42]. La atmósfera de sinterización es otro factor que puede alterar las transiciones entre CoO y Co_3O_4 . Por ejemplo, cuando se utiliza una atmósfera rica en oxígeno, la oxidación del CoO ocurre a una temperatura más baja en comparación con una atmósfera deficiente en oxígeno [43]. Además, se ha observado que la atmósfera junto con la temperatura de sinterización influyen en la estequiometría de los óxidos de cobalto, pudiendo formar Co, Co_3O_4 o Co_2O_3 [44].

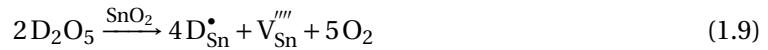
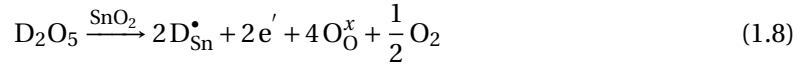
A pesar de la considerable cantidad de literatura, lo que sabemos sobre las diferencias entre el uso de CoO o Co_3O_4 se basa principalmente en estudios en los que sólo se utiliza uno de ellos. Los primeros intentos por densificar un sistema cerámico a base de SnO_2 con CoO se llevaron a cabo a finales del siglo pasado [26, 45]. Posteriormente, se exploraron variaciones de la misma composición pero con la sustitución del CoO por Co_3O_4 , obteniéndose resultados similares y revelando la presencia de la fase Co_2SnO_4 con la adición de altos contenidos de óxido de cobalto [32, 34, 45]. Desde entonces, todas las investigaciones relacionadas añaden CoO o Co_3O_4 sin una justificación clara pero manteniendo al cobalto como principal responsable de la densificación del SnO_2 [46–49]. Además, trabajos recientes han demostrado que en promedio una velocidad de enfriamiento cercana a los $2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ incrementa considerablemente el valor de α . Incrementar este parámetro da lugar a la disminución de α debido a que las condiciones termodinámicas dan pie a la creación de una estructura menos ordenada, una menor formación de granos y a la segregación heterogénea de fases secundarias [50].

A partir de todo este conocimiento es posible destacar dos diferencias principales: los cambios de oxidación-reducción del óxido de cobalto durante el proceso de sinterización y la formación *in-situ* de fases secundarias.

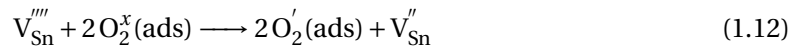
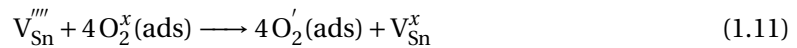
1.5.2. Creación de barreras de potencial

El segundo tipo de dopantes a describir es aquel que, convenientemente, dentro de sus constituyentes posee iones con valencia mayor a la del estaño (4+). La adición de este tipo de

dopantes es crítica ya que permite introducir portadores de carga adicionales en la matriz cerámica. Además, al igual que los dopantes aceptores, también propician la generación de vacancias de estaño, contribuyendo a la formación de barreras de potencial. Por ejemplo, en el caso de los pentóxidos, los defectos cristalinos que son provocados se describen en las Ecuaciones 1.8 y 1.9, donde D puede ser cualquier ion con valencia 5+.



Las barreras formadas en el proceso de dopaje son de tipo Schottky. La formación de dichas barreras comienza cuando los iones segregados por los dopantes se incorporan en la red cristalina del SnO₂ cerca de los límites de grano. En particular, las vacancias de estaño (V_{Sn}) facilitan la adsorción de oxígeno. La interacción con los defectos cargados negativamente puede darse como lo describen las Ecuaciones 1.10, 1.11 y 1.12.



De esta manera la acumulación de cargas negativas en los límites de grano de SnO₂ crea las barreras energéticas que los electrones libres tienen que superar para que exista conducción eléctrica en el varistor [35, 50–52].

Una manera de sintetizar todo lo discutido sobre la contribución individual de los dopantes para la formación de barreras de potencial, es a través del modelo atómico de defectos que se menciona en una gran cantidad de literatura [53–56].

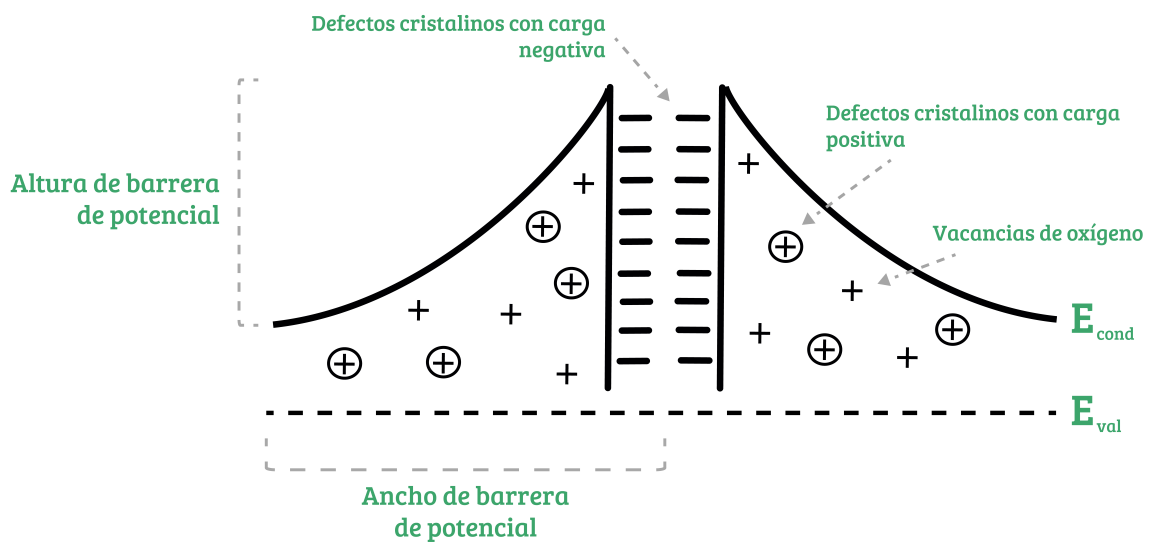


Figura 1.5 – Modelo atómico de defectos en las fronteras de grano de SnO₂.

Este modelo (Figura 1.5) combina la energía y la distancia relativa de los defectos cristalinos que resultan del proceso de dopaje durante la sinterización del SnO₂. Todos los defectos cristalinos cargados, tanto positivamente como negativamente cerca de las fronteras de grano, contribuyen a la concentración de carga [57, 58].

1.5.3. Corriente de fuga

La corriente de fuga es otro parámetro importante que complementa la descripción eléctrica de un varistor. Dicha corriente es aquella que fluye a través del varistor cuando el voltaje aplicado está por debajo del voltaje de ruptura o incluso en ausencia de un campo eléctrico externo. El valor de esta corriente suele estar por debajo de 1 mA cm⁻², sin embargo, es crítica en algunas aplicaciones donde se requiere una alta impedancia [59].

El origen de esta corriente también reside en la presencia de impurezas o defectos cristalinos en la matriz cerámica. El exceso de portadores de carga es uno de los factores más comunes que ocasiona esta corriente [60]. Otra situación que favorece la aparición y el incremento de la corriente de fuga es cuando la temperatura de operación es alta, bajo esta condición los electrones y huecos liberados por los defectos pueden adquirir la energía suficiente para ionizar los átomos del material y generar corriente de fuga.

Normalmente la corriente de fuga es considerada como un problema, ya que puede afectar el rendimiento de los circuitos que utilizan varistores. Por ejemplo, en circuitos de alta impedancia, la corriente de fuga puede dar lugar a errores de medición o interferencia en las señales [61]. En general, la corriente de fuga en un varistor es una característica importante que debe tenerse en cuenta al seleccionar un varistor para una aplicación específica, especialmente si se requiere una alta impedancia o una precisión de medición.

Capítulo 2

Relevancia del estudio y propuesta

2.1. Revisión literaria

Al día de hoy numerosos estudios han probado la eficacia de CoO, CuO, Nb₂O₅, WO₃, Cr₂O₃, Sm₂O₃ y Sb₂O₅ en sistemas varistores basados en SnO₂ con resultados prometedores [62–66]. Sin embargo, a pesar del extenso debate sobre los diferentes mecanismos de acción de cada aditivo, hay características específicas en la evolución de la microestructura que siguen sin examinarse.

De manera general, el interés por estudiar este tipo de sistemas cerámicos se ha mantenido invariable a lo largo de la última década. La [Figura 2.1](#) muestra una estimación¹ de los trabajos de investigación relacionados con sistemas varistores a base de SnO₂ destacando aquellos que usan óxidos de cobalto (CoO y Co₃O₄), antimonio (Sb₂O₃ y Sb₂O₅) y cromo (Cr₂O₃) como dopantes.

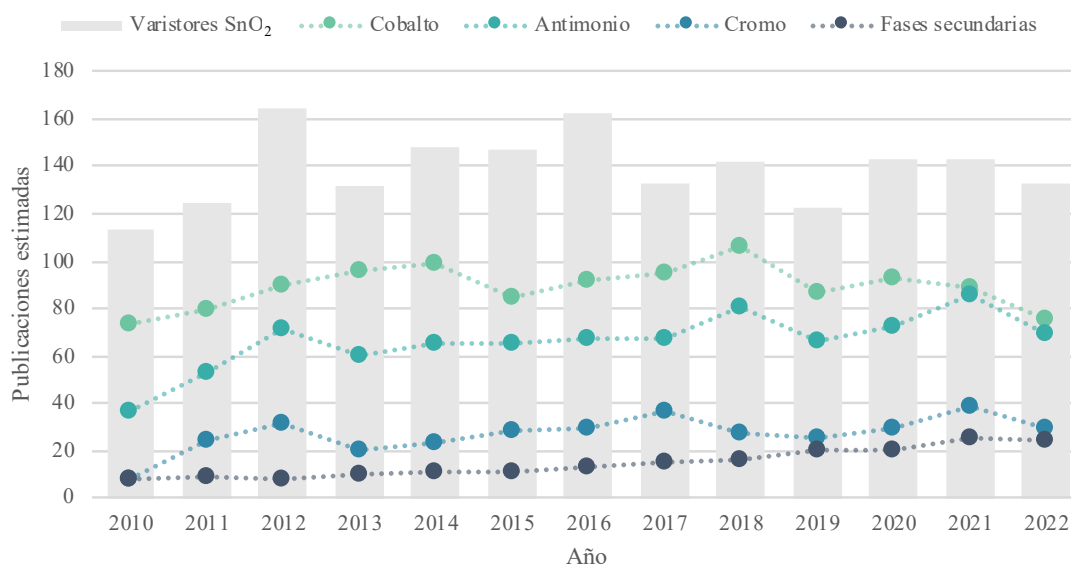


Figura 2.1 – Estimación de trabajos científicos publicados del 2010 al 2022 relacionados con sistemas varistores a base de SnO₂.

¹Estimación realizada a través de la plataforma *Google Scholar* utilizando criterios de búsqueda por compuesto y fecha de publicación.

Otro aspecto importante que suma complejidad al análisis de este tipo de sistemas es la interacción entre los dopantes y los efectos que resultan. Entre las consecuencias más observadas se encuentran la alteración del coeficiente de difusión, las transiciones de fase y la creación de fases secundarias [67]. Estos efectos dependen de la naturaleza de los dopantes, su concentración, distribución espacial y la interacción que establecen con la matriz del material. En particular, la formación de fases secundarias durante el procesamiento de varistores ha sido un factor altamente relevante que altera las propiedades microestructurales y eléctricas. Además, esta formación de fases secundarias ha proporcionado un punto de partida fundamental para comprender los mecanismos de difusión de los dopantes en la matriz cerámica. A pesar de su relevancia, solo un número limitado de estudios ha logrado detectar estas interacciones y una cantidad aún menor ha proporcionado una explicación exhaustiva (Figura 2.1). En la Tabla 2.1 se muestra un compendio de literatura relevante donde resaltan las diferentes combinaciones de dopantes que han sido probadas en sistemas varistores a base de SnO₂ desde finales del siglo pasado. En todos los trabajos seleccionados se utilizó la sinterización en atmósfera de aire como método de obtención; la forma de calcular el campo eléctrico de ruptura así como el coeficiente de no linealidad son también comparables.

Tabla 2.1 – Síntesis de literatura selecta relacionada con el estudio de sistemas cerámicos varistores a base de SnO₂: conjunto de dopantes, temperatura de sinterización (T_S), fases secundarias detectadas (F_d), coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_R).

Dopantes	T_S (°C)	F_d	α	E_R (V/cm)	Ref
Cr ₂ O ₃ - Zn ₂ SnO ₄	1400	Zn ₂ SnO ₄	30	250	[68]
ZnO - SiO ₂ - Nb ₂ O ₅	1400	Zn ₂ SnO ₄	13	1000	[62]
ZnO - SiO ₂ - Sm ₂ O ₃	1400	Zn ₂ SnO ₄	16	300	[69]
Co ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ - V ₂ O ₅	1350	V-Sn-O	5	17400	[70]
Co ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ - Ta ₂ O ₅ - TiO ₂	1350	Ta-O	54	4500	[71]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ - CuO - Y ₂ O ₃	1350	Sn-Cu-Y-O	33	1400	[72]
MnO ₂ - WO ₃	1300	MnWO ₄	6	10300	[73]
Co ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	1350	CoCr ₂ O ₄ , Co ₂ SnO ₄	49	7900	[74]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃	1150	CoCr ₂ O ₄	27	4100	[75]
Co ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃ - Sb ₂ O ₅	1350	Co ₂ SnO ₄	33	2620	[76]
CoO	1350	Co ₂ SnO ₄	18	5400	[77]
CoO - Nb ₂ O ₅	1450	Co ₂ SnO ₄	50	5710	[78]
Cr ₂ O ₃ - Sb ₂ O ₅ - Co ₂ SnO ₄	1350	Co ₂ SnO ₄	12	2277	[79]
Co ₂ O ₃ - Sb ₂ O ₃	1350	-	13	1276	[80]
Co ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	1350	-	6	5120	[81]
Co ₂ O ₃ - Ta ₂ O ₅	1350	-	13	8000	[82]
Co ₃ O ₄ - Sb ₂ O ₃ - MnO ₂ - CuO - Bi ₂ O ₃	1100	-	5	100	[83]
Co ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ - Bi ₂ O ₃	1200	-	15	3800	[84]
Co ₃ O ₄ - Nb ₂ O ₅ - La ₂ O ₃	1300	-	17	2900	[23]
Co ₃ O ₄ - Nb ₂ O ₅ - Fe ₂ O ₃	1300	-	4	3540	[85]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	1300	-	4	4000	[3]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	1300	-	4	3990	[86]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Ta ₂ O ₅ - ZnO	1400	-	11	1100	[87]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	1300	-	26	270	[88]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅	1135	-	6	2510	[89]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ - Bi ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	1350	-	9	330	[90]
CoO - Cr ₂ O ₃ - Nb ₂ O ₅ - Bi ₂ O ₃	1300	-	10	421	[91]
CoO - Nb ₂ O ₅	1300	-	8	1870	[92]
Al ₂ O ₃ - CuO - Nb ₂ O ₅	1250	-	15	4000	[93]

La Figura 2.2 muestra el contraste de las propiedades eléctricas entre los estudios publicados que han logrado detectar la presencia de fases secundarias y aquellos que no lo han hecho.

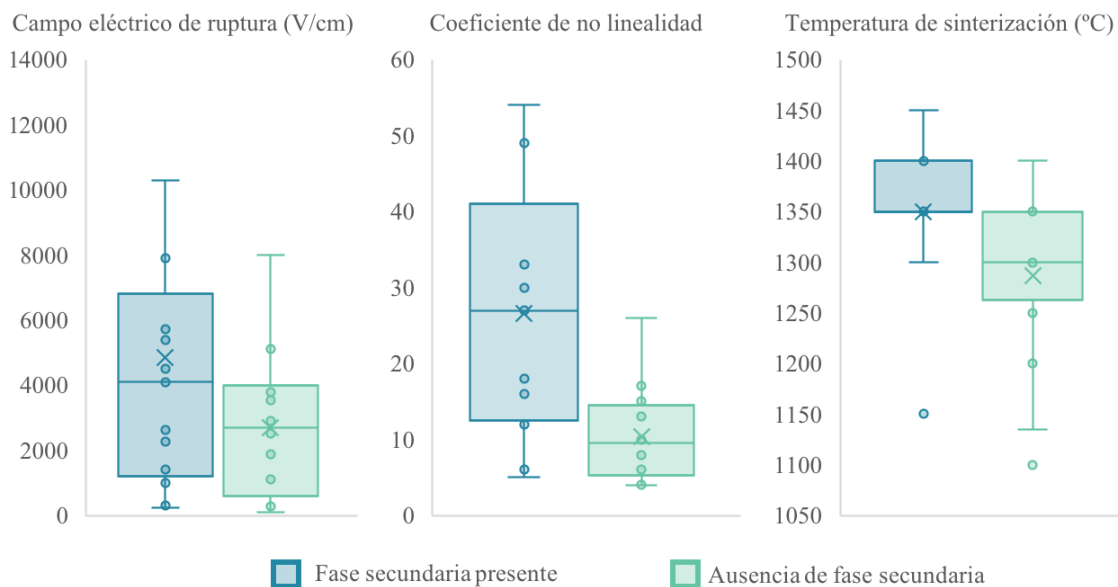


Figura 2.2 – Comparativa entre literatura selecta donde se detecta la presencia de fases secundarias: campo eléctrico de ruptura, coeficiente de no linealidad y temperatura de sinterización.

Esta comparación, aunque mejorable, brinda evidencia sustancial de que la investigación sobre la formación in-situ de fases secundarias es de gran importancia para la comprensión de los procesos implicados en la fabricación de varistores. Dicha importancia aumenta al observar que aquellos trabajos en los cuales se ha empleado una fase secundaria previamente sintetizada como dopante han logrado obtener propiedades eléctricas sobresalientes. En conjunto, estos hallazgos respaldan la necesidad de investigar en detalle la formación de fases secundarias y su influencia en las propiedades eléctricas de los varistores. Comprender los mecanismos subyacentes, identificar las condiciones óptimas de dopado y manipular la formación de fases secundarias de manera controlada permitirá mejorar la calidad y eficiencia de los varistores [94–96].

2.2. Problemática

Aunque el papel principal del Cr en sistemas cerámicos varistores basados en SnO_2 ha sido establecido como un dopante aceptor, también se han identificado efectos adicionales: disminución de las vacantes de oxígeno [97], inhibición de la densificación [98], formación de barreras de potencial [99] y precursor de la fase secundaria CoCr_2O_4 [100]. Este estudio hace un esfuerzo por contribuir a elucidar el rol del Cr y sus interacciones comparando el uso de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 como dopantes en un sistema SnO_2 dopado con Co y Sb.

2.3. Enfoque de la Tesis

Este trabajo de tesis se enfocó en el dopaje de varistores a base de SnO_2 con el objetivo de mejorar sus propiedades eléctricas mediante la prevención de la formación de fases secundarias. Para lograr lo anterior se exploraron diferentes estrategias de dopaje que se sintetizan en la Figura 2.3.



Figura 2.3 – Flujo de trabajo realizado dividido en cuatro etapas consecutivas para evaluar los efectos de los dopantes en el sistema definido.

En la **Etapa 1** dedicada a la síntesis de CoCr_2O_4 , se describen los procedimientos utilizados para la obtención de este material dopante, que consistió en la mezcla de sales de cromo y cobalto en proporciones adecuadas, seguida de una calcinación a alta temperatura. En la **Etapa 2**, dedicada a la inclusión de óxido de antimonio, se detallan los procedimientos para la preparación de los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 , utilizando diferentes concentraciones. En la **Etapa 3**, se presentan los resultados obtenidos al incluir este CoO y Co_3O_4 en el sistema varistor a base de SnO_2 . Finalmente, en la **Etapa 4** se compara detalladamente el uso de Cr_3O_2 y CoCr_2O_4 como dopantes.

2.3.1. Objetivos

El objetivo de este estudio es identificar los cambios de fase relevantes que involucren al Cr durante la sinterización de un sistema cerámico varistor a base de SnO_2 dopado con Co, Sb y Cr que permitan un mejor control sobre las propiedades eléctricas. En base a lo anterior, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar la fase CoCr_2O_4 mediante la técnica sol-gel. Se evaluarán los efectos de utilizar óxido de propileno e irradiación ultrasónica como alternativa a un agente gelante ácido.
2. Realizar un estudio comparativo que determine las principales diferencias entre utilizar Sb_2O_5 o Sb_2O_3 en un sistema cerámico varistor a base de SnO_2 dopado con Co, Sb y Cr. Se determinarán las cantidades óptimas que generen la mejor relación entre coeficiente de no-linealidad y corriente de fuga.
3. Realizar un estudio comparativo que determine las principales diferencias entre utilizar CoO o Co_3O_4 en un sistema cerámico varistor a base de SnO_2 dopado con Co, Sb y Cr. Se determinarán las cantidades óptimas que permitan una densificación adecuada.
4. Realizar un estudio comparativo que determine las principales diferencias entre utilizar Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 en un sistema cerámico varistor a base de SnO_2 dopado con Co, Sb y Cr. Se determinarán las cantidades óptimas que produzcan los valores más altos de coeficiente de no linealidad manteniendo la corriente de fuga al mínimo. Se propondrá un mecanismo de interacción que explique el rol del Cr.

2.3.2. Hipótesis

En comparación con Cr_2O_3 , la incorporación de la fase CoCr_2O_4 previamente sintetizada a un sistema varistor $\text{SnO}_2\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ sigue un mecanismo de interacción diferente con la matriz de SnO_2 y los dopantes que evita el deterioro de las características no óhmicas.

Capítulo 3

Metodología

En la presente sección se detallan los procedimientos empleados para la realización de cada una de las etapas contempladas en este proyecto de investigación. Algunos métodos específicos se encuentran descritos ampliamente en los apéndices correspondientes.

3.1. Obtención de la fase CoCr_2O_4

La síntesis de la fase CoCr_2O_4 se realizó según el método convencional sol-gel adaptando el uso de óxido de propileno y ultrasonido como promotores de la gelación; la [Figura 3.1](#) esquematiza el proceso. El procedimiento empleado que determina las cantidades necesarias de todos los reactivos para obtener 0.5 g de CoCr_2O_4 se detalla en el [Apéndice A](#).



Figura 3.1 – Proceso para la obtención de cocromita.

Como primer paso se diluyeron 1.7634 g de nitrato de cromo ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y 0.6413 g de nitrato de cobalto ($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 11.02 ml de alcohol etílico hasta formar una solución homogénea; posteriormente se añadieron 9.3 ml de óxido de propileno (OP) gradualmente. La solución resultante se introdujo en un baño ultrasónico ajustado a 40 kHz durante 10 min a 45 °C. Transcurrido el tiempo indicado se dió la formación del gel, en seguida se dejó envejecer durante 24 h a 90 °C. Finalmente, se establecieron nueve condiciones de calcinación que resultan de la combinación de tres temperaturas (400, 550 y 700 °C) y tres tiempos diferentes (1, 4 y 8 h), usando 10 °C min^{-1} como velocidad de calentamiento.

3.2. Obtención de varistores

La Figura 3.2 indica de manera general los pasos seguidos para la obtención de varistores y su correspondiente caracterización. Dada la naturaleza de estos materiales, la metodología es comparable con aquella utilizada para la fabricación de cerámica avanzada.

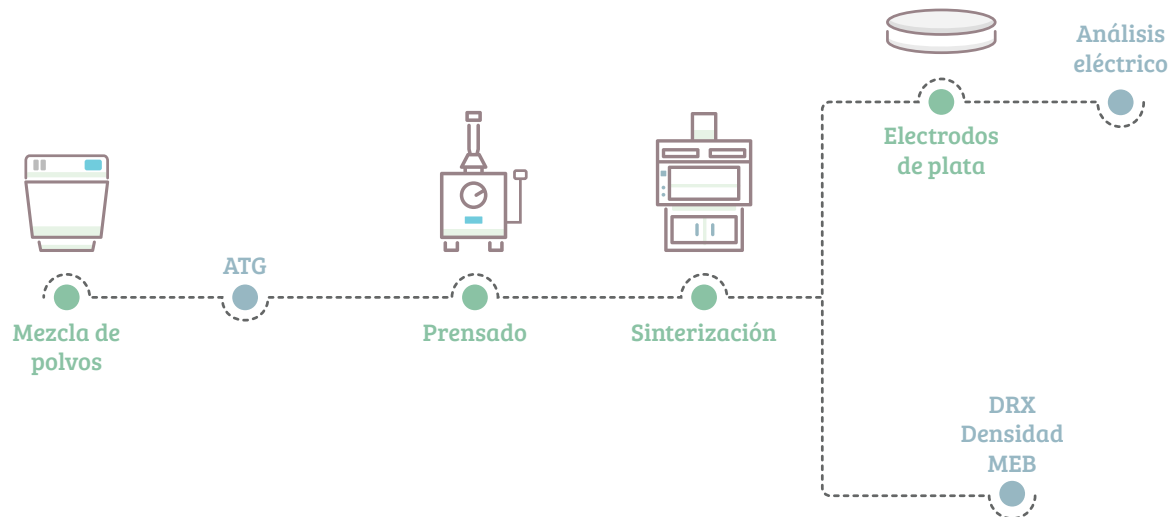


Figura 3.2 – Flujo de trabajo para la fabricación de varistores y su caracterización.

3.2.1. Sistemas cerámicos

En la **Etapa 2** el objetivo principal fue el de estudiar exclusivamente la interacción de los iones Sb^{3+} y Sb^{5+} con la matriz de SnO_2 y el Cr_2O_3 mediante el uso de Sb_2O_3 y Sb_2O_5 . Por lo anterior, las únicas variables consideradas fueron el estado de oxidación del óxido de antimonio y su concentración dentro del sistema cerámico. La **Tabla 3.1** muestra los detalles de todos los sistemas creados. La **Etapa 3 (Sección 4.3)** es diferente a la **Etapa 2** en cuanto a la utilización de dos tipos de óxido de cobalto (CoO y Co_3O_4) para evaluar la interacción de los iones Co^{2+} y Co^{3+} con la matriz de SnO_2 y el Cr_2O_3 . La **Tabla 3.2** detalla las cantidades utilizadas de cada compuesto. Finalmente, en la **Etapa 4**, los resultados de las etapas anteriores fueron tomadas en cuenta para establecer una matriz experimental que asegurase probar correctamente la hipótesis de este trabajo comparando el uso de la fase CoCr_2O_4 con el Cr_2O_3 . Las cantidades molares utilizadas pueden consultarse en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.1 – Composición molar de los sistemas cerámicos propuestos para la Etapa 2.

SnO ₂	Compuesto (mol%)			
	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅
98.95	1	0.05	-	-
98.90	1	0.05	0.05	-
98.85	1	0.05	0.10	-
98.75	1	0.05	0.20	-
98.55	1	0.05	0.40	-
98.90	1	0.05	-	0.05
98.85	1	0.05	-	0.10
98.75	1	0.05	-	0.20
98.55	1	0.05	-	0.40

Tabla 3.2 – Composición molar de los sistemas cerámicos propuestos para la Etapa 3.

SnO ₂	Compuesto (mol%)			
	Sb ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CoO	Co ₃ O ₄
99.90	0.05	0.05	-	-
98.90	0.05	0.05	1	-
96.90	0.05	0.05	3	-
94.90	0.05	0.05	5	-
98.90	0.05	0.05	-	1
96.90	0.05	0.05	-	3
94.90	0.05	0.05	-	5

Tabla 3.3 – Composición molar de los sistemas cerámicos propuestos para la Etapa 4.

SnO ₂	Compuesto (mol%)			
	CoO	Sb ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CoCr ₂ O ₄
98.95	1	0.05	-	-
98.90	1	0.05	0.05	-
98.85	1	0.05	0.10	-
97.95	1	0.05	1.00	-
96.95	1	0.05	2.00	-
98.90	1	0.05	-	0.05
98.85	1	0.05	-	0.10
97.95	1	0.05	-	1.00
96.95	1	0.05	-	2.00

3.2.2. Mezcla de polvos

A partir de las relaciones molares establecidas para cada sistema cerámico se calculó la cantidad necesaria en peso de cada compuesto para obtener un total de 5 g de mezcla. Utilizando el procedimiento descrito en el **Apéndice B** se desarrolló un programa computacional en Python con la intención de simplificar los cálculos (github.com/Itzcoat123).

La mezcla de los polvos se realizó en un molino planetario de alta energía (PULVERISSETE 7, FRITSCH) con viales de ágata (**Figuras 3.3 y 3.4**). En cada sistema cerámico la cantidad nece-

saria de cada compuesto se pesó en una balanza analítica (Figura 3.5) y se introdujo dentro de un vial junto con seis bolas de ágata de 10 mm de diámetro y 6 ml de agua destilada. Para garantizar una reproducibilidad aceptable en las propiedades eléctricas de los varistores la molienda se realizó a 300 rpm durante 60 min invirtiendo el sentido de giro cada 5 min. Estos parámetros fueron extraídos de un estudio previo orientado a la obtención de homogeneidad en la dispersión de los dopantes en la mezcla de polvos [101]. Después de la molienda, la mezcla húmeda fue secada durante 24 h a 130 °C en una estufa (Figura 3.6). El polvo seco fue triturado durante 10 min en un mortero de ágata (Figura 3.7) y almacenado.



Figura 3.3 – Molino planetario de alta energía.



Figura 3.4 – Vial y bolas de ágata.



Figura 3.5 – Balanza analítica.



Figura 3.6 – Estufa de calentamiento.



Figura 3.7 – Mortero de ágata.

3.2.3. Prensado

Las pastillas en verde se obtuvieron pesando una cantidad de 0.4 g de mezcla cerámica completamente seca. Para dotar de firmeza a la pastilla, se añadió una gota de alcohol polivinil (PVA) al 5%. Ambos elementos fueron mezclados en un mortero de ágata. Cuando se obtuvo de nuevo un polvo fino, éste se colocó dentro de un molde de acero (Figura 3.8) y se sometió a una presión de 2.4 toneladas métricas durante 60 s en una prensa uniaxial (Figura 3.9). Las pastillas obtenidas tuvieron un diámetro y espesor aproximado de 10 y 2 mm correspondientemente (Figura 3.10).



Figura 3.8 – Molde metálico.



Figura 3.9 – Prensa uniaxial.

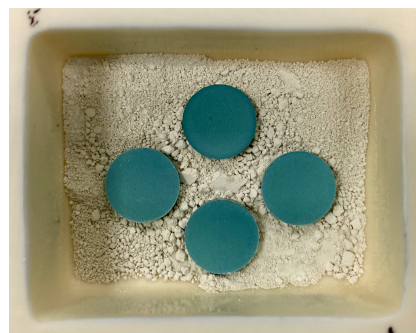


Figura 3.10 – Pastillas en verde obtenidas después del prensado.

3.2.4. Sinterización

El proceso de sinterización de las pastillas en verde se llevó a cabo en un horno tubular (NABERTHERM, RD 30/200/13), ver [Figura 3.11](#). El ciclo térmico programado ([Figura 3.12](#)) consistió en aumentar la temperatura a 200 °C durante 30 min para evaporar completamente cualquier residuo de agua. Posteriormente se incrementó la temperatura a razón de 5.75 °C min^{-1} para desintegrar lentamente el PVA. Cuando se alcanzó una temperatura de 1350 °C se mantuvo durante 1 h para completar la sinterización.



Figura 3.11 – Horno tubular.

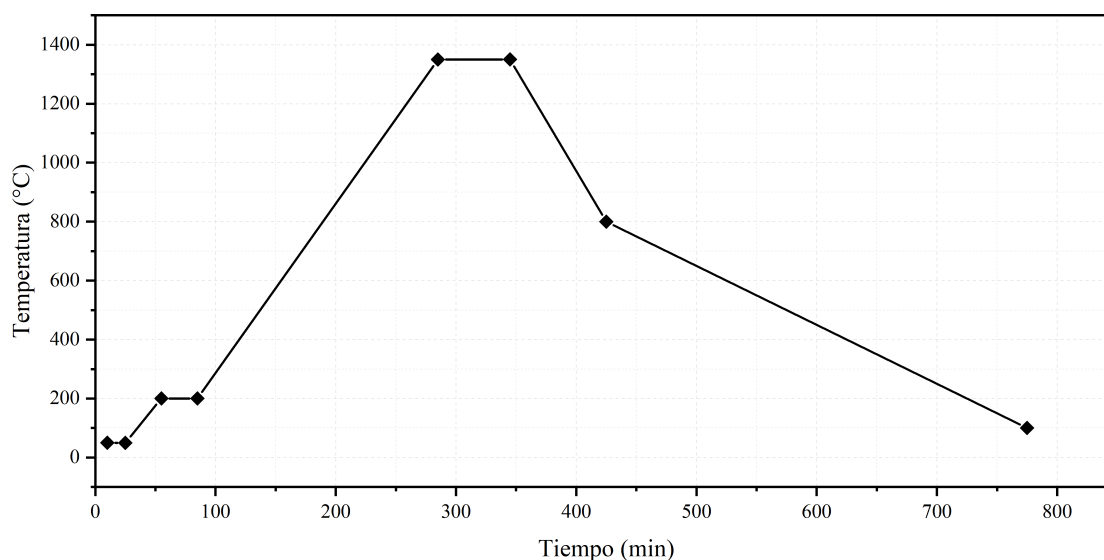


Figura 3.12 – Ciclo térmico utilizado para sinterizar los varistores.

A causa de la sinterización, el polvo cerámico compactado logró formar un cuerpo cohesivo. Tal y como lo describe la [Figura 3.2](#), algunas pastillas fueron recubiertas con pintura de plata de rápido secado en la superficie inferior y superior para crear los electrodos necesarios

en la caracterización eléctrica.

3.3. Caracterización

En las [Tablas 3.4 - 3.7](#) se presentan los análisis realizados en cada una de las etapas de esta tesis junto con los parámetros que se consideraron y el equipo utilizado. Detalles sobre algunos métodos específicos se exponen en los apéndices correspondientes.

Tabla 3.4 – Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 1

Estudio	Objeto de análisis	Resultado	Parámetros de medición	Equipo o software
Análisis termogravimétrico y diferencial de temperatura	Gel seco	Variación de la masa en función de la temperatura junto con señales exo y endotérmicas	<ul style="list-style-type: none"> • Barrido: 50 - 1300 °C • Atmósfera: aire • Velocidad de calentamiento: 20 °C min⁻¹ 	SDT Q6000, TA Instruments
Difracción de rayos x	Polvos calcinados	Fase y estructura cristalina	<ul style="list-style-type: none"> • 2θ: 10 - 90 ° • Radiación: Cu - Kα₁ • Resolución: 0.016 ° • Geometría: Bragg-Brentano 	Empyrean, PANalytical
Scherrer modificado	Difractogramas	Tamaño de cristal	Ver Apéndice C.1	Python
Refinamiento Rietveld	Difractogramas	Parámetros de red	Ver Apéndice C.2	HighScore Plus
Método de Bertaut	Difractogramas	Grado de inversión de la espinela	Ver Apéndice C.3	Matlab
Microscopía electrónica de barrido	Polvos calcinados	Morfología de las micro y nanopartículas	<ul style="list-style-type: none"> • Detector: Electrones secundarios • Voltaje: 15 kV • Magnificaciones: 200,000X 	SU8020, Hitachi
Análisis microestructural	Micrografías	Tamaño promedio de partícula		Fiji
Espectroscopía raman	Polvos calcinados	Información sobre el tipo de enlaces dentro de la muestra	<ul style="list-style-type: none"> • Longitud de onda: 830 nm • Resolución: 2 cm⁻¹ 	InVia, Renishaw equipado con un microscopio óptico confocal DM 2500, Leica

Tabla 3.5 – Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 2

Estudio	Objeto de análisis	Resultado	Parámetros de medición	Equipo o software
Análisis termogravimétrico y diferencial de temperatura	Sb ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₃ y mezcla de óxidos	Variación de la masa en función de la temperatura junto con señales exo y endotérmicas	<ul style="list-style-type: none"> • Barrido: 50 - 1400 °C • Atmósfera: aire • Velocidad de calentamiento: 20 °C min⁻¹ 	SDT Q6000, TA Instruments
Difracción de rayos x	Muestras sinterizadas	Fase y estructura cristalina	<ul style="list-style-type: none"> • 2θ: 10 - 80 ° • Radiación: Cu - Kα₁ • Resolución: 0.016 ° • Geometría: Bragg-Brentano 	Empyrean, PANalytical
Microscopía electrónica de barrido	Muestras sinterizadas	Morfología de la microestructura	<ul style="list-style-type: none"> • Detector: Electrones secundarios • Voltaje: 2 kV • Magnificaciones: 1,000X 	SU8020, Hitachi
Análisis microestructural	Micrografías	Tamaño promedio de grano	Norma ASTM-E112	Fiji
Método de Arquímedes	Muestras sinterizadas	Densidad y porosidad	Ver Apéndice D <ul style="list-style-type: none"> • Líquido auxiliar: Agua destilada • Temperatura: 20.4 °C 	Equipo para determinar densidad, OHAUS
Análisis I-V	Muestras sinterizadas con electrodos de plata	Curvas I-V	<ul style="list-style-type: none"> • I máximo: 10 mA • V máximo: Se ajustó a cada muestra • Número de pasos: 1,000 	Electrómetro 2657A, KEITHLEY
Análisis de propiedades no-ohmicas	Curvas I-V	Curvas J-E, E_B , α y L_k	Ver Apéndice E.1	Python
Análisis de barreras de potencial	Curvas J-E	Valor promedio de ϕ y β	Ver Apéndice E.2	Python

Tabla 3.6 – Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 3

Estudio	Objeto de análisis	Resultado	Parámetros de medición	Equipo o software
Análisis termogravimétrico y diferencial de temperatura	Co ₃ O ₄ , CoO y mezcla de óxidos	Variación de la masa en función de la temperatura junto con señales exo y endotérmicas	<ul style="list-style-type: none"> • Barrido: 50 - 1400 °C • Atmósfera: aire • Velocidad de calentamiento: 20 °C min⁻¹ 	SDT Q6000, TA Instruments
Difracción de rayos x	Muestras sinterizadas	Fase y estructura cristalina	<ul style="list-style-type: none"> • 2θ: 10 - 80 ° • Radiación: Cu - Kα₁ • Resolución: 0.016 ° • Geometría: Bragg-Brentano 	Empyrean, PANalytical
Refinamiento Rietveld	Difractogramas	Parámetros de red	Ver Apéndice C.2	HighScore Plus
Microscopía electrónica de barrido y de energía dispersiva	Muestras sinterizadas	Morfología de la microestructura y composición química	<ul style="list-style-type: none"> • Detector: Electrones secundarios • Voltaje: 2-20 kV • Magnificaciones: 1,000X, 5,000X 	Nova NanoSEM 200, FEI
Análisis microestructural	Micrografías	Tamaño promedio de grano	Norma ASTM-E112	Fiji
Método de Arquímedes	Muestras sinterizadas	Densidad y porosidad	Ver Apéndice D <ul style="list-style-type: none"> • Líquido auxiliar: Agua destilada • Temperatura: 22.8 °C 	Equipo para determinar densidad, OHAUS
Análisis I-V	Muestras sinterizadas con electrodos de plata	Curvas I-V	<ul style="list-style-type: none"> • I máximo: 10 mA • V máximo: Se ajustó a cada muestra • Número de pasos: 1,000 	Electrómetro 2657A, KEITHLEY
Análisis de propiedades no-ohmicas	Curvas I-V	Curvas J-E, E _B , α	Ver Apéndice E.1	Python

Tabla 3.7 – Lista de caracterizaciones realizadas en la Etapa 4

Estudio	Objeto de análisis	Resultado	Parámetros de medición	Equipo o software
Análisis termogravimétrico y diferencial de temperatura	Cr ₂ O ₃ , CoCr ₂ O ₄ , SnO ₂ y mezclas entre ellos	Variación de la masa en función de la temperatura junto con señales exo y endotérmicas	<ul style="list-style-type: none"> • Barrido: 50 - 1350 °C • Atmósfera: aire • Velocidad de calentamiento: 20 °C min⁻¹ 	SDT Q6000, TA Instruments
Difracción de rayos x	Muestras sinterizadas	Fase y estructura cristalina	<ul style="list-style-type: none"> • 2θ: 10 - 100 ° • Radiación: Co - Kα₁ • Resolución: 0.016 ° • Geometría: Bragg-Brentano 	Empyrean, PANalytical
Microscopía electrónica de barrido y de energía dispersiva	Muestras sinterizadas	Morfología de la microestructura y composición química	<ul style="list-style-type: none"> • Detector: Electrones secundarios • Voltaje: 2-20 kV • Magnificaciones: 1,000X, 5,000X 	Nova NanoSEM 200, FEI
Análisis microestructural	Micrografías	Tamaño promedio de grano	Norma ASTM-E112	Fiji
Método de Arquímedes	Muestras sinterizadas	Densidad y porosidad	Ver Apéndice D <ul style="list-style-type: none"> • Líquido auxiliar: Agua destilada • Temperatura: 23.1 °C 	Equipo para determinar densidad, OHAUS
Análisis I-V	Muestras sinterizadas con electrodos de plata	Curvas I-V	<ul style="list-style-type: none"> • I máximo: 10 mA • V máximo: Se ajustó a cada muestra • Número de pasos: 1,000 	Electrómetro 2657A, KEITHLEY
Análisis de propiedades no-ohmicas	Curvas I-V	Curvas J-E, E _B , α y L _k	Ver Apéndice E.1	Python
Análisis de barreras de potencial	Curvas J-E	Valor promedio de φ y β	Ver Apéndice E.2	Python

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Etapa 1: Síntesis y caracterización de la fase CoCr_2O_4

El primer objetivo específico que se planteó en esta tesis fue la síntesis de la fase CoCr_2O_4 . Tras revisar la literatura existente que se refiere al método sol-gel, fue posible describir detalladamente el mecanismo por el cual se da la transición de sol a gel con el uso de óxido de propileno e irradiación ultrasónica [102–105].

4.1.1. Formación del gel

Durante el inicio de la síntesis, las sales precursoras solubilizadas en etanol crean los iones hidratados $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$. La base nucleófila del óxido de propileno tiene la capacidad de capturar protones de los iones hidratados; cuando estos dos elementos interactúan da inicio el proceso de hidrólisis. Como resultado de la protonación del óxido de propileno, son creados los iones $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ (Figura 4.1a). Simultáneamente ocurre la apertura del anillo del óxido de propileno atrayendo así compuestos electrofílicos del tipo $[\text{NO}_x]^-$ (Figura 4.1b). Finalmente, la condensación de los complejos hidrolizados y el agua conduce a la creación de enlaces M-O-M y, por lo tanto, a la formación del gel (Figura 4.1c).

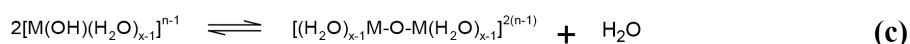
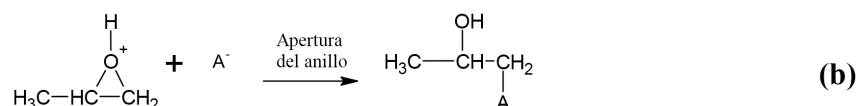
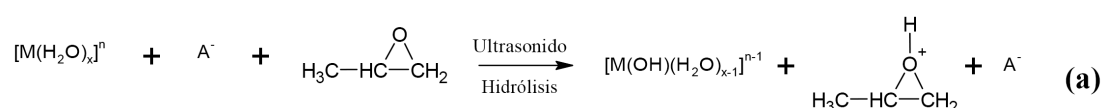


Figura 4.1 – Mecanismo sol-gel propuesto utilizando óxido de propileno como agente gelante: (a) hidrólisis, (b) apertura de anillos y (c) formación de enlaces M-O- M.

Existen dos problemas que han sido discutidos ampliamente en la literatura que examina la obtención de compuestos bimetálicos (como la fase CoCr_2O_4) mediante sol-gel. El primero

de ellos trata sobre la susceptibilidad a la hidrólisis de cada sal precursora utilizada en la síntesis. Cuando ésta es muy grande la condensación de los iones sucede de manera asincrónica provocando la formación de un gel heterogéneo o incompleto. El segundo se relaciona con la acidez de las sales. Comúnmente las sales con carga $\leq 3+$ dificultan la protonación del epóxido ocasionando su precipitación de modo que se imposibilita la formación de un gel [106]. Ésta última problemática impidió que sucediera la transición sol-gel en la síntesis de la fase CoCr_2O_4 debido a que se utilizaron sales iónicas con cargas de 2+ (Co) y 3+ (Cr). Sin embargo, al someter a la solución homogénea de iones hidratados y óxido de propileno a ultrasonido, el gel logró formarse en un tiempo de 10 min sin ningún aditivo ácido.

Una forma de explicar los efectos positivos que tiene la cavitación (producida por el ultrasonido) sobre la formación del gel es como se describe a continuación. Al disolver las sales iónicas en etanol, la diferencia entre el nivel de acidez de las moléculas de H_2O coordinadas y no coordinadas con los iones metálicos pueden conducir a la formación de precipitados debido al reordenamiento electrónico entre los átomos metálicos y el oxígeno [102]. Este fenómeno es notable en soluciones bimetálicas. Durante la fase previa a la hidrólisis, los efectos de la cavitación mejoran considerablemente la dispersión de los iones hidratados dentro del medio en comparación con la agitación convencional. En consecuencia, se evita su precipitación y se asegura homogeneidad en la reacción de ambos precursores metálicos con el óxido de propileno. Además, la temperatura generada por la cavitación ayuda a la desprotonación de las sales hidratadas en un tiempo reducido. El catión H^+ resultante reacciona inmediatamente con el óxido de propileno dando lugar a la hidrólisis y a la formación de enlaces M-O-M. Después de 24 h el gel no presentó ningún cambio adverso lo que demuestra que es posible la condensación de iones metálicos con cargas 2+ y 3+ utilizando óxido de propileno y ultrasonido.

4.1.2. Análisis termogravimétrico

Antes de calentar el gel para dar paso a la cristalización, los parámetros de calcinación se establecieron con fundamento en el análisis termogravimétrico presentado en la [Figura 4.2](#). Los resultados de este estudio indican la presencia de tres eventos térmicos que provocan la pérdida de casi el 60% de masa total. El primero de ellos corresponde a una señal endotérmica amplia con su mínimo en 105 °C causada por la desorción de agua y la evaporación del óxido de propileno remanente. Después, se presenta un evento exotérmico a 218 °C que es congruente con la temperatura a la cual el óxido de propileno comienza a descomponerse [107]. Finalmente, el pico exotérmico a 306 °C sugiere la deshidratación de los complejos metálicos y la descomposición de unidades NO_x [104]. La evidencia sugiere que el comienzo de la formación de la fase CoCr_2O_4 tiene lugar a 390 °C. Un pico exotérmico acompañado con la invariancia en la curva de peso son características de la cristalización de materiales en análisis termogravimétricos.

En contraste con los estudios de Cui, et al. (2005) [108], las modificaciones al método sol-gel antes descritas lograron reducir el tiempo de gelación a 10 min, y la temperatura de cristalización de CoCr_2O_4 a 390 °C. Estos resultados pueden ser explicados por la elevada homogeneidad de las cadenas poliméricas en el gel causada por la exposición al ultrasonido y el secado adecuado. La correcta dispersión de los dímeros metálicos facilita el flujo de calor a través del polvo, creando puntos de nucleación a temperaturas más bajas. En vista del comportamiento térmico del gel seco, los parámetros de calcinación seleccionados fueron temperaturas de 400, 550 y 700 °C durante 1, 4 y 8 h.

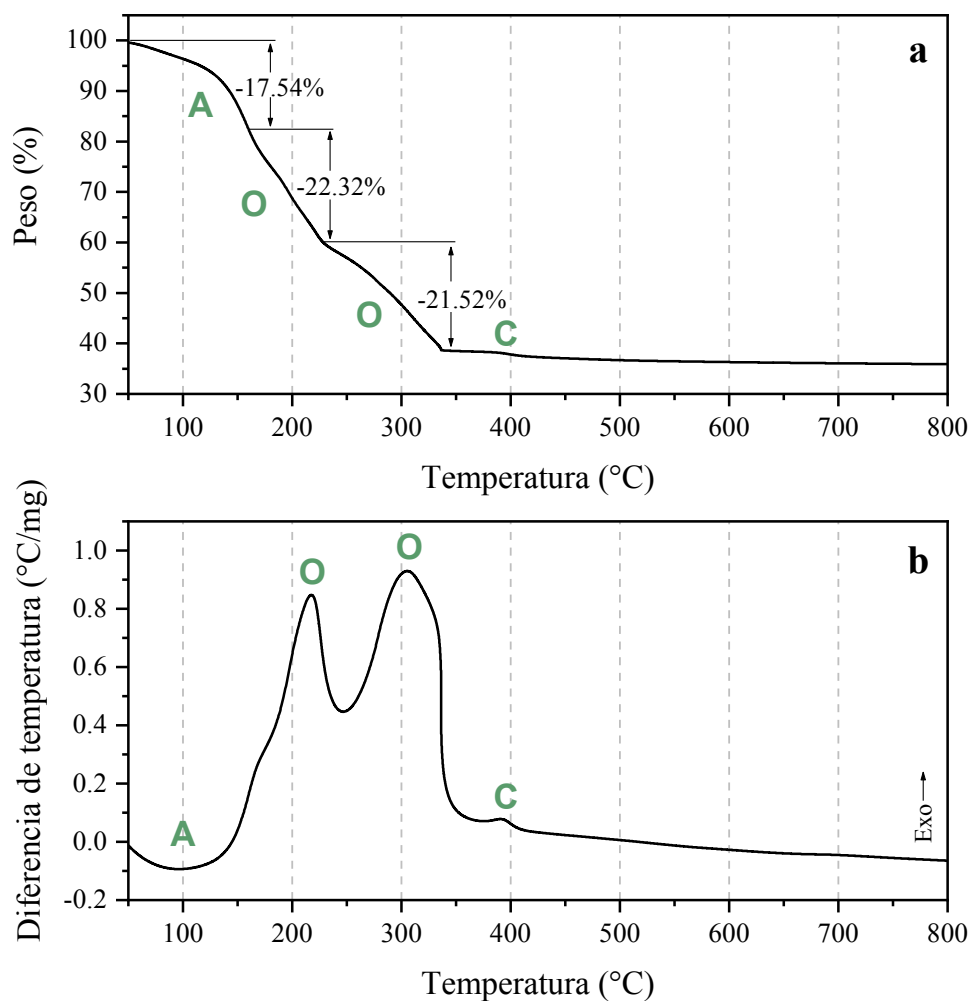


Figura 4.2 – Análisis térmico (TG-DT) del gel seco. Pérdidas de masa (a) y señales endo y exotérmicas (b) asociadas a la desorción de agua (A), a la descomposición de materia orgánica (O) y a la cristalización de CoCr_2O_4 (C).

4.1.3. Morfología y composición

A manera de ejemplo, la [Figura 4.3](#) muestra una selección representativa de las micrografías expuestas en la [Figura E.1](#). De manera general, es posible observar que existe un incremento en el tamaño de partícula a medida que aumenta la temperatura de calcinación ([Tabla 4.1](#)). A 400 °C se forman partículas muy finas que van desde los 12 hasta los 26 nm. Con la temperatura más alta (700 °C) las partículas aumentan su tamaño llegando hasta los 42 nm. Debido a sus dimensiones, el área superficial de estas nanopartículas es relativamente grande. Las partículas pequeñas con un área superficial grande tienden a agruparse para reducir su energía superficial [109], razón por la cual son notorias las aglomeraciones en las micrografías. En cuanto a la morfología, las nanopartículas obtenidas a 400 y 550 °C exhiben una forma cuasi-esférica. Mientras que a 700 °C se pueden observar efectos de sinterización que provocan la formación de bordes rectos bien definidos.

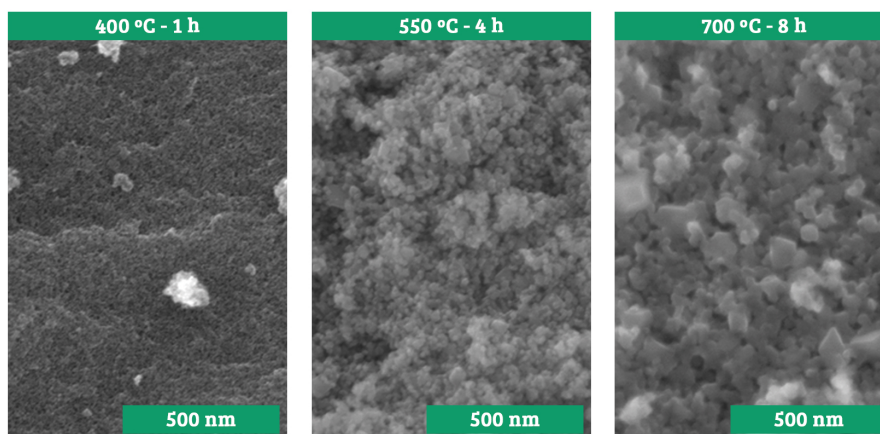


Figura 4.3 – Micrografías seleccionadas de nanopartículas de CoCr_2O_4 . Las muestras calcinadas a 400 °C durante 1 h (a) y a 550 °C durante 4 h (b) consisten en nanopartículas cuasi esféricas con tamaños entre 12 y 26 nm.

El mapeo elemental reveló que la distribución de Co y Cr es uniforme en todos los experimentos realizados. En la [Figura 4.4](#) se muestra el mapeo de las partículas obtenidas a 400 °C durante 1h, mientras que en el [Apéndice F](#) se encuentran el resto de mapeos.

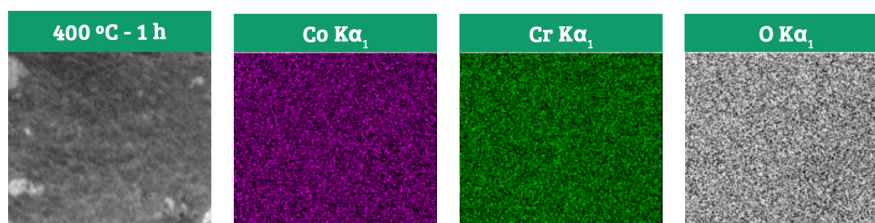


Figura 4.4 – Composición química de las nanopartículas de CoCr_2O_4 mediante espectroscopía de energía dispersiva.

4.1.4. Evolución cristalina

La información sobre pureza y composición de todas las muestras calcinadas se complementó con los difractogramas presentados en la [Figura 4.5a](#). Todos los picos detectados fueron indexados correctamente a la carta cristalográfica de CoCr_2O_4 (ICSD-01-800-1668), lo que indica la adecuada obtención de la fase sin impurezas incluso utilizando los parámetros de calcinación más bajos (400 °C durante 1 h).

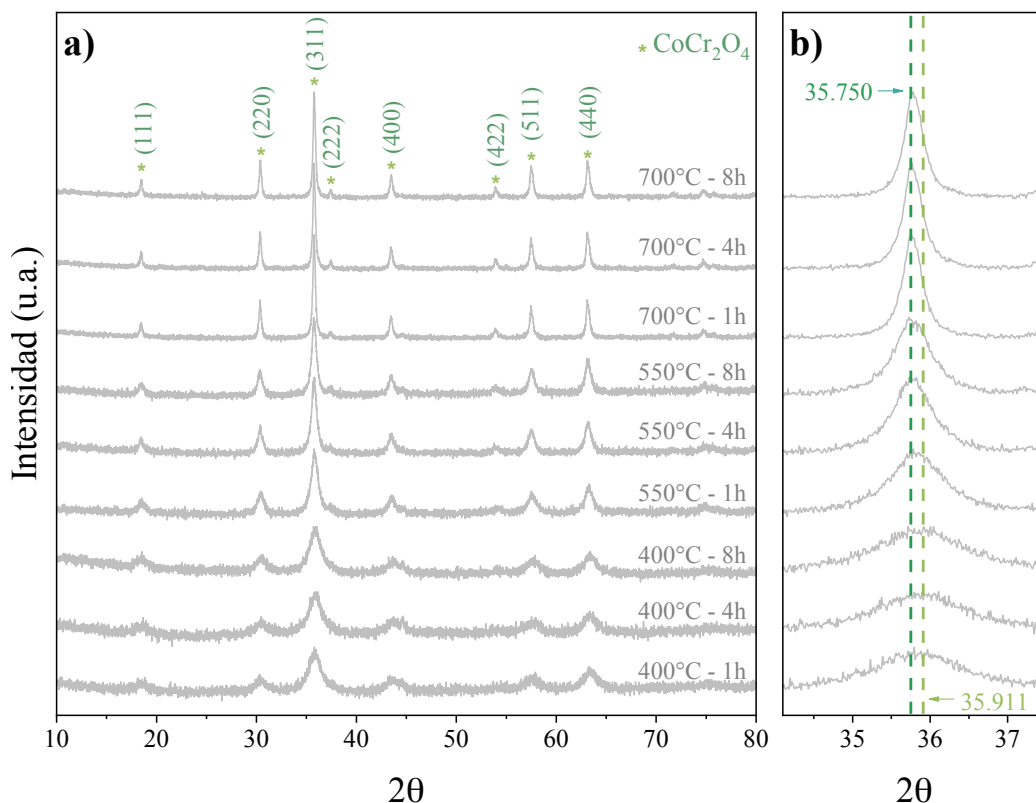


Figura 4.5 – Difractogramas de la fase CoCr_2O_4 obtenida a diferentes condiciones de calcinación (a). Acercamiento a la reflexión asociada al plano 311 (b).

A partir de la [Figura 4.5b](#), se puede comprobar un corrimiento de todas las reflexiones hacia ángulos bajos conforme la temperatura y el tiempo de calcinación aumentan, indicando un aumento en el parámetro de red a . Esta observación se comprobó y cuantificó mediante refinamiento Rietveld. Por otro lado, la variación en la anchura de los picos sugiere cambios en el tamaño de cristal. En este caso, se utilizó la ecuación modificada de Scherrer asumiendo una forma cuasi esférica para todas las partículas al cuantificar este parámetro. La [Tabla 4.1](#) y la [Figura 4.6](#) muestran un resumen de los valores obtenidos.

Tabla 4.1 – Parámetros estructurales y cristalinos de las partículas de CoCr_2O_4 obtenidas con diferentes tratamientos térmicos posterior a la síntesis: tamaño promedio de partícula (T_p), parámetro de red (a), tamaño promedio de cristal (T_c).

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	T_p (nm)	a (Å)	T_c (nm)
400	1	16	8.305	5.59
400	4	14	8.308	5.30
400	8	15	8.311	9.11
550	1	18	8.319	10.65
550	4	19	8.323	12.93
550	8	26	8.325	14.82
700	1	23	8.333	34.94
700	4	42	8.334	34.12
700	8	24	8.335	30.94

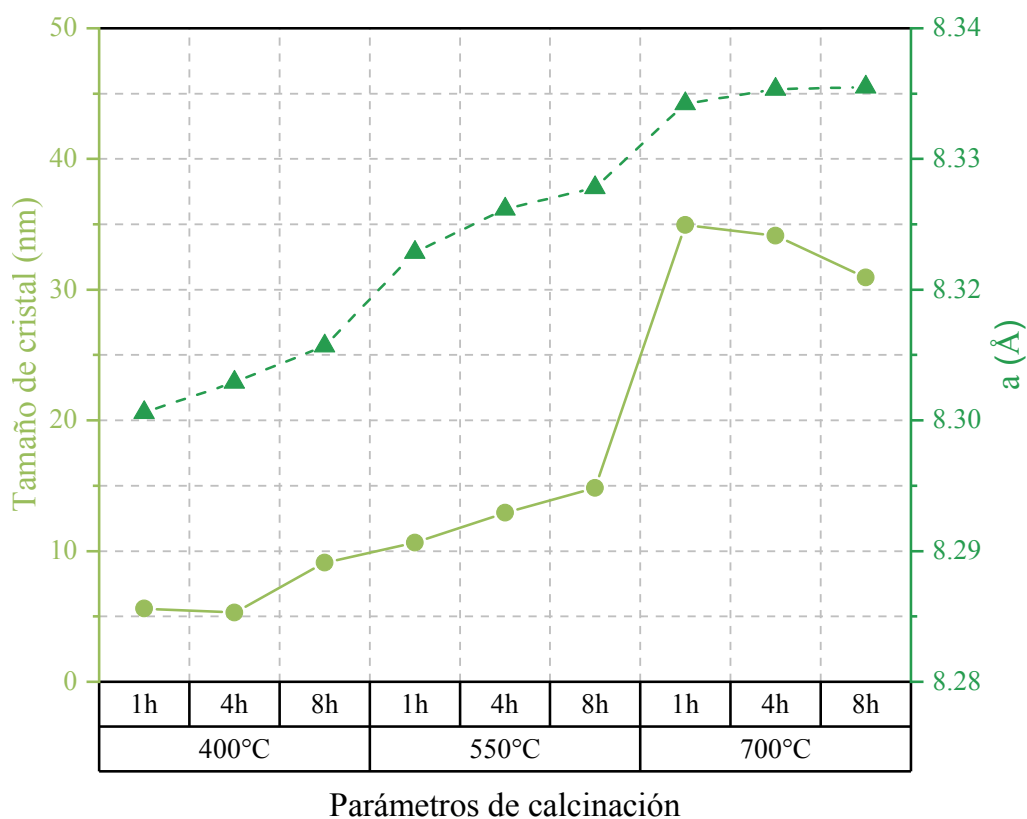


Figura 4.6 – Evolución del tamaño del cristal y del parámetro de red de las partículas de CoCr_2O_4 en función de los parámetros de calcinación. Tanto el tamaño de cristal como el parámetro de red a incrementan conforme la temperatura y el tiempo de calcinación aumentan.

En conjunto, estos resultados agregan información valiosa al mismo tiempo que respaldan las tendencias observadas en las micrografías presentadas en la sección anterior. Las bajas intensidades y la gran anchura de los picos en las muestras calcinadas a 400 °C surgen de las limitadas condiciones para el crecimiento de los cristales. El aumento en el tiempo de calcinación de 1 a 4 u 8 h a una temperatura constante provoca ligeras variaciones en el tamaño de los cristales de CoCr_2O_4 (Figura 4.6). En contraste, cuando la temperatura de calcinación aumenta

a 550 o 700 °C, los incrementos en el tamaño de cristal son más notorios, llegando hasta valores de 34.94 nm. El crecimiento del cristal permite la detección de planos cristalinos de baja intensidad [como (222) o (422)] debido a que el cristal se vuelve suficientemente grande como para producir interferencias destructivas alrededor del ángulo de Bragg de dichos planos, provocando que la intensidad de los picos aumente y su anchura disminuya. Otro hallazgo relevante es la ligera reducción en el tamaño promedio de los cristales en las nanopartículas obtenidas a una temperatura de 700 °C. Esta variación podría resultar de las variaciones en el parámetro de posición del oxígeno (u), el cual muestra la variación más significativa durante períodos de 1, 4 y 8 h mientras se mantiene la temperatura a 700 °C (E8). Estos hallazgos, aunque preliminares, sugieren que existe una energía de activación para el crecimiento del cristal que se encuentra por encima de los 550 °C [109].

El incremento del parámetro a resulta muy interesante dado que no hay evidencia de alguna inclusión atómica diferente a Cr o Co, mas bien se plantea que los esfuerzos en el cristal causados por el intercambio en las posiciones iónicas de Co^{2+} , Cr^{3+} y O^{2-} son un factor importante en la variación de a . Dicha hipótesis es respaldada por los resultados de la espectrometría Raman y comprobada por el análisis de Bertaut hecho a los difractogramas.

Recapitulando, en esta primera etapa se logró sintetizar CoCr_2O_4 mediante sol-gel utilizando óxido de propileno e irradiación ultrasónica. La temperatura de calcinación del gel seco tuvo un efecto más notorio en la cristalización de CoCr_2O_4 que el tiempo. Del mismo modo, la temperatura mostró tener una influencia significativa en el grado de desorden iónico según los resultados del análisis Bertaut. Debido a la facilidad de síntesis y el tamaño de partícula, las nanopartículas obtenidas a 700 °C durante 1 h fueron seleccionadas para utilizarse como dopantes en el sistema varistor estudiado Sección 4.4. La próxima sección introduce el análisis sistemático que estudia la influencia del estado de oxidación de los dopantes seleccionados en sistemas varistores a base de SnO_2 , comenzando por los óxidos de antimonio Sb_2O_5 y Sb_2O_3 .

4.2. Etapa 2: Efectos del Sb_2O_3 y Sb_2O_5 en un sistema varistor a base de SnO_2

Como se estableció en el [Capítulo 1](#), examinar las posibles interacciones entre los precursores durante la fabricación de cerámicos basados en SnO_2 es de suma importancia. Atendiendo dicha problemática, en esta etapa se propuso la adición progresiva de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 en un sistema cerámico basado en SnO_2 (ver [Capítulo 3.2.1](#)) para comprender la interacción del óxido de antimonio con la matriz de SnO_2 durante la sinterización.

4.2.1. Análisis termogravimétrico

Como primer paso, se analizó de manera individual a los dopantes Sb_2O_3 y Sb_2O_5 por medio de termogravimetría. Los resultados se muestran en las [Figuras 4.7a](#) y [4.7b](#) para el Sb_2O_3 y Sb_2O_5 , respectivamente. La primera derivada del peso (dw/dT) se calculó diferenciando las variaciones de peso con respecto a la temperatura y se graficó junto con la señal diferencia de temperatura (DT).

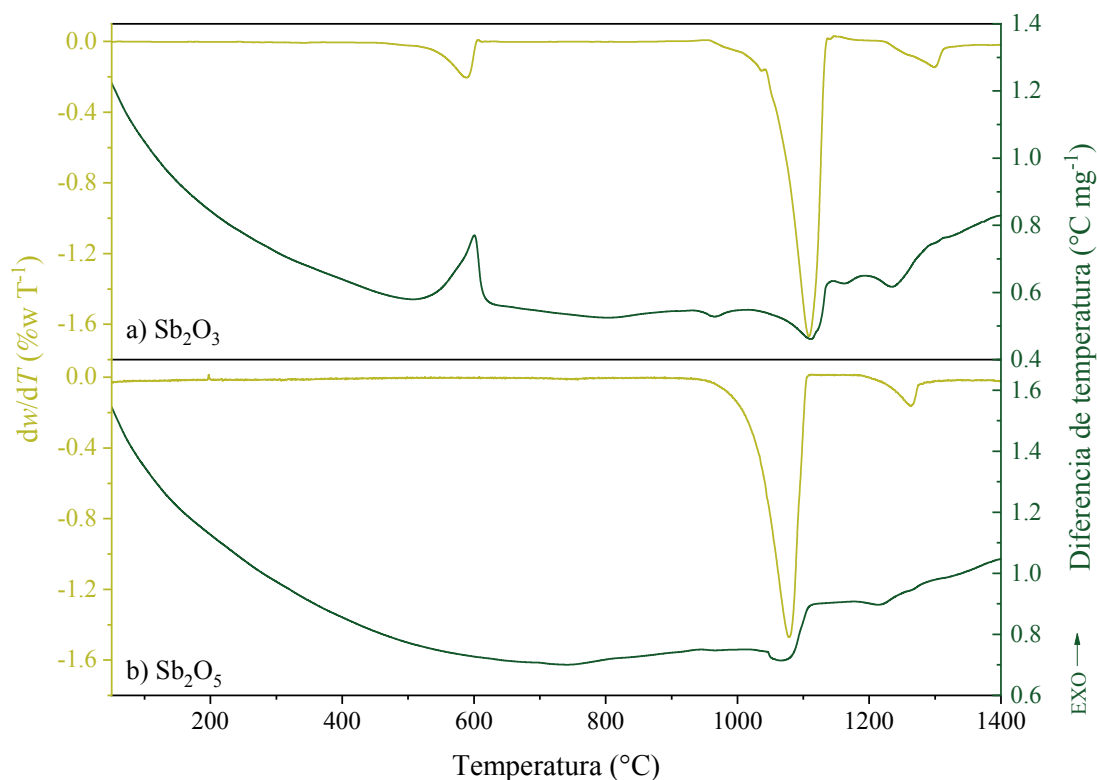


Figura 4.7 – Diferencial de peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro) de los dopantes Sb_2O_3 (a) y Sb_2O_5 (b) desde la temperatura ambiente hasta 1400 °C.

Las curvas de la [Figura 4.7a](#) muestran una pérdida de peso notable además de un evento exotérmico en el rango de temperatura de 500–600 °C, esto sugiere la oxidación simultánea y la volatilización parcial de Sb_2O_3 [110]. Los resultados de estudios anteriores indican que bajo estas condiciones la fase resultante es Sb_2O_4 compuesta por $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ y $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ [111]. Conforme aumenta la temperatura, se presentan dos pérdidas de masa adicionales a 1110 y 1300 °C junto con señales endotérmicas. Comparando el área bajo ambas señales dw/dT , la pérdida

de peso es notablemente mayor a 1110 °C. Este hecho permite deducir que el Sb_2O_4 resultante de la oxidación del Sb_2O_3 está compuesto mayoritariamente por $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ que comienza a sublimar a ~1050 °C, mientras que $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ lo hace a ~1195 °C en atmósfera de oxígeno [111]. Por el contrario, el comportamiento térmico del Sb_2O_5 (Figura 4.7b) se mantiene constante hasta los 960 °C, donde comienza a perder peso gradualmente hasta alcanzar su pérdida máxima a los 1077 °C. Otra ligera disminución en el peso se produce a 1263 °C. La reducción de Sb_2O_5 a Sb_2O_4 y la sublimación simultánea de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ pueden explicar la primera pérdida de masa, mientras que la segunda pérdida puede estar relacionada con la sublimación de $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$.

Los efectos termogravimétricos de la adición progresiva de óxido de antimonio al sistema varistor a base de SnO_2 se muestran en las Figuras 4.8 y 4.9. El sistema referencia, sin óxido de antimonio, muestra una pérdida de peso considerable acompañada con una señal endotérmica a 880 °C (Figuras 4.8a y 4.9a). Dicho comportamiento está relacionado con la reducción de Co_3O_4 a CoO y su interacción simultánea con SnO_2 para formar Co_2SnO_4 [1]. Después de 1150 °C se observa una pérdida de peso acelerada debido a la degradación de SnO_2 . Cuando se añade Sb_2O_3 al sistema, la reducción de Co_3O_4 se desplaza hacia 930 °C (Figuras 4.8b-e). Una inspección más cercana al rango de temperatura de 380-490 °C revela un ligero incremento de peso con el aumento gradual del contenido de Sb_2O_3 ; éste fenómeno es más evidente en el sistema con 0.4%mol de Sb_2O_3 (Figura 4.8e). En cambio, la adición gradual de Sb_2O_5 (Figura 4.9) fomenta una caída en el peso junto con un evento exotérmico a 340 °C. La señal relacionada con la reducción de Co_3O_4 a 930 °C se mantiene similar a las muestras con Sb_2O_3 .

La derivada del peso cobra relevancia ya que permite distinguir a los fenómenos termodinámicos asociados a cambios en la estructura de los óxidos de antimonio de la pérdida de masa producto de la desorción de agua y la volatilización de SnO_2 . Considerando a la concentración molar de óxido de antimonio como la única variable en los sistemas cerámicos, las señales por debajo de 450 °C asociadas a un ligero aumento en peso cuando Sb_2O_3 es añadido (Figura 4.8) y a una notoria pérdida de peso cuando se utiliza Sb_2O_5 (Figura 4.9), pueden explicarse por la forma en cómo el oxígeno se involucra en la formación de Sb_2O_4 :



Con base en el análisis estequiométrico de las Ecuaciones 4.1 y 4.2, es evidente que la cantidad de Sb_2O_4 que se forma de manera *in-situ* es la misma tanto si se añade Sb_2O_3 o Sb_2O_5 . Además, la reducción de Co_3O_4 en CoO (Ecuación 4.3) y la formación teórica de Co_2SnO_4 (Ecuación 4.4) a ~880 °C se desplazan hacia temperaturas altas con el aumento del óxido de antimonio. Estos hallazgos, junto con lo informado por otros estudios [63], validan la hipótesis de que la mezcla de SnO_2 con otros compuestos puede acelerar o retrasar reacciones fisicoquímicas entre sus componentes individuales o colectivos.



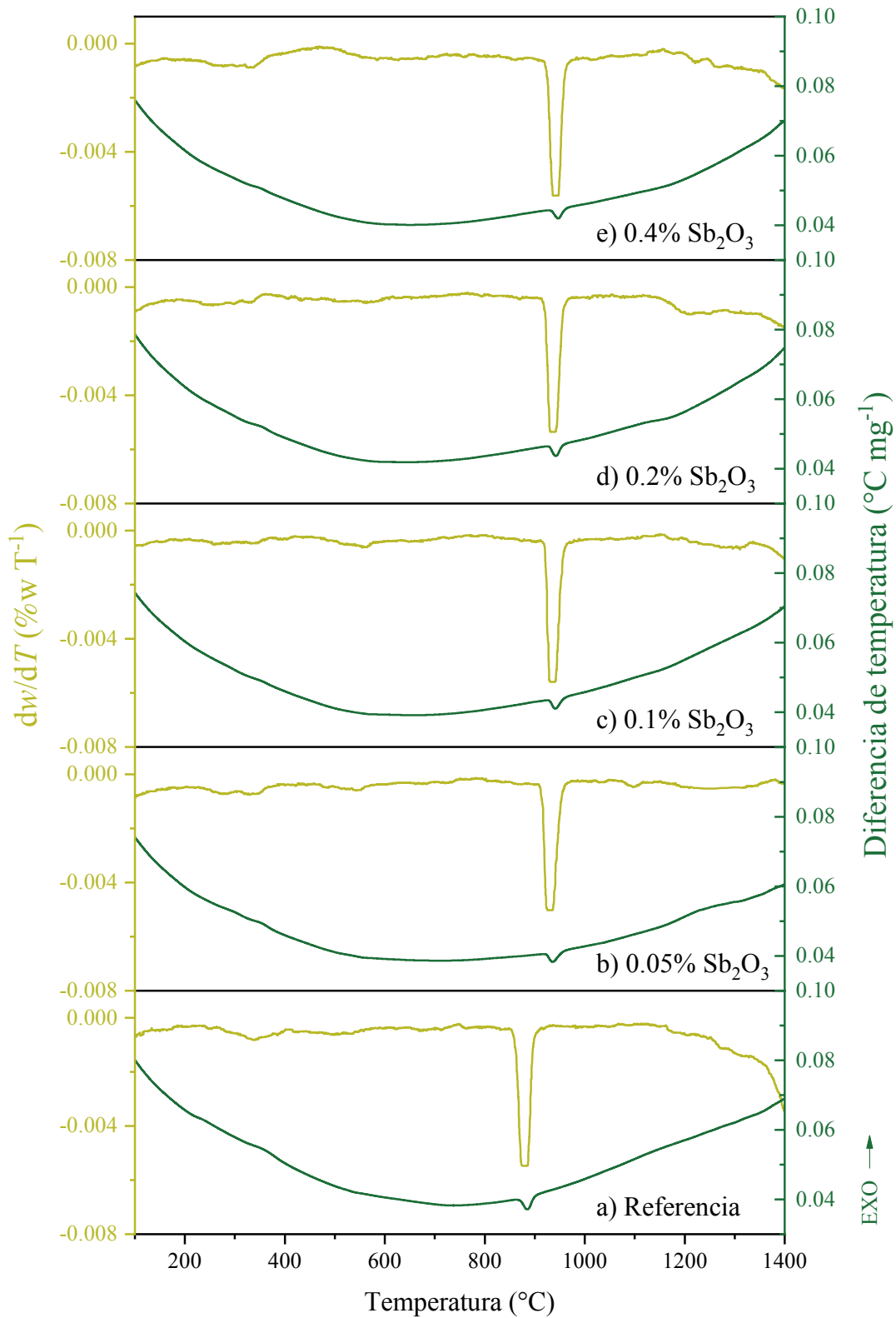


Figura 4.8 – Análisis térmico de los sistemas cerámicos a base de SnO₂ dopados con diferentes concentraciones de Sb₂O₃. Diferencial de peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro).

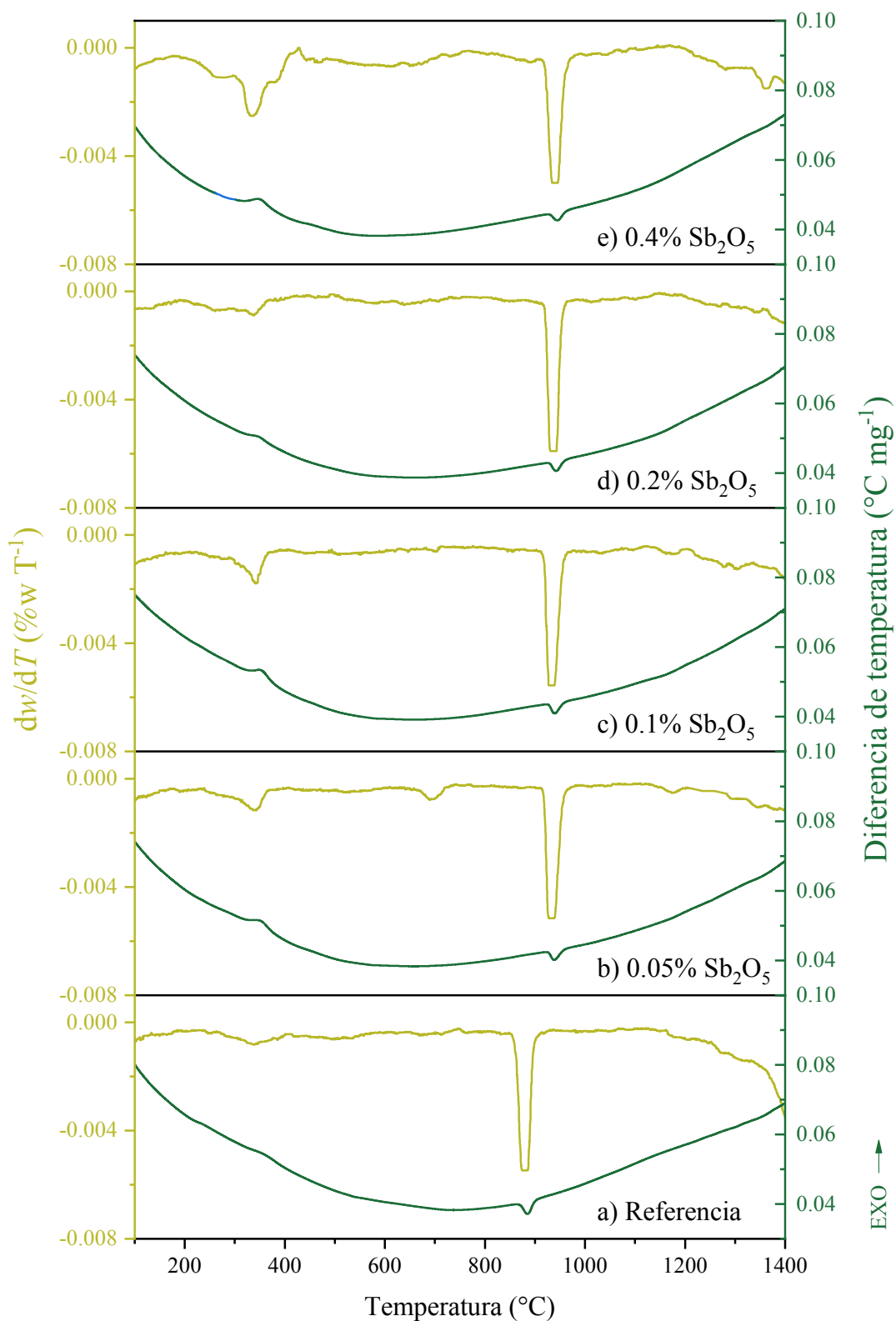


Figura 4.9 – Análisis térmico de los sistemas cerámicos a base de SnO₂ dopados con diferentes concentraciones de Sb₂O₅. Diferencial de peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro).

Tabla 4.2 – Valores de tamaño promedio de grano (G), densidad (ρ), contracción lineal (γ) y porosidad (P) de los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 .

Muestra	G (μm)	ρ (g cm^{-3})	γ (%)	P (%)
Referencia	11.2	6.75 ± 0.01	12.43 ± 1.48	2.84 ± 0.10
0.05 % Sb_2O_3	11.2	6.67 ± 0.03	13.03 ± 0.06	4.06 ± 0.46
0.1 % Sb_2O_3	11.2	6.69 ± 0.01	12.97 ± 0.06	3.80 ± 0.09
0.2 % Sb_2O_3	11.2	6.72 ± 0.01	12.83 ± 0.21	3.34 ± 0.14
0.4 % Sb_2O_3	11.2	6.75 ± 0.02	13.17 ± 0.06	2.94 ± 0.29
0.05 % Sb_2O_5	11.2	6.70 ± 0.03	12.73 ± 0.15	3.56 ± 0.37
0.1 % Sb_2O_5	13.3	6.67 ± 0.05	12.83 ± 0.06	4.07 ± 0.65
0.2 % Sb_2O_5	13.3	6.70 ± 0.01	12.63 ± 0.29	3.57 ± 0.13
0.4 % Sb_2O_5	13.3	6.70 ± 0.01	13.07 ± 0.32	3.66 ± 0.10

4.2.2. Microestructura

En la [Figura 4.10](#) se muestran los difractogramas obtenidos para todas las muestras. Las reflexiones características de la fase SnO_2 tipo rutilo (ICSD 98-011-3396) se acoplan correctamente con el patrón de la muestra referencia ([Figura 4.10](#)). En particular, los difractogramas referentes a la adición de 0.05, 0.1 y 0.2%mol Sb_2O_3 evidenciaron la presencia de la espinela Co_2SnO_4 ; estos datos deben ser interpretados con cautela. Sin embargo, justo como se mencionó en la introducción de este trabajo, la adición de dopantes específicos modifica la manera en cómo interaccionan los demás compuestos del sistema cerámico, incluso modificando la difusión de iones en la matriz. Tomando como base lo anterior, la adición de cantidades específicas de Sb_2O_3 podrían promover o limitar la producción in-situ de Co_2SnO_4 en este tipo de sistemas cerámicos. Más adelante se mostrará que independientemente de la formación de Co_2SnO_4 , las propiedades estructurales y eléctricas no se ven alteradas por este fenómeno.

La microestructura de la muestra referencia y de aquellas dopadas con óxido de antimonio se presentan en las [Figuras 4.11](#) y [4.12](#), respectivamente. De manera adicional, la [Tabla 4.2](#) especifica los valores medidos del tamaño de grano promedio, densidad, contracción lineal y porosidad. La microestructura sinterizada de la muestra referencia ([Figura 4.11](#)) exhibe una formación de grano adecuada con alta densidad (6.75 g cm^{-3}), un tamaño promedio de $11.2 \mu\text{m}$ por grano y una porosidad relativa de 2.84%. Con la adición de 0.05%mol de Sb_2O_3 ([Figura 4.12a](#)), la densidad cae a 6.67 g cm^{-3} y la porosidad aumenta hasta 4.06%. Después, la inclusión progresiva de Sb_2O_3 por encima del 0.05%mol ([Figuras 4.12b-d](#)) provoca un aumento de la densidad de hasta 6.75 g cm^{-3} nuevamente, mientras que la porosidad disminuye hasta el 2.94%. De manera semejante, cuando se utiliza Sb_2O_5 , la densidad desciende a 6.67 g cm^{-3} con 0.1%mol, luego alcanza un valor máximo de 6.70 g cm^{-3} con 0.4%mol. En resumen, las tendencias que siguen la densidad, porosidad y contracción lineal son equivalentes con el uso de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 ; además, la diferencia entre éstas es mínima cuando se considera la desviación estándar de cada medición ([Figura 4.13](#)).

La ausencia de fases adicionales distintas de SnO_2 , comprobado por difracción de rayos x ([Figura 4.10](#)), sugiere que todos los dopantes se disolvieron correctamente en la red cristalina del SnO_2 . De esta manera es posible evaluar específicamente el rol del óxido de antimonio, evitando los efectos adversos que otros dopantes provocan cuando no se incorporan adecuadamente. Por ejemplo, adiciones mayores a 1%mol de Co_3O_4 inducen la formación y aglomeración intergranular de la fase Co_2SnO_4 [112], mientras que el exceso de Cr_2O_3 limita el crecimiento de grano cuando se utiliza a una concentración mayor que 0.05%mol [100].

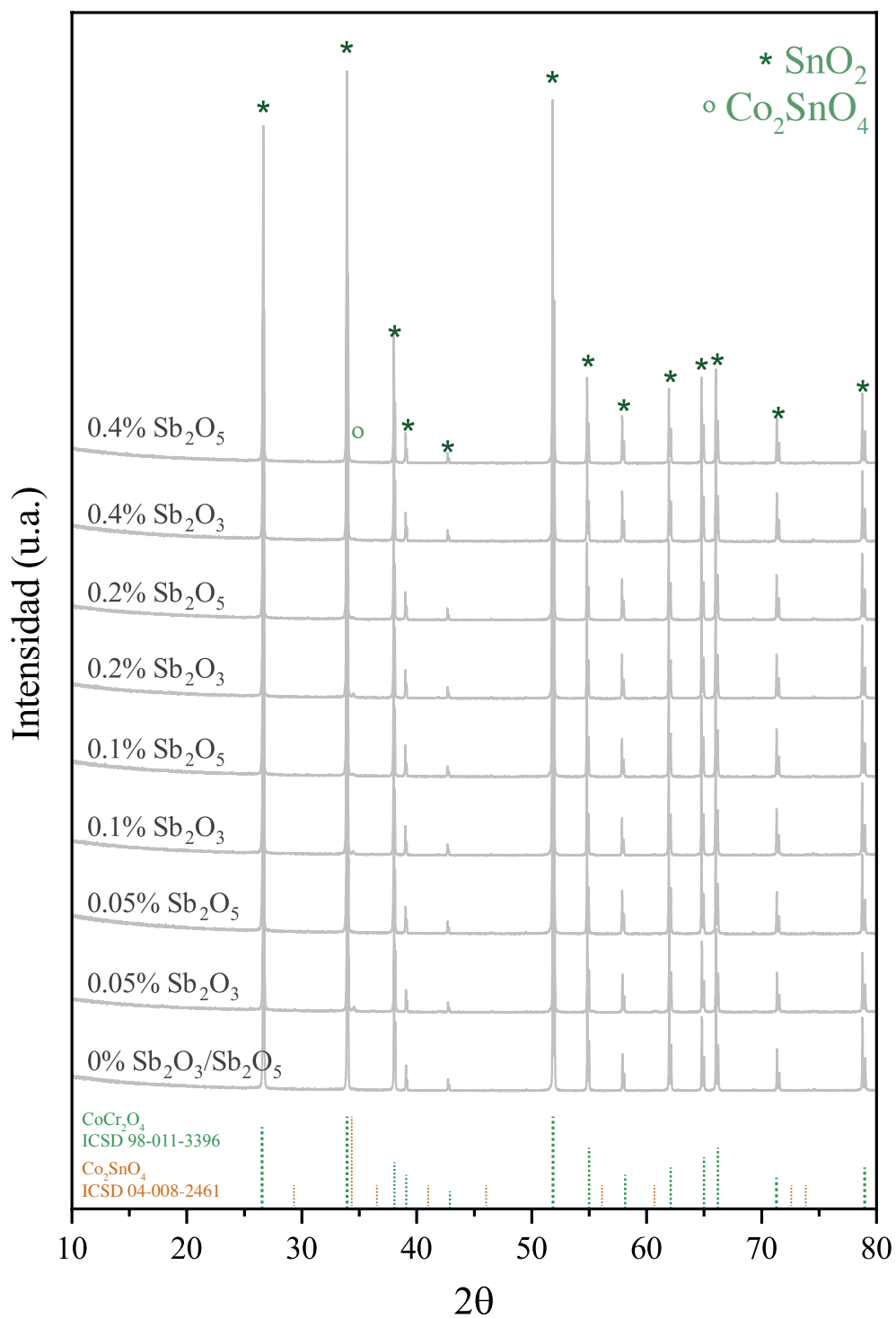


Figura 4.10 – Difractogramas de los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 con diferentes concentraciones molares. La fase predominante es SnO_2 .

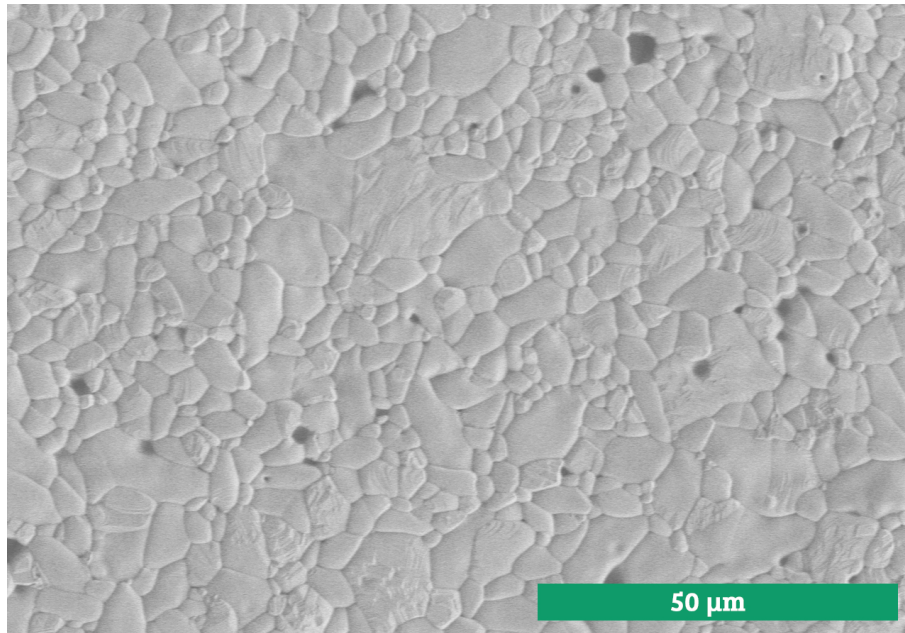
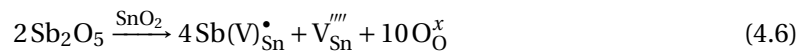
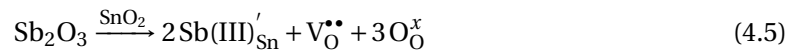
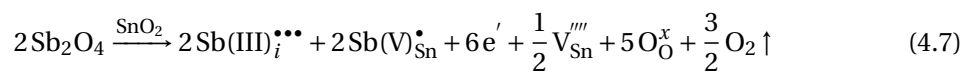


Figura 4.11 – Microestructura del varistor obtenido sin óxido de antimonio.

Típicamente, los defectos creados en la red cristalina del SnO_2 cuando se disuelve Sb_2O_3 o Sb_2O_5 son descritos como sigue:



sin embargo, los resultados presentados anteriormente sugieren la formación in-situ de la fase Sb_2O_4 y su posterior difusión en la matriz de SnO_2 durante la sinterización. Esta hipótesis propone una nueva forma de entender la incorporación de iones Sb en la red cristalina del óxido de estaño que difiere con lo establecido en la literatura actualmente. El fundamento de esta premisa parte de la composición cristalina de la fase Sb_2O_4 , la cual está formada por tetraedros Sb(III)O_4 y octaedros Sb(V)O_6 empaquetados en una red ortorrómbica. Las condiciones termodinámicas que ofrece la sinterización provocan la segregación de los iones Sb^{3+} y Sb^{5+} . La susceptibilidad del ion Sb^{3+} por coordinarse de manera tetraédrica hace que su incorporación de manera intersticial sea favorecida. En cambio, la diferencia en el tamaño de los iones Sn^{4+} (0,69 Å) y Sb^{5+} (0,60 Å) propicia la sustitución de Sn^{4+} por Sb^{5+} . Por lo tanto, la ecuación que describe los defectos cristalinos creados por el dopaje de la fase SnO_2 con Sb_2O_4 , tomando en cuenta lo aquí descrito, se define a continuación:



Como se comprobó anteriormente, añadir el mismo porcentaje molar de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 al sistema cerámico, produce la misma cantidad de Sb_2O_4 , y de manera intuitiva, la misma cantidad de iones Sb^{3+} y Sb^{5+} . De esta manera, cualquier cambio observado en la microestructura de los varistores estará relacionado principalmente con la concentración molar más que con el estado de oxidación del óxido de antimonio. Por ejemplo, cuando Sb_2O_3 o Sb_2O_5 son añadidos

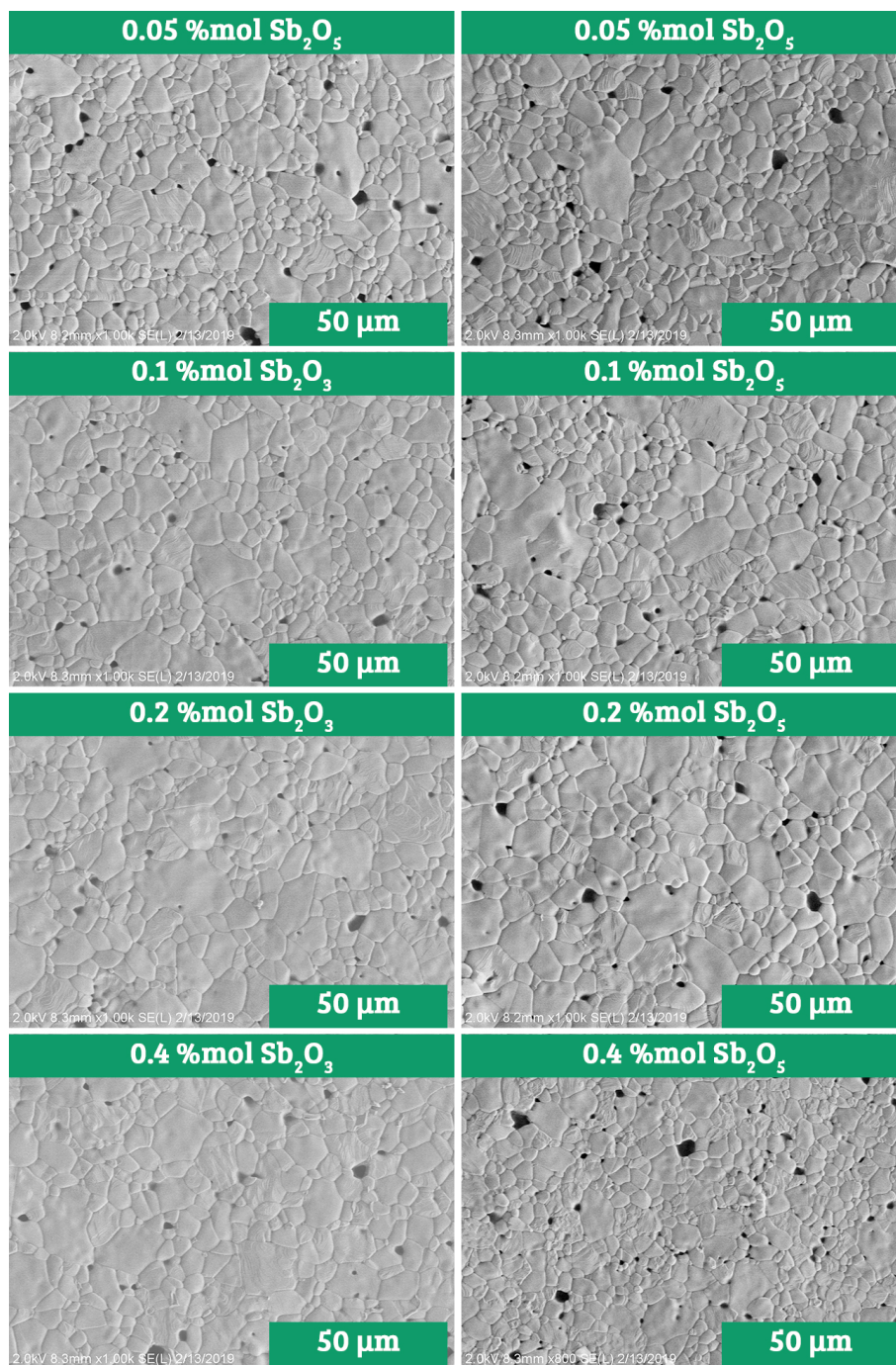


Figura 4.12 – Microestructura de los varistores dopados con Sb_2O_3 (columna izquierda) y Sb_2O_5 (columna derecha) utilizando diferentes concentraciones molares (0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 %mol).

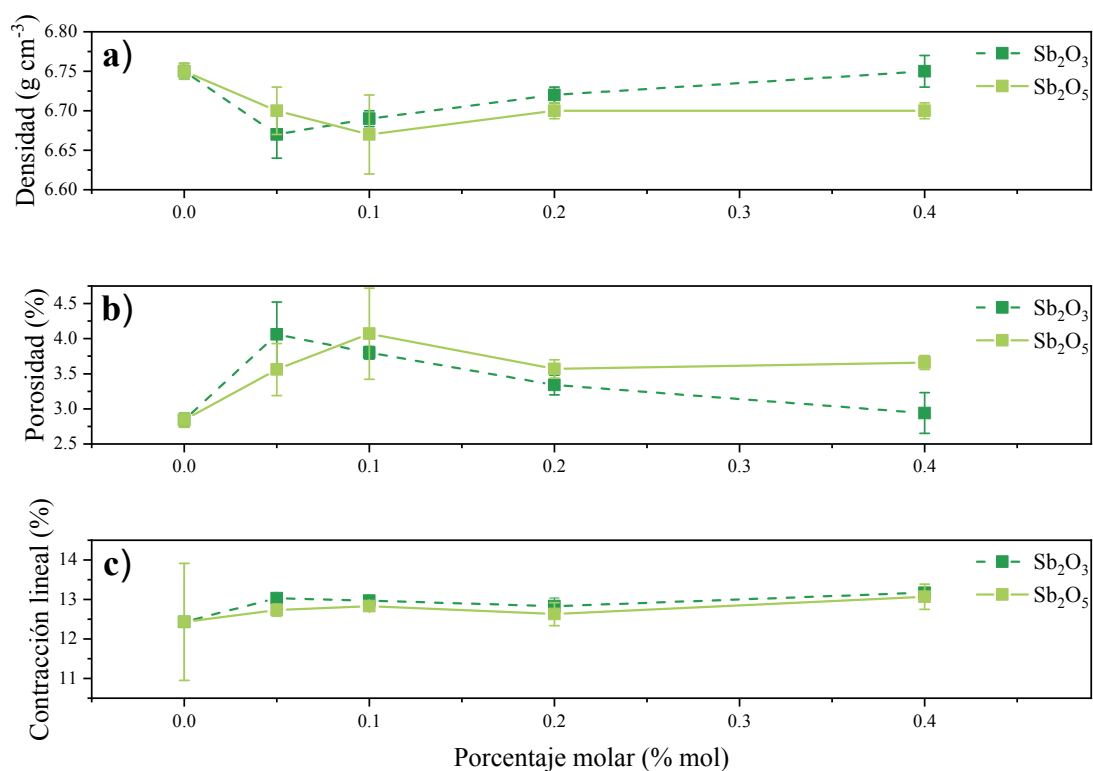


Figura 4.13 – Tendencia de los parámetros estructurales para los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 . Las figuras muestran los valores y la desviación estándar de la densidad (a), porosidad (b) y contracción lineal (c).

con una concentración de 0.05 %mol se retrasa la densificación y se acelera la consolidación de granos de SnO_2 con respecto a la muestra referencia. La baja densidad, la porosidad intergranular y la formación de pequeños granos respaldan este supuesto. En cambio, el aumento de la densidad y la disminución de la porosidad cuando se incorpora óxido de antimonio por encima del 0.05 %mol sugiere el predominio de mecanismos densificantes durante la sinterización como la difusión de los límites de grano y el transporte de materia desde el centro de los granos hacia afuera. Este comportamiento dual (ver Figura 4.13) puede estar asociado a un límite de solubilidad del Sb en la fase SnO_2 cercano a 0.05 %mol. Más allá de este límite, la acumulación de los defectos cristalinos descritos en la Ecuación 4.7 tienden a promover la densificación y la disminución en la porosidad.

4.2.3. Propiedades eléctricas

Respecto a las propiedades eléctricas, la Figura 4.14 demuestra que todas las muestras poseen un comportamiento no lineal. Independientemente de la adición de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 existe una tendencia muy evidente a desplazar la curva J - E hacia valores pequeños de E a medida que aumenta la concentración de óxido de antimonio.

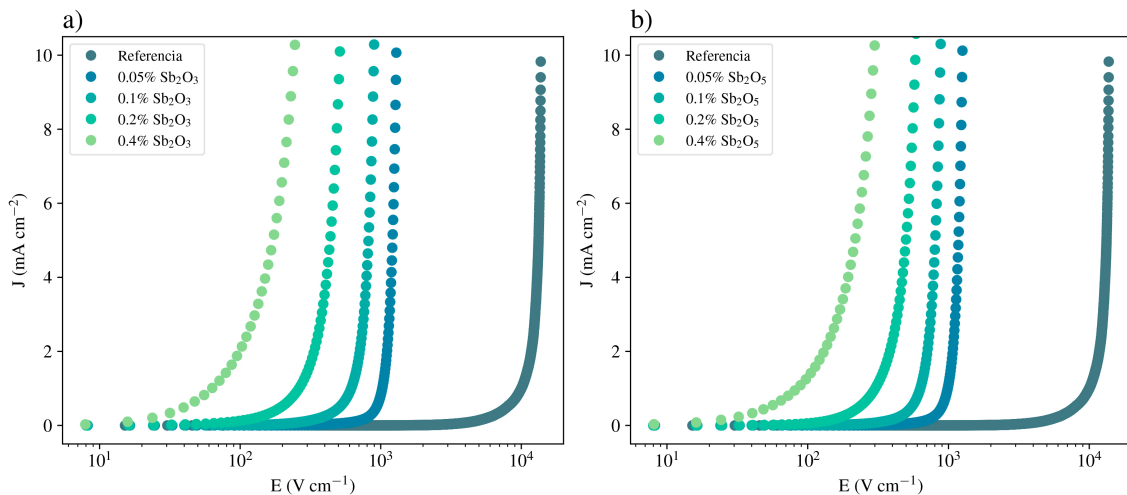


Figura 4.14 – Curvas representativas J - E de todos los varistores dopados con Sb_2O_3 (a) o Sb_2O_5 (b) usando diferentes concentraciones molares.

La muestra de referencia mostró un campo eléctrico de ruptura estimado en $9994.84 \text{ V cm}^{-1}$, un valor α de 7.2 y 0.59 mA cm^{-2} como corriente de fuga (Tabla 4.3). Las adiciones de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 en concentraciones de 0.05 %mol promueven un ligero aumento en el valor de α (Figura 4.14a) y una caída en el campo eléctrico de ruptura (Figura 4.14b). Este último valor de E_B presenta potencial para ser empleado en la producción de varistores diseñados para aplicaciones de baja tensión. Sin embargo, el valor de α medido resulta muy bajo en comparación con el de los varistores actualmente disponibles en el mercado. La incorporación de 0.1, 0.2 y 0.4 %mol de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 reduce los valores de E_B y α hasta 67 V cm^{-1} y 1.8, respectivamente. Por el contrario, la corriente de fuga aumenta a medida que aumenta la concentración de óxido de antimonio, alcanzando un valor máximo de 0.68 mA cm^{-2} a 0.4 %mol de Sb_2O_5 . El análisis estadístico de todos estos resultados reveló la disminución de la desviación estándar con el aumento del óxido de antimonio, siendo los valores más bajos aquellos producidos por la adición de Sb_2O_5 a una concentración de 0.4 %mol. Además, la Tabla 4.3 concentra los valo-

res estimados para la altura y la anchura de la barrera de potencial calculada como se detalla en el Apéndice E.

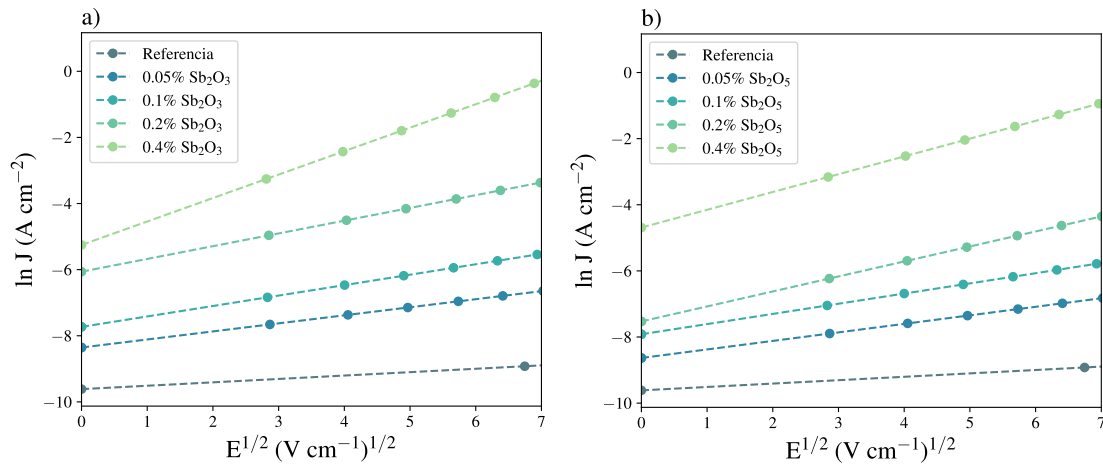


Figura 4.15 – Curvas representativas de $\ln J-E^{1/2}$ para los varistores dopados con Sb_2O_3 (a) y Sb_2O_5 (b) usando diferentes concentraciones molares. La intersección de las rectas con el eje y en $E^{1/2} = 0$ es utilizada para estimar un valor para ϕ .

Tabla 4.3 – Valores estimados del coeficiente de no linealidad (α), campo eléctrico de ruptura (E_B), corriente de fuga (L_k), altura (ϕ) y anchura (β^{-1}) promedio de las barreras de potencial de los varistores dopados con Sb_2O_3 y Sb_2O_5 .

%mol	Óxido	α	E_B (V cm ⁻¹)	L_k (mA cm ⁻²)	ϕ (eV)	β^{-1} (V ^{1/2} cm ^{-1/2} eV ⁻¹)
-	-	7.2 ± 1.7	9994.84 ± 85	0.59 ± 0.07	0.51	382.83
0.05	Sb_2O_3	8.4 ± 2.0	937.99 ± 84	0.37 ± 0.17	0.48	161.38
	Sb_2O_5	7.6 ± 1.7	867.22 ± 83	0.39 ± 0.15	0.49	152.41
0.1	Sb_2O_3	6.5 ± 1.3	614.95 ± 62	0.42 ± 0.14	0.46	124.55
	Sb_2O_5	4.8 ± 1.7	497.22 ± 124	0.53 ± 0.15	0.47	127.76
0.2	Sb_2O_3	3.3 ± 0.5	241.41 ± 40	0.58 ± 0.02	0.42	101.94
	Sb_2O_5	3.2 ± 0.3	278.1 ± 37	0.59 ± 0.01	0.46	86.69
0.4	Sb_2O_3	1.8 ± 0.1	66.87 ± 5	0.67 ± 0.06	0.40	55.43
	Sb_2O_5	1.9 ± 0.1	84.42 ± 6	0.68 ± 0.01	0.39	73.07

Como se mencionó anteriormente, los efectos microestructurales pueden ser explicados a través de los defectos cristalinos creados por la adición de óxido de antimonio; en las propiedades eléctricas es posible hacer lo mismo. Debido a la contribución de electrones libres por parte del óxido de antimonio, al incorporar 0.05 %mol de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 , el resultado esperado es la disminución del campo eléctrico de ruptura. En la **Tabla 4.3** se puede observar una notable reducción de ~90% para ambos estados de oxidación. El aumento en la concentración de electrones cerca de los límites de grano explica la disminución abrupta de ϕ y β^{-1} . En particular, la disminución de β^{-1} (~42%) sugiere que existe una fuerte tendencia por formar defectos de carga positiva dentro de los granos de SnO_2 en lugar de en los límites. Por lo tanto, la **Ecuación 4.7** se ve favorecida por sobre las **Ecuaciones 4.5** y **4.6** cuando se añaden bajos porcentajes molares (~0.05) de óxido de antimonio. Además, la reducción de la densidad a estas concentraciones molares también puede ser explicada con la **Ecuación 4.7** debido a la ausencia de vacancias de oxígeno que ayudan al transporte de masa. La ligera mejora de los valores promedio de α y L_k indican un aumento en el número de fronteras de grano con características no óhmicas

en comparación con las de la muestra de referencia. En contraste, las adiciones de óxido de antimonio por encima del 0.05%mol producen efectos adversos en el desempeño del varistor, especialmente un aumento en los valores de L_k y la disminución de α . Esto es coherente con la caída de ϕ y β^{-1} causada por la creación de defectos con carga positiva dentro de los granos de SnO_2 , su acumulación en las frontera de grano y una mayor presencia de fronteras óhmicas.

Los hallazgos que se presentaron en esta sección aún son objeto de escrutinio, sin embargo, sirven para extraer algunas conclusiones inmediatamente confiables. Los dopantes utilizados para obtener varistores a base de SnO_2 tienen influencia en al menos una de las siguientes características: densidad, barreras de potencial o en la conductividad del grano. También, diferentes combinaciones entre dopantes y sus concentraciones pueden alterar las solubilidades sólidas dentro del sistema cerámico. Por lo tanto, para lograr optimizar el desempeño eléctrico de un varistor, se debe poseer un conocimiento profundo de las interacciones de los precursores para establecer un equilibrio óptimo entre éstos.

4.3. Etapa 3: Efectos del Co_3O_4 y CoO en un sistema varistor a base de SnO_2

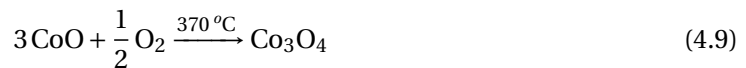
Previamente se han demostrado los efectos negativos de los cambios de fase y los procesos de dopaje no identificados durante la sinterización de varistores a base de SnO_2 . En esta sección toca exponer y analizar los resultados que se obtuvieron cuando se estudió al óxido de cobalto como dopante. Como se expuso en el [Capítulo 3.2.1](#), los óxidos Co_3O_4 y CoO fueron los seleccionados para su comparación.

4.3.1. Análisis termogravimétrico

En la [Figura 4.16](#) se muestra el análisis termogravimétrico realizado al Co_3O_4 y CoO de manera individual. Estos resultados son consistentes con los hallazgos de otros estudios donde reportan la termodinámica del óxido de cobalto [[113](#), [114](#)]. La tendencia particular del Co_3O_4 es mantener una estabilidad térmica hasta los ~ 910 °C para después perder 6.58% del peso y generar una señal endotérmica con un mínimo a los 940 °C ([Figura 4.16a](#)). Lo anterior sugiere la reducción de Co_3O_4 hacia la fase CoO según la siguiente expresión:



En cuanto al CoO , dos eventos son evidentes en las curvas de la [Figura 4.16b](#). El primero de ellos se relaciona con un proceso de oxidación que se manifiesta a través de una señal exotérmica junto con un aumento de peso entre 240 y 530 °C. Esta ganancia de peso indica la formación de Co_3O_4 ([Ecuación 4.9](#)). Finalmente, el segundo evento se asocia con la reducción de Co_3O_4 para formar CoO de la misma manera que en la [Ecuación 4.8](#).



El mismo análisis térmico ahora realizado a las mezclas de polvos se muestra en la [Figura 4.17](#). Por conveniencia, la descripción de estas curvas se hará en función de la temperatura. El primer evento relevante que se puede observar es la pérdida continua de peso de 100 a 450 °C ([Figuras 4.17a,b](#)) junto con un pico exotérmico ancho en el mismo rango de temperatura ([Figuras 4.17c,d](#)), ambos indican la desorción de agua presente en todas las muestras debido a la molienda en húmedo. Después, cerca de los 370 °C, se observa un ligero aumento en peso de la mezcla dopada con CoO . Esto es consistente con la oxidación de dicha fase para formar Co_3O_4 ([Ecuación 4.9](#)); la transición es más evidente cuando se adiciona CoO en un porcentaje molar del 5%. Conforme aumenta la temperatura se registra una disminución en peso tenue y constante en todas las curvas hasta cerca de los 920 °C. En dicha temperatura todas las muestras dopadas con cualquier óxido de cobalto exhiben una pérdida abrupta de masa además de una señal endotérmica. Ambas señales se acentúan conforme el porcentaje molar de óxido de cobalto aumenta. En principio, la reducción de Co_3O_4 a CoO puede explicar esta tendencia en ambas mezclas. Sin embargo, un estudio preliminar demostró la formación de la fase Co_2SnO_4 de manera *in-situ* a ~ 900 °C cuando existe CoO y SnO_2 en el sistema varistor ([Ecuación 4.4](#)) [[34](#)].

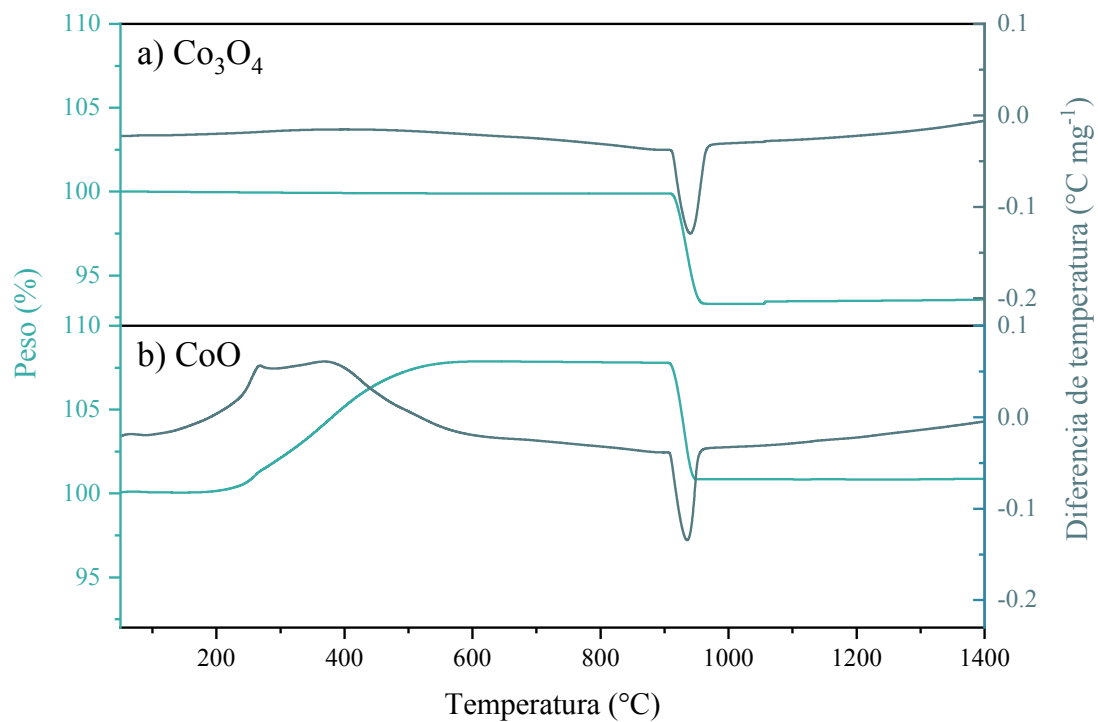


Figura 4.16 – Pérdida en peso (curva verde claro) y diferencial de temperatura (curva verde oscuro) de los óxidos Co_3O_4 (a) y CoO (b) desde la temperatura ambiente hasta 1400 $^{\circ}\text{C}$.

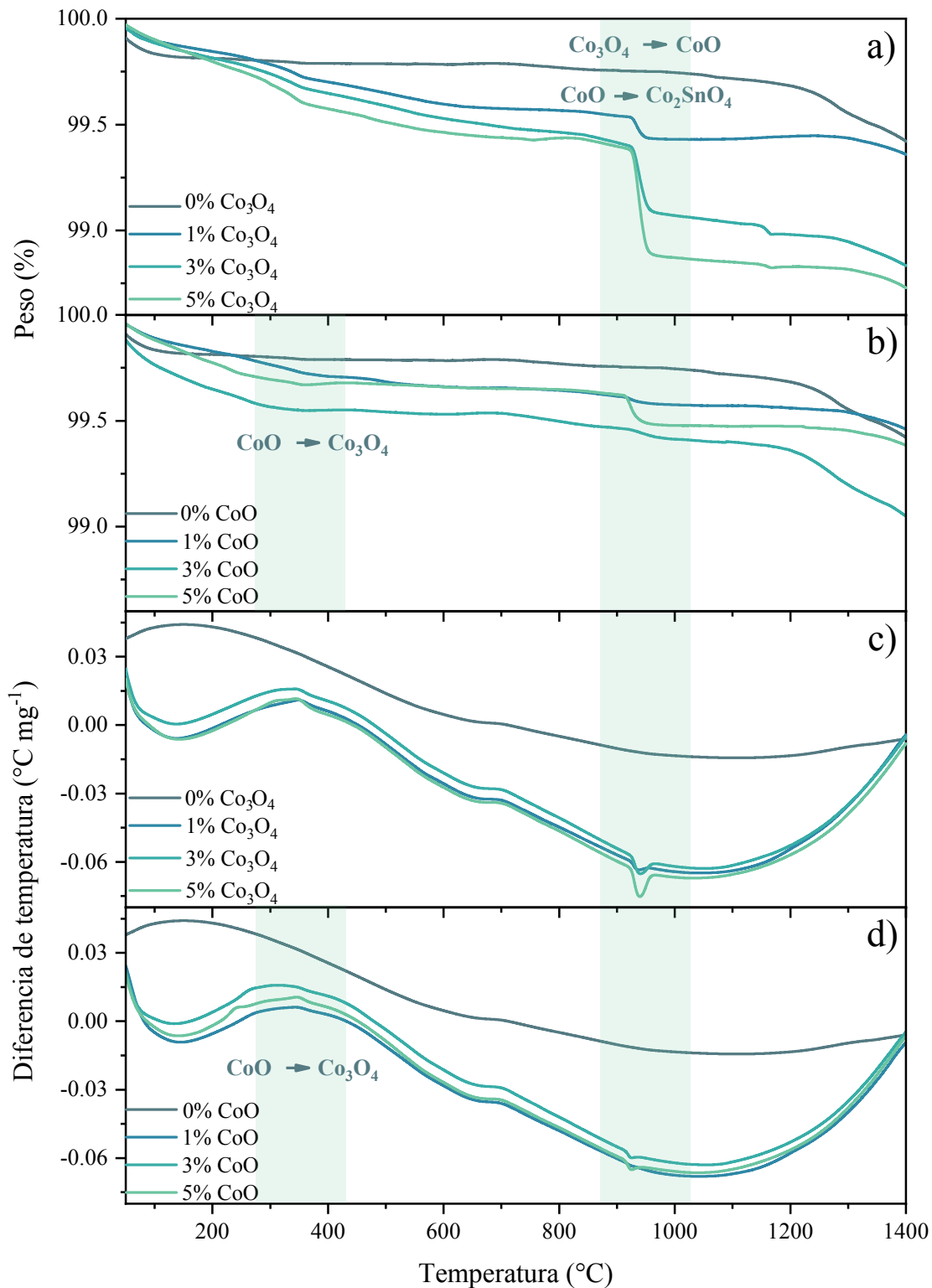


Figura 4.17 – Pérdidas en peso (a y b) y diferencia de temperatura (c y d) de los sistemas cerámicos a base de SnO₂ dopados con diferentes concentraciones de Co₃O₄ y CoO. Se indican los rangos de temperaturas donde suceden las transiciones de fase.

A partir de estos resultados se puede teorizar que en los sistemas varistores dopados con Co₃O₄ las señales endotérmicas cercanas a 900 °C se deben a la reducción de Co₃O₄ a CoO y

a la simultánea formación de Co_2SnO_4 . En cambio, aquellos sistemas dopados con CoO únicamente formarán Co_2SnO_4 de acuerdo con la Ecuación 4.4. El sustento de estas premisas se discute en la siguiente sección.

4.3.2. Microestructura

La Figura 4.18 muestra los datos obtenidos por difracción de rayos x para cada una de las muestras. En general, todos los difractogramas se acoplan adecuadamente al patrón de difracción de la fase SnO_2 tipo rutilo (ICSD 98-011-3396). Sin embargo, a medida que la concentración molar de óxido de cobalto aumenta, resaltan señales que se asocian con la fase Co_2SnO_4 tipo espinela (ICSD 98-000-8245) según los parámetros de ajuste en el software *HighScore Plus*. A pesar de que esta fase aparece en ambos sistemas cerámicos, dichas reflexiones son más evidentes en el conjunto de difractogramas que corresponden al sistema cerámico dopado con Co_3O_4 (Figura 4.18a). La Tabla 4.4 presenta los resultados de la cuantificación de fases hecha para cada uno de los difractogramas. Este análisis confirma que la cantidad de Co_2SnO_4 aumenta proporcionalmente conforme se incrementa el porcentaje molar de óxido de cobalto. El porcentaje en peso de la fase Co_2SnO_4 más grande reportado fue de 15.67% en la muestra dopada con Co_3O_4 a 5%mol. Otro dato importante a resaltar es que los parámetros de red para la fase SnO_2 se mantuvieron relativamente constantes a pesar de la cantidad añadida de óxido de cobalto y de su estado de oxidación.

Tabla 4.4 – Propiedades cristalinas obtenidas del refinamiento de los difractogramas correspondientes a los varistores dopados con CoO y Co_3O_4 : Peso de la fase (Wt), perfil esperado (R_{exp}), valor del perfil (R_p), valor del perfil ponderado (R_{wp}) y bondad de ajuste (χ^2).

Óxido	%mol	Fase	Parámetros de red (Å)				Wt (%)	R_{exp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2
			a	b	c	$\alpha=\beta=\gamma$					
-	-	SnO_2	4.737	4.737	3.186	90	100	7.26	13.72	18.912	2.604
CoO	1	SnO_2	4.737	4.737	3.186	90	100	7.78	15.84	21.133	2.716
	3	SnO_2	4.737	4.737	3.186	90	99.57	7.53	15.03	20.004	2.658
		Co_2SnO_4	8.644	8.644	8.644	90	0.43				
	5	SnO_2	4.737	4.737	3.186	90	98.31	6.32	11.68	16.711	2.646
		Co_2SnO_4	8.644	8.644	8.644	90	1.69				
Co_3O_4	1	SnO_2	4.737	4.737	3.186	90	98.7	7.19	14.04	19.391	2.698
		Co_2SnO_4	8.644	8.644	8.644	90	1.3				
	3	SnO_2	4.737	4.737	3.187	90	96.89	6.93	13.16	18.265	2.634
		Co_2SnO_4	8.644	8.644	8.644	90	3.11				
	5	SnO_2	4.737	4.737	3.186	90	84.33	5.291	8.163	11.922	2.253
		Co_2SnO_4	8.638	8.638	8.638	90	15.67				

En lo que se refiere a las características microestructurales de todos los varistores sinterizados, las Figuras 4.20 y 4.19 junto con la Tabla 4.5 proporcionan un panorama completo basado en la morfología y los valores obtenidos para el tamaño de grano, porosidad y densidad.

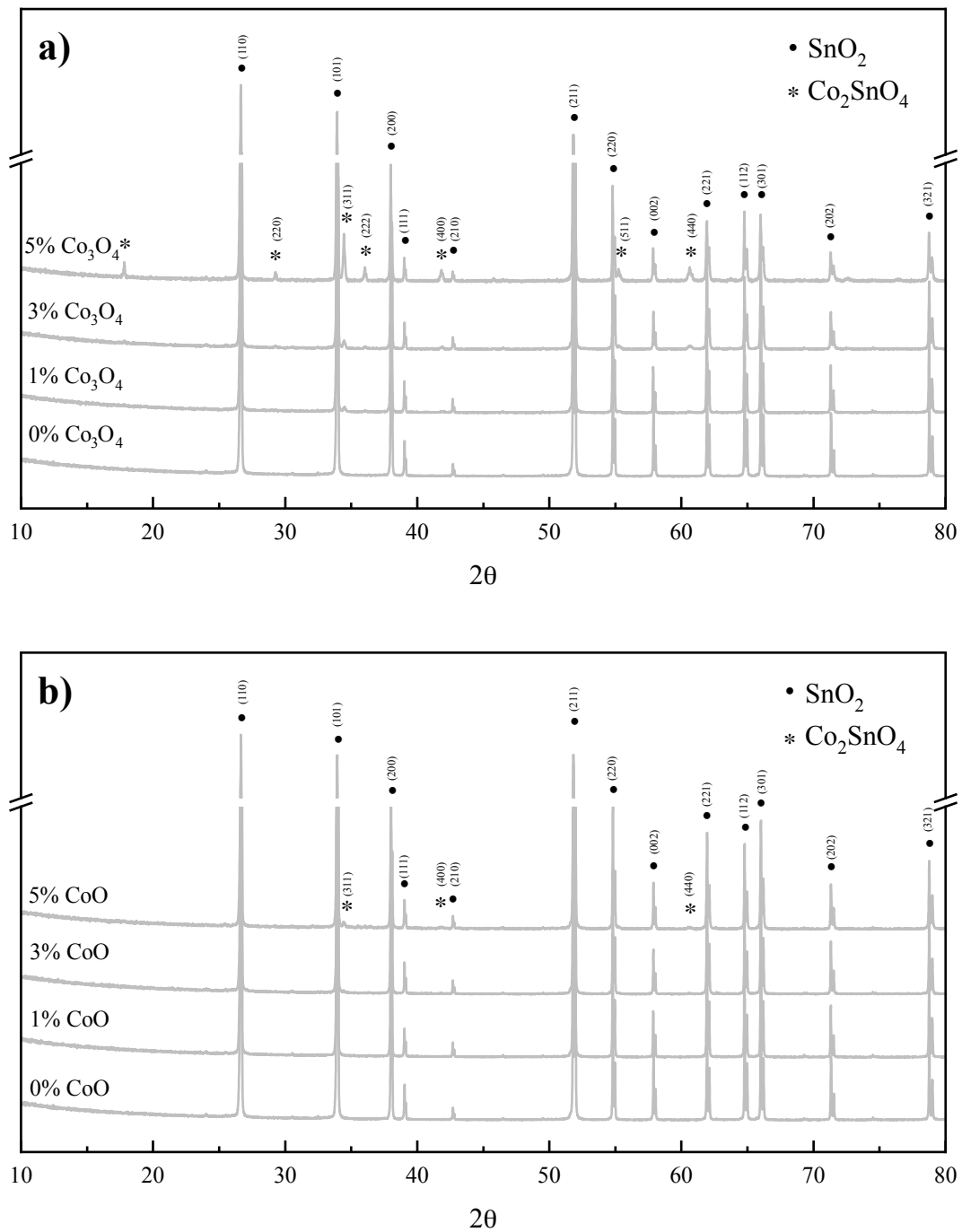


Figura 4.18 – Difractogramas de las muestras dopadas con diferentes concentraciones de Co_3O_4 (a) y CoO (b). La fase predominante es SnO_2 . Se observan pequeñas cantidades de Co_2SnO_4 en los sistemas con mayor cantidad de cobalto.

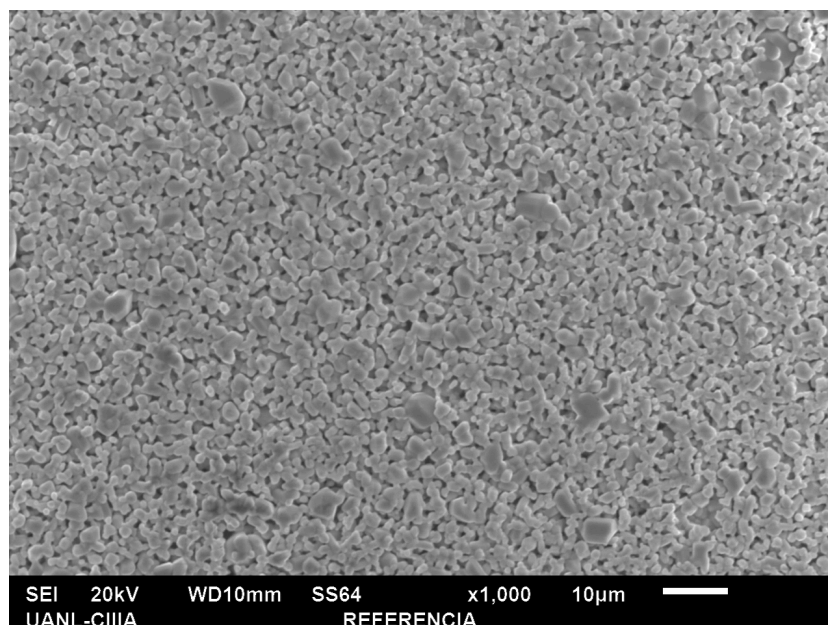


Figura 4.19 – Microestructura del varistor fabricado sin cobalto en su composición (SnO_2 - Cr_2O_3 - Sb_2O_5).

Tabla 4.5 – Valores de densidad relativa (ρ_r), porosidad (P), tamaño de grano promedio (G) y espesor (d) de los varistores dopados con CoO y Co_3O_4 .

Óxido	%mol	ρ_r (%)	P (%)	G (μm)	d (mm)
-	-	92.1	6.8	-	1.13 ± 0.02
CoO	1	98.1	0.7	6.7	1.02 ± 0.01
	3	96.8	2	6.7	1.03 ± 0.02
	4	96.1	2.8	6.7	1.03 ± 0.02
Co_3O_4	1	95.4	3.5	6.7	1.07 ± 0.02
	3	93.7	5.2	5.6	1.09 ± 0.05
	5	92.5	6.4	4.7	1.11 ± 0.02

Comenzando por la muestra sin óxido de cobalto (Figura 4.19), puede observarse que la microestructura se encuentra compuesta por un gran número de partículas de SnO_2 unidas por el efecto *necking*¹; la densificación es baja y la porosidad alta. En cambio, los varistores dopados con CoO y Co_3O_4 exhiben una microestructura mucho más densa y cohesiva. Las muestras dopadas con CoO mantienen un tamaño de grano promedio similar ($6.7 \mu\text{m}$) y a medida que el porcentaje molar de cobalto aumenta, la densidad disminuye y la porosidad se eleva. En particular, la muestra dopada con 1 %mol CoO alcanza el valor más alto de densidad relativa (98.1 %) a comparación de todas las demás muestras. La tendencia de disminuir el tamaño de grano promedio, la densidad y aumentar la porosidad también la tienen las muestras dopadas con Co_3O_4 a medida que aumenta el porcentaje molar.

Una análisis detallado sobre la composición de la microestructura pone en evidencia la formación de Co_2SnO_4 . En las micrografías correspondientes a los varistores dopados con óxido de cobalto con 5 %mol es evidente la aglomeración de una fase secundaria en las fronteras

¹Este efecto se refiere a la formación de conexiones estrechas o cuellos entre partículas adyacentes causados por la difusión de átomos durante el proceso de sinterización.

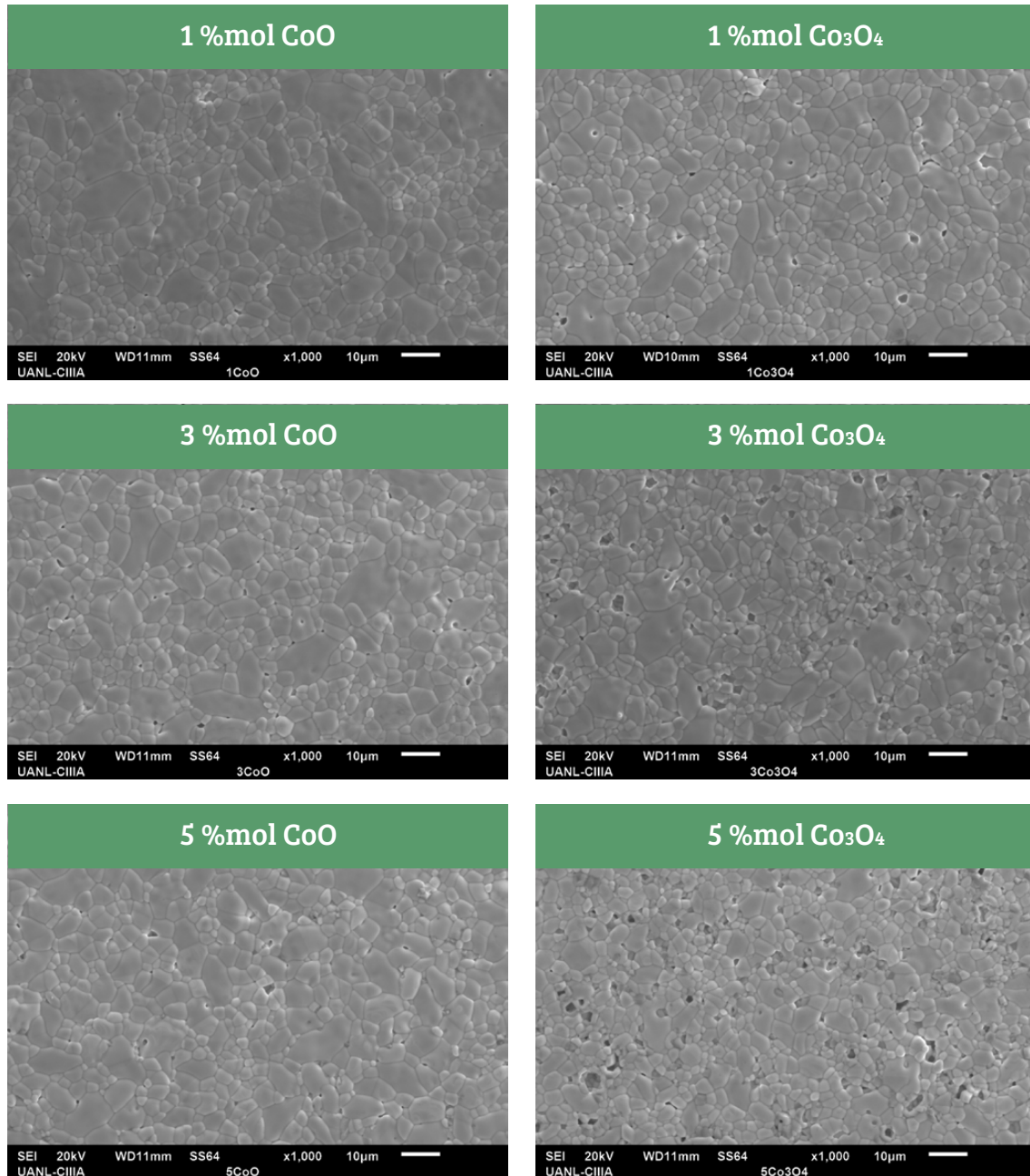


Figura 4.20 – Microestructura de los sistemas varistores a base de SnO₂ dopados con CoO y Co₃O₄ usando diferentes concentraciones molares (1, 3 y 5%mol).

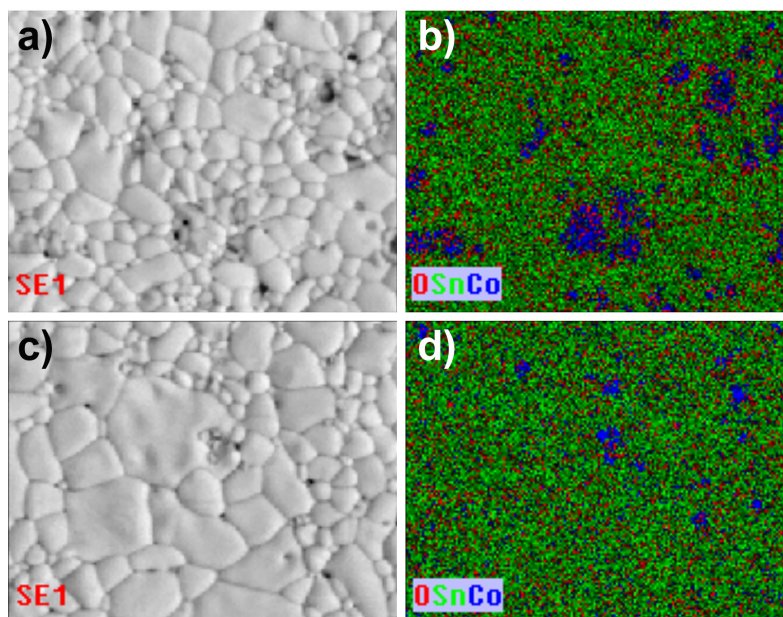


Figura 4.21 – Mapeo químico representativo de los varistores dopados con 5 %mol de Co_3O_4 (a y b) y CoO (c y d).

de grano principalmente. La [Figura 4.21](#) muestra el mapeo químico que se realizó a una zona conveniente en las muestras dopadas con 5 %mol. Dicho análisis termina de confirmar la formación y aglomeración de la fase Co_2SnO_4 debido a la alta concentración de cobalto en las partículas de morfología facetada que difieren de los granos de SnO_2 .

En conjunto, estos resultados son consistentes con el análisis termogravimétrico y la difracción de rayos X respecto a la formación *in-situ* de Co_2SnO_4 . A pesar de que el óxido de cobalto es añadido en porcentajes molares iguales, la masa atómica total de Co siempre será mayor en el Co_3O_4 . Por lo tanto, habrá una mayor cantidad de cobalto disponible para producir Co_2SnO_4 como lo especifica la [Ecuación 4.4](#). Esta desproporción resulta fundamental para comprender las diferencias estructurales y microestructurales que se han reportado en este capítulo. Es importante tener en cuenta que no existen cambios significativos en los parámetros de red del SnO_2 , incluso cuando se dopa con altas concentraciones de óxido de cobalto ([Tabla 4.4](#)). Lo anterior indica que la formación de Co_2SnO_4 es favorecida por encima de la sustitución de Co por Sn limitando el crecimiento de grano. Esto sugiere la existencia de un límite de solubilidad para la incorporación de átomos de Co en la red cristalina de SnO_2 , el resto termina por utilizarse para la creación de Co_2SnO_4 . Es posible que exista otra explicación que se base en la formación *in-situ* de Co_2SnO_4 y su posterior interacción con la matriz de SnO_2 . En este caso no se consideraría la difusión de cobalto ni la creación de vacancias de oxígeno para la densificación de los granos, sino otro tipo de interacción que no ha sido estudiada aún. Sin embargo, la comprobación de esta hipótesis deberá ser abordada en futuras investigaciones.

4.3.3. Propiedades eléctricas

La [Figura 4.22](#) presenta las curvas *J-E* de todos los sistemas cerámicos estudiados junto con los valores de campo eléctrico de ruptura y el coeficiente de no linealidad. De manera general, es posible determinar que todas las curvas presentan una tendencia correspondiente a un comportamiento eléctrico no óhmico.

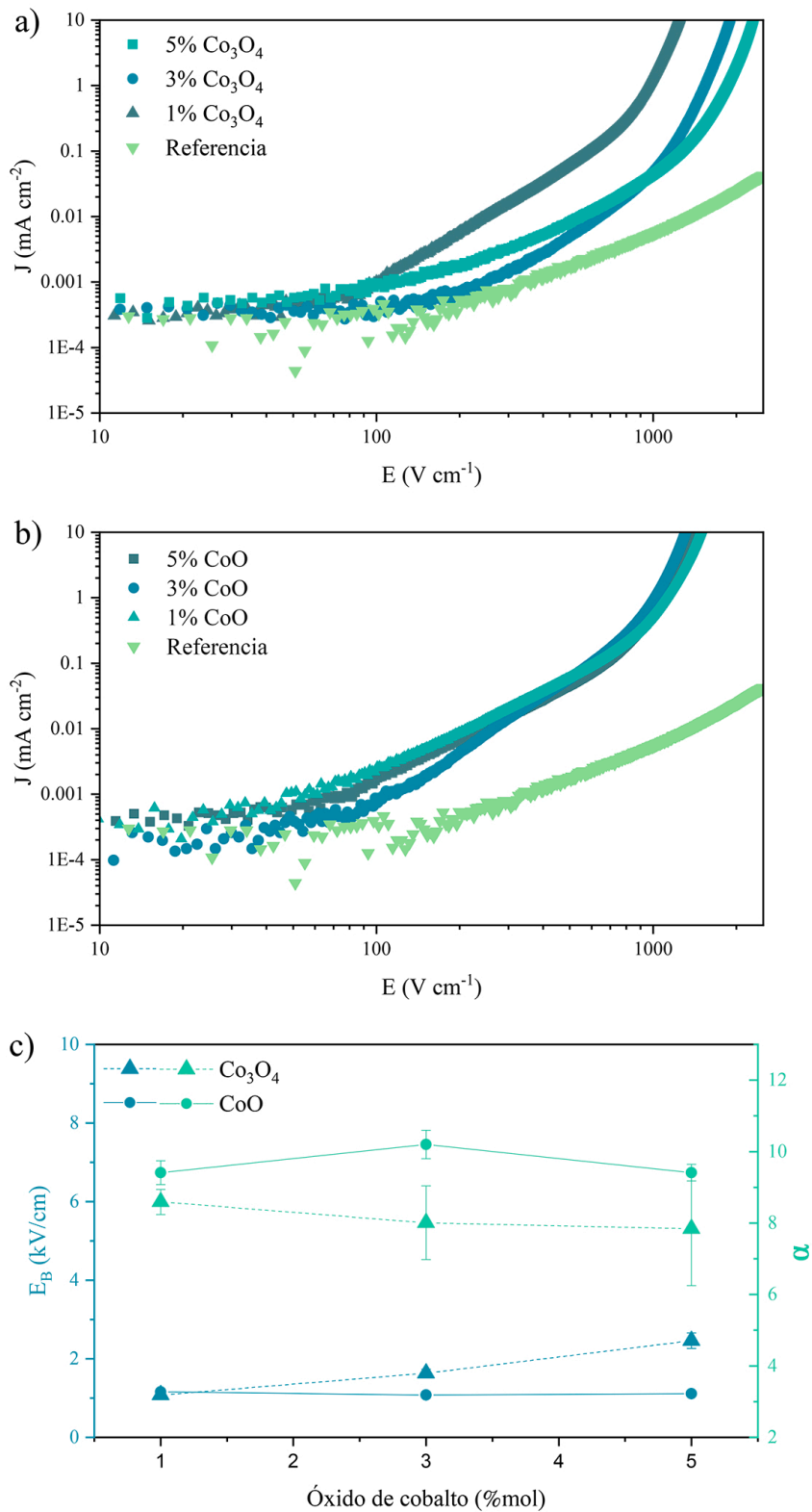


Figura 4.22 – Curvas J - E de los varistores dopados con (a) Co₃O₄ y (b) CoO. (c) Comparación del coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_R).

Tabla 4.6 – Valores de coeficiente de no linealidad (α) y campo eléctrico de ruptura (E_R) de los varistores dopados con CoO y Co₃O₄.

Óxido	%mol	α	E_R (kV cm ⁻¹)
Referencia	-	-	-
CoO	1	9.41 ± 0.33	1.16 ± 0.08
	3	10.2 ± 0.40	1.08 ± 0.05
	5	9.41 ± 0.23	1.11 ± 0.03
Co ₃ O ₄	1	8.59 ± 0.35	1.08 ± 0.06
	3	8.01 ± 1.03	1.63 ± 0.11
	5	7.84 ± 1.59	2.46 ± 0.20

La **Tabla 4.6** sintetiza la información obtenida de la caracterización eléctrica. El valor de α en los varistores dopados con Co₃O₄ disminuyó desde 8.59 hasta 7.84 conforme incrementaba el porcentaje molar, mientras que el E_R aumentó desde 1.08 hasta 2.46 kV cm⁻¹. El alto valor de la desviación estándar de α en los sistemas cerámicos con Co₃O₄ coincide con las características microestructurales determinadas en la sección anterior; el tamaño de grano reducido, la porosidad elevada y la presencia de aglomerados de Co₂SnO₄ contribuyen a la formación de barreras de potencial óhmicas. Por otro lado, los varistores dopados con CoO exhibieron valores estables de E_R y α alrededor de 1.1 kV cm⁻¹ y 9.5 respectivamente. En estos casos la poca variación en estos parámetros se le atribuye a la poca formación de Co₂SnO₄.

Los resultados indican que el campo eléctrico de ruptura es el parámetro más afectado por la adición de CoO o Co₃O₄. Esto es debido a que un exceso de la fase Co₂SnO₄ limita el crecimiento de grano durante la sinterización. La correlación entre el campo eléctrico de ruptura y el tamaño de grano se ha entendido usando la siguiente expresión [34]:

$$E_R = \frac{dV_B}{L}, \quad (4.10)$$

donde E_R es el campo eléctrico de ruptura, d es el espesor de la muestra, V_B es un valor estimado de la barrera de potencial entre cada grano y L es el tamaño de grano promedio. La tendencia que muestran las curvas en la **Figura 4.22** es consistente con lo descrito por la **Ecuación 4.10** asumiendo una variación en valor de V_B despreciable. El espesor de las muestras reportado en la **Tabla 4.5** se mantiene estable cerca de 1.03 mm cuando se añade CoO; con el uso de Co₃O₄ crece de 1.07 a 1.11 mm conforme el porcentaje de cobalto aumenta. Esto último indica una disminución en la contracción lineal de las piezas cerámicas y, por lo tanto, una limitada densificación. La poca variación entre el campo eléctrico de ruptura en las muestras dopadas con CoO es congruente con el valor de tamaño de grano promedio medido. Respecto al coeficiente de no linealidad, éste se mantiene en valores entre 7 y 10. Debido a que el óxido de cobalto es ampliamente conocido por actuar principalmente como un agente densificante, la conducción no óhmica no se ve alterada de manera significativa.

En síntesis, esta sección ha reafirmado la ventaja de utilizar al óxido de cobalto como un agente densificante dentro de un sistema cerámico varistor. La adición de 1%mol es suficiente para formar un cuerpo denso y cohesivo con propiedades eléctricas no óhmicas; más allá de 1%mol la aparición de Co₂SnO₄ de manera *in-situ* reduce el tamaño de grano y altera el campo eléctrico de ruptura. En comparación con la literatura, los valores de E_R que aquí se obtuvieron son adecuados para aplicaciones de alta tensión; sin embargo, el coeficiente alfa debe mejorarse. Por otro lado, la interacción entre la fase Co₂SnO₄ y el SnO₂ también debe es-

tudiarse en profundidad para entender el verdadero rol del Co durante la sinterización de los varistores.

4.4. Etapa 4: Efectos del Cr_2O_3 y CoCr_2O_4 en un sistema varistor a base de SnO_2

Tras discutir las implicaciones del uso de óxido cobalto y antimonio con diferente estado de oxidación en sistemas cerámicos a base de SnO_2 , la última etapa de este documento examina las sutiles diferencias entre el uso de Cr_2O_3 y la fase CoCr_2O_4 previamente sintetizada. El objetivo principal, como se describió anteriormente, es el de contribuir al entendimiento sobre el rol del Cr en el sistema varistor y plantear su mecanismo de acción durante la sinterización, así como su repercusión en las propiedades eléctricas.

4.4.1. Estabilidad térmica del Cr_2O_3 y CoCr_2O_4

Como primer paso se planteó un estudio exploratorio previo a mezclar completamente el sistema cerámico. Dicho análisis consistió en realizar pruebas termogravimétricas a mezclas de dos componentes en una relación de peso 1:1 para identificar posibles cambios físicos o reacciones químicas durante la sinterización. La primera comparación corresponde a las combinaciones: Cr_2O_3 - SnO_2 y CoCr_2O_4 - SnO_2 (Figura 4.23). Como resultado del análisis se muestran los perfiles de variación en peso y la diferencia de temperatura en un rango de 50 a 1350 °C.

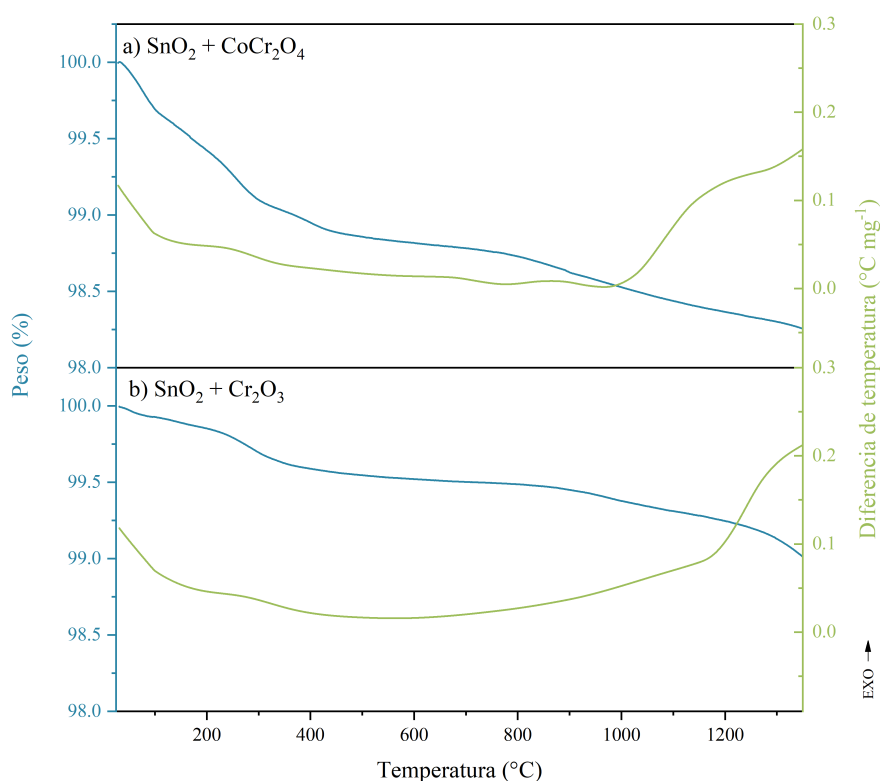


Figura 4.23 – Análisis termogravimétrico para las mezclas de $\text{SnO}_2 + \text{CoCr}_2\text{O}_4$ (a) y $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (b). Pérdida en peso (curva azul) y diferencial de temperatura (curva verde).

En ambas mezclas se puede observar una disminución en peso y una señal endotérmica alrededor de los 200 °C la cual se asocia a la desorción de agua utilizada para homogeneizar las mezclas. Después de este punto, la mezcla CoCr_2O_4 - SnO_2 no exhibe ningún cambio en tempe-

ratura ni en peso hasta aproximadamente los 950 °C. Como se ha demostrado anteriormente, cerca de esta temperatura el SnO₂ comienza a sinterizar si se encuentra mezclado con un dopante que promueva la densificación como lo es el cobalto. La difusión de este elemento en la red cristalina del SnO₂ da lugar a la transferencia de masa del centro hacia las periferias de los granos, aumentando así su tamaño y disminuyendo la porosidad. Esta observación es muy interesante dado que el perfil mostrado en la [Figura 4.23](#) indicaría la segregación del cobalto presente en la fase CoCr₂O₄ y su simultánea integración en los granos de SnO₂ a la temperatura mencionada. En contraste, para la mezcla Cr₂O₃-SnO₂ no se observó ningún efecto similar hasta los 1300 °C, donde la precipitada caída en peso junto con el incremento de la temperatura podrían indicar la volatilización del SnO₂ [115].

El segundo grupo de mezclas analizadas fue Cr₂O₃-CoO y CoCr₂O₄-CoO ([Figura 4.24](#)). Además de la desorción de agua (aproximadamente a 300 °C), se muestra claramente el aumento en peso y la señal exotérmica típica de la oxidación de CoO para formar Co₃O₄ siendo más evidente en la mezcla CoCr₂O₄-CoO. Estas señales son congruentes con lo discutido para la [Figura 4.16](#). Después de este punto, la pérdida en peso de la mezcla Cr₂O₃-CoO es notablemente mayor que en CoCr₂O₄-CoO. Una posible explicación para esta diferencia se basa en la formación de in-situ de la fase CoCr₂O₄ después de la oxidación del CoO ([Ecuación 4.11](#)); la gradual caída en peso apoyaría esta hipótesis.

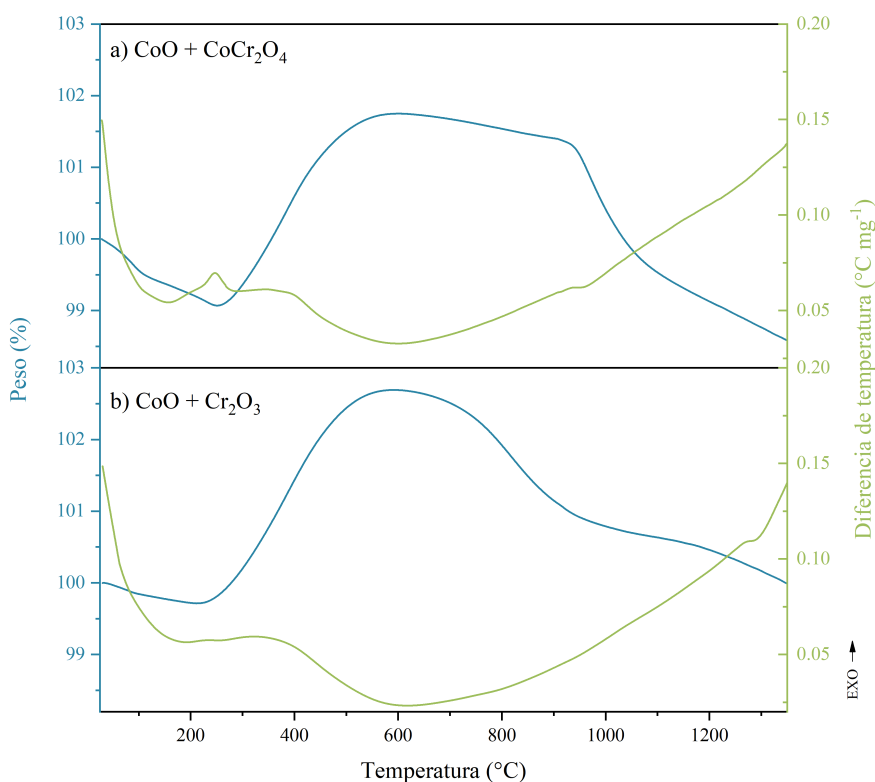
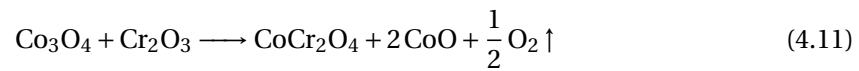


Figura 4.24 – Análisis termogravimétrico para las mezclas CoO + CoCr₂O₄ (a) y CoO + Cr₂O₃ (b). Pérdida en peso (curva azul) y diferencial de temperatura (curva verde).

En contraste, la estabilidad de la mezcla CoCr₂O₄-CoO indicaría que ambas fases no interactúan de manera relevante hasta casi los 1000 °C donde se observa una reacción endotérmica y una caída en peso importante. Ambas señales podrían ser el resultado de la reducción de

Co_3O_4 hacia CoO junto con la segregación de la fase CoCr_2O_4 .



Estos resultados, aunque preliminares, sugieren que la fase CoCr_2O_4 tiende a ser estable hasta una temperatura cercana a los 1000 °C cuando es mezclado con CoO o SnO_2 . En contraste, el CoO sufre cambios durante su calentamiento. Todo lo anterior proporciona apoyo para validar la hipótesis de que la adición de cocromita a un sistema varistor a base de SnO_2 evitaría la formación in-situ de fases secundarias relacionadas con el CoO y Cr_2O_3 durante el proceso de sinterización.

4.4.2. Microestructura

Para evaluar las diferencias en la estructura cristalina y composición de los varistores después de la sinterización, se utilizó una comparación semicuantitativa de la difracción de rayos X apoyado con un análisis de refinamiento sobre las señales observadas. La [Figura 4.25](#) muestra todos los difractogramas obtenidos en un rango 2θ de 15 a 80 °, mientras que la [Tabla 4.7](#) expone detalladamente las características estructurales de las fases identificadas.

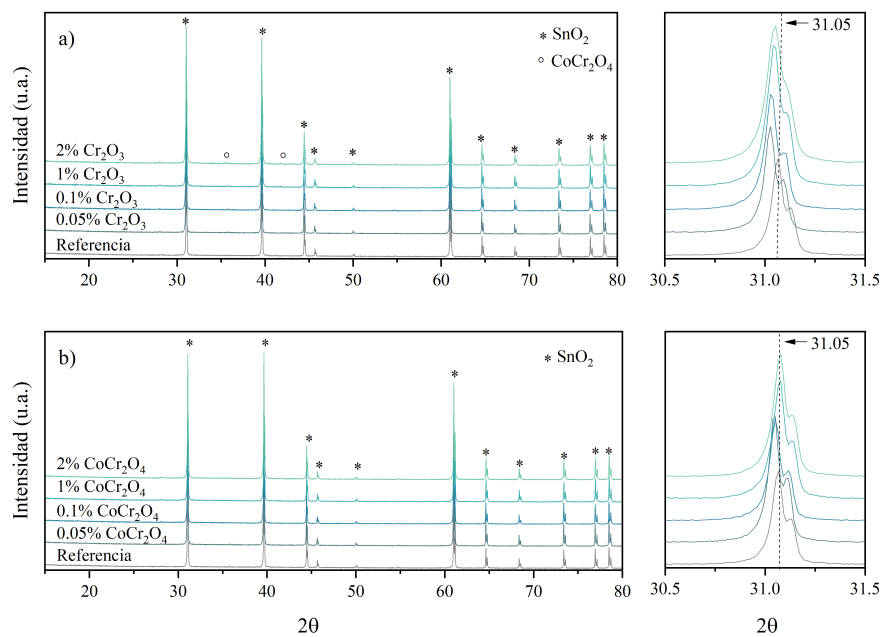


Figura 4.25 – Difractogramas de los sistemas varistores dopados con Cr_2O_3 (a) y CoCr_2O_4 (b) usando distintas concentraciones molares (0, 0.05, 0.1, 1 y 2%mol).

A partir de los resultados es posible afirmar que independientemente del uso de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 las intensidades relativas así como la posición de la mayoría de las reflexiones son congruentes con la fase tipo rutilo del SnO_2 (ICSD 98-011-3396) en todas las muestras. Los picos estrechos y de alta intensidad sugieren la formación de cristales de tamaño muy superior a los 100 nm.

Tabla 4.7 – Propiedades cristalinas obtenidas del refinamiento de los difractogramas correspondientes a los varistores dopados con Cr_2O_3 y CoCr_2O_4 : Peso de la fase (W_t), perfil esperado (R_{exp}), valor del perfil (R_p), valor del perfil ponderado (R_{wp}) y bondad de ajuste (χ^2).

%mol	Óxido	Fase	Parámetros de red (Å)				W_t (%)	R_{exp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2
			a	b	c	$\alpha=\beta=\gamma$					
0	-	SnO_2	4.7368	4.7368	3.1865	90	100	7.26	13.72	18.912	2.604
0.05	Cr_2O_3	SnO_2	4.7367	4.7367	3.1864	90	100	4.89	6.59	9.35376	1.91348
0.1	Cr_2O_3	SnO_2	4.7363	4.7363	3.1861	90	100	4.75	6.77	9.78437	2.06155
1	Cr_2O_3	SnO_2	4.7359	4.7359	3.1857	90	99.29	4.53	6.35	9.00786	1.98732
		CoCr_2O_4	8.333	8.333	8.333	90	0.71				
2	Cr_2O_3	SnO_2	4.7361	4.7361	3.1857	90	98.81	4.46	5.54	7.57939	1.69829
		CoCr_2O_4	8.336	8.336	8.336	90	1.19				
0.05	CoCr_2O_4	SnO_2	4.7368	4.7368	3.1864	90	100	4.77491	6.65851	9.4261	1.97409
0.1	CoCr_2O_4	SnO_2	4.7367	4.7367	3.1863	90	100	4.91865	7.20481	10.64597	2.16441
1	CoCr_2O_4	SnO_2	4.7363	4.7363	3.186	90	100	4.77649	6.88021	9.97038	2.08739
2	CoCr_2O_4	SnO_2	4.7365	4.7365	3.1861	90	100	4.68227	6.71053	9.60226	2.05077

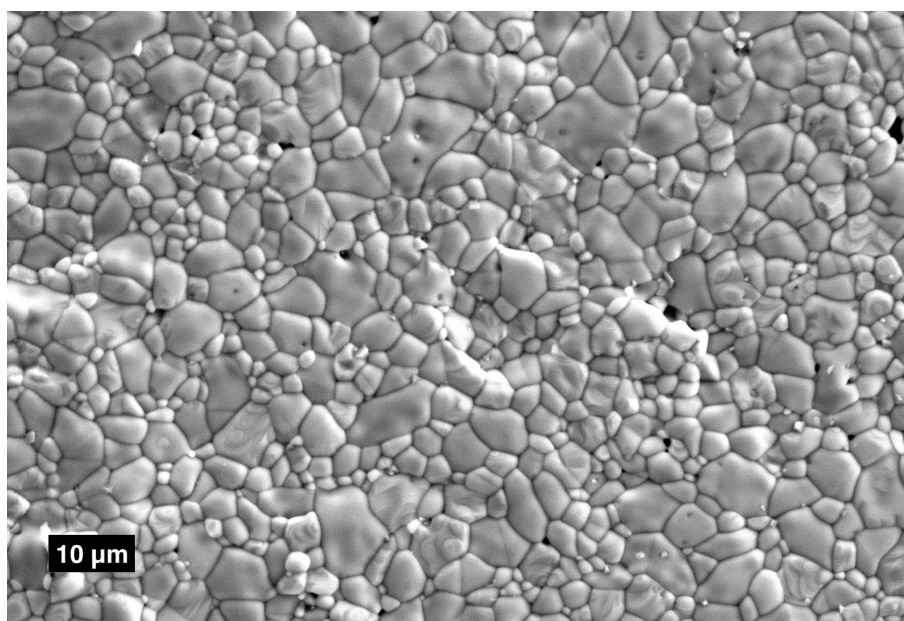
Una de las diferencias más notables cuando se adiciona Cr_2O_3 al sistema varistor por encima del 0.1 %mol es la detección de la fase CoCr_2O_4 . Debido a la baja cantidad de cocromita presente en dichas muestras únicamente son detectadas las reflexiones con mayor intensidad relativa de la fase cubica de CoCr_2O_4 (ICSD-01-800-1668). El porcentaje en peso calculado es de 0.71 y 1.19 cuando se utiliza 1 y 2 %mol, respectivamente. Esta observación es congruente con lo discutido de los resultados de termogravimetría en donde se propuso la formación de CoCr_2O_4 a partir de la interacción entre el Cr_2O_3 y Co_3O_4 (Ecuación 4.11). A pesar de que la presencia de CoCr_2O_4 solo es observada cuando se adiciona Cr_2O_3 en una cantidad mayor a 0.1 %mol, es altamente probable que ésta también se forme a menores concentraciones y su detección este limitada por la técnica de análisis. Estos resultados también son comparables con lo informado por Aguilar, et. al., [100] sobre la presencia de la fase CoCr_2O_4 en sistemas cerámicos con un porcentaje molar de Cr_2O_3 mayor a 1 %.

Respecto a la adición de CoCr_2O_4 como dopante al sistema cerámico, no se detectó la presencia de alguna fase secundaria en los difractogramas ni en el refinamiento, incluso cuando el porcentaje molar fue igual o mayor a 1 %. De acuerdo con la interacción planteada de la Figura 4.24, se podría inferir que efectivamente una gran parte de la fase CoCr_2O_4 se disuelve en la matriz de SnO_2 incluso con la presencia de CoO y Sb_2O_5 . Un indicador claro de que esto sucede es la alteración en los parámetros de red de SnO_2 conforme la cantidad de CoCr_2O_4 también aumenta (Tabla 4.7). Además, el corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos menores también se asocia al incremento de la distancia interplanar (d) causada por la inclusión de todos los dopantes añadidos al sistema cerámico.

Otros indicadores que suman evidencia a lo que se ha discutido respecto a las diferencias entre el uso de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 son las características microestructurales de los varistores obtenidos. Las Figuras 4.26 y 4.27 exhiben, de manera representativa, las micrografías de la superficie de todos los varistores obtenidos. Los valores de tamaño de grano, densidad, porosidad y contracción lineal se listan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 – Propiedades estructurales de los varistores dopados con Cr_2O_3 y CoCr_2O_4 : tamaño promedio de grano (G), densidad (ρ), porosidad (P) y contracción lineal (C_l).

Oxido	%mol	G (μm)	ρ (g cm^{-3})	P (%)	C_l (%)
-	-	7.9	6.70 ± 0.02	3.4 ± 0.4	13.53 ± 0.06
Cr_2O_3	0.05	6.7	6.69 ± 0.02	3.7 ± 0.4	13.83 ± 0.23
	0.1	3.3	6.72 ± 0.07	3.3 ± 1.1	13.5 ± 0.17
	1	<2.8	6.54 ± 0.12	5.9 ± 2.0	0.27 ± 0.15
	2	<2.8	6.24 ± 0.09	10.3 ± 1.5	0.10 ± 0.10
CoCr_2O_4	0.05	5.6	6.71 ± 0.01	3.4 ± 0.2	13.3 ± 0.10
	0.1	7.9	6.76 ± 0.01	4.1 ± 0.2	13.53 ± 0.23
	1	2.8	6.45 ± 0.02	7.1 ± 0.4	12.47 ± 0.06
	2	<2.8	6.20 ± 0.06	10.8 ± 0.9	10.83 ± 0.15

**Figura 4.26** – Microestructura del varistor obtenido sin cromo en su composición.

En todas las micrografías es posible observar una microestructura cohesiva formada por granos de SnO_2 sinterizados con diferente morfología y con una porosidad directamente proporcional a la cantidad de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 . En la muestra referencia (Figura 4.26), los granos de SnO_2 tienen dos morfologías diferentes, una es de tipo cuasiesférica con un tamaño promedio de $4 \mu\text{m}$ y la otra se puede describir como facetada de bordes rectos con un tamaño promedio de $8 \mu\text{m}$. Esta morfología es consistente con las características del SnO_2 sinterizado por la adición de dopantes densificantes.

La descripción topográfica establecida por Euler para la formación de granos [116] resulta muy conveniente para evaluar la capacidad que tienen los dopantes añadidos a la matriz de SnO_2 de formar un cuerpo sinterizado. Dicha descripción es capaz de predecir teóricamente el número de polígonos sus esquinas y lados en planos desde cero hasta tres dimensiones de un cuerpo cerámico completamente sinterizado. Asumiendo un plano bidimensional (como lo son las micrografías), la morfología promedio de los granos predicha por Euler consiste en polígonos de seis lados. Aquellos polígonos que excedan o no alcancen a satisfacer dicho valor contribuirán a conservar el valor promedio de seis. Además, tomando en cuenta la energía libre superficial de los granos también es posible predecir que aquellos granos con más de seis lados tendrán límites cóncavos y los que tengan menos de seis tendrán límites convexos.

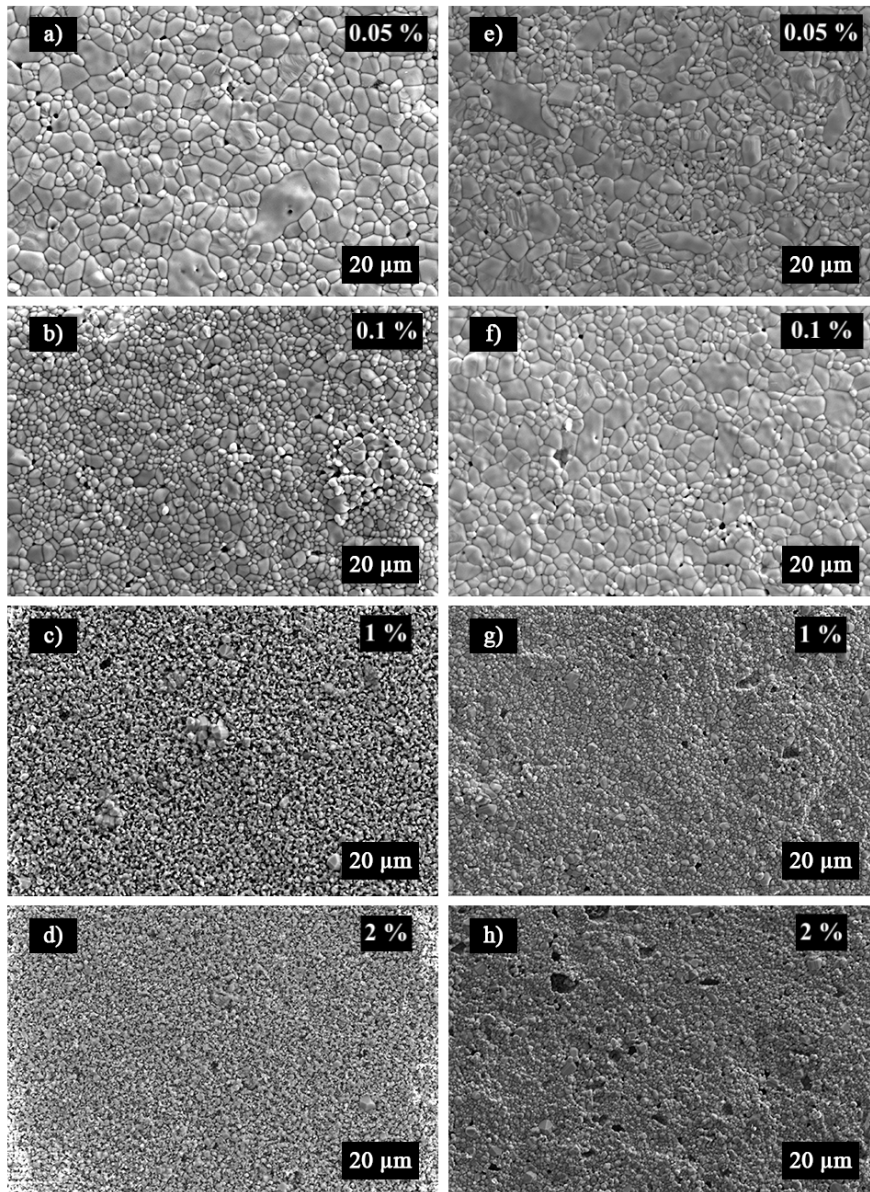


Figura 4.27 – Microestructura de los varistores dopados con Cr_2O_3 (a, b, c y d) y CoCr_2O_4 (e, f, g y h) usando concentraciones molares de 0.05, 0.1, 1 y 2%mol.

Partiendo de una comparación visual es fácil concluir que la descripción anterior es totalmente consistente con lo observado en las micrografías para las muestras referencia y algunas dopadas con Cr_2O_3 (0.05 y 0.1 %mol) o CoCr_2O_4 (0.05, 0.1 y 1.0 %mol). La evidencia de que el uso de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 como dopante ayuda a la formación de una microestructura con características favorables para su uso como varistor no solo es visual, sino que también el incremento en los valores de densidad y la disminución de la porosidad en dichas muestras (Tabla 4.8) respaldan esta afirmación. Un análisis detallado a los valores de la Tabla 4.8 revela que la adición por encima del 0.1 %mol de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 provoca un aumento en la porosidad y un decremento en la densidad. Esta tendencia puede explicarse por el tipo de sinterización que provocan los dopantes añadidos. Cuando el polvo compactado de SnO_2 es calentado a una temperatura cercana al 80 % de su punto de fusión (~ 1300 °C) se da inicio a la transferencia de masa entre las partículas y a la reducción de su energía superficial. De los seis mecanismos que la literatura establece [117], solo aquellos que involucran la transferencia de masa en los límites de grano y los que son inducidos por defectos cristalinos provocan efectos de densificación (Figura 4.28 y Tabla 4.9).

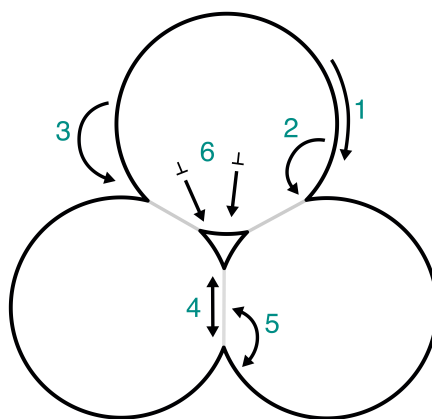


Figura 4.28 – Posibles rutas de transferencia de masa en los granos de SnO_2 [117]. Las transferencias de masa 4, 5 y 6 producen densificación del material (Tabla 4.9).

Tabla 4.9 – Mecanismos de transferencia de masa en la sinterización de cerámicos [117].

Etiqueta en la Figura 4.28	Tipo de difusión	Origen	Resultado
1	Superficial	Superficie de granos	Consolidación de grano
2	Volumétrica	Superficie de granos	Consolidación de grano
3	Evaporación - condensación	Superficie de granos	Consolidación de grano
4	Difusión de límites de grano	Fronteras de grano	Densificación
5	Volumétrica	Fronteras de grano	Densificación
6	Volumétrica	Defectos cristalinos	Densificación

Como resultado de la adición de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 en concentraciones por encima del 0.1 %mol la transferencia de masa en la sinterización sucede principalmente entre las superficies de los granos, dando lugar a una microestructura altamente porosa, con granos consolidados y unidos a través del efecto *necking*.

Soporte adicional a la interpretación anterior procede de el mapeo químico realizado a la superficie de los varistores mediante espectroscopía de energía dispersiva (Figura 4.29). Las superficies de las muestras con 1 y 2 %mol de Cr_2O_3 muestran claramente la presencia de aglomerados de CoCr_2O_4 ; por lo tanto, podemos deducir que en estos sistemas cerámicos se prioriza

la formación de CoCr_2O_4 de forma intergranular antes que la densificación de SnO_2 ocasionando un incremento considerable en la porosidad y limitando la contracción lineal de la muestra. Los porcentajes en peso para la fase cocromita calculados mediante el refinamiento de los difractogramas son congruentes con esta observación.

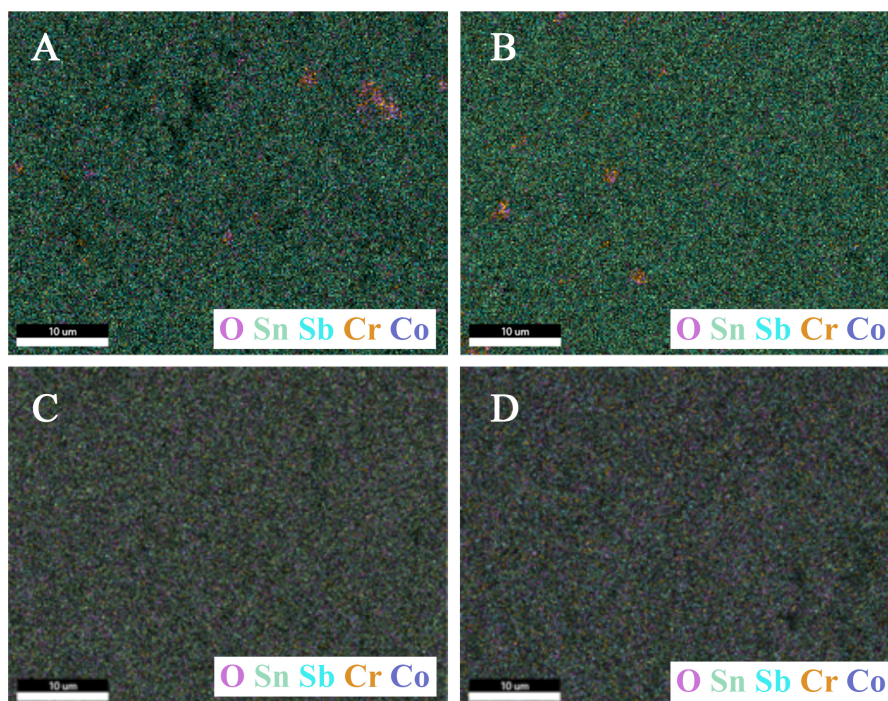


Figura 4.29 – Mapeo químico de las muestras dopadas con: 1 %mol Cr_2O_3 (a), 2 %mol Cr_2O_3 (b), 1 %mol CoCr_2O_4 (c) y 2 %mol CoCr_2O_4 (d).

En contraste, para todos los sistemas cerámicos en donde se utilizó CoCr_2O_4 previamente sintetizado, la distribución elemental de los dopantes resultó ser homogénea, sin presencia de fases secundarias ni aglomerados importantes. Sin embargo, a partir de 1 %mol, la densidad y la porosidad también resultaron afectadas (Tabla 4.8). Contrariamente a lo esperado, la contracción lineal de estas muestras se mantuvo por encima del 10 % mientras que en aquellas dopadas con Cr_2O_3 descendió hasta 0.1 %. Colectivamente, estos resultados suman evidencia para intentar verificar la hipótesis que se ha verificado a lo largo de este trabajo.

4.4.3. Propiedades eléctricas

En lo que se refiere a las propiedades eléctricas, la Figura 4.30 muestra, a manera de comparación, las curvas E-J de cada uno de los sistemas propuestos. Además, en la Tabla 4.10 se resumen los valores de coeficiente de no linealidad, campo eléctrico de ruptura, corriente de fuga y la estimación de la anchura y la altura de las barreras de potencial a partir de la linealización de las curvas E-J (Figura 4.31).

De manera general, estos resultados muestran claramente que es posible obtener materiales cerámicos con propiedades varistoras cuando se añade Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 en cantidades igual o menores a 0.1 %mol; más allá de este porcentaje las curvas E-J muestran un comportamiento altamente resistivo.

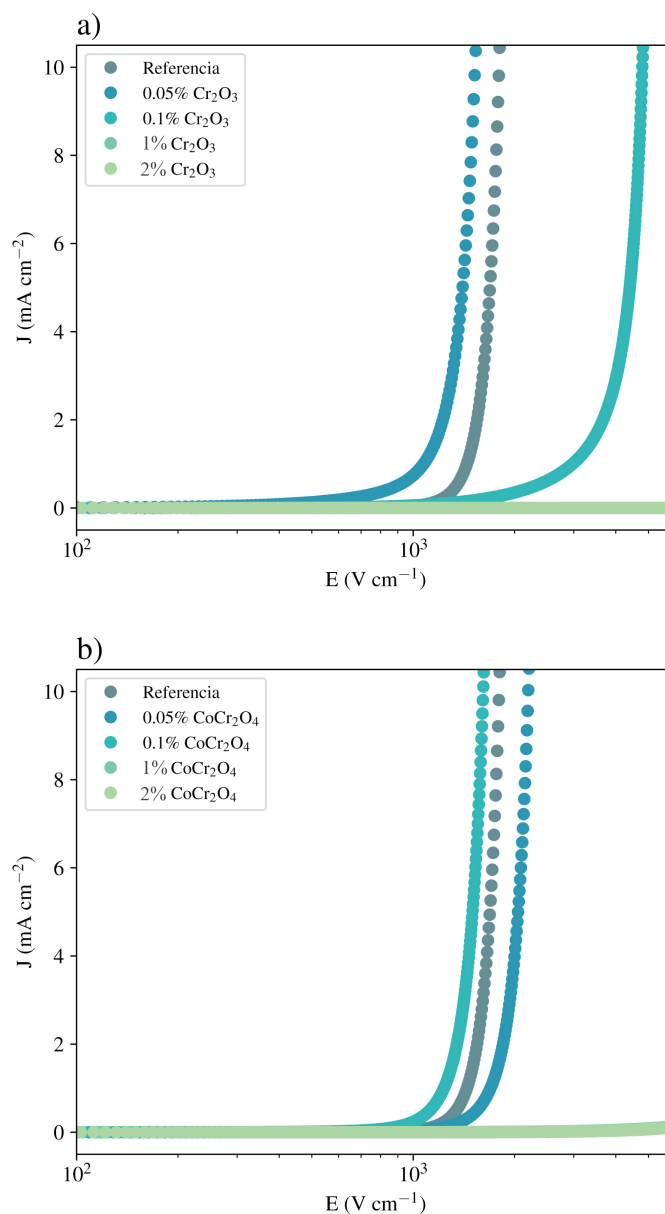


Figura 4.30 – Curvas representativas E - J de los sistemas dopados con Cr_2O_3 (a) y CoCr_2O_4 (b) usando concentraciones molares de 0.05, 0.1, 1 y 2%mol (las curvas con 1 y 2%mol se sobrelapan).

En comparación con el sistema de referencia, la adición de Cr_2O_3 produce un aumento del 10% en el valor de α y después una reducción del 12% con 0.05 y 0.1 %mol, respectivamente. El campo eléctrico sigue una tendencia similar al disminuir de 1441 a 1157 V cm^{-1} y posteriormente aumentar hasta 3471 V cm^{-1} . El aumento de la desviación estándar en estos valores indica que la adición de Cr_2O_3 dificulta la reproducibilidad de las propiedades eléctricas. Por otro lado, en los sistemas dopados con CoCr_2O_4 , los valores de α llegan hasta 9.2 y 8.7 con 0.05 y 0.1 %mol, respectivamente.

Al mismo tiempo el valor de E_R aumenta a 1663 V cm^{-1} para luego disminuir a 1211 V cm^{-1} . La desviación estándar de estos parámetros resultó ser notablemente baja en estos sistemas, lo que asegura la reproducibilidad de las propiedades eléctricas.

Tabla 4.10 – Propiedades eléctricas de los varistores dopados con Cr₂O₃ y CoCr₂O₄: coeficiente de no linealidad (α), corriente de fuga (L_k), altura estimada de barrera de potencial (ϕ), anchura estimada de barrera de potencial (β^{-1}).

Óxido	%mol	E_B (V cm ⁻¹)	α	L_k (mA cm ⁻²)	ϕ (eV)	β^{-1} (V ^{1/2} cm ^{-1/2} eV ⁻¹)
-	-	1441 ± 112	6.8 ± 0.2	0.135 ± 0.003	0.51 ± 0.0	186 ± 4
Cr ₂ O ₃	0.05	1157 ± 85	7.5 ± 0.9	0.301 ± 0.040	0.48 ± 0.04	170 ± 20
	0.1	3471 ± 7	6.7 ± 1.9	0.431 ± 0.127	0.52 ± 0.03	223 ± 17
	1	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-
CoCr ₂ O ₄	0.05	1663 ± 132	9.2 ± 0.1	0.208 ± 0.005	0.53 ± 0.0	170 ± 9
	0.1	1211 ± 24	8.7 ± 0.0	0.206 ± 0.015	0.55 ± 0.01	131 ± 2
	1	-	-	-	-	-
	2	-	-	-	-	-

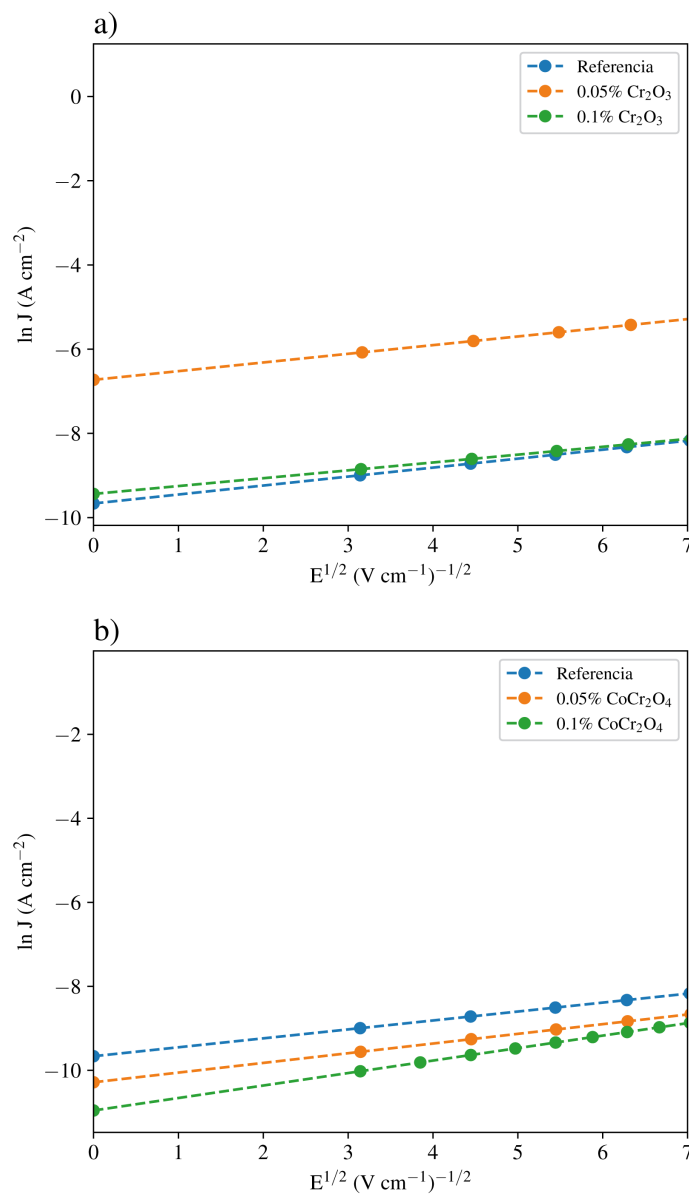
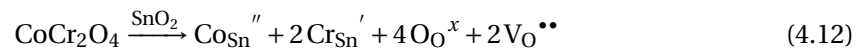


Figura 4.31 – Curvas representativas de $\ln J-E^{1/2}$ de los varistores dopados con Cr₂O₃ (a) y CoCr₂O₄ (b) usando distintas concentraciones molares.

Tabla 4.11 – Comparación del radio iónico y electronegatividad de los iones involucrados en la sinterización del sistema a base de SnO₂.

Ion	Radio iónico (Å)	Diferencia de radio iónico respecto a Sn ⁴⁺ (%)	Electronegatividad	Diferencia de electronegatividad respecto a Sn ⁴⁺ (%)
Sn ⁴⁺	0.69		1.706	
Co ²⁺	0.65	5.8	1.621	4.98
Cr ³⁺	0.62	10.14	1.587	6.98

Lo que se conoce hasta ahora sobre el uso de Cr₂O₃ en un sistema varistor a base de SnO₂ es que la incorporación de Cr³⁺ promueve la creación de defectos cristalinos que acumulan carga en los límites de grano. Sin embargo, el exceso de este compuesto restringe la densificación del material debido a la creación de fases secundarias, aumentando así la porosidad y eliminando las propiedades no óhmicas del cerámico. Otro punto extensamente discutido es la existencia de una correlación inversamente proporcional entre el tamaño de grano y el campo eléctrico de ruptura. Sin embargo, en ninguno de los sistemas aquí estudiados se cumple dicha relación. Por lo tanto, es bastante probable que las variaciones en E_R y en α sean producto de la variación en las características de las barreras de potencial formadas en los límites de grano. Tomando como referencia lo ya discutido en este trabajo, es posible determinar el efecto de la fase CoCr₂O₄ sobre la creación de barreras de potencial en sistemas varistores a base de SnO₂. La estabilidad de la cocromita desde temperatura ambiente hasta el comienzo de la sinterización del SnO₂ sugiere que los iones Co y Cr son segregados directamente de la fase CoCr₂O₄ e inmediatamente integrados en la red cristalina del SnO₂ sin pasar por alguna transformación intermedia. A partir de esto, en la Ecuación 4.12 se propone un nuevo mecanismo de difusión que especifica los defectos cristalinos creados cuando el SnO₂ es dopado con CoCr₂O₄.



La expresión anterior indica que la sustitución del ion Sn⁴⁺ por Co²⁺ y Cr³⁺ crea sitios cargados negativamente. El equilibrio de carga y masa en la red cristalina se alcanza a través de la generación de vacancias de oxígeno (sitio cargado positivamente que tiene más probabilidades de ser formado). Esta ecuación de defectos está respaldada por las reglas de Hume Rothery [118] y los valores estimados de β^{-1} y ϕ . En la Tabla 4.11 se comparan los valores de radio iónico y electronegatividad de los iones Co²⁺ y Cr³⁺ con Sn⁴⁺. Si bien se sugiere realizar un análisis profundo sobre la coordinación de estos iones dentro de la red cristalina del SnO₂, las diferencias por debajo del 15% en los valores teóricos de radio iónico y electronegatividad ofrecen un fuerte soporte para validar la interpretación presentada sobre el dopaje con CoCr₂O₄ mediante las reglas de Hume Rothery.

De igual modo, los valores de ϕ muestran un incremento consistente cuando CoCr₂O₄ es añadido en cantidades de 0.05 y 0.1 %mol indicando la formación efectiva de sitios cargados negativamente en los límites de grano. Además, la simultánea disminución de β^{-1} sugiere que dentro de la distribución de defectos cristalinos con carga, predominan aquellos cargados negativamente. La disminución de la corriente de fuga también es una consecuencia de esta distribución, considerando solamente los defectos creados mas allá de β^{-1} , en el interior de los granos.

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo de investigación ha permitido resolver una serie de incógnitas que fueron cuidadosamente presentadas al comienzo de cada etapa. Todas ellas destinadas a evaluar la hipótesis principal que buscaba entender los mecanismos por los cuales la fase CoCr_2O_4 interacciona con la matriz de SnO_2 en un sistema varistor. Además, se generaron nuevos conocimientos y perspectivas que resultan sumamente útiles para futuras investigaciones en este campo. Las conclusiones agrupadas en las mismas etapas que se dividió el trabajo se enuncian a continuación.

- **Etapa 1:** Respecto a la síntesis de CoCr_2O_4 mediante sol-gel, el uso de ultrasonido y óxido de propileno demostraron mejorar significativamente los tiempos de gelificación a menos de diez minutos. La homogeneidad de los precursores durante la nucleación del gel permitió iniciar la cristalización de nanopartículas desde los 400 °C. Las nanopartículas generadas exhibieron un diámetro medio de 12 nm, el cual se observó incrementar de manera proporcional al aumento de la temperatura y el tiempo de calcinación. El análisis de los difractogramas obtenidos mediante el método Bertaut demostró que el parámetro de inversión de la espinela CoCr_2O_4 es sensible a las condiciones de calcinación, siendo la temperatura de 400 °C por 1 y 4 h las que provocan una inversión completa. Los hallazgos de esta etapa proporcionaron información valiosa sobre la evolución cristalina de CoCr_2O_4 que puede mejorar la comprensión de sus propiedades para futuras aplicaciones.
- **Etapa 2:** Aquí fueron evaluados los efectos de la adición de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 a un sistema basado en SnO_2 y dopado con Co_3O_4 y Cr_2O_3 . Los análisis térmicos detectaron la formación de Sb_2O_4 durante el calentamiento de Sb_2O_3 y Sb_2O_5 a una temperatura aproximada de 550 y 960 °C, respectivamente. Después, durante la sinterización del sistema varistor, se identificó la formación in-situ de Sb_2O_4 a 450 °C. La cantidad que teóricamente puede ser formada usando Sb_2O_3 o Sb_2O_5 es la misma. Este hallazgo explica las similitudes en las propiedades microestructurales y eléctricas de todos los varistores analizados independientemente del tipo de óxido de antimonio utilizado. Las cantidades de óxido de antimonio que generaron el mejor desempeño como material no óhmico fueron de 0.05 mol% en donde se registraron valores para α de 7.6 a 8.4 con una corriente de fuga de 0.37 a 0.39 mA cm^{-2} . Adiciones más allá de esta cantidad tienen efectos perjudiciales en las propiedades microestructurales y eléctricas debido al exceso de defectos en los límites de grano.
- **Etapa 3:** En esta sección se estudiaron las diferencias principales entre el uso de CoO y

Co_3O_4 como dopantes densificantes en un sistema varistor basado en SnO_2 . La primera conclusión obvia que se observó fue que la adición de cobalto es necesaria para obtener un cuerpo cerámico denso y cohesivo con propiedades no óhmicas. Con adiciones altas de cualquier óxido de cobalto no se encontraron cambios significativos en la estructura cristalina del SnO_2 . Sin embargo, sí se observó la formación in-situ de la fase Co_2SnO_4 . La masa atómica total de cobalto dentro de CoO y Co_3O_4 fue el principal factor que fomentó la producción de Co_2SnO_4 . Al mismo tiempo la presencia de ésta fase afectó el desarrollo de una microestructura densa disminuyendo así las propiedades no óhmicas. Los análisis térmicos y microestructurales confirmaron la formación y aglomeración de Co_2SnO_4 en un 15,67% y 1,69% en peso con el uso de Co_3O_4 y CoO , respectivamente. La fase Co_2SnO_4 actuó como un refinador de grano, disminuyendo el tamaño promedio de grano de 6.7 a 4.7 μm con el uso de Co_3O_4 , mientras que con CoO se mantuvo constante en un valor de 6.7 μm . Como consecuencia de la disminución del tamaño de grano, el campo eléctrico de ruptura aumentó de 1.08 a 2.46 kV cm^{-1} . El valor máximo de densidad relativa (98%) se obtuvo con todas las cantidades de CoO evaluadas. Finalmente el uso de Co_3O_4 permite modificar el campo eléctrico de ruptura en un rango más amplio con una pequeña pérdida en el valor de α . Esto sugiere la posibilidad de utilizar Co_3O_4 como dopante para la fabricación de varistores de baja tensión con una mejora adecuada en su rendimiento eléctrico. Sin embargo, el uso de CoO genera una mejor reproducibilidad en las propiedades no óhmicas en un rango de operación mucho más limitado.

- **Etapa 4:** Un estudio preliminar demostró que la adición de CoO junto con CoCr_2O_4 previamente sintetizada a un sistema varistor basado en SnO_2 , previene la formación in-situ de fases secundarias durante el proceso de sinterización. En contraste, al usar Cr_2O_3 como dopante se lleva a cabo la formación in-situ de CoCr_2O_4 . Aunque solo se detecta cuando se agregan cantidades mayores al 0.1% mol, es muy probable que la interacción entre CoO y Cr_2O_3 ocurra incluso con cantidades menores. Independientemente del uso de Cr_2O_3 o CoCr_2O_4 como dopante, la microestructura resultante es densa y con baja porosidad, características favorables para promover la conducción eléctrica no lineal. Sin embargo, por encima de 0.1% mol, se promueve la transferencia de masa en la superficie de los granos de SnO_2 , restringiendo su crecimiento y aumentando la porosidad. En el caso de los sistemas dopados con Cr_2O_3 , existen aglomerados intergranulares de CoCr_2O_4 que contribuyen a esta problemática. En todos los sistemas cerámicos dopados con CoCr_2O_4 , se determinó que la distribución de los dopantes fue homogénea, sin observarse la presencia de fases secundarias o conglomerados significativos. El sistema dopado con 0.05% mol CoCr_2O_4 demostró poseer las mejores propiedades eléctricas, con un valor $\alpha = 9.2$ y una baja corriente de fuga (0.2 mA cm^{-2}). La adición de Cr_2O_3 en sistemas varistores a base de SnO_2 afecta negativamente la reproducibilidad de las propiedades eléctricas. Finalmente, la incorporación de CoCr_2O_4 muestra una mejor estabilidad en la creación de barreras de potencial, lo que se traduce en una menor variabilidad en las propiedades eléctricas del material y, por lo tanto, en una mayor reproducibilidad. Para explicar lo anterior, se propuso un nuevo mecanismo de difusión en la red cristalina del SnO_2 cuando se dopa con CoCr_2O_4 .

5.1. Trabajo a futuro

Resulta interesante cómo la inversión de la fase CoCr_2O_4 se ve afectada por las condiciones de calcinación. Debido a que el grado de inversión puede modificar la segregación de sus iones durante un proceso de dopaje, sería recomendable ahondar en discernir los efectos de éste parámetro sobre la incorporación de Cr y Co en una matriz de SnO_2 . Los resultados de este trabajo han dejado en claro que la interacción entre los dopantes es sumamente relevante para el desarrollo de la microestructura del varistor durante la sinterización. Este trabajo sólo considero óxidos de antimonio, cobalto y cromo como dopantes, sin embargo, recientemente se han explorado más óxidos cuyos efectos aún se mantienen inexplorados. Realizar un estudio que tome en consideración los resultados aquí mostrados y que tenga como intención examinar otros sistemas cerámicos podría proveer valiosa información. Finalmente, se planea analizar de manera extensa la cinética de la sinterización del sistema cerámico para describir con más rigor el rol del cobalto y la fase Co_2SnO_4 , así como de CoCr_2O_4 .

Apéndice A

Cálculos para la obtención de CoCr_2O_4

La síntesis comenzó con el cálculo de los pesos moleculares de cada precursor y de la fase CoCr_2O_4 . Dichos valores se obtuvieron multiplicando el peso atómico de los elementos constituyentes por el número de unidades presentes en cada compuesto. Las [Tablas A.1](#) y [A.2](#) presentan los resultados obtenidos.

Tabla A.1 – Pesos atómicos de los elementos involucrados en la síntesis de CoCr_2O_4 .

Elemento	Peso (g mol^{-1})
Cr	51.9961
Co	58.9332
N	14.0067
O	15.9994
H	1.0079

Tabla A.2 – Pesos moleculares de los compuestos usados para la síntesis de CoCr_2O_4 .

Compuesto	Peso (g mol^{-1})
$\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400.1476
$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.0342
CoCr_2O_4	226.9230

Posteriormente, se calcularon los moles resultantes de la fase CoCr_2O_4 , éstos se encuentran en función de la cantidad de gramos a sintetizar ([Ecuación A.1](#)). Considerando 0.5 g se obtuvo un valor de 2.20×10^{-3} moles.

$$\text{Moles} = \frac{\text{Gramos}}{\text{Peso molecular}} \quad (\text{A.1})$$

A partir de las relaciones molares 2:1 ($\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{CoCr}_2\text{O}_4$) y 1:1 ($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{CoCr}_2\text{O}_4$) se determinó la cantidad necesaria en peso de cada nitrato para la síntesis ([Tabla A.3](#)).

Tabla A.3 – Cantidad de nitratos necesarios para la síntesis de CoCr_2O_4

Compuesto	Moles	Peso (g)
$\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.41×10^{-3}	1.7634
$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.20×10^{-3}	0.6413

La cantidad de etanol utilizada (L_e) se estimó según [108]:

$$L_e = \frac{M_{\text{Co}^{2+}} + M_{\text{Cr}^{3+}}}{0.6}, \quad (\text{A.2})$$

donde $M_{\text{Cr}^{3+}}$ y $M_{\text{Co}^{2+}}$ son los moles de los nitratos de cromo y cobalto respectivamente. El volumen calculado de etanol fue de 11.02 ml.

Finalmente, los 9.3 ml de óxido de propileno (L_{OP}) utilizados en la síntesis fueron determinados por la expresión siguiente [108]:

$$L_{OP} = (M_{\text{Co}^{2+}} + M_{\text{Cr}^{3+}})20. \quad (\text{A.3})$$

Apéndice B

Cálculo de masa a partir de una relación molar

Consideremos un sistema cerámico formado de n compuestos (C_i), cada uno con un porcentaje molar (x_i) específico:

$$x_1 C_1 + x_2 C_2 + x_3 C_3 + \dots + x_n C_n. \quad (\text{B.1})$$

La masa molecular (m_i) de cada compuesto está denotada por:

$$m_i = M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3 + \dots + M_j a_j, \quad (\text{B.2})$$

donde M_j denota la masa atómica de el j -ésimo elemento del compuesto y a_j la cantidad de átomos de dicho elemento. El porcentaje de masa de cada compuesto (w_i) que es parte del sistema cerámico será entonces:

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

Cada w_i representa una fracción numérica que al ser multiplicada por la cantidad en masa total a obtener dará como resultado la cantidad necesaria en masa del i -ésimo compuesto del sistema. Para efectos de esta tesis, la cantidad en masa total a obtener fue de 5 g debido a la resolución de la balanza analítica que se utilizó (PIONEER ANALYTICAL - OHAUS).

Apéndice C

Detalles sobre el análisis cristalográfico

C.1. Ecuación de Scherrer modificada

Para obtener un valor con más precisión del tamaño de cristal en las muestras analizadas se procedió a utilizar la ecuación de Scherrer modificada. Esta variación permite extraer información de cada una de las reflexiones presentes en el difractograma de tal modo que la precisión del cálculo se incrementa. Partiendo de la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (\text{C.1})$$

donde L es el tamaño de cristal, K el factor de forma (0.87 para efectos de esta tesis), β es el ancho de la altura media de una reflexión en particular y θ es el ángulo de Bragg de la reflexión analizada. Para considerar un conjunto de picos, la expresión anterior se linealiza y se realiza una regresión lineal sobre todos los datos:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} = \frac{K\lambda}{L} \cdot \frac{1}{\cos\theta}, \quad (\text{C.2})$$

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos\theta}. \quad (\text{C.3})$$

A partir de la intersección con el eje de las ordenadas junto con $K\lambda/L$ es posible determinar el del tamaño de cristal.

C.2. Refinamiento Rietveld

Para realizar el refinamiento se utilizó una función tipo Pseudo-Voigt sobre todos los difractogramas considerando los parámetros experimentales, estructurales y de celda unidad, además, se sustrajo la línea base. La calidad del análisis fue evaluada en términos de los valores del perfil R (R_p), el perfil R medido (R_{wp}) y el perfil R esperado (R_{exp}) a través de las siguientes ecuaciones:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i |y_i(\text{obs})|} \quad (\text{C.4})$$

$$R_{wp} = \frac{\sqrt{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}}{\sqrt{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}} \quad (\text{C.5})$$

$$R_{\text{exp}} = \frac{\sqrt{N - M}}{\sqrt{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}} \quad (\text{C.6})$$

donde N es el número de observaciones experimentales y M el número de parámetros refinados. Por último, la bondad de ajuste (χ^2) se calculó mediante la relación:

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{C.7})$$

C.3. Método de Bertaut

Este método fue utilizado para determinar el grado de inversión (x) y el factor de deformación (u) de la espinela CoCr_2O_4 a través de la relación descrita en la Ecuación C.8 que involucra la intensidad observada (I_{hkl}^{obs}) y calculada (I_{hkl}^{calc}) de reflexiones (hkl) específicas de los difractogramas obtenidos.

$$\frac{I_{hkl}^{\text{obs}}}{I_{h'k'l'}^{\text{obs}}} \propto \frac{I_{hkl}^{\text{calc}}}{I_{h'k'l'}^{\text{calc}}} \quad (\text{C.8})$$

La intensidad calculada de una reflexión en particular I_{hkl} se calculó mediante la siguiente expresión:

$$I_{hkl} = mL_p |F|_{hkl}^2 \quad (\text{C.9})$$

donde m es el factor de multiplicidad de un plano (hkl) específico, L_p es el factor de polarización Lorentziano expresado como:

$$L_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)}, \quad (\text{C.10})$$

y $|F|_{hkl}^2$ es el módulo al cuadrado del factor de estructura. Para este trabajo en particular, $|F|_{hkl}^2$ fue calculado considerando el espacio grupal $Fd\bar{3}m$ correspondiente a la estructura cristalina de la fase CoCr_2O_4 :

$$|F|_{hkl}^2 = \left[\sum_i^8 f_\alpha(x) \phi_i + \sum_j^{16} f_\beta(x) \phi_j + \sum_k^{32} f_{Ox}(x) \phi_k(u) \right]^2 + \left[\sum_i^8 f_\alpha(x) \varphi_i + \sum_j^{16} f_\beta(x) \varphi_j + \sum_k^{32} f_{Ox}(x) \varphi_k(u) \right]^2, \quad (\text{C.11})$$

donde cada una de las sumatorias hace referencia a los 8 sitios tetraédricos, 16 octaédricos y 32 oxígenos que las especies atómicas de la fase CoCr_2O_4 pueden ocupar. Los factores de dispersión tetraédrico (f_α), octaédrico (f_β) y aniónico (f_{Ox}) fueron calculados de la siguiente manera:

$$f_\alpha(x) = (1 - x)f_x + xf_Y \quad (\text{C.12})$$

$$f_\beta(x) = \left(\frac{x}{2}\right)f_x + \left(1 - \frac{x}{2}\right)f_Y \quad (\text{C.13})$$

$$f_{Ox} = \text{cte} \quad (\text{C.14})$$

Finalmente, $\phi_i(u) = \sin 2\pi(\vec{r}_i \cdot \vec{d})$ y $\varphi_i(u) = \cos 2\pi(\vec{r}_i \cdot \vec{d})$, en donde \vec{r}_i representa la función posición del oxígeno (u) y \vec{d} un vector correspondiente a la reflexión. De esta manera se muestra explícitamente la dependencia de los parámetros x y u en la estructura cristalina de la fase CoCr_2O_4 a través del método de Bertaut.

Apéndice D

Detalles sobre el análisis estructural

D.1. Método Arquímedes

El principio de Arquímedes define que la fuerza de flote que se opone a un cuerpo que se sumerge en un líquido es igual al peso del líquido desplazado:

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

donde g es la gravedad y m_l es la masa del líquido desplazado. Considerando la relación entre masa, volumen y densidad, la ecuación anterior queda como:

$$F_f = \rho_l V g. \quad (\text{D.2})$$

La densidad de un objeto a considerando su peso dentro y fuera de un líquido sería dado por:

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

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. Sustituyendo la fuerza de flote que se definió en la [Ecuación D.2](#) resulta:

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

Tomando en cuenta que el volumen de agua desplazado corresponde al volumen del objeto:

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

donde $m g = w$. Despejando la densidad del objeto ρ , la expresión finalmente queda como:

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

Para hacer más preciso el cálculo, se consideró la temperatura del agua destilada durante la medición para obtener su densidad (ρ_l) según una tabla de valores en el manual del equipo.

D.2. Porosidad y contracción lineal

La porosidad (P) de las muestras sinterizadas fue calculada según la siguiente expresión:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{\text{medida}}}{\rho_{\text{teórica}}} \right) \cdot 100, \quad (\text{D.7})$$

donde ρ_{medida} es la densidad obtenida con el método Arquímedes y $\rho_{\text{teórica}}$ la densidad teórica del SnO₂ igual a 6.95 g cm⁻³.

La contracción lineal (γ) de todas las muestras se midió en función de la diferencia entre los diámetros antes (D_0) y después (D) del proceso de sinterización según:

$$\gamma = \frac{D_0 - D}{D_0}. \quad (\text{D.8})$$

El valor de D_0 se consideró como 10 mm debido a las dimensiones del molde utilizado para obtener las muestras en verde.

Apéndice E

Detalles sobre el análisis de las propiedades no-ohmicas

E.1. Propiedades no-ohmicas

En el ámbito de los varistores y en este trabajo de tesis las curvas I-V son expresadas en términos de campo eléctrico (E) y densidad de corriente (J). Esta conversión se llevó a cabo como sigue:

$$J = I/S, \quad (\text{E.1})$$

$$E = V/d, \quad (\text{E.2})$$

donde S y d son, respectivamente, el área superficial y el espesor de las muestras sinterizadas sin considerar los electrodos de plata. El campo eléctrico de ruptura (E_B) fue determinado donde la curva J - E alcanza 1 mA.

Las curvas J - E siguen una tendencia logarítmica en la zona no-lineal. Debido a esto, el grado de no-linealidad o α en un valor específico de E puede ser expresado como sigue:

$$\alpha = \frac{dJ}{dE}. \quad (\text{E.3})$$

De forma empírica, la relación aceptada entre E y J en la zona lineal es la siguiente:

$$J \propto E^\alpha. \quad (\text{E.4})$$

El valor de α fue calculado según la Ecuación E.4 aplicada a un rango de 1-10 mA debido a los estándares actuales:

$$\alpha = \frac{\log(J_{10\text{mA}}/J_{1\text{mA}})}{\log(E_{10\text{mA}}/E_{1\text{mA}})}. \quad (\text{E.5})$$

Finalmente, la corriente de fuga (L_k) se obtuvo considerando el valor de J al 80% de E_B .

E.2. Barreras de potencial

Una aproximación al valor promedio de las barreras de potencial (ϕ) utilizando las curvas J - E se describe a continuación. Primero, se asumió que la conducción eléctrica en la zona

lineal estaba gobernada por una emisión termoionica del tipo Schottky que se expresa como:

$$J = A^* \exp\left(\frac{\beta E^{1/2} - \phi_B}{kT}\right), \quad (\text{E.6})$$

donde J es la densidad de corriente, β es una constante inversamente proporcional al ancho de la barrera de potencial, E es el campo eléctrico, ϕ_B es el valor de la barrera de potencial, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y A^* es la constante de Richardson. Éste último parámetro fue calculado según la siguiente expresión [119]:

$$A^* = \frac{4\pi m^* q_e k^2}{h^3}, \quad (\text{E.7})$$

donde m^* es la masa efectiva del electrón en SnO_2 (0.29 veces la masa del electrón m_e [120, 121]), q_e es la carga del electrón y h es la constante de Planck. Los valores utilizados para todas las constantes mencionadas se muestran en la [Tabla E.1](#).

Tabla E.1 – Valores considerados de las constantes relacionadas con la estimación de la altura y anchura de las barreras de potencial.

Constante	Valor
$A^*_{\text{SnO}_2}$	$34.803 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$
k	$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
T	295.15 K
m_e	$9.1094 \times 10^{-31} \text{ Kg}$
q_e	$-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
h	$6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$

Finalmente, la forma lineal de la [Ecuación E.6](#) se utilizó para obtener los valores de ϕ y β mediante la intersección y la pendiente de la recta ajustada por medio de una regresión lineal:

$$\ln J = \frac{\beta}{kT} E^{1/2} + \ln A^* - \frac{\phi_B}{kT}. \quad (\text{E.8})$$

Los valores de E y J que se utilizaron fueron aquellos correspondientes a la región lineal de cada curva J - E ($<1 \text{ mA cm}^{-2}$).

Apéndice F

Anexos de la Etapa 1

F.1. Detalles sobre el desorden iónico de la fase CoCr_2O_4

La **Figura F.1** muestra las micrografías adquiridas para cada una de las combinaciones entre temperatura y tiempo de calcinación después de secar el gel de CoCr_2O_4 . De la misma forma, las **Figuras F.2 - F.4** exhiben los mapeos químicos.

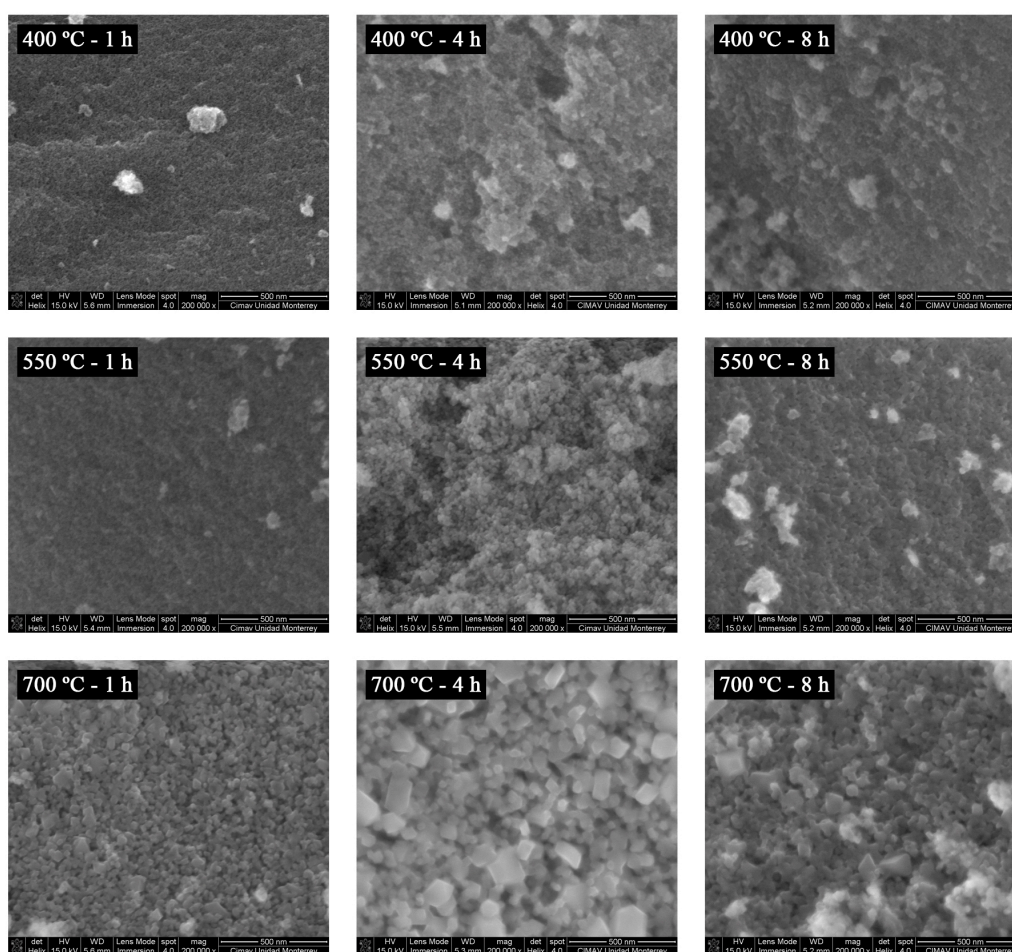


Figura F.1 – Micrografías obtenidas para las diferentes condiciones de calcinación de la fase CoCr_2O_4 .

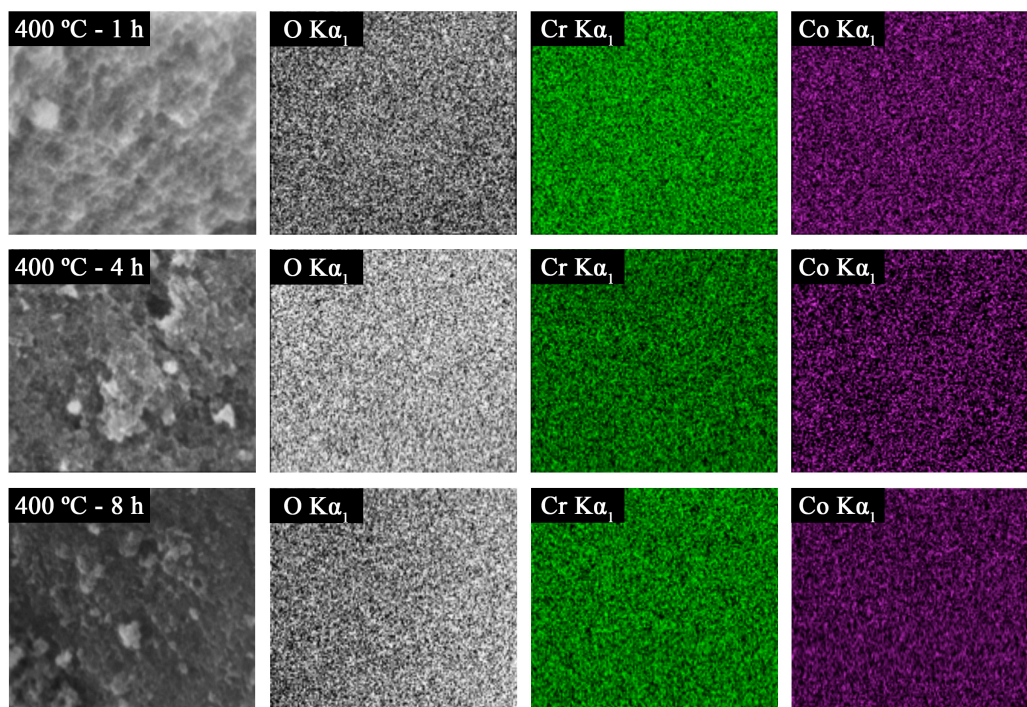


Figura F.2 – Mapeo químico obtenido de las nanopartículas de CoCr₂O₄ calcinadas a 400 °C.

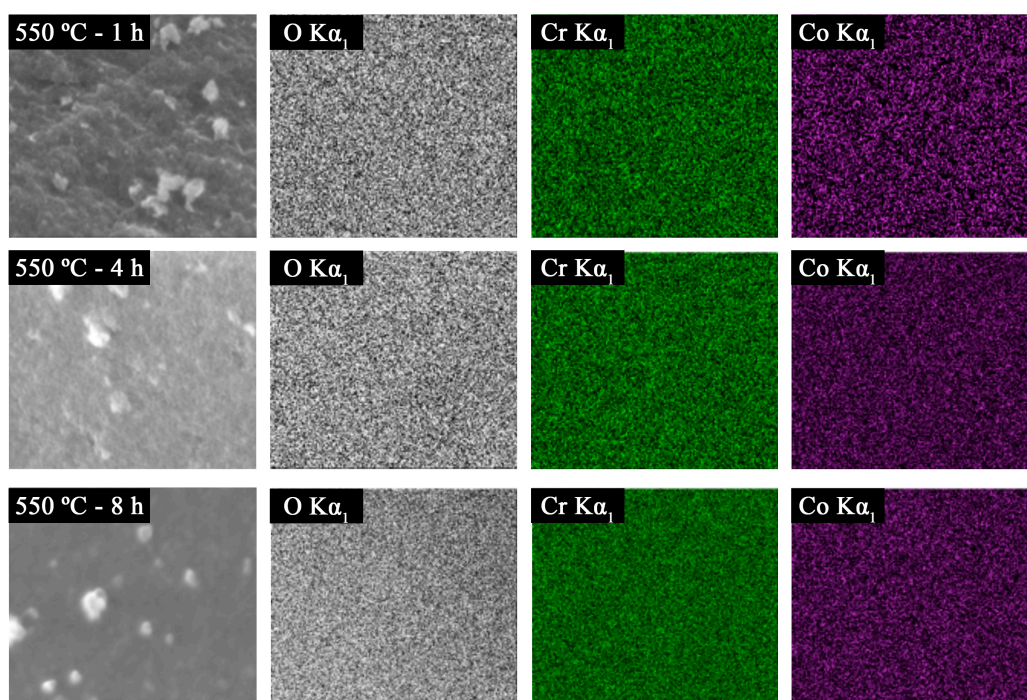


Figura F.3 – Mapeo químico obtenido de las nanopartículas de CoCr₂O₄ calcinadas a 550 °C.

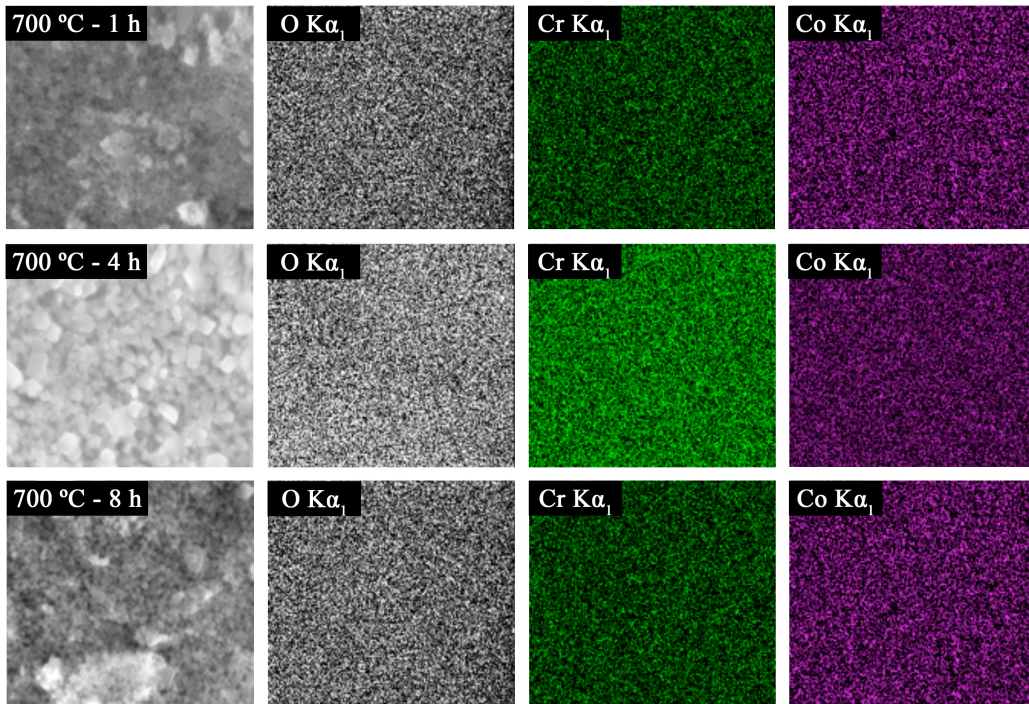


Figura F.4 – Mapeo químico obtenido de las nanopartículas de CoCr_2O_4 calcinadas a 700 °C.

En una celda unidad completamente estequiométrica de CoCr_2O_4 (Figura F.5), el ion Co^{2+} se encuentra ocupando 8 de los 64 sitios tetraédricos disponibles y el Cr^{3+} 16 de los 32 sitios octaédricos.

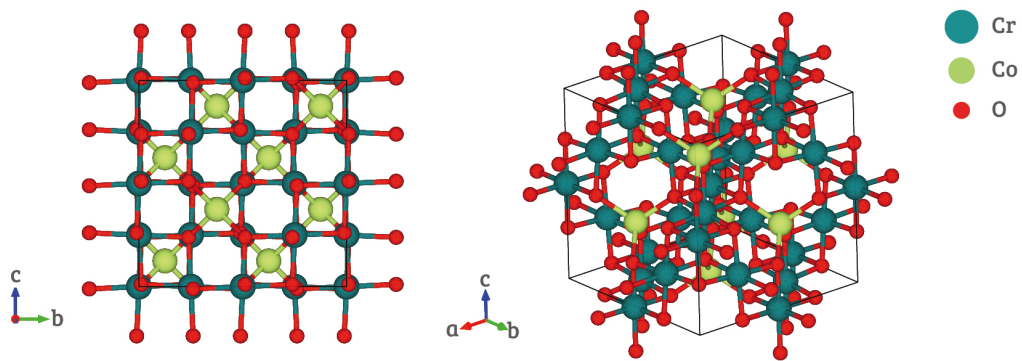


Figura F.5 – Estructura cristalina de la fase CoCr_2O_4 .

Dado que la fase cristalizó en una estructura tipo espinela, debe de ser posible observar cinco modos Raman (A_{1g} , E_g , $3 \cdot F_{2g}$) de acuerdo con la teoría de grupos [122]. A pesar de que los espectros obtenidos son similares a los que se encuentran en la literatura [123], sólo exhiben tres bandas características (Figura F.6). La banda en 686 cm^{-1} (A_{1g}) corresponde al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Cr-O. A 510 cm^{-1} (F_{2g}) aparece la banda asociada al estiramiento asimétrico de Cr y O. Por último, la banda en 196 cm^{-1} (F_{2g}) es característica del movimiento transitorio de toda la unidad Cr_3O_4 .

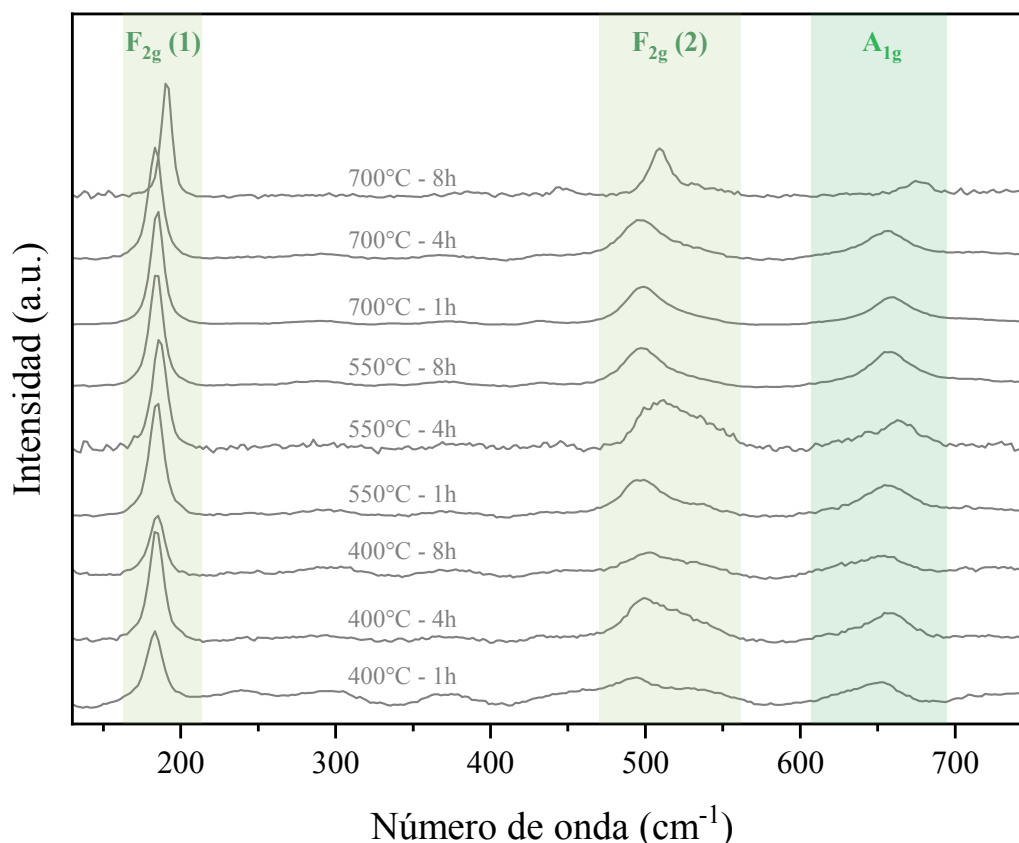


Figura F.6 – Espectros raman para todas las condiciones de calcinación de la fase CoCr_2O_4 .

Estudios previos indican que la temperatura tiene influencia sobre el desorden de los iones metálicos en los sitios tetraédricos y octaédricos (A y B, respectivamente) de estructuras tipo espinela (AB_2O_4). Además, el desorden induce cambios en los espectros Raman, como por ejemplo: la aparición de más bandas que aquellas predichas por la teoría de grupos, desplazamientos y cambios en el ancho y la intensidad de las señales.

Respecto al análisis del movimiento catiónico mediante Bertaut, primero se evaluaron las relaciones de intensidad entre los planos (400) con (220), (311), (511) y (731) de los difractogramas (Figura 4.5), comprobando así que dichas relaciones son más sensibles al desorden de cationes. La Figura F.7 muestra la dependencia de la intensidad de la reflexión en función del parámetro de posición del oxígeno (u) para cada una de las seis clases referidas a las reflexiones de Bertaut (es decir, A – F). Las clases B y F exhiben una fuerte dependencia del parámetro u , mientras que las clases A, C, D y E varían en menor proporción. Sin embargo, la clase E también muestra una fuerte dependencia. También es posible establecer que la clase A no tiene dependencia con respecto al parámetro de inversión, mientras que la intensidad muestra una correlación positiva (según la pendiente) para las clases C, D y E y negativa para las clases B y F en su totalidad. De acuerdo con la descripción de Bertaut, la mejor información sobre la distribución de cationes en las espinelas se obtiene cuando se comparan las relaciones de intensidad teóricas y experimentales para reflexiones cuyas intensidades pueden cumplir los siguientes criterios: (i) son independientes (o dependen muy poco) del parámetro de oxígeno u , (ii) varían con el parámetro de inversión en el sentido opuesto, y (iii) no difieren mucho. Las reflexiones y las relaciones seleccionadas (C/E y C/B) cumplen estos requisitos.

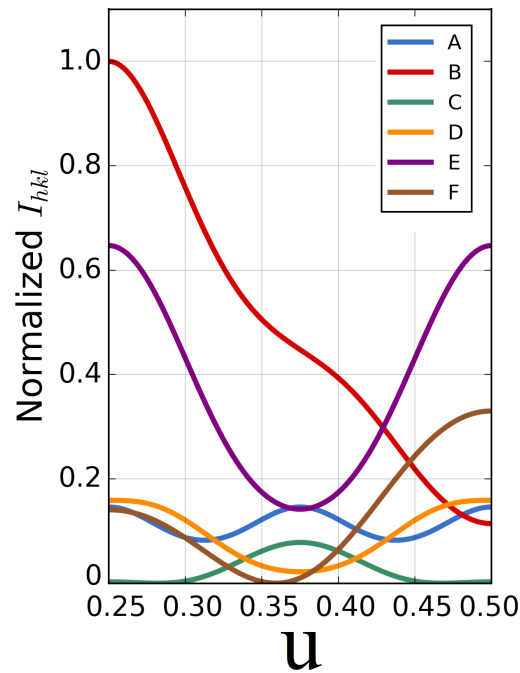


Figura F.7 – Intensidad teórica normalizada de las reflexiones observadas en los difractogramas de la fase CoCr_2O_4 como función del parámetro de posición del oxígeno u .

La [Tabla F.1](#) muestra los valores calculados para los parámetros x y u . A partir de dichos datos, se puede observar que el parámetro u aumenta ligeramente de 0.3750 a 0.3872. Es bien sabido que para una estructura cúbica de óxidos, $u = 0.375$, y que los valores típicos más altos se encuentran muy a menudo en las espinelas binarias. Esto significa que la espinela preparada a 400 °C durante 8 h posee la estructura más ordenada. Según todas las consideraciones del método ya explicadas, el parámetro de inversión con valor de 1.000 corresponde a aquellas muestras preparadas a 400 °C durante 1 y 4 h. Este resultado sugiere una ocupación completa de los sitios octaédricos, probablemente debido a una reacción de síntesis incompleta. Por el contrario, el parámetro u varía más en aquellas espinelas preparadas a 700 °C . Dichos cambios pueden interpretarse como una relajación de la estructura para acomodar los cationes de diferente radio en las posiciones tetraédrica y octaédrica.

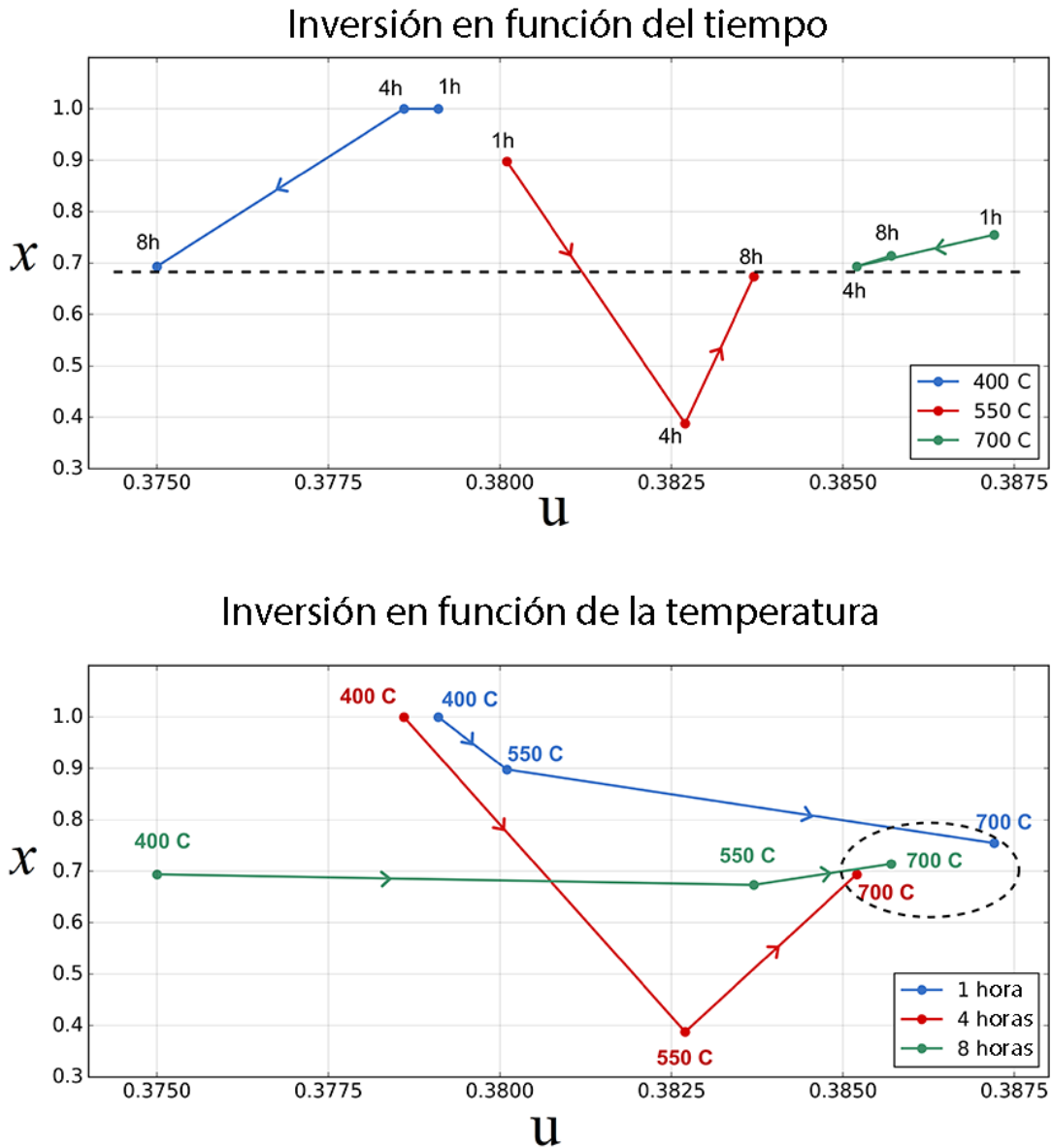


Figura F.8 – Variación del parámetro de inversión x y de oxígeno u en función de las condiciones de calcinación de la fase CoCr_2O_4 .

La **Figura F.8** muestra la evolución de los parámetros x y u según el tiempo y la temperatura. En un tiempo de 8 horas, las espinelas tienden a agruparse en un valor $x = 0.7$. Además, a medida que aumenta la temperatura, el parámetro u también aumenta ligeramente. Por último, los valores reportados indican la presencia de un único mínimo en $x = 0.3878$ y $u = 0.3827$ correspondiente a la muestra preparada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

Tabla F.1 – Resultados del análisis cristalino mediante el método Bertaut: Parámetro de inversión (x), parámetro de posición del oxígeno (u) y comparación de las intensidades teóricas y calculadas de las reflexiones en los planos (220), (311), (511) y (731) con el plano (400).

T	t	x	u	I_{400}/I_{220}		I_{400}/I_{311}		I_{400}/I_{511}		I_{400}/I_{731}	
				Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
400	1	1.0000	0.3791	0.9957	0.9218	0.2838	0.2337	0.9239	0.9268	-	-
	4	1.0000	0.3786	1.0209	0.9006	0.2914	0.2301	0.9147	0.9197	-	-
	8	0.6939	0.3750	0.8673	0.7842	0.1827	0.2094	2.2845	2.2374	-	-
500	1	0.8980	0.3801	0.8119	0.8806	0.2584	0.2339	0.9558	0.9050	2.4271	2.3926
	4	0.3878	0.3827	0.5738	0.6365	0.2115	0.1958	0.7703	0.7098	2.2122	2.1285
	8	0.6735	0.3837	0.7370	0.7428	0.2406	0.2160	0.7331	0.7536	2.3120	2.4090
700	1	0.7551	0.3872	0.7758	0.7411	0.2052	0.2205	0.6987	0.7022	2.7167	2.6578
	4	0.6939	0.3852	0.6785	0.7416	0.2213	0.2177	0.8227	0.7294	2.6837	2.5135
	8	0.7143	0.3857	0.7190	0.7463	0.2236	0.2191	0.7425	0.7242	2.5955	2.5581

Bibliografía

- [1] J. Aguilar-Martinez, P. Zambrano-Robledo, S. Garcia-Villarreal, M. Hernandez, E. Rodriguez, and L. Falcon-Franco, "Effect of high content of Co_3O_4 on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr,Sb)-doped SnO_2 varistors," *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 7576–7582, 2016.
- [2] M. Maleki Shahraki, P. Mahmoudi, M. Abdollahi, and T. Ebadzadeh, "Fine-grained SnO_2 varistors prepared by microwave sintering for ultra-high voltage applications," *Materials Letters*, vol. 230, pp. 9–11, nov 2018.
- [3] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, "A new SnO_2 -based varistor system," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 10, pp. 692–694, 1995.
- [4] D. R. Clarke, "Varistor ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 485–502, 1999.
- [5] 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.
- [6] M. Peiteado, "Varistores cerámicos basados en óxido de cinc," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 44, p. 2, 2005.
- [7] T. Gupta and K. Tapan, "Application of Zinc Oxide Varistors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pp. 1817–1840, Jul. 1990.
- [8] C. Frosch, "Improved silicon carbide varistors," *Bell Lab Rec*, vol. 32, p. 336, 1954.
- [9] H. Diemel, "Silicon carbide varistors: properties and construction," *Bell Lab. Rec*, vol. 34, pp. 407–11, 1956.
- [10] T. Masuyama and M. Matsuoka, "Current dependence of voltage non-linearity in SiC varistors," *Japanese journal of applied physics*, vol. 7, no. 10, p. 1294, 1968.
- [11] S. Blatt and V. Hinrichsen, *Mathematical model for numerical simulation of current density in microvaristor filled insulation materials*, 2015, vol. 22, no. 2, pp. 1161–1170.
- [12] S. Anas, K. V. Mahesh, M. Jeen Maria, and S. Ananthakumar, *Sol-Gel Materials for Varistor Devices*. Springer International Publishing, 2017, pp. 23–59.
- [13] N. Yongvanich, K. Niyomtrum, C. Chairatanaset, and T. Srisethkul, "Enhancement of non-linear properties in SnO_2 varistors by ZnO doping," *Ceramics International*, vol. 43, pp. S280–S285, 2017.

- [14] J. Zhao, C. Zhang, C. Hu, and K. Lu, "Effect of thermal treatment on TiO₂ varistor properties in different atmospheres," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 10, pp. 3353–3359, 2017.
- [15] P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, "SnO₂, 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.
- [16] F. Denz, E. Gjonaj, and T. Weiland, *Nonlinear Characterization and Simulation of Zinc-Oxide Surge Arresters*, 2012, pp. 213–221.
- [17] 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, Jul. 1996.
- [18] 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, Feb. 1987.
- [19] K. Bavelis, E. Gjonaj, and T. Weiland, "Modeling of electrical transport in Zinc Oxide varistors," *Advances in Radio Science*, vol. 12, no. B.3, pp. 29–34, Nov. 2014.
- [20] M. Bartkowiak and G. D. Mahan, "Nonlinear currents in Voronoi networks," *Physical Review B*, vol. 51, no. 16, p. 10825, 1995.
- [21] 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.
- [22] 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, Aug. 1993.
- [23] R. Parra, M. A. Ponce, C. M. Aldao, and M. S. Castro, "Advances in the study of the conduction modes in SnO₂ varistors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3907–3909, 2007.
- [24] Z.-h. Wu, J.-h. Fang, D. Xu, Q.-d. Zhong, and L.-y. Shi, "Effect of SiO₂ addition on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 17, pp. 86–91, 2010.
- [25] K. Hembram, T. Rao, M. Ramakrishana, R. Srinivasa, and A. Kulkarni, "Influence of CaO doping on phase, microstructure, electrical and dielectric properties of ZnO varistors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 817, p. 152700, 2020.
- [26] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, "A new SnO₂-based varistor system," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 14, no. 10, pp. 692–694, 1995.
- [27] J. Huang, L. Wang, C. Gu, Z. Wang, Y. Sun, and J.-J. Shim, "Preparation of porous SnO₂ microcubes and their enhanced gas-sensing property," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 207, pp. 782–790, 2015.
- [28] R. Jia, J. Yue, Q. Xia, J. Xu, X. Zhu, S. Sun, T. Zhai, and H. Xia, "Carbon shelled porous sno₂- δ nanosheet arrays as advanced anodes for lithium-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 13, pp. 303–311, 2018.

- [29] K. Rubenis, S. Populoh, P. Thiel, S. Yoon, U. Müller, and J. Locs, "Thermoelectric properties of dense Sb-doped SnO₂ ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 692, pp. 515–521, 2017.
- [30] Y. Chen, F. Sun, Z. Huang, H. Chen, Z. Zhuang, Z. Pan, J. Long, and F. Gu, "Photochemical fabrication of SnO₂ dense layers on reduced graphene oxide sheets for application in photocatalytic degradation of p-Nitrophenol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 215, pp. 8–17, 2017.
- [31] Q. Wang, Z. Peng, C. Lv, and X. Fu, "High-performance varistors prepared by hot-dipping tin oxide thin films in Sb₂O₃ powder: Influence of temperature," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 1, pp. 61–70, jan 2018.
- [32] R. Parra, C. M. Aldao, J. A. Varela, and M. S. Castro, "The Role of Oxygen Vacancies on the Microstructure Development and on the Electrical Properties of SnO₂-Based Varistors," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 149–156, 2005.
- [33] R. Metz, D. Koumeir, J. Morel, J. Pansiot, M. Houabes, and M. Hassanzadeh, "Electrical barriers formation at the grain boundaries of Co-doped SnO₂ varistor ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 4, pp. 829–835, jan 2008.
- [34] J. Aguilar-Martínez, M. Pech-Canul, C. Leyva-Porras, E. Rodríguez, and V. Iván Hernández, "Effect of Co₃O₄ content and compaction pressure on the microstructure and electric properties of SnO₂-Sb₂O₅-Cr₂O₃ varistor ceramics," *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 8237–8243, sep 2013.
- [35] P. Bueno, E. Leite, M. Oliveira, M. Orlandi, and E. Longo, "Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 1, pp. 48–50, 2001.
- [36] M. Oliveira, P. R. Bueno, M. Cassia-Santos, E. Longo, and J. A. Varela, "Sensitivity of SnO₂ non-ohmic behavior to the sintering process and to the addition of La₂O₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 9, pp. 1179–1185, 2001.
- [37] M. R. Santos, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela, "Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 2, pp. 161–167, 2001.
- [38] W. Yongjun, W. Jinfeng, C. Hongcun, Z. Weilie, Z. Peilin, D. Huomin, and Z. Lianyi, "Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor system," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, no. 1, p. 96, 2000.
- [39] G.-Z. Zang, X.-F. Wang, L.-B. Li, and D.-D. Wang, "Role of oxygen vacancy on the electrical properties of SnO₂-Zn₂SnO₄ ceramic composites with the introduction of Nb₂O₅ oxide," *Materials Letters*, vol. 194, pp. 238–241, may 2017.
- [40] F. Davar, Z. Fereshteh, H. S. Razavi, R. S. Razavi, and M. R. Loghman-Estarki, "Synthesis and characterization of cobalt oxide nanocomposite based on the Co₃O₄-zeolite Y," *Superlattices and Microstructures*, vol. 66, pp. 85–95, 2014.
- [41] S. A. Makhlof, Z. H. Bakr, K. I. Aly, and M. S. Moustafa, "Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles," *Superlattices and Microstructures*, vol. 64, pp. 107–117, 2013.

- [42] J. Fayat and M. Castro, "Defect profile and microstructural development in SnO₂-based varistors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 10, pp. 1585–1591, 2003.
- [43] B.-C. Kim, J.-I. Jung, J.-H. Lee, and J.-J. Kim, "Precipitate concentration of Co₂SnO₄ in CoO-doped SnO₂ ceramics at different oxygen chemical potentials," *Solid State Ionics*, vol. 144, no. 3-4, pp. 321–327, 2001.
- [44] A. S. Lozhkomoev, A. V. Pervikov, S. O. Kazantsev, K. V. Suliz, R. V. Veselovskiy, A. A. Miller, and M. I. Lerner, "Controlled oxidation of cobalt nanoparticles to obtain Co/CoO/Co₃O₄ composites with different Co content," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 15, p. 2523, 2022.
- [45] J. A. Varela, O. J. Whittimore, and E. Longo, "Pore size evolution during sintering of ceramic oxides," *Ceramics International*, vol. 16, no. 3, pp. 177–189, 1990.
- [46] T. S. Zhang, L. B. Kong, X. C. Song, Z. H. Du, W. Q. Xu, and S. Li, "Densification behaviour and sintering mechanisms of Cu- or Co-doped SnO₂: A comparative study," *Acta Materialia*, vol. 62, pp. 81–88, 2014.
- [47] S. Tominc, A. Rečnik, Z. Samardžija, G. Dražić, M. Podlogar, S. Bernik, and N. Daneu, "Twinning and charge compensation in Nb₂O₅-doped SnO₂-CoO ceramics exhibiting promising varistor characteristics," *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, pp. 1603–1613, feb 2018.
- [48] "Controlling the breakdown electric field in SnO₂ based varistors by the insertion of SnO₂ nanobelts," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 4, pp. 1535–1540, apr 2017.
- [49] M. G. Masteghin, J. A. Varela, and M. O. Orlandi, "Controlling the breakdown electric field in SnO₂ based varistors by the insertion of SnO₂ nanobelts," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 4, pp. 1535–1540, apr 2017.
- [50] P. Bueno, M. Oliveira, W. Bacelar-Junior, E. Leite, E. Longo, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, "Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂-CoO-based varistor ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 9, pp. 6007–6014, 2002.
- [51] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, and J. A. Varela, "Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂-CoO-Nb₂O₅ varistor system," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 16, no. 8, pp. 634–638, 1997.
- [52] P. Bueno, M. de Cassia-Santos, E. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and F. Fabregat-Santiago, "Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 11, pp. 6545–6548, 2000.
- [53] E. C. Grzebielucka, J. F. H. L. Monteiro, E. C. F. de Souza, C. P. F. Borges, A. V. C. de Andrade, E. Cordoncillo, H. Beltrán-Mir, and S. R. M. Antunes, "Improvement in varistor properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by chromium addition," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 41, pp. 12–20, 2020.
- [54] J. He, C. Cheng, and J. Hu, "Electrical degradation of double-Schottky barrier in ZnO varistors," *AIP Advances*, vol. 6, no. 3, p. 030701, 2016.

- [55] J. Li, S. Li, P. Cheng, and M. A. Alim, "Advances in ZnO-Bi₂O₃ based varistors," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, pp. 4782–4809, 2015.
- [56] G. Lustosa, N. Jacomaci, J. Costa, G. Gasparotto, L. A. Perazolli, and M. A. Zaghete, "New Approaches to Preparation of SnO₂-Based Varistors—Chemical Synthesis, Dopants, and Microwave Sintering," *Advanced Ceramic Processing; Mohamed, A., Ed.; IntechOpen: Rijeka, Croatia*, p. 25, 2015.
- [57] P. R. Bueno, S. Pianaro, E. Pereira, L. Bulhoes, E. Longo, and J. A. Varela, "Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 7, pp. 3700–3705, 1998.
- [58] A. Antunes, S. Antunes, A. Zara, S. Pianaro, E. Longo, and J. A. Varela, "Effect of Fe₂O₃ doping on the electrical properties of a SnO₂ based varistor," *Journal of materials science*, vol. 37, pp. 2407–2411, 2002.
- [59] D. Liu, W. Wang, K. Cheng, Q. Xie, Y. Zhou, and H. Zhao, "High voltage gradient and low leakage current SnO₂ varistor ceramics doped with Y₂O₃ and Nb₂O₅," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 242, p. 122526, 2020.
- [60] W. Liang, H. Zhao, S. Fan, H. Wang, Q. Xie, and Y. Zhu, "Improvement of voltage gradient and leakage current characteristics of Mn₂O₃ and In₂O₃ added SnO₂-ZnO-Ta₂O₅ based varistor," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 124, p. 105582, 2021.
- [61] X. Wang, X. Ren, Z. Li, W. You, H. Jiang, W. Yu, L. Jin, Z. Yao, and L. Shi, "A unique tuning effect of Mg on grain boundaries and grains of ZnO varistor ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 4, pp. 2633–2640, 2021.
- [62] G. Z. Zang, X. F. Wang, L. B. Li, and D. D. Wang, "The effect of Sm₂O₃ on the microstructure and electrical properties of SiO₂-doped SnO₂-Zn₂SnO₄ ceramic varistors," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8018–8022, 2017.
- [63] I. Saadeddin, H. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M. Subramanian, and G. Campet, "Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: Enhancement of electrical conductivity," *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 1, pp. 7–13, jan 2006.
- [64] M. Maleki Shahraki, P. Mahmoudi, M. Golmohammad, and M. Delshad Chermahini, "Microstructural developments and electrical properties of novel coarse-grained SnO₂ varistors obtained by CuO addition for low-voltage applications," *Ceramics International*, vol. 44, no. 15, pp. 18478–18483, oct 2018.
- [65] M. Maleki Shahraki, M. Golmohammad, M. D. Chermahini, P. Mahmoudi, and H. A. Moghadam, "Stable high dielectric properties in (Cr, Nb) co-doped SnO₂ ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 246, p. 122843, 2020.
- [66] A. L. W. Buonocore, R. Mouta, J. C. Gomes, C. C. dos Santos, E. M. Diniz, M. C. Castro, J. H. G. Rangel, F. M. R. Borges, F. H. Silva Sales, and M. M. Oliveira, "Varistor behavior in a ternary system based on SnO₂ doped with a hexavalent donor: SnO₂-MnO₂-WO₃," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 811, p. 151538, nov 2019.
- [67] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, dec 2017.

- [68] G.-Z. Zang, F.-Z. Zhou, J.-X. Cao, X.-F. Wang, Z.-W. Wang, L.-B. Li, and G.-R. Li, "Varistor and dielectric properties of Cr_2O_3 doped $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ composite ceramics," *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 12, pp. 1682–1686, dec 2014.
- [69] G.-Z. Zang, X.-F. Wang, L.-B. Li, and D.-D. Wang, "Role of oxygen vacancy on the electrical properties of $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$ ceramic composites with the introduction of Nb_2O_5 oxide," *Materials Letters*, vol. 194, pp. 238–241, may 2017.
- [70] A. Gaponov, A. Glot, A. Ivon, A. Chack, and G. Jimenez-Santana, "Varistor and humidity-sensitive properties of $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ceramics with V_2O_5 addition," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 145, no. 1-3, pp. 76–84, dec 2007.
- [71] M. Maleki Shahraki, M. A. Bahrevar, and S. M. S. Mirghafourian, "The effect of TiO_2 addition on microstructure and electrical properties of SnO_2 varistors prepared from nano-materials," *Ceramics International*, vol. 41, no. 5, pp. 6920–6924, jun 2015.
- [72] M. Maleki Shahraki, P. Mahmoudi, M. Golmohammad, and M. Delshad Chermahini, "Microstructural developments and electrical properties of novel coarse-grained SnO_2 varistors obtained by CuO addition for low-voltage applications," *Ceramics International*, vol. 44, no. 15, pp. 18478–18483, oct 2018.
- [73] A. L. W. Buonocore, R. Mouta, J. C. Gomes, C. C. dos Santos, E. M. Diniz, M. C. Castro, J. H. G. Rangel, F. M. R. Borges, F. H. Silva Sales, and M. M. Oliveira, "Varistor behavior in a ternary system based on SnO_2 doped with a hexavalent donor: $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-WO}_3$," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 811, p. 151538, nov 2019.
- [74] M. Maleki Shahraki, M. D. Chermahini, S. Alipour, P. Mahmoudi, I. Safaee, and M. Abdollahi, "Ultra-high voltage SnO_2 based varistors prepared at low temperature by two-step sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 805, pp. 794–801, oct 2019.
- [75] Z. S. Abdul-Ridha, A. A. Al-Jasim, and A. O. Radam, "Improvement of electrical features of SnO_2 based varistor doped with Al_2O_3 ," *AIP Conference Proceedings*, vol. 2123, no. July, 2019.
- [76] J. Aguilar-Martínez, M. Pech Canul, M. Hernández, A. Glot, E. Rodríguez, and L. García Ortiz, "Effect of sintering temperature on the electric properties and microstructure of $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ varistor ceramic," *Ceramics International*, vol. 39, no. 4, pp. 4407–4412, may 2013.
- [77] Metz, R. and Koumeir, D. and Morel, J. and Pansiot, J. and Houabes, M. and Hassanza-deh, M., "Electrical barriers formation at the grain boundaries of Co-doped SnO_2 varistor ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 4, pp. 829–835, jan 2008.
- [78] S. Tominc, A. Rečnik, Z. Samardžija, G. Dražić, M. Podlogar, S. Bernik, and N. Daneu, "Twinning and charge compensation in Nb_2O_5 -doped $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ ceramics exhibiting promising varistor characteristics," *Ceramics International*, vol. 44, no. 2, pp. 1603–1613, feb 2018.
- [79] M. Hernández, S. García-Villareal, R. Cienfuegos-Pelaes, C. Gómez-Rodríguez, and J. Aguilar-Martínez, "Structural, microstructure and electric properties of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ varistor ceramics doped with Co_2SnO_4 spinel phase previously synthesized," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 699, pp. 738–744, mar 2017.

- [80] C. Li, J. Wang, W. Su, H. Chen, W. Wang, and D. Zhuang, "Investigation of electrical properties of SnO₂-Co₂O₃-Sb₂O₃ varistor system," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 307, no. 1-4, pp. 1–8, dec 2001.
- [81] W.-X. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, and G.-Z. Zang, "Effects of Cr₂O₃ on the properties of (Co, Nb)-doped SnO₂ varistors," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 99, no. 1-3, pp. 470–474, may 2003.
- [82] G.-Z. Zang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, C.-M. Wang, and P. Qi, "Effect of Co₂O₃ on the microstructure and electrical properties of Ta-doped SnO₂ varistors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 7, pp. 1072–1075, 2005.
- [83] M. S. Castro and C. M. Aldao, "Characterization of SnO₂-varistors with different additives," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, no. 14, pp. 2233–2239, 1998.
- [84] A. Glot and I. Skuratovsky, "Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, no. 2-3, pp. 487–493, oct 2006.
- [85] R. Parra, C. M. Aldao, J. A. Varela, and M. S. Castro, "The Role of Oxygen Vacancies on the Microstructure Development and on the Electrical Properties of SnO₂-Based Varistors," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 149–156, 2005.
- [86] P. R. Bueno, S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhões, E. Longo, and J. A. Varela, "Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 7, pp. 3700–3705, oct 1998.
- [87] F. Filho, A. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, and J. Varela, "Dependence of the non-linear electrical behavior of SnO₂-based varistors on Cr₂O₃ addition," *Ceramics International*, vol. 33, no. 2, pp. 187–192, mar 2007.
- [88] M. G. Masteghin, R. C. Bertinotti, and M. O. Orlandi, "High-performance and low-voltage SnO₂-based varistors," *Ceramics International*, vol. 43, no. 16, pp. 13 759–13 764, nov 2017.
- [89] M. G. Masteghin, J. A. Varela, and M. O. Orlandi, "Controlling the breakdown electric field in SnO₂ based varistors by the insertion of SnO₂ nanobelts," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, no. 4, pp. 1535–1540, apr 2017.
- [90] M. M. Shahraki, M. Golmohammad, I. Safaee, and M. D. Chermahini, "The control of abnormal grain growth in low-voltage SnO₂ varistors by microseed addition," *Ceramics International*, vol. 44, no. 3, pp. 3388–3393, feb 2018.
- [91] A. N. Bondarchuk, A. B. Glot, and A. R. Velasco-Rosales, "Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO₂," *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 7844–7850, may 2018.
- [92] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, and J. A. Varela, "Electrical properties of the SnO₂-based varistor," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 9, no. 2, pp. 159–165, 1998.
- [93] 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.

- [94] N. Huda, Y. Ding, and A. P. Gerlich, "Temper-treatment development to decompose detrimental martensite-austenite and its effect on linepipe welds," *Materials Science and Technology*, vol. 33, no. 16, pp. 1978–1992, nov 2017.
- [95] H.-H. Ryu, G.-T. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun, "Suppressing detrimental phase transitions via tungsten doping of LiNiO₂ cathode for next-generation lithium-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 31, pp. 18 580–18 588, 2019.
- [96] C. L. Cramer, M. S. Edwards, J. W. McMurray, A. M. Elliott, and R. A. Lowden, "Lightweight TiC-(Fe-Al) ceramic-metal composites made in situ by pressureless melt infiltration," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 19, pp. 12 573–12 581, 2019.
- [97] G.-Z. Zang, F.-Z. Zhou, J.-X. Cao, X.-F. Wang, Z.-W. Wang, L.-B. Li, and G.-R. Li, "Varistor and dielectric properties of Cr₂O₃ doped SnO₂-Zn₂SnO₄ composite ceramics," *Current applied physics*, vol. 14, no. 12, pp. 1682–1686, 2014.
- [98] W.-X. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, and G.-Z. Zang, "Effects of Cr₂O₃ on the properties of (Co, Nb)-doped SnO₂ varistors," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 99, no. 1-3, pp. 470–474, 2003.
- [99] M. Abdollahi, M. R. Nilforoushan, M. M. Shahraki, M. D. Chermahini, and M. Moradizadeh, "The degradation behavior of high-voltage SnO₂ based varistors sintered at different temperatures," *Ceramics International*, vol. 46, no. 8, pp. 11 577–11 583, 2020.
- [100] A. E. Montes Mejía, M. I. Pech-Canul, M. B. Hernández, S. García-Villarreal, C. G. Rodríguez, and J. A. Aguilar-Martínez, "Grain refinement and non-ohmic properties in (Co, Ta)-doped SnO₂ ceramics by Cr₂O₃ additions and the in situ formation of CoCr₂O₄," *Applied Physics A*, vol. 124, no. 7, p. 474, jun 2018.
- [101] M. I. Miranda-López, M. Hernández, P. Zambrano-Robledo, L. García-Ortiz, S. García-Villarreal, C. G. Rodríguez, and J. Aguilar-Martínez, "Effect of milling speed and time on electrical properties and microstructure of SnO₂-Co₃O₄-Dy₂O₃-Ta₂O₅ varistors," *Ceramics International*, vol. 44, no. 18, pp. 23 185–23 190, dec 2018.
- [102] D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications*. John Wiley & Sons, 2015, vol. 1.
- [103] H. Cui, M. Zayat, and D. Levy, "Nanoparticle Synthesis of Willemite Doped with Cobalt Ions (CoO_{0.05}Zn_{1.95}SiO₄) by an Epoxide-Assisted Sol- Gel Method," *Chemistry of materials*, vol. 17, no. 22, pp. 5562–5566, 2005.
- [104] N. Habibi, Y. Wang, H. Arandiyan, and M. Rezaei, "Low-temperature synthesis of mesoporous nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel with high surface area using a novel modified sol-gel method," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, no. 4, pp. 1249–1257, 2017.
- [105] Z. Ma, Z. Xiao, J. A. van Bokhoven, and C. Liang, "A non-alkoxide sol-gel route to highly active and selective Cu-Cr catalysts for glycerol conversion," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 755–760, 2010.

- [106] W.-F. Chen, S. S. Mofarah, D. A. H. Hanaor, P. Koshy, H.-K. Chen, Y. Jiang, and C. C. Sorrell, "Enhancement of Ce/Cr codopant solubility and chemical homogeneity in TiO₂ nanoparticles through sol-gel versus Pechini syntheses," *Inorganic chemistry*, vol. 57, no. 12, pp. 7279–7289, 2018.
- [107] N. Çolak and A. Akgün, "Investigation of the thermal decomposition kinetics of poly(propylene oxide) using thermogravimetric analysis," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 38, no. 4, pp. 647–658, 1999.
- [108] H. Cui, M. Zayat, and D. Levy, "Sol-Gel Synthesis of Nanoscaled Spinel Using Propylene Oxide as a Gelation Agent," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 35, no. 3, pp. 175–181, sep 2005.
- [109] A. Habibi, M. Jalaly, R. Rahmanifard, and M. Ghorbanzadeh, "The effect of calcination conditions on the crystal growth and battery performance of nanocrystalline Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as a cathode material for Li-ion batteries," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 23, pp. 19 026–19 033, 2018.
- [110] R. Orman and D. Holland, "Thermal phase transitions in antimony (III) oxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, no. 9, pp. 2587–2596, sep 2007.
- [111] C. A. Cody, L. DiCarlo, and R. K. Darlington, "Vibrational and thermal study of antimony oxides," *Inorganic Chemistry*, vol. 18, no. 6, pp. 1572–1576, jun 1979.
- [112] J. A. Aguilar, P. Zambrano, S. García, M. B. Hernández, E. Rodríguez, and L. Falcon, "Effect of high content of Co₃O₄ on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr,Sb)-doped SnO₂ varistors," *Ceramics International*, vol. 42, no. 6, pp. 7576–7582, 2015.
- [113] R. Orman and D. Holland, "Thermal phase transitions in antimony (III) oxides," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, no. 9, pp. 2587–2596, sep 2007.
- [114] N. Mayer, D. Cupid, R. Adam, A. Reif, D. Rafaja, and H. Seifert, "Standard enthalpy of reaction for the reduction of Co₃O₄ to CoO," *Thermochimica Acta*, vol. 652, pp. 109–118, 2017.
- [115] M. Tena, S. Sorlí, M. Llusar, J. Badenes, A. Forés, and G. Monrós, "Study of Sb-doped SnO₂ Gray Ceramic Pigment with Cassiterite Structure," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 631, no. 11, pp. 2188–2191, 2005.
- [116] S. K. Kurtz and F. Carpay, "Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. part i. theory," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 11, pp. 5725–5744, 1980.
- [117] P. Boch and J.-C. Nièpce, *Ceramics Materials. Process, Properties and Applications*. ISTE, 2007.
- [118] Y. Wu, W. Bao, X.-Q. Shen, J.-X. Liu, Y. Qin, Y. Liang, F. Xu, and G.-J. Zhang, "ZrB₂-based solid solution ceramics and their mechanical and thermal properties," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 20, no. 2, pp. 790–802, 2023.
- [119] P. B. Pillai, A. Corpus Mendoza, M. De Souza, G. Bree, and D. Jeng, "Extraction of Schottky barrier at the F-doped SnO₂/TiO₂ interface in Dye Sensitized solar cells," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 6, no. 1, p. 013142, 2014.

- [120] A. M. Ganose and D. O. Scanlon, "Band gap and work function tailoring of SnO₂ for improved transparent conducting ability in photovoltaics," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 7, pp. 1467–1475, 2016.
- [121] K. J. Button, C. G. Fonstad, and W. Dreybrodt, "Determination of the electron masses in stannic oxide by submillimeter cyclotron resonance," *Physical Review B*, vol. 4, no. 12, p. 4539, 1971.
- [122] M. Mączka, M. Ptak, M. Kurnatowska, and J. Hanuza, "Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr₂O₄," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, no. 2-3, pp. 682–688, 2013.
- [123] A. Knyazev, M. Mączka, E. Bulanov, M. Ptak, and S. Belopolskaya, "High-temperature thermal and X-ray diffraction studies, and room-temperature spectroscopic investigation of some inorganic pigments," *Dyes and Pigments*, vol. 91, no. 3, pp. 286–293, dec 2011.