

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE LA FASE Co_2MnO_4 EN
VARISTORES CERÁMICOS A BASE DE SnO_2 ”**

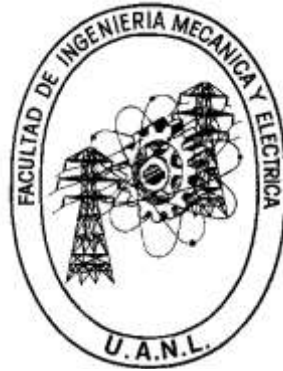
Por:
ERIK ALFREDO PADILLA ZÁRATE

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

SEPTIEMBRE 2024

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE LA FASE Co_2MnO_4 EN
VARISTORES CERÁMICOS A BASE DE SnO_2 ”**

Por:
ERIK ALFREDO PADILLA ZÁRATE

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ABRIL 2024

Erik Alfredo Padilla Zarate.

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 Co_2MnO_4 en varistores cerámicos a base de SnO_2 ” realizada por el estudiante Erik Alfredo Padilla Zárate, con número de matrícula 2033992, 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. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Revisor

Dra. Nayely Pineda Aguilar
Revisor

Dra. María Isabel Mendivil Palma
Revisor

Dra. Laura Imelda García Ortiz
Revisor

Vo.Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 350

AGRADECIMIENTOS

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

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA), de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL).

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado a lo largo de este proyecto.

A mi director de tesis el Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez y mi co-directora la Dra. Marla Berenice Hernández Hernández por todo el apoyo brindado a lo largo de esta investigación.

Expreso mi profundo agradecimiento a Dios por permitirme alcanzar una de mis metas más importantes y por brindarme la fortaleza para concluir este proyecto significativo.

Quiero reconocer el apoyo económico y el constante estímulo recibido de mi padre, el Señor Alfredo Padilla Reyna, y de mi madre, la Señora Luisa Josefina Zarate Martínez, quienes han sido un pilar fundamental en este camino hacia la culminación del proyecto. Agradezco también a mi hermana, Rosa Izamar Padilla Zarate, por su apoyo inquebrantable a lo largo de todo el proceso.

Expreso mi gratitud hacia todos mis profesores del Posgrado en Ingeniería de Materiales por compartir su valioso conocimiento con nosotros, lo cual ha sido fundamental para el desarrollo de este proyecto.

Asimismo, agradezco a mis compañeros de laboratorio por su colaboración y apoyo mutuo a lo largo de esta experiencia.

RESUMEN

La primera fase de este estudio implicó el uso de manganeso en diversos estados de oxidación (MnO , Mn_2O_3 y MnO_2) como dopante, con el objetivo de comprender la interacción entre el óxido de manganeso en grandes porcentajes molares y la matriz de SnO_2 durante el proceso de sinterización. En la segunda fase del estudio, se exploró el efecto de la adición de óxido de cobalto (CoO) al sistema de varistor. Durante este proceso, se observó la formación in situ de la espinela Co_2MnO_4 durante la etapa de sinterización. Para identificar la composición de las fases presentes, se emplearon técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), mientras que la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se utilizó para analizar la evolución del tamaño y la morfología de los granos. Además, se llevó a cabo un análisis térmico (TG/DTA) para proponer el mecanismo de formación de la fase espinela. Finalmente, se realizaron pruebas de caracterización eléctrica para determinar el comportamiento varistor de las muestras preparadas.

La tercera fase del estudio consistió en la síntesis controlada de la espinela Co_2MnO_4 utilizando la técnica de sol-gel, así como en la optimización de los parámetros de proceso. Inicialmente, se exploraron tres niveles de temperatura de sinterización (1000, 1300 y 1500 °C) para comprender el mecanismo de formación de la espinela. Una vez establecida la formación en este rango de temperatura, se procedió a una evaluación sistemática utilizando tres niveles de temperatura (1000, 1100 y 1200 °C) y tres tiempos de sinterización (1, 5 y 8 horas) para determinar las condiciones óptimas de procesamiento. Se determinó experimentalmente que las condiciones ideales corresponden a una temperatura de sinterización de 1100 °C durante 1 hora. Se utilizaron técnicas de DRX para identificar la composición de la fase, mientras que el MEB se empleó para analizar la evolución del tamaño de partícula.

En la cuarta etapa del trabajo, se empleó la fase Co_2MnO_4 obtenida como dopante en el sistema varistor a base de SnO_2 , con el propósito de examinar su influencia en la microestructura y las características eléctricas del material

La estructura de este trabajo se ha dividido en cinco capítulos con el fin de obtener una organización de la información de esta investigación. En el primer capítulo, se desarrolla una introducción, presenta los objetivos fundamentales que guían esta investigación y formula la hipótesis que constituye su base teórica. En el segundo capítulo se desarrolla la teoría relacionada con los varistores, cubriendo aspectos como su origen como material cerámico, la función de cada dopante, su definición, aplicaciones y comportamiento eléctrico. También se aborda la teoría correspondiente a la síntesis por sol-gel.

En el tercer capítulo se describe en detalle el procedimiento experimental, ofreciendo una explicación exhaustiva de cada paso a seguir durante la realización de la experimentación, presentados en el orden cronológico en que fueron ejecutados. Se proporciona información acerca de los equipos de laboratorio empleados, así como las variables pertinentes relacionadas con el uso de cada uno de estos equipos.

En el cuarto capítulo se presentan los equipos de caracterización utilizados en el estudio. Se incluye una descripción completa de los equipos de caracterización empleados, junto con las condiciones y variables.

El quinto capítulo presenta los resultados obtenidos, seguidos de un análisis exhaustivo de dichos resultados. Concluyendo, se exponen las conclusiones derivadas de la investigación realizada.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	4
RESUMEN	5
ÍNDICE	7
ÍNDICE DE FIGURA	11
ÍNDICE DE TABLAS	18
CAPITULO 1	21
INTRODUCCIÓN	21
CAPITULO 2	25
ANTECEDENTES	25
2.1 Clasificación de materiales	26
2.1.1 Materiales cerámicos.	26
2.2 Conductividad eléctrica	27
2.2.1 Materiales semiconductores.....	28
2.3 Relación estructura, procesamiento y propiedades	30
2.3.1 Propiedades.	31
2.3.2 Estructura.....	32
2.3.3 Procesamiento.	33
2.4 Varistores	34
2.4.1 Comportamiento eléctrico del varistor	36
2.4.2 Aplicaciones	37
2.4.3 Varistores de ZnO.	38
2.4.4 Varistores que emplean formulaciones distintas a ZnO	39

2.4.5 Diferencias entre un varistor con matriz cerámica de SnO ₂ y uno de ZnO.	41
2.5 Microestructura.....	42
2.6 Dopaje.....	43
2.6.1 Densificación.....	45
2.5.1 Formación de barrera de potencial.....	45
2.11 Obtención y síntesis de una fase espinela Co₂MnO₄.	47
2.11.1 Estructura de las espinelas.	49
2.12 JUSTIFICACIÓN.....	51
2.12.1 Orientación del proyecto.....	51
2.13 HIPÓTESIS.	52
2.14 OBJETIVOS.....	52
2.14.1 Objetivo principal.....	52
2.14.2 Objetivos específicos.	53
CAPITULO 3.....	54
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	54
3.1 Materiales utilizados.....	55
3.3 Selección de dopantes.....	55
3.3 Síntesis de espinela.....	56
3.4 Diseño de experimentos.	57
3.5 Realización del experimento.....	58
3.5.1 Materias primas.....	59
3.5.2 Síntesis de la fase espinela Co ₂ MnO ₄	60
3.5.3 Mezclado de polvos cerámicos para los sistemas varistores.	61
3.5.4 Conformado.	67
3.5.5 Sinterización.....	67
CAPITULO 4.....	69

CARACTERIZACIÓN.....	69
4.1 Técnicas y parámetros de caracterización.....	70
4.2 Propiedades físicas.....	70
4.2.1 Determinación de la contracción lineal.....	70
4.2.2 Densidad por teorema de Arquímedes.....	71
4.3 Difracción de rayos-X.....	73
4.3.1 Ecuación de Scherrer modificada.....	74
4.3.2 Refinamiento Rietveld.....	75
4.3.3 Método de Bertaout.....	76
4.4 Microscopia electrónica de barrido.....	78
4.5.1 Diámetro y población promedio de grano.....	79
4.6 Análisis termogravimétrico.....	79
4.8 Medición de las propiedades eléctricas.....	80
CAPITULO 5.....	82
RESULTADOS.....	82
5.1 Etapa 1: Efectos del MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ en un sistema varistor a base de SnO₂.....	83
5.1.1 Determinación de los parámetros cristalográficos de red y el análisis de las fases presentes.....	83
5.1.1 Propiedades físicas.....	85
5.1.2 Caracterización microestructural por MEB.....	87
5.1.3 Análisis termogravimétrico.....	89
5.1.4 Propiedades eléctricas.....	96
5.2 Etapa 2: Efectos del CoO, MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ en un sistema varistor con matriz cerámica de SnO₂.....	99
5.2.1 Análisis termogravimétrico.....	99
5.2.1 Determinación de los parámetros de red y análisis de fases.....	103
5.2.2 Caracterización microestructural por MEB.....	111

5.2.3 Propiedades eléctricas.	120
5.2.4 Relación de propiedades.....	125
5.3 Etapa 3: Síntesis y caracterización de la fase Co_2MnO_4.	131
5.3.1 Obtención del gel.	131
5.3.2 Morfología de la fase Co_2MnO_4	133
5.3.3 Difracción de rayos X.	137
5.3.4 Espectroscopia Raman.	141
5.3.5 Desorden iónico de la fase Co_2MnO_4	143
5.4 Etapa 4: Efectos de las partículas de Co_2MnO_4 en un cerámico varistor a base de SnO_2.....	149
5.4.1 Estructura cristalina y microestructura.	150
5.4.2 Propiedades eléctricas.	156
CAPITULO 6.....	159
CONCLUSIONES	159
Anexos	162
A.1 Histogramas obtenidos en tamaño de grano.	162
A.2 Repetitividad de las muestras.....	164
A.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).	166
A.4 Productos generados.	169
Referencias Bibliográficas.....	170

Figura 2- 15 Flujo de trabajo del proyecto.	51
Figura 3-1 Diagrama de flujo para la fabricación de varistores y su caracterización. 55	
Figura 3-2 Proceso para la síntesis de Co_2MnO_4	61
Figura 3-3 Balanza analítica de 5 dígitos.	65
Figura 3-4 a) Viales de ágata y b) bolas de ágata.	66
Figura 3-5 a) Molino planetario y b) Horno de aire forzado.	66
Figura 3-6 a) Dado y b) prensa de presión uniaxial.	67
Figura 3-7 Horno tubular.	68
Figura 4-1 Vernier escala.	71
Figura 4-2 Balanza analítica modificada para medir densidad.	72
Figura 4-3 Micrómetro.	73
Figura 4-4 Difractor de rayos-x.	74
Figura 4-5 Microscopio electrónico de barrido.	78
Figura 4-6 Unidad de mediciones para alto voltaje.	81
Figura 5-1 Patrones de difracción de rayos X de las muestras en forma de pastilla con diferentes concentraciones de MnO	84
Figura 5-2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras en forma de pastilla con diferentes concentraciones de Mn_2O_3	84

Figura 5-3 Patrones de difracción de rayos X de las muestras en forma de pastilla con diferentes concentraciones de MnO ₂	85
Figura 5-4 Imagen obtenida por MEB a 1,000 magnificaciones de la muestra referencia.	88
Figura 5-5 Micrografías de las muestras con 0.5, 1, 2, y 4 mol% de Mn ₂ O ₃ [(a), (b), (c) y (d)], MnO [(e), (f), (g) y (h)] y MnO ₂ [(i), (j), (k) and (l)]......	89
Figura 5-6 TG/DTA curvas de óxido de manganeso puro MnO.....	90
Figura 5-7 TG / DTA curvas de óxido de manganeso puro Mn ₂ O ₃	91
Figura 5-8 TG / DTA curvas de óxido de manganeso puro MnO ₂	92
Figura 5-9 Curvas TGA de mezclas de polvos con a) Mn ₂ O ₃ , b) MnO y c) MnO ₂	94
Figura 5-10 Curvas DTA de mezclas de polvos con a) Mn ₂ O ₃ , b) MnO y c) MnO ₂	95
Figura 5-11 Grafica J-E de las muestras con variación en el contenido de MnO.	97
Figura 5-12 Grafica J-E de las muestras con variación en el contenido de Mn ₂ O ₃	97
Figura 5-13 Grafica J-E de las muestras con variación en el contenido de MnO ₂	98
Figura 5-14 Curvas a) TGA y b) DTA de mezclas de polvos CoO-MnO.....	100
Figura 5-15 Curvas TGA/DTA de mezclas en polvo de Mn ₂ O ₃	101
Figura 5-16 Curvas TGA y DTA de mezclas de polvos con MnO ₂	103
Figura 5-17 Patrones de difracción DRX de cerámicas de SnO ₂ con diferentes contenidos de MnO.	104

Figura 5-18 Patrones de difracción DRX de mezcla de polvos a) MnO – CoO, b) MnO – SnO ₂ y c) CoO – SnO ₂	105
Figura 5-19 Patrones de difracción DRX de cerámicas de SnO ₂ con diferentes contenidos de Mn ₂ O ₃	106
Figura 5-20 Patrones de difracción DRX de mezcla de polvos a) Mn ₂ O ₃ – CoO, b) Mn ₂ O ₃ – SnO ₂ y c) CoO – SnO ₂	108
Figura 5-21 Patrones de difracción DRX de cerámicas de SnO ₂ con diferentes contenidos de MnO ₂	109
Figura 5-22 Patrones de difracción DRX de mezcla de polvos a) MnO ₂ – CoO, b) MnO ₂ – SnO ₂ y c) CoO – SnO ₂	110
Figura 5-23 Micrografía de la muestra de referencia, sin óxido de manganeso.	111
Figura 5-24 Micrografías SEM de los especímenes con a) 0,05, b) 0,1, c) 0,2, d) 0,5 y e) 1 mol% de MnO. Los histogramas en los recuadros muestran las distribuciones de tamaño de grano en cada uno de los especímenes representativos.	113
Figura 5-25 Mapas de distribución elemental para muestras que contienen 1 % Mn ₂ O ₃	114
Figura 5-26 Micrografías SEM de los especímenes con a) 0,05, b) 0,1, c) 0,2, d) 0,5 y e) 1 mol% de Mn ₂ O ₃ . Los histogramas en los cuadros presentan las distribuciones de tamaño de grano en cada uno de los especímenes representativos.	116
Figura 5-27 Mapeo elemental para muestras que contienen 1% Mn ₂ O ₃	117
Figura 5-28 Micrografías SEM de muestras dopadas con a) 0,05, b) 0,10, c) 0,20, d) 0,50 y e) 1% mol de MnO ₂ . Los histogramas muestran la distribución del tamaño de grano.	119
Figura 5-29 Mapas de distribución elemental para muestras que contienen 1 % MnO ₂	120

Figura 5-30 Curvas representativas E-J de los sistemas dopados con CoO-MnO.	121
Figura 5-31 Curvas representativas E-J de los sistemas dopados con CoO-Mn ₂ O ₃ .	123
Figura 5-32 Curvas representativas E-J de los sistemas dopados con CoO-MnO ₂ .	124
Figura 5- 33 Relación de propiedades del sistema cerámico varistor CoO-MnO.	126
Figura 5- 34 Relación de propiedades del sistema cerámico varistor CoO-Mn ₂ O ₃ .	128
Figura 5- 35 Relación de propiedades del sistema cerámico varistor CoO-MnO ₂ .	130
Figura 5-36 Método de creación de un gel propuesto que emplea óxido de propileno como agente gelificante se fundamenta en un proceso de hidrólisis..	131
Figura 5-37 Proceso de creación de un gel propuesto mediante el uso de óxido de propileno como agente gelificante: la apertura de anillos.....	132
Figura 5-38 Proceso de fabricación de un gel mediante el empleo de óxido de propileno como agente gelificante: formación de enlaces M-O- M.....	132
Figura 5-39 Micrografías obtenidas de partículas de Co ₂ MnO ₄ . Las muestras calcinadas a 1000°C durante 1 h (a), 4 h (b) y 8 h (c).....	134
Figura 5-40 Micrografías obtenidas de partículas de Co ₂ MnO ₄ . Las muestras calcinadas a 1100°C durante 1 h (a), 4 h (b) y 8 h (c).....	135
Figura 5-41 Micrografías obtenidas de partículas de Co ₂ MnO ₄ . Las muestras calcinadas a 1200°C durante 1 h (a), 4 h (b) y 8 h (c).....	136

Figura 5-42 a) Difractogramas de la fase Co_2MnO_4 obtenida a 1000 °C y diferentes tiempos de calcinación, b) Pico principal..... 138

Figura 5-43 a) Difractogramas de la fase Co_2MnO_4 obtenida a 1100°C y diferentes tiempos de calcinación, b) Pico principal..... 139

Figura 5-44 a) Difractogramas de la fase Co_2MnO_4 obtenida a 1200 °C y diferentes tiempos de calcinación, b) Pico principal..... 140

Figura 5-45 Espectro Raman de muestras de Co_2MnO_4 que muestra los modos vibracionales característicos de la estructura espinela cúbica. 143

Figura 5- 46 Gráficos de contorno que muestran las soluciones del grado de inversión (x) y el parámetro posicional del oxígeno (u) en partículas de Co_2MnO_4 sintetizadas bajo diferentes tratamientos térmicos: 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C durante 1 y 8 horas. 147

Figura 5- 47 Difractogramas teóricos de rayos X de MnCo_2O_4 generados utilizando las intensidades calculadas para diversos escenarios del parámetro de grado de inversión ($0 \leq x \leq 1$) y del parámetro de deformación ($30/80 \leq u \leq 32/80$). 148

Figura 5-48 Difractogramas representativos de los varistores dopados con Co_2MnO_4 150

Figura 5- 49 Morfología de la muestra referencia..... 151

Figura 5-50 Microestructura de los varistores dopados con Co_2MnO_4 152

Figura 5-51 Potenciales vías de transferencia de masa dentro de los granos de SnO_2 154

Figura 5-52 Mapas de distribución elemental para muestras que contienen 4% de Co_2MnO_4 156

Figura 5-53 Gráficos característicos E/J de los sistemas dopados con Co_2MnO_4 157

Figura A 1 Histogramas en muestras dopadas con Mn_2O_3 con porcentajes de 0.50 (a), 1.00 (b), 2.00 (c) y 4.00 %mol (d).	162
Figura A 2 Histogramas en muestras dopadas con MnO con porcentajes de 0.50 (a), 1.00 (b), 2.00 (c) y 4.00 %mol (d).	163
Figura A3 Histogramas en muestras dopadas con MnO_2 con porcentajes de 0.50 (a), 1.00 (b), 2.00 (c) y 4.00 %mol (d).	164
Figura A 4 Repetitividad de las muestras dopadas con CoO-MnO.	165
Figura A 5 Repetitividad de las muestras dopadas con CoO- Mn_2O_3	165
Figura A 6 Repetitividad de las muestras dopadas con CoO- MnO_2	166
Figura A 7 Espectros XPS de las muestras con 4 mol% de: (a) MnO, (b) Mn_2O_3 y (c) MnO_2	167
Figura A 8 Espectros XPS de las muestras con 1 mol% de MnO: (a) Sn 3d, (b) Mn 2p, (c) Co 2p y (d) O 1s.	167
Figura A 9 Espectros XPS de las muestras con 1 mol% de Mn_2O_3 : (a) Sn 3d, (b) Mn 2p, (c) Co 2p y (d) O 1s.	168
Figura A 10 Espectros XPS de las muestras con 1 mol% de MnO_{32} : (a) Sn 3d, (b) Mn 2p, (c) Co 2p y (d) O 1s.	168

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1 Concentración de dopantes de obtenidos por otros investigadores.	57
Tabla 3-2 Resultados experimentales documentados en la literatura.....	58
Tabla 3-3 Reactivos utilizados para la elaboración de sistemas varistores.	60
Tabla 3-4 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó MnO como dopante.....	62
Tabla 3-5 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó Mn ₂ O ₃ como dopante.	63
Tabla 3-6 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó MnO ₂ como dopante.	63
Tabla 3-7 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó CoO-MnO ₂ como dopantes.	64
Tabla 3-8 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó CoO-Mn ₂ O ₃ como dopantes.....	64
Tabla 3-9 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó CoO-MnO como dopantes.	64
Tabla 5-1 Valores obtenidos mediante el método de Arquímedes para las probetas experimentales dopadas con MnO.....	86
Tabla 5-2 Valores obtenidos mediante el método de Arquímedes para las probetas experimentales dopadas con Mn ₂ O ₃	86

Tabla 5-3 Valores obtenidos mediante el método de Arquímedes para las probetas experimentales dopadas con MnO ₂	87
Tabla 5-4 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores: Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (l_g), espesor promedio de las muestras (d).	96
Tabla 5-5 Parámetros de red del sistema CoO-MnO. Peso de fase (wt), valor esperado (E_{exp}), valor de perfil (R_p), valor de perfil ponderado (R_{wp}), valor de ajuste (χ^2).	105
Tabla 5-6 Parámetros de red del sistema CoO-Mn ₂ O ₃ . Peso de fase (wt), valor esperado (E_{exp}), valor de perfil (R_p), valor de perfil ponderado (R_{wp}), valor de ajuste (χ^2).	107
Tabla 5-7 Parámetros de red del sistema MnO ₂ . Peso de fase (wt), valor esperado (E_{exp}), valor de perfil (R_p), valor de perfil ponderado (R_{wp}), valor de ajuste (χ^2). ..	111
Tabla 5-8 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con CoO-MnO: Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (L), corriente de fuga (L_k), valor alfa (α), y voltaje de ruptura (E_B).	112
Tabla 5-9 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con CoO-Mn ₂ O ₃ : Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (L), corriente de fuga (L_k), valor alfa (α), y voltaje de ruptura (E_B).	115
Tabla 5-10 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con CoO-MnO ₂ : Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (L), corriente de fuga (L_k), valor alfa (α), y voltaje de ruptura (E_B).	118

Tabla 5-11 Parámetros físicos de las partículas de Co_2MnO_4 preparadas con diferentes tratamientos térmicos posteriores a la síntesis.....	140
Tabla 5- 12 Intensidades observadas (obs) y calculadas (cal) para partículas de Co_2MnO_4 sintetizadas bajo varios tratamientos térmicos, determinadas utilizando el método de Bertaut. Grado de inversión calculado (x) y parámetro posicional del oxígeno (u). La tabla compara las intensidades de picos experimentales y teóricas, proporcionando una evaluación cuantitativa de la distribución de cationes y los parámetros estructurales dentro de la red de espinela.	145
Tabla 5-13 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con Co_2MnO_4 . Donde ρ_R es la densidad residual, P es la porosidad, L_k es la corriente de fuga, L es el tamaño de grano promedio, α es el coeficiente de no linealidad y E_B es el voltaje de ruptura.	151

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los equipos eléctricos, líneas telefónicas y dispositivos electrónicos enfrentan el riesgo de sobretensiones transitorias, que pueden causar daños y colapsos de energía. Este problema, agravado por el aumento en el uso de dispositivos electrónicos, ha generado pérdidas económicas significativas en los últimos años [1-7]. Enfoques actuales están dirigidos hacia una mayor investigación y aplicación de elementos electrónicos y dispositivos compactos basados en tecnología de estado sólido, los cuales muestran eficiencia y sensibilidad ante cambios en la tensión.

Se utilizan diferentes tipos de protección, como el blindaje de subestaciones y líneas de transmisión, junto con componentes como resistencias de pre-inserción [8], diodos [9], y principalmente varistores [10]. Estos dispositivos de protección pueden emplearse de manera individual o combinada para mitigar los efectos de las sobretensiones. La utilización de varistores ofrece una solución confiable y rentable para proteger contra picos de voltaje elevado, generados por fenómenos climáticos, conmutaciones y interferencias eléctricas en redes de corriente continua o alterna de alta potencia.

Cuando el equipo electrónico experimenta transitorios de voltaje, el varistor identifica estas fluctuaciones, modificando su impedancia en múltiples magnitudes, pasando de un estado de alta resistencia (circuito abierto) a uno altamente conductivo. El varistor absorbe la energía de los pulsos transitorios, que potencialmente podrían ser destructivos para nuestros dispositivos electrónicos, protegiendo así los componentes más susceptibles del circuito. Una vez que el varistor ha absorbido y neutralizado la energía del pulso transitorio, y el voltaje retorna a su nivel normal, el material del varistor recupera su alta resistencia, lo que previene cualquier pérdida de corriente. Al suprimir los picos de tensión, el varistor actúa como un componente pasivo que no interfiere en el funcionamiento del equipo electrónico que resguarda [1, 2, 10].

Entre los diferentes tipos de resistencias y varistores como las fabricadas con películas metálicas y películas de carbono, de las cuales destaca el varistor de

material cerámico debido a su relevancia tanto científica como tecnológica, gracias a sus propiedades eléctricas altamente no óhmicas. Esta cualidad lo posiciona como una alternativa sobresaliente para su aplicación como conmutador de dos posiciones en sistemas electrónicos en fase sólida, con la capacidad suplementaria de acumular o almacenar energía.

Las características distintivas de los sistemas varistores fundamentados en SnO_2 , en comparación con los de ZnO que son utilizados comercialmente, incluyen una mejor conductividad terminal, una microestructura más homogénea, resistencia superior a la degradación [10]. También se han estudiado otros tipos de materiales donde se ha encontrado comportamiento varistor, como es el caso de varistores basados en TiO_2 [11], WO_3 [12], CeO_2 [13], pero sin duda donde se han encontrado mejores propiedades varistoras son los basados en SnO_2 . No obstante, con el objetivo de lograr una eficacia comparable, diversos estudios han evaluado el rendimiento de dopantes como CoO [14], CuO [15], Nb_2O_5 [16], WO_3 [17], Cr_2O_3 [18] y Sb_2O_5 [19] en sistemas basados en SnO_2 , obteniendo resultados alentadores.

Se han probado varias combinaciones de dopantes para optimizar el rendimiento de los varistores, usualmente implicando el uso de un densificador y un formador de barrera potencial. La adición de una pequeña cantidad de Cr_2O_3 permite una respuesta no lineal al crear barreras potenciales en los límites de los granos [20]. De manera similar, la inclusión de Sb_2O_5 ayuda a modificar la conducción eléctrica, reducir las vacantes de oxígeno y formar barreras potenciales [19].

La sinterización de SnO_2 dopado con CoO o MnO está controlada por la difusión en el límite de grano sin presencia de fase líquida durante el proceso de sinterización. La adición combinada de CoO y MnO puede mejorar significativamente la densificación de las cerámicas basadas en SnO_2 . La microestructura principal de las cerámicas de SnO_2 - CoO es más homogénea que la de las cerámicas de SnO_2 - MnO , donde la presencia de una fase precipitada, principalmente en los puntos triples, es fácilmente visible. Por lo tanto, la solubilidad de los átomos de Mn^{2+}

parece ser menor que la del Co^{2+} en la matriz de SnO_2 . Se ha informado sobre la formación de Co_2MnO_4 , Mn_2SnO_4 y MnSnO_3 en la región del límite de grano [21].

Investigaciones anteriores indican que Mn_2O_3 puede mejorar el coeficiente de no linealidad en el sistema de varistores cerámicos. En estudios anteriores se llegó a la conclusión de que al agregar $\text{CoO-Mn}_2\text{O}_3$ combinados, se mejora eficazmente el coeficiente de no linealidad, la densidad y se reduce la corriente de fuga [22].

Estudios anteriores han demostrado la influencia de la adición de MnO_2 en la densificación, las propiedades dieléctricas y la microestructura de los varistores basados en SnO_2 . Se ha observado que la incorporación de CoO-MnO_2 mejora la densificación del SnO_2 promoviendo la generación de vacantes de oxígeno [23].

Las tecnologías emergentes, como la nanotecnología y la tecnología plana, requieren varistores que operen a voltajes muy bajos, que cuenten con una alta velocidad de respuesta y una fiabilidad excepcional. En el presente, se están realizando investigaciones con el fin de optimizar las fórmulas de composición de varistores e indagar más en la comprensión de los distintos mecanismos asociados a la introducción de dopantes en el sistema varistor.

Además, la interacción entre los diferentes dopantes puede modificar el coeficiente de difusión, especialmente en los límites de grano y en la superficie, pudiendo dar lugar a la formación de fases secundarias, elevada porosidad, baja densidad o transiciones de fase. Ignorar estos efectos puede tener consecuencias adversas en las características finales de los materiales. La identificación y el control adecuado de estos eventos representan una estrategia fundamental para avanzar en el conocimiento y el desarrollo subsiguiente.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Clasificación de materiales

Desde el punto de vista de la ingeniería, los materiales se agrupan en cuatro categorías distintas, cada una con sus propias características, propiedades y estructuras específicas: metales, cerámicos, polímeros y compuestos [24].

2.1.1 Materiales cerámicos

Son compuestos químicos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, amorfos, o una mezcla de ellos. Estos materiales tienen gran variedad de propiedades físicas y mecánicas: Debido a sus enlaces iónicos y covalentes, los materiales cerámicos generalmente son duros, frágiles, y altamente resistentes a la compresión, tienen elevados puntos de fusión, baja conductividad térmica y eléctrica, buena estabilidad química y térmica. Aunque por lo general son buenos aislantes térmicos y eléctricos, existen cerámicos con conductividades térmicas similares a los de los metales, otros cerámicos son semiconductores, y otros que presentan superconducción. La mayoría de los materiales cerámicos tienen estructuras más complejas si se compara con la de los metales. Sus aplicaciones son muy diversas como se muestra en la Figura 2-1.

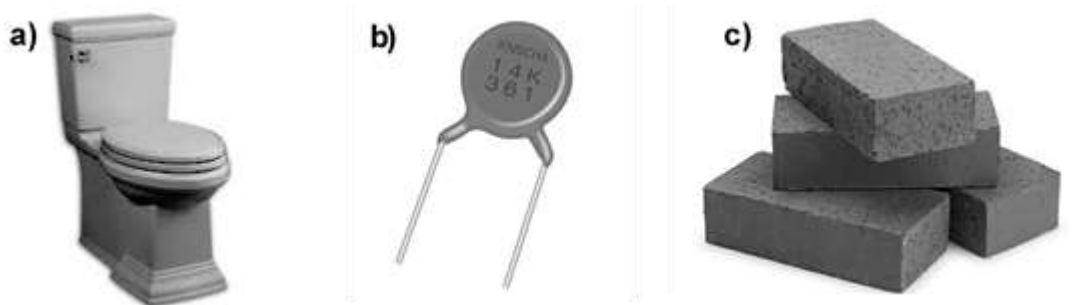


Figura 2-1 Aplicaciones de materiales cerámicos: a) Uso doméstico, b) Electrónica, c) Construcción.

Algunos materiales cerámicos exhiben conductividades térmicas y eléctricas similares a las de los materiales metálicos, mientras que otros son semiconductores o superconductores. Al contrario con los materiales metálicos, los materiales cerámicos presentan una estructura sumamente compleja [25]. Por otro lado, los

materiales cerámicos avanzados se componen de materiales no arcillosos, principalmente óxidos, nitruros y carburos. Este tipo de cerámicos se sintetizan con un alto grado de pureza, lo que mejora sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas en comparación con la cerámica tradicional. Estos cerámicos encuentran aplicaciones en la industria aeroespacial, como materiales semiconductores y en la electrónica.

El enfoque de este trabajo se centra en el estudio de este tipo de materiales. Una de las aplicaciones de los cerámicos avanzados es en la fabricación de cerámicos varistores. En la ingeniería de materiales, existe una relación intrínseca entre el procesamiento, la estructura y las propiedades. En este caso, se investigarán estas variables para comprender cómo influyen en nuestro sistema cerámico varistor [26].

2.2 Conductividad eléctrica

Existen tres tipos de materiales que se pueden clasificar de acuerdo con su resistividad eléctrica: conductores, semiconductores y aislantes. En este tipo de materiales, solo puede existir conductividad eléctrica, y la conductividad eléctrica se ve influenciada por la disponibilidad de electrones aptos para conducir la corriente eléctrica, la cual, a su vez, está determinada por la configuración atómica del material. Esta característica conductiva se atribuye a las propiedades de las bandas de energía y a la distribución de los electrones dentro de las mismas. La Figura 2-2 muestra cómo se determinan las bandas en los diferentes tipos de materiales.

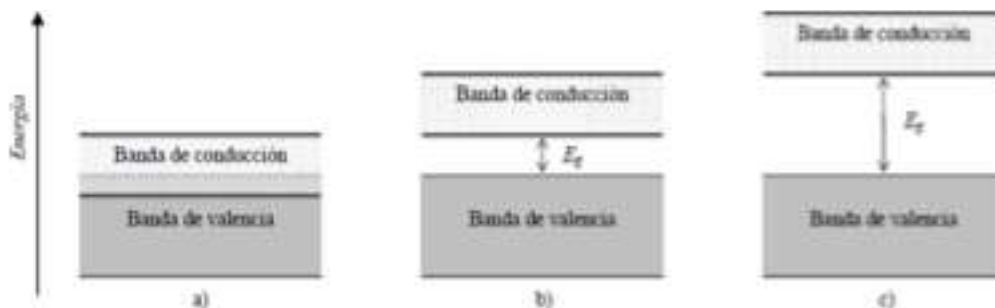


Figura 2-2 Configuraciones de bandas energéticas para diferentes tipos de materiales: a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.

2.2.1 Materiales semiconductores

Los semiconductores se caracterizan por tener una resistencia eléctrica y conductividad que se encuentran entre las de un conductor eficiente y las de un aislante de alta calidad. En el caso de los semiconductores, se identifican dos tipos de conducción eléctrica.: la semiconducción extrínseca e intrínseca. La semiconducción intrínseca se refiere al proceso en el cual se generan huecos y electrones únicamente mediante la excitación térmica a través de la banda de energía prohibida en materiales puros. Por otro lado, la semiconducción extrínseca ocurre cuando los huecos y electrones se generan mediante la introducción de impurezas en el material (dopantes) [27].

2.2.1.1 Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos se definen por la introducción controlada de impurezas que generan huecos y electrones como portadores de carga. La ionización de estas impurezas requiere una energía mínima, lo que permite su activación a temperaturas superiores a los 20°C. Un ejemplo típico implica el uso de elementos del grupo IV A de la tabla periódica, donde cantidades diminutas de dopantes del grupo V A son insertadas en la estructura cristalina del semiconductor. Estos dopantes, denominados átomos donadores, contribuyen con un electrón adicional que se enlaza débilmente con el semiconductor, promoviendo la conducción electrónica. Por otro lado, al añadir elementos del grupo III A, conocidos como átomos aceptores, se genera un hueco en la estructura cristalina al dejar un enlace covalente sin electrón. Este hueco se puede mover fácilmente cuando un electrón del enlace covalente vecino se desplaza hacia un átomo del dopante, completando así el enlace. Este fenómeno, inducido por átomos aceptores, facilita el movimiento del hueco, convirtiéndose en un ion negativo.

Los semiconductores tipo "n" se caracterizan porque los átomos de las impurezas contienen más electrones que los átomos originales de la red. En contraste, los semiconductores tipo "p" se distinguen porque los átomos de las impurezas tienen menos electrones que los átomos originales de la red [27].

2.2.1.2 Semiconductores intrínsecos

Cuando los electrones de un semiconductor son elevados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el material adquiere capacidad conductiva. Esta transición se efectúa mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, el cual proporciona la energía requerida para acelerar los electrones.

Los electrones, que inicialmente están implicados en enlaces covalentes, cuando son excitados, rompen estos enlaces y generan huecos. Estos huecos contribuyen a la conductividad eléctrica, ya que poseen una carga positiva equivalente a la de los electrones. Esta situación se ilustra en la Figura 2-3. Cuando se aplica un campo eléctrico, estos electrones son acelerados en la dirección opuesta de manera similar, pero en sentido contrario [28].

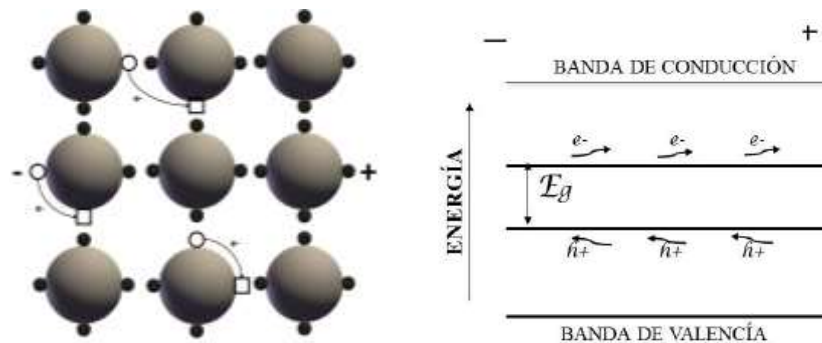


Figura 2-3 Funcionamiento de un semiconductor al aplicar un campo eléctrico.

El funcionamiento conductor de un semiconductor intrínseco se origina principalmente debido a las características de su estructura cristalina en estado puro. Esto implica que no hay presencia de impurezas o inclusiones que modifiquen la cantidad de huecos y electrones, los cuales son los portadores de carga. El número de electrones y huecos determinan la conductividad eléctrica en los semiconductores intrínsecos y está representado por la Ecuación 2-1.

$$\sigma = nq \mu_n + pq \mu_p \quad 2-1$$

Donde σ es la conductividad eléctrica, La cantidad de electrones en la banda de conducción se denota como "n", mientras que la concentración de huecos se

representa como "p". Las movilidades de carga y los huecos se expresan como " μ_n " y " μ_p " respectivamente. En los semiconductores intrínsecos, cuando un electrón se mueve a la banda de conducción, deja atrás un hueco en la banda de valencia, de modo que las concentraciones de electrones (n) y huecos (p) son iguales, es decir, $n = p = n_i$. Por lo tanto:

$$\sigma = G n_i (\mu_n + \mu_p) \tag{2-2}$$

Donde σ es la conductividad eléctrica del semiconductor, n_i es la concentración de los portadores de carga de un semiconductor intrínseco. En los semiconductores intrínsecos, la modulación de la conductividad, es decir, la regulación de los portadores de carga, se consigue mediante la regulación térmica. A una temperatura de cero absolutos (0°K), todos los electrones están presentes en la banda de valencia, y todos los niveles de energía de la banda de conducción están desocupados. La Figura 2-4a ilustra cómo la posibilidad de que los electrones ocupen la banda de conducción aumenta a medida que la temperatura se eleva. Del mismo modo, la Figura 2-4b indica que conforme la temperatura aumenta, también se incrementa la cantidad de huecos en la banda de valencia.

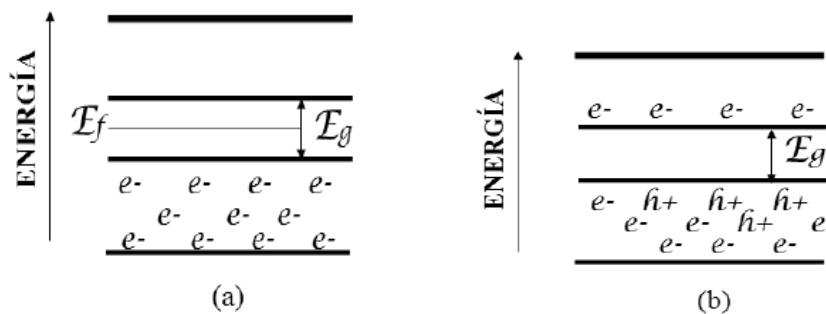


Figura 2-4 Banda de valencia y de conducción, a) Cero absoluto, b) Cuando aumenta la temperatura.

2.3 Relación estructura, procesamiento y propiedades

En ambas disciplinas, ciencia e ingeniería de los materiales, se da una interacción difícil de comprender entre el proceso de fabricación, la estructura interna y las

propiedades de cada material. Esta relación nos puede decir que al modificar alguno de estos afectara directamente a los restantes. Esto va desde el proceso que interviene para formar nuestro material, la composición interna del material como la microestructura y las propiedades que se requiere para las aplicaciones en la que se utiliza el material fabricado.

En la Figura 2-5 se puede observar cómo están directamente relacionadas la microestructura del material, el proceso de fabricación y las características y propiedades de los materiales.

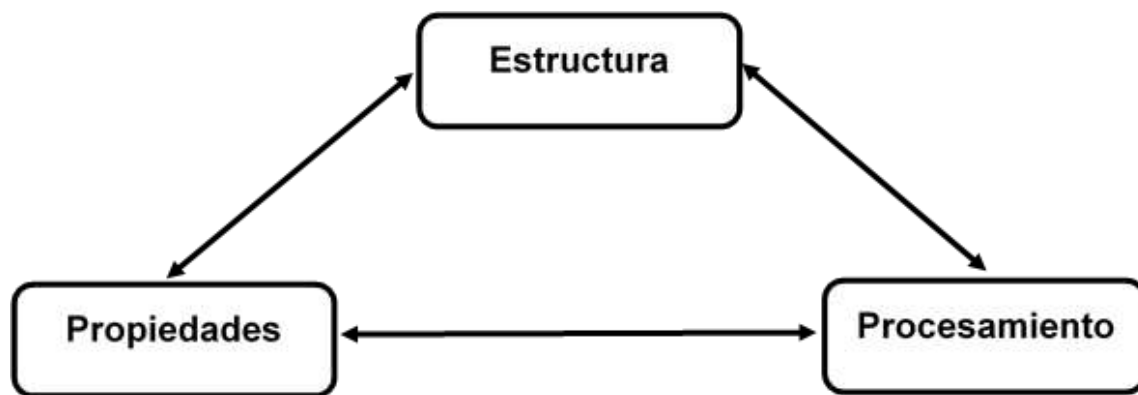


Figura 2-5 Relación entre estructura, propiedades y procesamiento.

2.3.1 Propiedades

Las características de los materiales se pueden dividir en dos grupos principales: propiedades físicas y mecánicas. Dentro de las propiedades físicas más destacadas se encuentran el comportamiento eléctrico, elástico, óptico y magnético. Además, se consideran aspectos como la densidad, el punto de fusión y el calor específico.

Las propiedades mecánicas de los materiales delinean su comportamiento y respuesta ante una carga aplicada. Entre las más relevantes se encuentran la compresión, tensión, flexión, impacto, entre otras. Tanto las propiedades mecánicas como físicas de un material se encuentran intrínsecamente ligadas a su estructura y al proceso de procesamiento al que ha sido sometido.

Existen otras clasificaciones de las propiedades de los materiales, denominadas extensivas e intensivas. Las propiedades extensivas son aquellas que varían en función de la cantidad de masa presente en el cuerpo, incluyendo ejemplos como el volumen, el peso y la energía. Por otro lado, las propiedades intensivas son independientes de la cantidad de materia y se relacionan con la calidad del material, como la temperatura y la densidad.

2.3.2 Estructura

La estructura de los materiales se caracteriza por poseer cuatro niveles bien definidos: atómico, cristalino, granular y multifásica. En el nivel atómico, se puede encontrar la estructura más básica de los materiales, donde los átomos presentan una organización interna y están compuestos por partículas subatómicas, tales como electrones, protones y neutrones. El núcleo de un átomo está compuesto por protones y neutrones, mientras que los electrones orbitan alrededor de este núcleo. La disposición de los electrones, conocida como configuración electrónica, influye en diversas propiedades de los materiales, incluyendo sus características ópticas, eléctricas, magnéticas y térmicas. Además, la configuración electrónica determina los mecanismos mediante los cuales los materiales se unen para poder formar compuestos. De este modo, pueden surgir cuatro tipos fundamentales de enlaces: metálico, iónico, covalente y Van der Waals.

En el segundo nivel de la estructura de los materiales se considera el acomodo o arreglo de los átomos. Un material exhibe una red o estructura cristalina cuando sus átomos, que son las unidades básicas de su estructura, adoptan una disposición geométrica definida. Por otro lado, los materiales amorfos carecen de un patrón geométrico discernible. Las propiedades de los materiales están estrechamente vinculadas a su estructura, ya sea cristalina o amorfa.

En el tercer nivel de la estructura de los materiales se encuentra la estructura granular, característica de metales y cerámicos. Aquí, un "grano" se define como una unidad del material que posee el mismo arreglo atómico y orientación. Las propiedades de los materiales metálicos y cerámicos están estrechamente

vinculadas al tamaño y forma de estos granos. Finalmente, en el último nivel se consideran las fases presentes en el material. Una fase se define como una porción del material que exhibe las mismas propiedades, composición y estructura. La distribución, tipo y cantidad de estas fases determinan las propiedades macroscópicas y el comportamiento del material [29].

En la Figura 2-6 se muestran los cuatro niveles presentes en la estructura de un material.

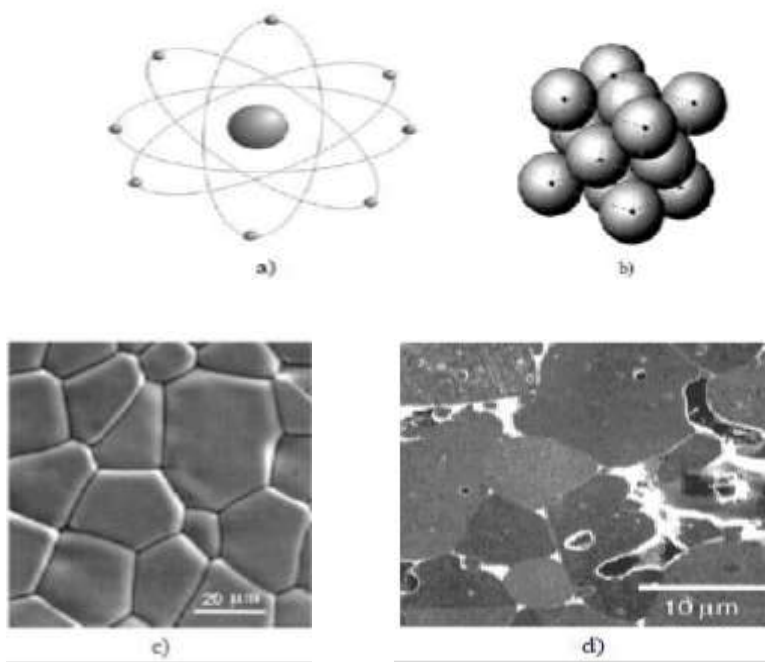


Figura 2-6 Cuatro niveles de energía: a) Estructura atómica, b) Estructura cristalina, c) Estructura granular, d) Estructura multifásica.

2.3.3 Procesamiento

El material debe de procesarse dependiendo de las propiedades y la estructura que se desean obtener, en la Figura 2-7 se muestra el diagrama de proceso necesario para procesar los materiales cerámicos.

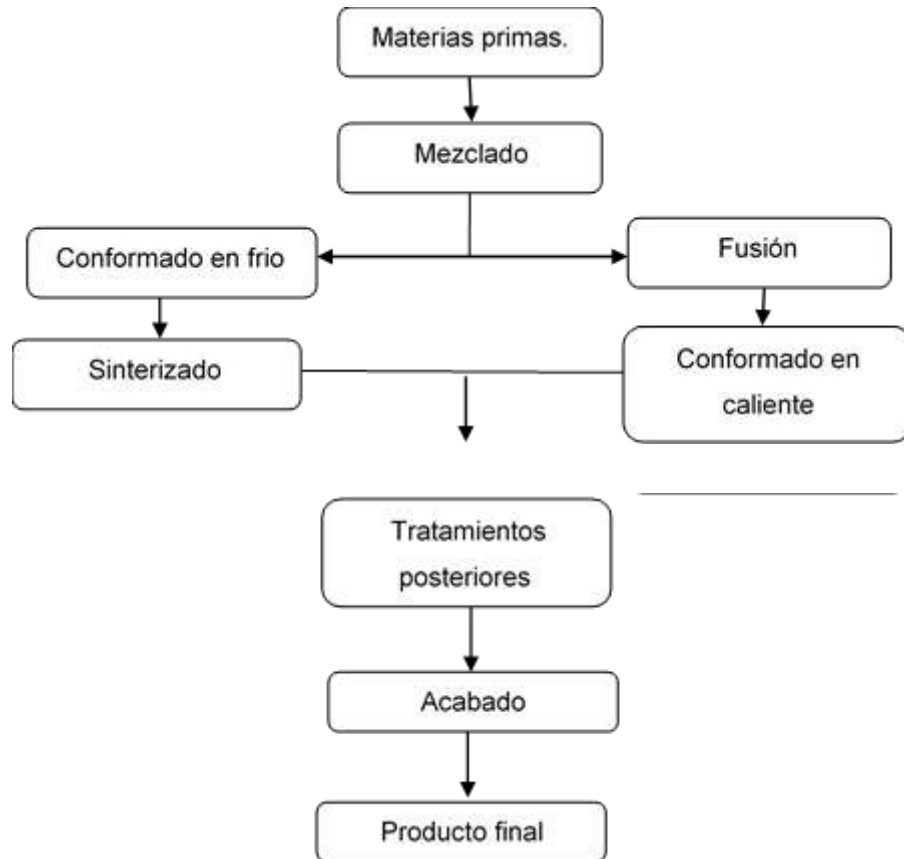


Figura 2-7 Diagrama de proceso de los materiales cerámicos.

2.4 Varistores

Los varistores son materiales cerámicos altamente densos, cuyo objetivo es detectar y suprimir sobretensiones, del mismo modo debe de realizar su función obteniendo repetitividad de resultados sin destruirse [30, 31].

La característica principal de los varistores es su comportamiento no óhmico (no lineal), por lo cual se comportan de manera dependiente al voltaje. Los varistores tienen un funcionamiento principal a los diodos Zener, pero lo que la diferencia de estos dispositivos es que pueden limitar sobretensiones en corriente directa y corriente alterna (ambas polaridades).

El varistor, al ser un dispositivo supresor de voltaje, actúa para proteger el circuito que está resguardando. Antes y después de la ocurrencia de un voltaje transitorio,

el funcionamiento del circuito no se ve afectado siempre y cuando este voltaje esté por debajo del umbral de supresión del varistor.

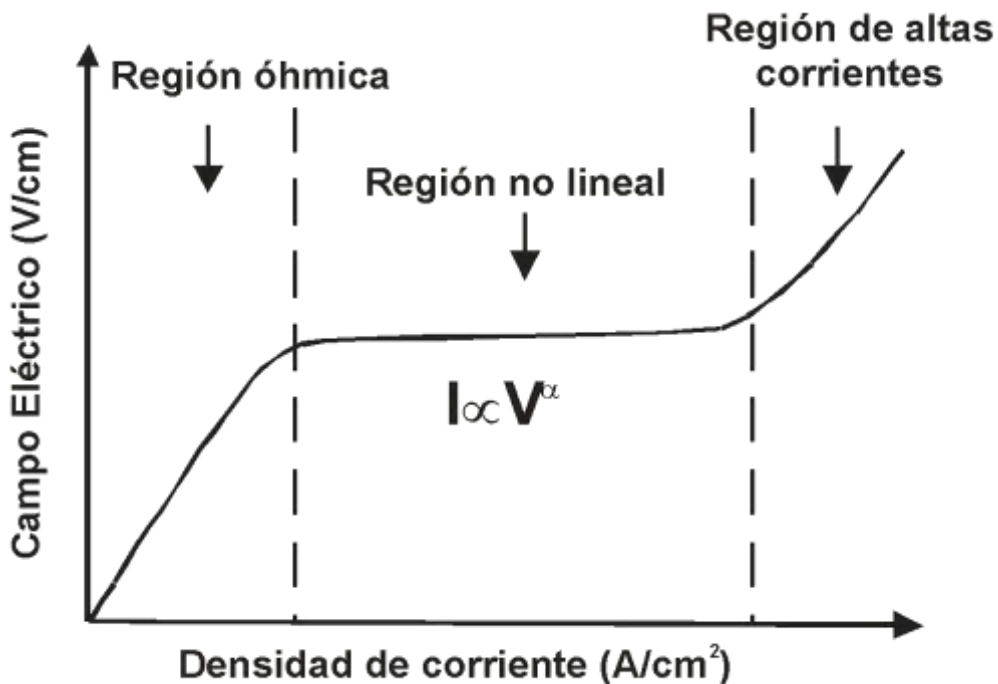


Figura 2-8 Comportamiento típico de un varistor [32].

En la Figura 2-8 se representa el comportamiento del varistor, evidenciando tres regiones distintas en su relación corriente-voltaje: la región lineal de baja conducción, la región no lineal y la región post-ruptura o de altos voltajes. Estas regiones corresponden a diferentes mecanismos de conducción eléctrica [32].

La primera región que se puede observar es la región de baja corriente o región de pre-ruptura ($<10^{-4}$ A/cm²), esta región se comporta de manera lineal entre el voltaje y la corriente. Esta relación en esta región está determinada por la resistencia eléctrica en los bordes o límites de los granos.

La segunda región o también conocida como región de ruptura, exhibe un comportamiento no lineal que es crucial para el funcionamiento del dispositivo varistor. En esta zona, el varistor puede conducir una gran cantidad de corriente, la cual aumenta rápidamente con pequeños incrementos en el voltaje. Es gracias a

esta propiedad que el varistor puede desviar la energía pulsante hacia otros componentes. El valor que marca la transición existente entre la región no óhmica y óhmica se conoce comúnmente como voltaje de ruptura (V_B), tensión de ruptura o ruptura del campo eléctrico, y esta define el inicio del rango de operación efectiva del dispositivo varistor.

La tercera región, o región de post ruptura, también llamada región de alta corriente (superior a 10^3 A/cm²), se caracteriza por estar controlada por el grano. En esta etapa, la relación corriente-voltaje vuelve a ser lineal, similar al comportamiento observado en la primera región [33-35].

2.4.1 Comportamiento eléctrico del varistor

Este tipo de semiconductores son materiales cerámicos con resistencia variable que se presentan en forma poli cristalina y alta densidad. Su atributo principal es su comportamiento eléctrico no óhmico, lo que indica que su relación entre corriente y voltaje es significativa. Este tipo de material cerámico son empleados para proteger contra sobrecargas eléctricas y fluctuaciones abruptas en la intensidad de corriente presentes en sistemas eléctricos, dispositivos electrónicos y circuitos eléctricos [36].

Los variables más críticas que determinan las características de un varistor son el el campo eléctrico específico (E_R) y coeficiente de no linealidad (α) [37].

El comportamiento no lineal o no óhmico, representado por el coeficiente eléctrico de no linealidad (α), está directamente relacionado con el campo eléctrico y la densidad de corriente de los varistores. Esta relación se define mediante la siguiente ecuación [38]:

$$J = kE^\alpha \quad 2-3$$

Donde J es la densidad de corriente, k es la contante relacionada con la microestructura del material, E es la intensidad de corriente aplicada y α es el coeficiente eléctrico de no linealidad.

Entre mayor sea el coeficiente eléctrico de no linealidad (α) mejor comportamiento varistor tendrá el dispositivo. Se puede observar que el coeficiente eléctrico de no linealidad (α) se define por la pendiente de la recta en la ecuación lineal obtenida del dispositivo varistor.

$$\log J = \alpha \log E_R + \log K \quad 2-4$$

2.4.2 Aplicaciones

el descubrimiento de los varistores de material cerámico a principios de los años 30 revolucionó la industria. Este hallazgo se empleó para sustituir principalmente los rectificadores de corriente de selenio, que se utilizaban para proteger los sistemas de comunicación [39-41]. En la actualidad, la conductividad eléctrica no lineal se emplea mayormente para proteger los dispositivos electrónicos contra fluctuaciones de tensión no deseados. Cuando se produce una sobretensión en un dispositivo equipado con un varistor, este componente reduce significativamente su impedancia eléctrica, permitiendo el flujo de corriente a través de él. La sobrecarga eléctrica se disipa en forma de calor y se deriva hacia tierra, brindando protección a los circuitos electrónicos conectados de forma paralela. Dado que las sobretensiones son eventos frecuentes, resulta crucial proteger los circuitos más sensibles, como los circuitos integrados y los transistores, que son especialmente susceptibles a daños por sobre voltajes transitorios.

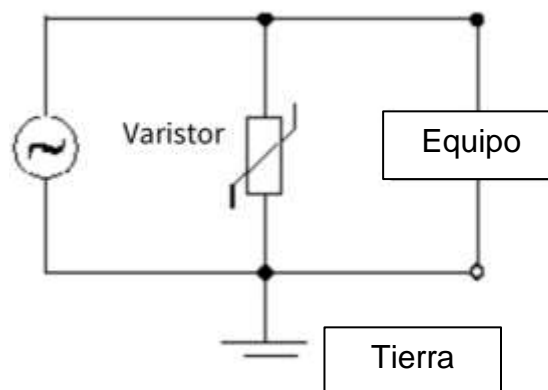


Figura 2-9 Diagrama de un varistor para proteger circuitos.

Comúnmente, una disposición en paralelo implica varios varistores con distintos voltajes de ruptura para ofrecer una protección integral contra diversas sobretensiones. Cuando se detecta un exceso de voltaje, el dispositivo varistor con menor nivel de voltaje de activación se activa inicialmente, atrayendo la mayoría de la corriente eléctrica y absorbiendo la energía. Mientras tanto, los otros varistores permanecen inactivos hasta que la tensión alcance su nivel de activación respectivo. Esto asegura una distribución eficiente de la carga entre los varistores y maximiza la protección del circuito. Si la sobretensión es lo suficientemente intensa como para superar la capacidad del primer varistor activado, los otros varistores se activarán en secuencia, proporcionando una protección adicional y distribuyendo la carga eléctrica entre ellos. Esto ayuda a garantizar una protección eficaz contra sobretensiones significativas en el sistema eléctrico o electrónica. Esta configuración resulta beneficiosa en caso de que el dispositivo varistor falle, dado que los otros varistores pueden continuar brindando una protección adicional. Es esencial tener en cuenta que la ruptura de las barreras de potencial en un dispositivo varistor generalmente es un proceso irreversible. Una vez que esto sucede, la resistencia del dispositivo varistor se encuentra en bajos niveles incluso después de que la tensión eléctrica haya disminuido. Por consiguiente, es una práctica estándar reemplazar el varistor después de cada incidencia de picos de voltaje o sobretensión para garantizar una protección constante contra picos de voltaje.

Uno de los parámetros más importantes para proteger equipos ante sobretensiones es el tiempo de respuesta, se han efectuado pruebas en los varistores con respecto al tiempo respuesta, los resultados obtenidos se encuentran entre los 500 picosegundos, lo cual lo hacen aptos para dar respuesta rápida ante los eventos de voltajes transitorios que ocurren.

2.4.3 Varistores de ZnO

Comercialmente, los cerámicos varistores más utilizados para proteger circuitos son los de ZnO. Los cuales fueron introducidos al mercado en 1971 a partir del trabajo de investigación de Michio Matsuoka. Desde entonces, los cerámicos varistores de

ZnO fueron utilizados para proteger circuitos y equipos electrónicos contra aumentos repentinos de voltaje [42].

Una de las principales características y ventajas de los dispositivos varistores cerámicos de ZnO es su alto coeficiente de no linealidad (α), que varía entre 30 y 80, lo que les confiere una capacidad excepcional para absorber energía, superando a los diodos Zener. Sin embargo, es importante tener en cuenta que sus voltajes de ruptura son relativamente altos, alcanzando los 3.2 V por límite de grano. Este valor los hace menos adecuados para aplicaciones de bajo voltaje.

Los varistores que tienen como matriz cerámica el ZnO han generado una rama de estudio más amplia y en continua expansión hasta la fecha actual. Esto se debe a la multiplicidad de fenómenos electrónicos, estructurales y químicos que impactan en las propiedades no lineales de los bordes o límites de grano de estos materiales. Desde que fueron descubiertos, numerosas investigaciones científicas se han orientado hacia la búsqueda de nuevos materiales con un comportamiento equiparable al de los varistores basados en ZnO.

En 1974, A.B. Glot, retomó las investigaciones en los varistores a base de ZnO, su investigación se centró en el efecto que tiene la sinterización sobre las propiedades micro estructurales y ópticas en el varistor a base ZnO. Posteriormente en 1984 estudio algunos detalles del mecanismo de conducción, este estudio se centró en la energía de activación y demostró que la conductividad eléctrica disminuye cuando el campo eléctrico es muy bajo o muy alto [43].

En 1989, A.B. Glot desarrolló un modelo matemático utilizado para calcular la reducción de la barrera en los bordes o límites de grano debido al campo eléctrico. Este modelo proporciona una relación entre la el campo eléctrico y densidad promedio [44].

2.4.4 Varistores que emplean formulaciones distintas a ZnO

Los varistores a base de ZnO presentan una estructura altamente compleja, lo que dificulta el control de su morfología y propiedades eléctricas durante el proceso de

fabricación, dado que están constituidos por sistemas multicomponentes. Además, se ha observado que las propiedades eléctricas de estos varistores limitan su aplicabilidad en situaciones de bajo voltaje. Debido a esta limitación, se han llevado a cabo numerosos estudios para explorar otras composiciones que puedan sustituirlos en aplicaciones de baja tensión o bajo voltaje [45, 46].

Se han investigado y estudiado diferentes sistemas, comúnmente los que tienen como matriz cerámica el BaTiO_3 [47], SrTiO_3 [48], TiO_2 [49], en las últimas investigaciones se ha prestado atención al estudio de los varistores de WO_3 . Los diferentes coeficientes de no linealidad en varistores con composiciones alternativas a base de ZnO se sitúan en rangos más bajos, generalmente entre 2 y 12, en comparación con los valores obtenidos en varistores de ZnO , que pueden alcanzar rangos de 20 a 50. Además, los valores de voltaje de ruptura en estos sistemas suelen ser muy bajos, lo que los convierte en una opción ideal para proteger equipos que trabajan con bajo voltaje como sustitutos de los varistores a base de ZnO . Algunos de estos varistores ya se han utilizado en aplicaciones como sensores de gas.

En el año 1995, S. A. Pianaro demostró que era factible obtener cerámicos varistores altamente densos compuestos principalmente por SnO_2 . Hasta ese momento, el SnO_2 se había empleado principalmente en el ámbito de los electrocerámicos, especialmente en sensores de gas [38].

Los varistores con matriz cerámica de SnO_2 presentaron valores de no linealidad de hasta 41, lo cual hizo que los varistores a base de SnO_2 , sea una opción viable para reemplazar a los sistemas varistores con matriz cerámica de ZnO , esto porque los varistores de SnO_2 son monofásicos lo cual hace más fácil su procesamiento a diferencia de los varistores de ZnO que tienen un sistema multifacético complejo.

En la actualidad se siguen haciendo estudios sobre los varistores con matriz cerámica de SnO_2 , lo cual se pretende entender el mecanismo de sus propiedades por la adición de dopantes. Aún se siguen buscando nuevas composiciones que

tengas características y propiedades varistoras para poder ser aplicadas en la protección de equipos contra corrientes transitorias.

2.4.5 Diferencias entre un varistor con matriz cerámica de SnO_2 y uno de ZnO

El investigador P.R. Bueno llevo a cabo un estudio comparativo sobre los varistores a base de SnO_2 y ZnO . Los varistores a base de SnO_2 tienen ventajas significativas sobre los varistores a base de ZnO . En la Figura 2-10 se puede observar cómo los varistores a base de SnO_2 tienen una estructura más simple y homogénea [38].

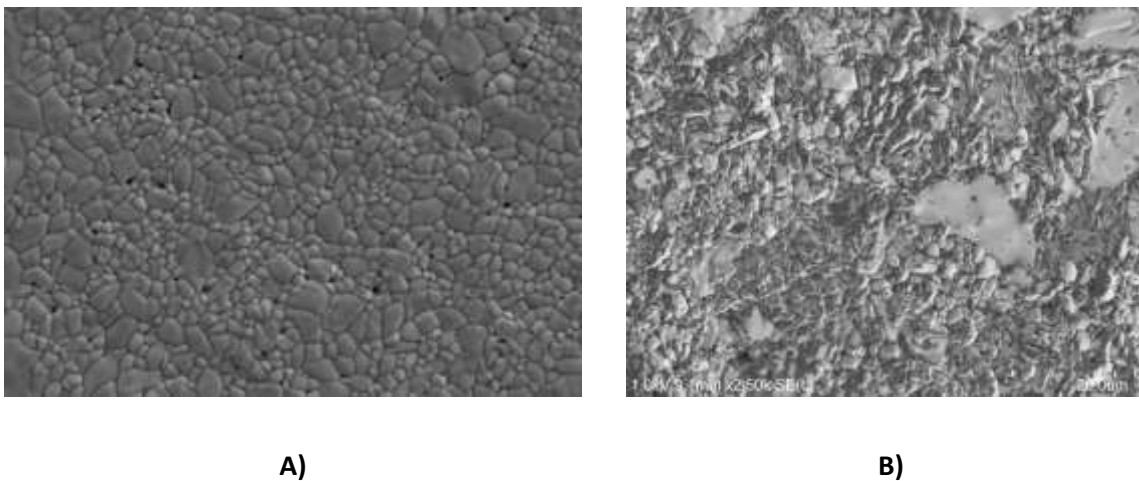


Figura 2-10 Varistores, a) SnO_2 , b) ZnO .

La cerámica policristalina tradicional a base de ZnO generalmente se densifica por la presencia de Bi_2O_3 , que forma una fase líquida durante las etapas de sinterización, a diferencia de los varistores SnO_2 no necesitan esta fase líquida. Además, que los sistemas varistores basados en SnO_2 requieren mucho menos dopantes para obtener las mismas propiedades que los sistemas basados en ZnO .

Entre los dopantes más comunes se encuentran los siguientes Cr_2O_3 que en los varistores de SnO_2 mejora las propiedades no lineales del varistor, Sb_2O_5 mejora la conductividad, así como los óxidos de manganeso mejoran la densificación del varistor entre ellos están MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 .

2.5 Microestructura

Como ya sabemos los varistores consisten en un óxido con un metal (MO), dopados y sinterizados, en los cerámicos varistores la conductividad es fuertemente no lineal y depende del campo eléctrico aplicado. Cada partícula de un cerámico varistor consiste en varios granos altamente conductores, separados por límites de grano, altamente resistivos, como se muestra en la Figura 2-11 [50].

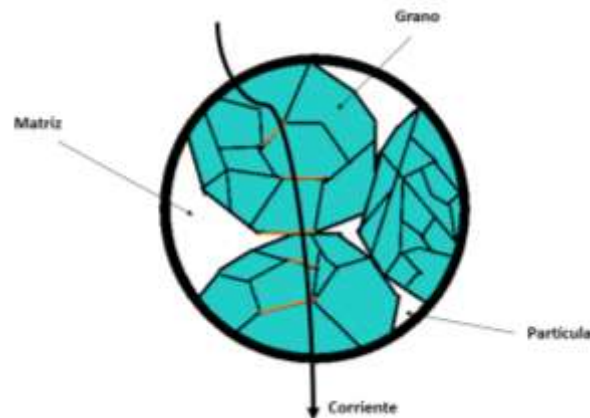


Figura 2-11 Partícula de un varistor al aplicarle una corriente.

Los límites de grano forman una doble barrera de Schottky [51]. Estas barreras de potencial serán abordadas con mayor detalle más adelante. Cuando el varistor está desionizado, se forma una barrera de potencial que impiden que fluya la corriente. Cuando el varistor es energizado, el comportamiento de las partículas del cerámico varistor cambia, y se produce una característica de campo eléctrico no lineal (no óhmico) (E), frente a la densidad de corriente (J).

El material cerámico tiene que ser altamente denso, ya que esta es una de las características principales de un material con comportamiento varistor, esto es para que la corriente pueda fluir a través de los bordes o límites de grano, en otros estudios se demostró y concluyo que el uso de Sb_2O_5 , ayuda a mejorar para bien las barreras de potencial ubicadas en los bordes del grano.

Debido a que la tendencia natural de la corriente eléctrica a fluir a través de áreas con resistencia menor, se espera que la microestructura de un varistor tenga baja

cantidad posible de barreras de potencial y poros que puedan facilitar la conductividad eléctrica no óhmica. Sin embargo, la existencia de una microestructura heterogénea con cambios en la concentración de defectos cristalinos podría provocar corrientes de fuga, lo que impactaría la eficacia del varistor en la absorción de energía. Adicionalmente, los bordes de grano poco definidos podrían funcionar como lugares donde se acumulan cargas eléctricas no deseadas [31].

2.6 Dopaje

En la década de los años 30, se utilizaban los rectificadores de selenio para evitar daños en los sistemas telefónicos, lo que condujo al desarrollo de los varistores como una alternativa. El primero material desarrollado Bell System consistían en partículas compactadas de carburo de silicio (SiC) que eran parcialmente sinterizadas. Posteriormente, tanto en Estados Unidos como en Japón, se llevaron a cabo estudios en el campo de los varistores cerámicos con el objetivo de mejorar su procesamiento y rendimiento.

En el año 1969, Matzuoka, había estudiado y publicado diversos artículos sobre las propiedades de los cerámicos varistores con matriz cerámica de SiC, mismo que anuncio el desarrollo de cerámicos varistores a base ZnO. Anteriormente, en la década de los años 50 ya se habían hecho trabajos de investigación en Rusia sobre las propiedades y el procesamiento de varistores de ZnO. Pero fueron las investigaciones de Matzuoka los que llamaron la atención acerca de los varistores de ZnO. Desde entonces se hicieron trabajos de investigación para conocer el comportamiento y enriquecer el entendimiento de este tipo de varistores. Debido al arduo trabajo que se realizó sobre los varistores de ZnO rápidamente reemplazaron comercialmente a los varistores de SiC.

Las contribuciones más significativas han sido llevadas a cabo por Matzuoka y General Electric. Ellos han establecido el papel y la influencia de los elementos dopantes en la microestructura de los varistores cerámicos de ZnO. Estas

investigaciones sentaron las bases para que otras compañías se unieran en la fabricación de estos dispositivos.

En la actualidad, la comunidad científica ha dirigido esfuerzos significativos hacia la búsqueda de nuevos materiales que muestren propiedades varistoras, con la meta de mejorar las características eléctricas.

Las características principales que debe de tener un sistema cerámico varistor, es que sea un material semiconductor poli cristalino dopado con algunos elementos, existen numerosas opciones disponibles. Los cerámicos varistores más comunes comercialmente son los ZnO, esto por su amplio rango de operación, pero además de estos se han encontrado otros materiales como el TiO₂, que al ser dopado con algunos elementos mejorar sus propiedades no lineales (no óhmicas).

Se ha observado comportamiento varistor en compuestos basados en WO₃, CeO₂, pero sin duda, los varistores que exhiben el mejor comportamiento varistor y propiedades eléctricas muy similares a los varistores de ZnO son aquellos basados en SnO₂. Se ha demostrado que el método más efectivo para mejorar las propiedades eléctricas de un sistema varistor, como el SnO₂, es mediante la introducción de aditivos específicos en forma de dopantes. En términos generales, el dopaje en materiales semiconductores desempeña un papel crucial en la mejora de diversas características, lo que permite ajustar sus propiedades para utilizarse en diferentes aplicaciones. En este proceso implica la incorporación controlada de impurezas en la red o estructura cristalina del semiconductor para modificar su comportamiento. En el caso específico de los varistores cerámicos, los dopantes son seleccionados minuciosamente para lograr un equilibrio entre la resistencia y la conductividad a las sobretensiones.

Los dopantes empleados para incorporarse a la red cristalina de los sistemas varistores suelen dividirse en dos categorías principales: donantes y aceptores. Los dopantes donantes tienen electrones de valencia adicionales en comparación con los átomos de la matriz. Al integrarse en la estructura, estos electrones extra se

suman a la banda de conducción, lo que contribuye a modificar la conductividad eléctrica.

Por otro lado, los dopantes aceptores tienen menos electrones de valencia que los átomos de la matriz cerámica. Su incorporación a la red cristalina tiende a generar vacantes, lo que principalmente contribuye a la movilidad de la carga o a la formación de barreras de potencial.

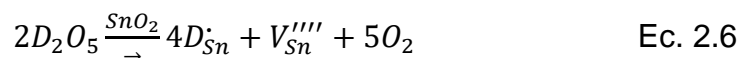
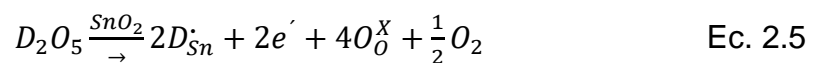
2.6.1 Densificación

Los dopantes llamados aceptores desempeñan una función esencial en los sistemas cerámicos basados en SnO₂. Su función principal es introducir huecos (defectos con carga positiva) en la red cristalina del SnO₂, lo que facilita la modificación de sus propiedades eléctricas y micro estructurales.

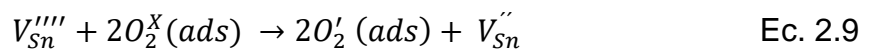
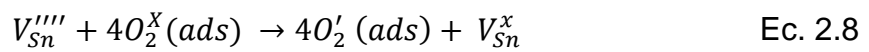
Al incorporar óxido de cobalto (CoO) como aditivo, se produce un reemplazo de iones de estaño (Sn⁺⁴) por iones de cobalto (Co⁺²) en la red cristalina, lo que promueve que se generen vacantes de oxígeno. Esto facilita la difusión del oxígeno y la densificación del material. La existencia de vacancias de oxígeno también influye en las propiedades no óhmicas y dieléctricas del material [52-55].

2.5.1 Formación de barrera de potencial

El segundo tipo de dopantes incluye iones cuya valencia es mayor que la del estaño (4+). La inclusión de estos dopantes resulta crucial, ya que facilita la incorporación adicional de portadores de carga en la estructura cerámica. Además, al igual que los dopantes aceptores, estos también promueven la generación de vacancias de estaño, lo que contribuye a la creación de barreras de potencial. Por ejemplo, los defectos cristalinos que inducen en los pentóxidos, se describen en las ecuaciones 2.5 y 2.6, donde "D" puede representar cualquier ion con una valencia de 5+.



Como ya se mencionó anteriormente, el comportamiento de un cerámico varistor se debe a la creación de las barreras de potencial conocida como doble barrera de Schottky como se ilustra en la Figura 2-12, este comportamiento tiene una fuerte influencia en nuestro sistema cerámico varistor. Esta formación de barrera se deriva por la adición de algunos dopantes a nuestro sistema cerámico varistor. Específicamente, las vacancias de estaño (V_{Sn}) facilitan la adsorción de oxígeno. La interacción con los defectos con carga negativa puede tener lugar tal como se ha explicado en las ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9.



De esta manera, cuando se acumulan cargas negativas en los límites de grano del SnO_2 , se forman barreras energéticas adicionales. Estas barreras representan obstáculos que los electrones libres deben vencer para que pueda establecerse la conducción eléctrica en el varistor. Este proceso resulta en la regulación del flujo de corriente a través del dispositivo y contribuye significativamente a su capacidad para absorber y disipar energía durante eventos de sobretensión [52, 56-58].

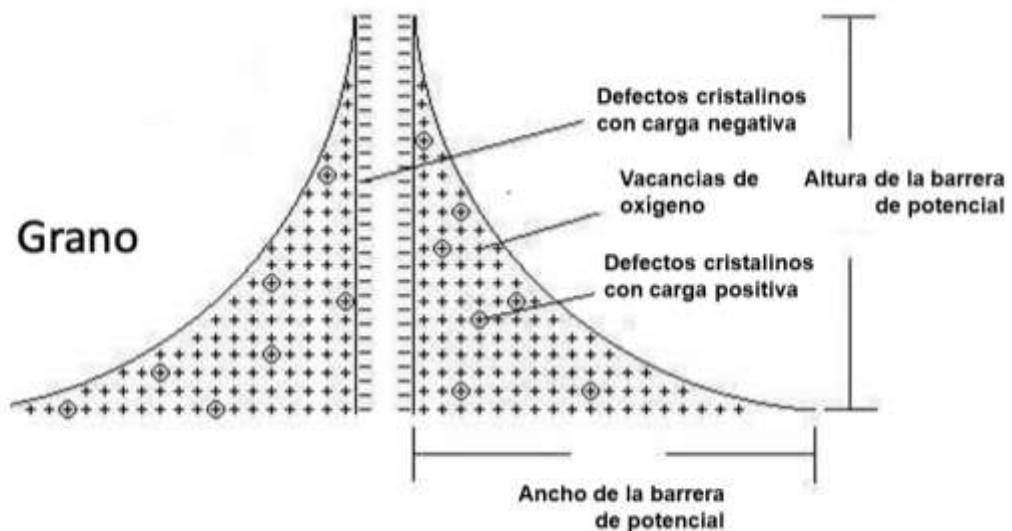


Figura 2- 12 Modelo gráfico de los defectos en las fronteras de grano de SnO₂.

El modelo representado en la Figura 2-12 integra la distancia relativa y la energía de los defectos cristalinos, los cuales surgen del proceso de dopaje durante la sinterización del SnO_2 . La concentración de carga se ve influenciada por los defectos cristalinos cargados, tanto positivos como negativos, localizados en las cercanías de las fronteras de grano. [59, 60].

Recientemente, Montes Mejía, llevo a cabo un estudio sobre el efecto que tiene la adición de Cr_2O_3 , cuyos resultados obtenidos demostraron que al agregar este compuesto como dopante en cerámicos varistores con matriz cerámica de SnO_2 , mejora el coeficiente de no linealidad de este sistema varistor, por lo cual mejora la formación de barrera de potencial. En la Figura 2-14 se puede observar cómo se reduce la barrera de potencial mejorando la no linealidad de este sistema.

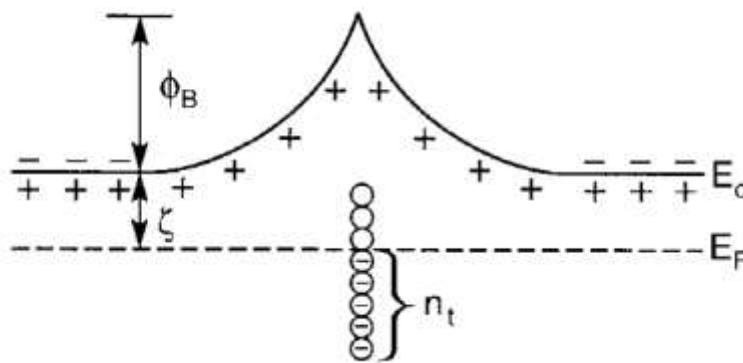


Figura 2-13 Barrera de potencial por la adición de Cr_2O_3 como dopante.

2.11 Obtención y síntesis de una fase espinela Co_2MnO_4

La obtención de la fase espinela Co_2MnO_4 ha experimentado avances significativos con el desarrollo de diversos métodos de síntesis que permiten un control preciso sobre sus propiedades estructurales y funcionales. La síntesis por solidificación de estado, que involucra la mezcla y calcinación de óxidos de cobalto y manganeso a altas temperaturas, ha sido optimizada en términos de temperatura y tiempo de tratamiento para mejorar la pureza del material y minimizar la formación de fases secundarias.

Los métodos por mecano-síntesis e hidrotermales han ofrecido nuevas oportunidades para la obtención de partículas de tamaño nanométrico y estructuras controladas a través de condiciones de alta presión y temperatura, lo que ha permitido la obtención de fases espinelas con características mejoradas.

Algunas de las investigaciones más recientes sobre la síntesis de la fase espinela obtenida por mecano-síntesis han demostrado que es posible obtener fases puras a temperaturas de calcinación de 800 °C. Al aumentar la temperatura de calcinación a 900 °C, se observó que el tamaño de los cristales se estabilizó y no mostró un incremento adicional. Este comportamiento indica que, una vez alcanzada cierta temperatura, el tamaño de los cristales tiende a alcanzar un equilibrio, lo que puede ser indicativo de que la fase espinela ha alcanzado un estado de madurez cristalina donde el crecimiento adicional de los cristales es limitado. A pesar de esta estabilidad en el tamaño de los cristales, el material mostró la formación de grandes aglomerados cuando se sometió a tratamientos térmicos prolongados a temperaturas elevadas. Estos aglomerados pueden ser el resultado de la sinterización excesiva o la fusión parcial de los cristales, un fenómeno que a menudo ocurre cuando las muestras se mantienen a altas temperaturas durante periodos prolongados. La formación de estos aglomerados puede afectar negativamente la uniformidad y las propiedades del material, como la densidad y la morfología [61-63].

Otra forma de obtener la fase Co_2MnO_4 es mediante síntesis por el método hidrotermal, en el cual, según investigaciones recientes, se logró obtener con éxito. Los resultados mostraron la obtención de una fase espinela porosa tridimensional, que presenta un área superficial alta de 84.3956 m^2/g [64].

El método sol-gel ha ofrecido una nueva vía para obtener materiales con mayor pureza y un control más preciso sobre sus propiedades. Los estudios recientes en la obtención de espinelas mediante este método han mostrado resultados prometedores. Por ejemplo, la fase pura de CoCr_2O_4 se logró utilizando óxido de propileno e irradiación ultrasónica en un proceso sol-gel modificado. La asistencia

ultrasónica mejoró considerablemente los tiempos de gelificación, reduciéndolos a solo 10 minutos. Además, el óxido de propileno facilita una gelificación homogénea. Según el análisis de descomposición térmica del gel seco, la cristalización de las partículas de CoCr_2O_4 comienza alrededor de $400\text{ }^\circ\text{C}$ [65].

2.11.1 Estructura de las espinelas

Las espinelas se forman por la reacción que ocurre entre dos óxidos metálicos, existe una fórmula general para las espinelas que se deriva de los metales procedentes del óxido AB_2O_4 , donde A y B son los metales presentes. Para inducir la formación de esta fase espinela se puede observar cómo se forma una capa interface entre los dos óxidos y la medida del espesor de esta capa obedece a la ecuación de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{Ec. 2-10}$$

Donde K es la relación de Arrhenius, K_0 es una constante, Q es la energía de activación, R es la constante de los gases y T representa la temperatura a la que se realizó la reacción.

La estructura de la espinela se caracteriza por la disposición tridimensional densa de átomos de oxígeno. Al analizar la celda unitaria tetraédrica, se identifican dos unidades AB_2O_4 . Para formar la estructura espinela convencional, se requieren cuatro de estas celdas primitivas, dando lugar a ocho unidades en total. Este arreglo comprende de 24 cationes y 32 aniones, lo que suma un total de 56 átomos. La estructura de la celda de la red es FCC y consta de dos unidades, con la subred de aniones dispuesta en una configuración CCP. La unidad de celda convencional es el doble del tamaño de la unidad de red de aniones, lo que resulta en parámetros de espinela relativamente grandes. Aunque existen 96 sitios intersticiales entre los aniones en la celda unitaria cúbica, solo 24 de ellos están ocupados por los cationes en los compuestos AB_2O_4 . De los 64 intersticios tetraédricos, ocho son ocupados por los cationes, mientras que los 16 restantes llenan la mitad de los 32 sitios intersticiales octaédricos. Los cationes coordinados tetraédricamente forman una

subred cúbica similar a un diamante, con una unidad repetitiva que coincide con el parámetro de red.

El objetivo de sintetizar una fase espinela Co_2MnO_4 , es para estudiar qué efecto tendrá en nuestro sistema cerámico varistor con matriz cerámica de SnO_2 , al ser utilizado como dopante, pero para ello primero se tiene que realizar la síntesis de este compuesto. Se llevaron a cabo diversos estudios para encontrar una manera efectiva, adecuada, económica para sintetizar una fase espinela Co_2MnO_4 , uno de ellos es la síntesis de este compuesto con la ayuda de un molino de alta energía o molino planetario, pero esta técnica de obtención de la fase espinela, no confirmaba que el 100 % de nuestra materia prima o un porcentaje considerable, ocurriera la síntesis de esta fase. En la literatura se encuentra otra técnica para sintetizar nuestra fase espinela Co_2MnO_4 , esto se lleva a cabo con la ayuda de una reacción hidrotermal, pero sin duda el método más efectivo para la obtención de este tipo de partículas es la técnica por Sol-Gel, este método tradicionalmente se refiere a la hidrólisis y condensación de precursores. Últimamente, se han encontrado estudios en los cuales se puede realizar esta técnica en otros precursores metálicos, los cuales pueden sufrir las mismas reacciones, esto da lugar a una solución intermedia muy viscosa denominada gel. Una vez eliminadas todas las partículas del disolvente original, este gel se convierte en un aerogel dependiendo de la forma de secado. El producto final por esta síntesis se obtiene después de la calcinación. Una de las principales ventajas de este método es que se puede controlar el tamaño y la morfología del producto. En la Figura 2-14 se muestra el proceso que lleva la técnica de sol-gel para obtener la fase espinela por Sol-Gel [66].

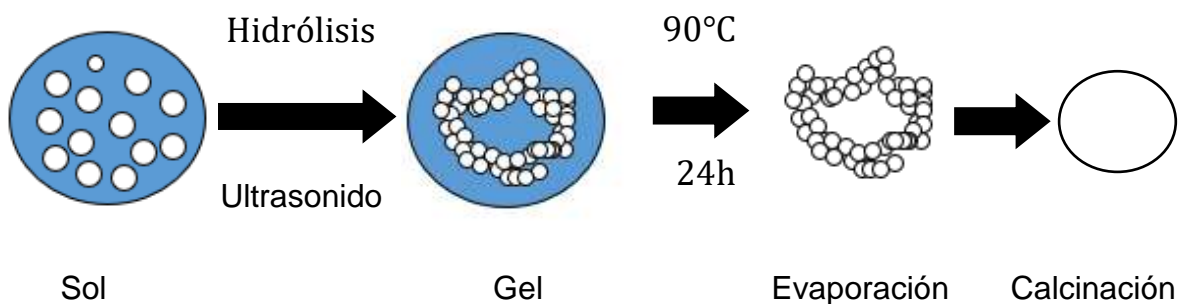


Figura 2-14 Proceso de formación Sol-Gel.

2.12 JUSTIFICACIÓN

El óxido de manganeso y el cobalto han sido previamente empleados como dopantes en varistores a base de SnO_2 , desempeñando el papel de agente densificante y aumentando el coeficiente de no linealidad. En este estudio de investigación, el manganeso y el cobalto se incorporarán al sistema en forma de espinela Co_2MnO_4 y, en consecuencia, se investigará el mecanismo de reacción en el sistema varistor. El objetivo es aprovechar la estabilidad química de la espinela para optimizar el proceso de fabricación de los varistores.

2.12.1 Orientación del proyecto

Este proyecto de tesis se centró en la introducción de $\text{MnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, $\text{CoO}-\text{MnO}/\text{CoO}-\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{CoO}-\text{MnO}_2$ y Co_2MnO_4 como dopantes en varistores basados en SnO_2 con la finalidad de mejorar sus propiedades eléctricas y prevenir la formación de fases secundarias. Se investigaron diversas estrategias de dopaje y diferentes sistemas, las cuales se resumen en la Figura 1-1.

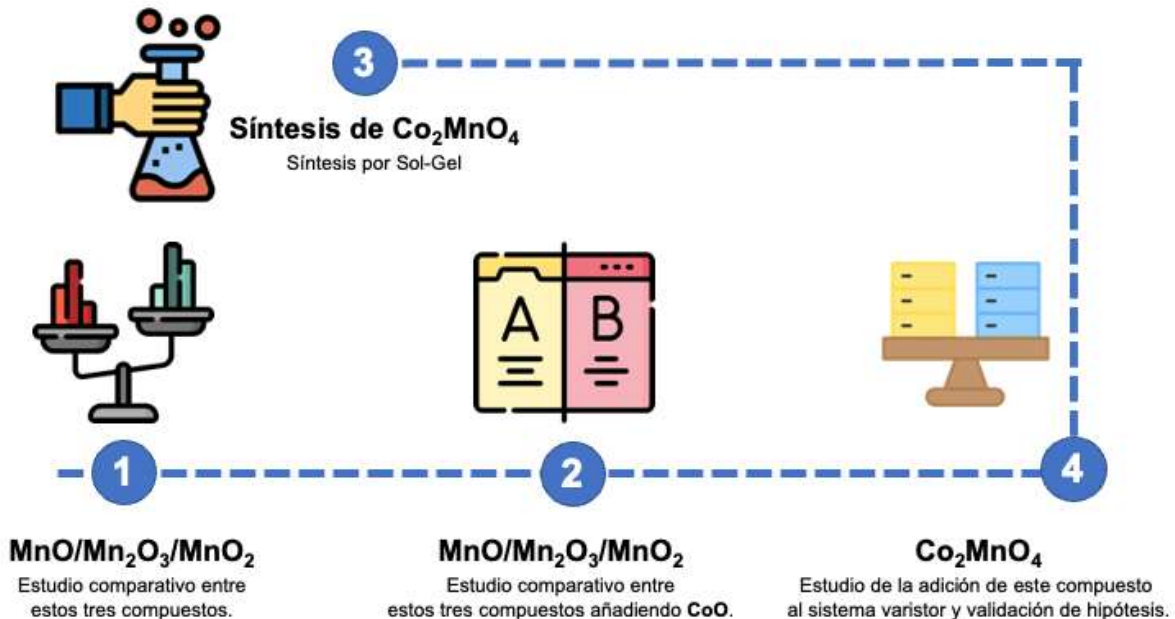


Figura 2- 15 Flujo de trabajo del proyecto.

La Etapa 1 es dedicada al estudio comparativo al añadir MnO/Mn₂O₃/MnO₂ como agente densificante en altos porcentajes. **La Etapa 2**, es dedicada a integrar óxido de cobalto al sistema varistor, se detalla el procedimiento de los varistores dopados con CoO-MnO/CoO-Mn₂O₃/CoO-MnO₂, utilizados en diferentes concentraciones. Durante la **Etapa 3**, destinada a la síntesis de Co₂MnO₄, se explican los procesos empleados para sintetizar este material dopante. Este procedimiento abarcó la mezcla homogénea de sales de cobalto y manganeso en cantidades relativas, seguidas por un proceso de calcinación a la temperatura óptima para estabilizar esta fase. En la **Etapa 4** se lleva a cabo un estudio sobre el sistema varistor añadiendo Co₂MnO₄ previamente sintetizada, así como validar la hipótesis propuesta.

Los capítulos subsiguientes se dedican a proporcionar los fundamentos esenciales para comprender el comportamiento de un varistor, seguido del procedimiento experimental utilizado en la fabricación de nuestras probetas experimentales, así como su caracterización y la posterior discusión de los resultados obtenidos. La integración de estos elementos nos proporcionará información valiosa que sustentará las conclusiones de este estudio.

2.13 HIPÓTESIS

La incorporación de la fase espinela Co₂MnO₄ como dopante, en diversas concentraciones molares, en un sistema varistor con matriz cerámica basada en SnO₂, conllevará modificaciones en las propiedades microestructurales y a una mejora en las propiedades eléctricas.

2.14 OBJETIVOS

2.14.1 Objetivo principal

Determinar el impacto de la incorporación de la fase espinela Co₂MnO₄ como dopante en las propiedades eléctricas y microestructurales del dispositivo varistor basado en óxido de estaño (SnO₂), en aplicaciones electrónicas.

2.14.2 Objetivos específicos

- Sintetizar la fase espinela Co_2MnO_4 mediante el método de sol-gel.
- Identificar los mecanismos en la formación de la fase espinela Co_2MnO_4 .
- Obtener el tiempo de calcinación y temperatura del proceso de síntesis de la fase espinela Co_2MnO_4 .
- Determinar la concentración en porcentaje molar de Co_2MnO_4 donde se obtengan un alto coeficiente de no linealidad.
- Comparar los resultados con los de los varistores dopados con MnO , MnO_2 y Mn_2O_3 , donde la espinela se forma in situ durante el proceso de sinterización.
- Desarrollar un sistema cerámico a base de SnO_2 con propiedades no óhmicas, incorporando CoO , Cr_2O_3 y Sb_2O_5 .
- Analizar la correlación funcional existente entre las características microestructurales del sistema SnO_2 y sus propiedades eléctricas.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La representación gráfica en la Figura 3-1 proporciona una visión general de los procedimientos empleados para la producción y posterior caracterización de los varistores. Considerando la naturaleza de los materiales implicados, el enfoque metodológico se asemeja al utilizado en la fabricación de cerámica avanzada.

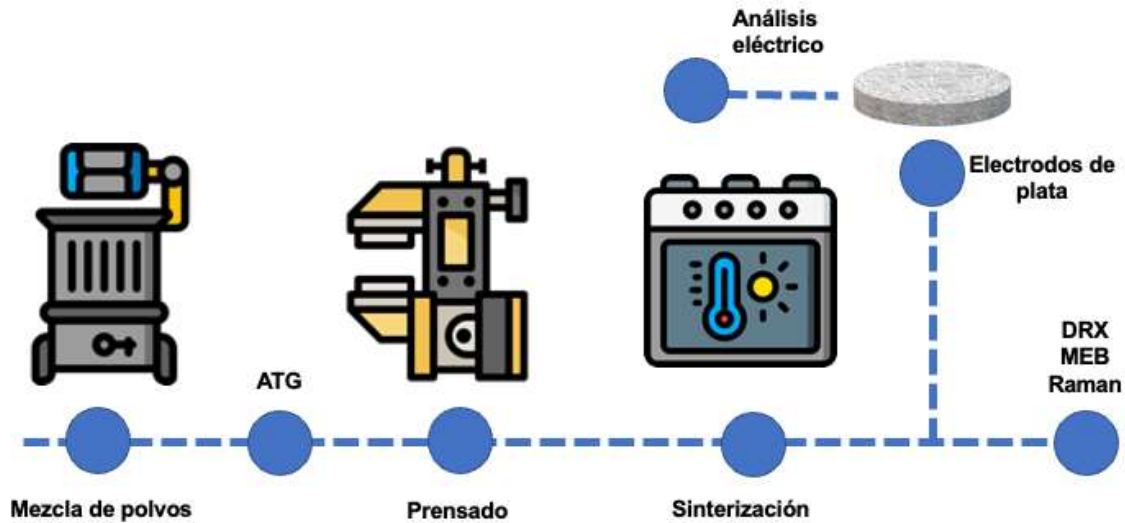
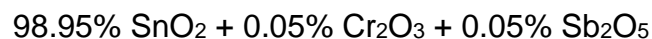


Figura 3-1 Diagrama de flujo para la fabricación de varistores y su caracterización.

3.1 Materiales utilizados

La primera etapa del proceso experimental de este estudio consistió en seleccionar el sistema cerámico a investigar. Para este propósito, se optó por el sistema compuesto por $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{CoO}$. La composición química resultante para este sistema cerámico varistor fue la siguiente:



3.3 Selección de dopantes

El dopante seleccionado para este estudio fue elegido por su capacidad para incrementar los portadores de carga dentro del sistema cerámico varistor. Además, uno de los objetivos del estudio es investigar cómo el tamaño de grano se relaciona con la variación en el porcentaje molar de los dopantes y el impacto resultante en las conductividad, densidad y comportamiento no lineal del varistor.

La inclusión de 0.05% de Cr_2O_3 como dopante en los sistemas de SnO_2 tiene como objetivo generar una respuesta no lineal mediante la creación de barreras potenciales en los límites de los granos. La adición de 0.05% de Sb_2O_5 se justifica por su capacidad para aumentar la conductividad eléctrica dentro de los granos de SnO_2 . Esta inclusión, al generar donantes de carga y contribuir a la formación de barreras potenciales, confiere propiedades varistoras al sistema. Por otro lado, la incorporación de 1% de CoO en sistemas cerámicos basados en SnO_2 se enfoca en incrementar la densidad del varistor.

Se ha reportado que el aumento de la concentración de MnO como dopante en sistemas varistores basados en ZnO contribuye al incremento del tamaño de grano en la microestructura de estos sistemas [67, 68]. Este fenómeno impacta directamente en los valores del campo eléctrico de ruptura y del coeficiente de no linealidad. Estos hallazgos se buscan reproducir en varistores basados en SnO_2 para validar su aplicabilidad en este contexto. La adición de MnO_2 al SnO_2 conduce a una alta densificación que influye en las propiedades dieléctricas, la microestructura y la densificación de los varistores [12, 69, 70]. La presencia del dopante Mn_2O_3 también se correlaciona con mejoras en el coeficiente no lineal y la supresión efectiva de la corriente de fuga en los varistores de sistemas basados en SnO_2 , especialmente con un aumento del contenido de Mn_2O_3 [71, 72].

3.3 Síntesis de espinela

Otro de los objetivos para este trabajo fue el de sintetizar una fase espinela Co_2MnO_4 con el objetivo de incorporarlo a nuestro sistema cerámico varistor como dopante y variando la concentración molar para evaluar el impacto que tendrá sobre las propiedades físicas, estructurales y eléctricas. Así mismo, efectuar un estudio comparativo sobre los resultados obtenidos con los sistemas cerámicos varistores dopados con MnO , Mn_2O_3 y MnO_2 . Con el objetivo de determinar con cuál de los dopantes se obtienen mejores resultados.

Se han publicado diversos artículos con diferentes métodos para sintetizar y obtener la fase espinela Co_2MnO_4 el más aceptado es usando una técnica conocida como

Sol-Gel. Los precursores requeridos para la síntesis de la fase espinela son de grado reactivo de la marca Aldrich el primero de los reactivos requeridos según artículos publicados son $\text{MnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y con el objetivo de diluir los reactivos se necesita agua destilada y etanol [63].

3.4 Diseño de experimentos

Se diseñó un sistema experimental para un cerámico compuesto por SnO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_5 , CoO y diferentes óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO) así como una fase espinela Co_2MnO_4 con el objetivo era determinar si era posible obtener un sistema varistor con propiedades no lineal, incluyendo un campo eléctrico y un coeficiente de no linealidad adecuados. El estudio se fundamentó en la investigación previa sobre los porcentajes molares relativos a la matriz cerámica y los diversos dopantes. La investigación planteó la evaluación de las fracciones molares correspondientes a cada óxido de manganeso y a la fase espinela. Se definieron los parámetros de procesamiento adecuados y se ajustaron en distintos niveles para alcanzar los objetivos específicos de la presente investigación.

Tabla 3-1 Concentración de dopantes obtenidos por otros investigadores.

Investigadores	Contenido de aditivo de MnO , Mn_2O_3 y MnO_2
R. Dhage et al [73]	0.50 mol%
A.C. Antunes et al [74]	0.05, 0.075 mol%
M.M. Oliveira et al [53]	0.30 mol%
L.P. Simoes et al [75]	0.25, 0.50, 0.75, 1.00 mol%
C.M. Wang et al [76]	0.25, 0.50, 1.00 mol%

Se pudo observar que no dan suficientes detalles sobre sus procesos experimentales, esto con el objetivo de proteger trabajos que aún están en desarrollo. Los datos que muestran a detalle son sobre el contenido agregado de los diferentes óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO) de las formulaciones empleadas, se pudo observar que la mayoría de los investigadores las cantidades que utilizaron de este dopante oscilan en el rango de 0.05 y 1%mol.

En el proceso de determinación de los niveles y proporciones adecuadas, también se ha realizado la recopilación de información referente a materiales cerámicos constituidos por SnO_2 , los cuales han sido modificados mediante la incorporación de otros elementos dopantes. La recopilación de estos valores se encuentra detallada en la Tabla 3-1.

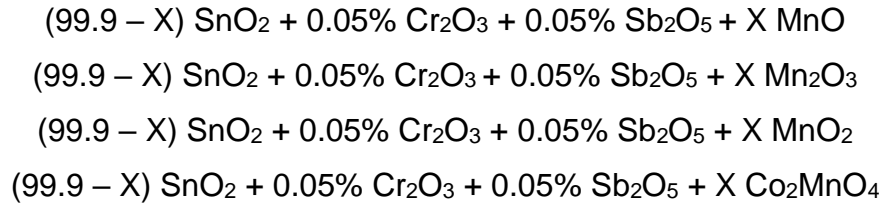
Tabla 3-2 Resultados experimentales documentados en la literatura.

Investigadores	Contenido de aditivo
A.B. Glot et al [77]	0.50%mol Nb_2O_3 , 0.50%mol Sb_2O_5
S.A. Pianaro et al [36]	0.05%mol Cr_2O_3 .
A.C. Antunes et al [60]	0.05%mol Ta_2O_5 .
C.P. Li et al [78]	(0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00)%mol Co_2O_3 .
Chenyuan Gou et al [79]	(0.05, 0.10) %mol Cr_2O_3 .
Marcelo O. Orlandi et al [80]	(0.05, 0.10, 0.15, 0.20) %mol Nb_2O_5 .
Sanjay R. Dhage et al [73]	(0.05, 0.1, 0.5) %mol Sb_2O_3 , (0.05, 0.1, 0.5) %mol Ta_2O_5 .
A.B. Glot et al [81]	0.05%mol Cr_2O_3

Como se puede apreciar en la Tabla 3-2, los estudios revisados ofrecen una cantidad limitada de detalles, con la excepción de las cantidades específicas de aditivos añadidos. Se observa que, en su mayoría, las concentraciones son inferiores a las indicadas en la Tabla 2. Para este estudio en particular, se ha optado por emplear la concentración mínima de aditivo registrada en las Tablas 3-1 y 3-2 (0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5% y 1%). Esta elección se fundamenta en la intención de minimizar los costos asociados al proceso de fabricación.

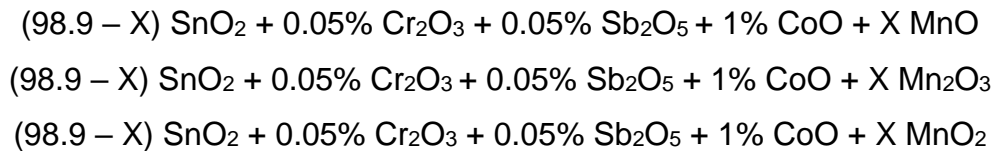
3.5 Realización del experimento

Uno de los objetivos de la primera etapa a estudiar fue el de la integración del óxido de manganeso (MnO , Mn_2O_3 y MnO_2) al sistema para evaluar el comportamiento que tendrá el sistema varistor en las propiedades microestructurales y eléctricas, por lo cual se diseñaron cuatro sistemas, variando el contenido de óxido de manganeso.



Variando la concentración de los diferentes dopantes en 0.50%, 1.00%, 2.00% y 4.00% mol, donde X es la concentración molar.

Uno de los objetivos principales de la segunda fase de este estudio fue la incorporación del óxido de cobalto (CoO) como dopante principal y óxido de manganeso (MnO, Mn₂O₃ y MnO₂) al sistema con el fin de analizar cómo afectaría al comportamiento del sistema varistor en términos de sus propiedades microestructurales y eléctricas. Para lograr esto, se diseñaron cuatro sistemas diferentes, variando la cantidad de óxido de manganeso presente en cada uno de ellos.



Variando la concentración de los diferentes dopantes en 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.50% y 1.00% mol, donde X es la concentración molar.

3.5.1 Materias primas

En la sección experimental de este estudio, se emplearon reactivos de alta pureza de grado analítico, todos suministrados por la marca Aldrich. Cada uno de estos reactivos presenta distintas características, las cuales se detallan en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3 Reactivos utilizados para la elaboración de sistemas varistores.

Reactivo	Pureza	Laboratorio
SnO ₂	99.9%	Aldrich
Cr ₂ O ₃	99.9%	Aldrich
Sb ₂ O ₅	99.9%	Aldrich
CoO	99.9%	Aldrich
MnO	99.9%	Aldrich
Mn ₂ O ₃	99.9%	Aldrich
MnO ₂	99.9%	Aldrich

3.5.2 Síntesis de la fase espinela Co₂MnO₄

La Figura 3-3 presenta el procedimiento empleado en la síntesis de la fase espinela Co₂MnO₄ mediante la técnica Sol-Gel. Previamente a la implementación de este procedimiento, se llevó a cabo una investigación preliminar para determinar las proporciones estequiométricas óptimas de los precursores necesarios para la exitosa síntesis de la fase espinela Co₂MnO₄. En este estudio preliminar, se realizó un análisis termogravimétrico de las materias primas con el propósito de entender su comportamiento frente al incremento de la temperatura. Estos datos permitieron establecer que, para obtener un gramo de la fase espinela Co₂MnO₄, era necesario emplear una cantidad específica de precursores en condiciones óptimas de síntesis, donde se requieren 0.4179 g de MnCl₂ · 4H₂O y 1.2290g de Co(NO₃)₂ · 6H₂O.

Los precursores necesarios para sintetizar la fase espinela se adquirieron como grado reactivo de la marca Aldrich. Se preparó una mezcla de agua destilada y etanol para disolver por separado las cantidades estequiométricas determinadas de MnCl₂·4H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O. Esta solución se formó en proporción de volumen 1:1 utilizando una plancha de calentamiento con agitación magnética a 50 °C y un vaso de precipitado de 50 ml hasta lograr una solución completamente homogénea. Una vez obtenida la mezcla homogénea, el siguiente paso fue promover la formación de gel con la ayuda de ultrasonido a una temperatura de 40 °C y una potencia ultrasónica al 70% durante 15 min hasta formar el gel. La siguiente etapa

es promover el sacado, la hidrólisis y polimerización, con la ayuda de un horno de aire forzado marca Across International modelo FO-19013 a una temperatura de 60 °C durante 24 horas. Para concluir, se definieron nueve condiciones de calcinación a partir de la variación de tres temperaturas (1000, 1100 y 1200 °C) y tres intervalos de tiempo distintos (1, 4 y 8 horas), utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

Para confirmar la formación de la fase requerida y determinar la temperatura óptima para la obtención de la espinela, es esencial emplear técnicas analíticas como la Difracción de Rayos X (DRX) y la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Basándose en los resultados obtenidos de estas técnicas, se eligen las condiciones de calcinación del gel que garanticen la formación exitosa de la fase espinela deseada.



Figura 3-2 Proceso para la síntesis de Co_2MnO_4 .

3.5.3 Mezclado de polvos cerámicos para los sistemas varistores

Los reactivos empleados en la fabricación de los sistemas varistores fueron pesados utilizando una balanza analítica de alta precisión con capacidad de hasta 5 dígitos.

Para determinar los pesos individuales de cada reactivo en cada sistema, se tuvo en cuenta su composición en porcentaje molar, lo que garantizó una relación precisa entre los componentes en la mezcla.

Las tablas siguientes exhiben los resultados en gramos (g) obtenidos para la elaboración de los diversos sistemas varistores, donde cada lote se consideró de 5 gramos.

La primera fase de este trabajo fue determinar cómo se comportaban los diferentes óxidos de manganeso en diferentes estados de oxidación (MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO) en altas cantidades molares, por lo cual se diseñó el siguiente sistema experimental: $98.95\% \text{SnO}_2 + 0.05\% \text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.05\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + X\% (\text{MnO}_2, \text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ y } \text{MnO})$ donde X sería 0.00% (Referencia), 0.50%, 1.00%, 2.00% y 4.00%. Donde los resultados de cada uno de los pesos para cada dopante se muestran en las siguientes tablas.

Uno de los objetivos fue determinar cómo se comportaban los óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO) con la presencia del óxido de cobalto (CoO), por lo cual se hicieron mezclas de 5 g cada lote, los resultados obtenidos para cada uno de los dopantes se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 3-4 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó MnO como dopante.

(99.9%-X)SnO₂ + 0.05%Sb₂O₅ + 0.05%Cr₂O₃ + X%MnO					
Reactivo	%MnO				
	0%	0.50%	1%	2%	4%
SnO₂	4.9921	4.9803	4.9684	4.9445	4.8958
Cr₂O₃	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0026
Sb₂O₅	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0055
MnO	0.0000	0.0118	0.0236	0.0475	0.0961

Tabla 3-5 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó Mn_2O_3 como dopante.

(99.9%-X)SnO₂ + 0.05%Sb₂O₅ + 0.05%Cr₂O₃ + X%Mn₂O₃					
Reactivo	%MnO				
	0%	0.50%	1%	2%	4%
SnO₂	4.9921	4.9660	4.9398	4.8875	4.7831
Cr₂O₃	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Sb₂O₅	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054
Mn₂O₃	0.0000	0.0262	0.0523	0.1046	0.2090

Tabla 3-6 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó MnO_2 como dopante.

(99.9%-X)SnO₂ + 0.05%Sb₂O₅ + 0.05%Cr₂O₃ + X%MnO₂					
Reactivo	%MnO				
	0%	0.50%	1%	2%	4%
SnO₂	4.9921	4.9777	4.9631	4.9339	4.8747
Cr₂O₃	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0026
Sb₂O₅	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0055
Mn₂O₃	0.0000	0.0144	0.0289	0.0581	0.1173

Uno de los objetivos fue determinar cómo afectaba la microestructura y el comportamiento no lineal la adición de los óxidos de manganeso (MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO) con la presencia del óxido de cobalto (CoO), por lo cual se hicieron mezclas de 5 g cada lote, los resultados obtenidos para cada uno de los dopantes se muestran en las siguientes tablas

Tabla 3-7 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó CoO-MnO₂ como dopantes.

(98.9%-X)SnO₂ + 0.05%Sb₂O₅ + 0.05%Cr₂O₃ + 1%CoO + X%MnO₂						
Reactivo	%MnO ₂					
	0.0% mol	0.05% mol	0.10% mol	0.20% mol	0.50% mol	1.00% mol
SnO ₂	4.9671	4.9657	4.9642	4.9613	4.9525	4.9379
Cr ₂ O ₃	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Sb ₂ O ₅	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054
CoO	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0251
MnO ₂	0.0000	0.0014	0.0029	0.0058	0.0145	0.0291

Tabla 3-8 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó CoO-Mn₂O₃ como dopantes.

(98.9%-X)SnO₂ + 0.05%Sb₂O₅ + 0.05%Cr₂O₃ + 1%CoO + X%Mn₂O₃						
Reactivo	%Mn ₂ O ₃					
	0.0% mol	0.05% mol	0.10% mol	0.20% mol	0.50% mol	1.00% mol
SnO ₂	4.9671	4.9645	4.9618	4.9566	4.9408	4.9145
Cr ₂ O ₃	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Sb ₂ O ₅	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054
CoO	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250
Mn ₂ O ₃	0.0000	0.0026	0.0053	0.0105	0.0263	0.0526

Tabla 3-9 Peso en gramos de los reactivos empleados en el sistema donde se incluyó CoO-MnO como dopantes.

(98.9%-X)SnO₂ + 0.05%Sb₂O₅ + 0.05%Cr₂O₃ + 1%CoO + X%MnO						
Reactivo	%MnO					
	0.0% mol	0.05% mol	0.10% mol	0.20% mol	0.50% mol	1.00% mol
SnO ₂	4.9671	4.9659	4.9647	4.9623	4.9552	4.9432
Cr ₂ O ₃	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
Sb ₂ O ₅	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054
CoO	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	0.0251
MnO	0.0000	0.0012	0.0024	0.0047	0.0119	0.0238

Después de obtener los resultados para cada uno de los componentes de los diferentes sistemas varistores, se procedió a pesar la cantidad obtenida con la ayuda de una balanza analítica de 5 dígitos, marca Ohaus Discovery, modelo DV215CD como la que se muestra en la Figura 3-3, se utilizó este tipo de balanza, ya que algunos de los componentes requieren mayor precisión, puesto que las cantidades que se requieren están en milésimas de gramo.



Figura 3-3 Balanza analítica de 5 dígitos.

Estudios previos han establecido que el método más eficaz para lograr una mezcla homogénea de polvos es utilizando un molino planetario, ya que este método ha demostrado proporcionar una mejor homogeneización de la mezcla. Después de pesar, cada componente se vertió directamente en un vial de ágata de 10 ml, como el que se muestra en la Figura 3-4a, esto con la finalidad de evitar pérdidas de material, ya que las cantidades de algunos componentes están en milésimas de gramo, lo que la pérdida de material podría ocasionar variaciones en los resultados que se requieren obtener. En cada uno de los viales se colocaron 6 bolas de ágata con un diámetro de 10 mm, la homogeneización de la mezcla se llevó a cabo de forma húmeda agregando 6 ml de agua destilada a la mezcla [82].

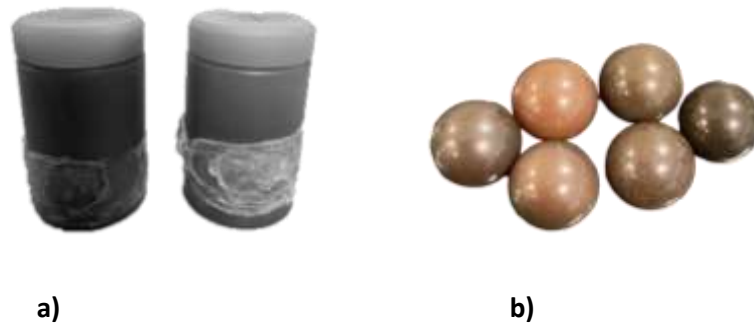


Figura 3-4 a) Viales de ágata y **b)** bolas de ágata.

Tras llenar los viales, se llevó a cabo la homogeneización de los materiales utilizando un molino de alta energía de la marca Fritsch, similar al ilustrado en la Figura 3-5a. Los parámetros utilizados consistieron en ciclos de 5 minutos a 350 RPM durante un total de 1 hora. Estos parámetros fueron optimizados en un trabajo previo del equipo de trabajo [83]. Antes de colocar un sistema varistor en cada vial, se realizó una limpieza con ayuda de acetona grado reactivo marca CTR Cientifict. Al terminar el ciclo de homogeneización en el molino planetario se procedió a eliminar la humedad presente en la mezcla. Como los viales de ágata solo se pueden calentar a una temperatura de 70 °C, se procedió a vaciar la mezcla en vasos de precipitado de 250 ml cada uno, esto con ayuda de agua destilada para poder rescatar la mayor cantidad de mezcla presente en el vial de ágata, una vez obtenida la mezcla se procedió a eliminar la humedad calentando la muestra a 200 °C con la ayuda de un horno de aire forzado marca Across International modelo FO-19013 como el que se muestra en la Figura 3-5b.



Figura 3-5 a) Molino planetario y **b)** Horno de aire forzado.

3.5.4 Conformado

Durante esta etapa, los polvos cerámicos obtenidos del proceso de molienda fueron sometidos a una compresión uniaxial a una presión de 150 MPa durante un minuto con el fin de producir pastillas de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Estos parámetros fueron previamente optimizados en investigaciones previas realizadas por el equipo. Se empleó una prensa hidráulica y un molde, como se ilustra en la Figura 3-6. Para la fabricación de las pastillas, se combinaron 0.4 g de cada sistema varistor y se mezclaron con una pequeña cantidad de alcohol polivinil (PVA) al 5% como aglutinante para protegerlas de posibles daños. El peso promedio de las pastillas en estado verde fue de 0.32 g (con una pérdida de polvo del 0.20% después de la compactación). Tras cada proceso de compresión, el molde fue descontaminado meticulosamente con acetona de grado reactivo de la marca CTR para prevenir la contaminación en los sistemas subsiguientes.



Figura 3-6 a) Dado y b) prensa de presión uniaxial.

3.5.5 Sinterización

La sinterización, un paso fundamental en la fabricación de objetos cerámicos, se fundamenta en la difusión atómica. Por lo general, el material conformado en estado verde se somete a un tratamiento térmico a temperaturas que están por debajo de su punto de fusión, generalmente entre la mitad y dos tercios de su temperatura de fusión. Este proceso es crucial para la mayoría de los objetos cerámicos, ya que permite obtener la estructura cristalina deseada.

Durante la fase de sinterización, varios parámetros como la temperatura, el tiempo de sinterización, el tamaño estándar de partícula y la atmósfera pueden ser finamente ajustados. Sin embargo, aspectos como la morfología de las partículas y su empaquetamiento son más difíciles de controlar. A pesar de su complejidad, estos elementos tienen un impacto significativo en el proceso de sinterización.

Investigaciones previas han determinado que a 1350°C es la temperatura óptima de sinterización para sistemas varistores a base de SnO_2 , durante una hora en una atmósfera oxidante [84].

Luego de ser conformadas, las pastillas comúnmente llamadas en verde se colocaron sobre una capa de óxido de estaño, la cual estaba apoyada en un recipiente de alúmina. A continuación, se introdujeron en un horno tubular de la marca Nabertherm, tal como se muestra en la Figura 3-7.



Figura 3-7 Horno tubular.

El propósito de colocar las muestras experimentales sobre una delgada capa de polvo de SnO_2 era prevenir que estas se adhirieran al sustrato de alúmina, para evitar dañarlas al retirarlas.

CAPITULO 4

CARACTERIZACIÓN

4.1 Técnicas y parámetros de caracterización

Una vez conformadas y sinterizadas nuestras pastillas experimentales es efectuar pruebas físicas, microestructurales y eléctricas, esto con el fin de conocer, entender y analizar el comportamiento que tendrán. La caracterización de materiales implica la identificación de un material mediante el análisis de sus propiedades físicas, químicas, microestructurales, eléctricas y otras características relevantes. Para llevar a cabo estas caracterizaciones existen diferentes técnicas y equipos de acuerdo con lo que se quiere conocer del material. Una vez realizadas estas caracterizaciones es posible conocer la naturaleza de este, así como las posibles aplicaciones que se le pueden dar a dicho material.

Si ya se conoce la composición del material, esta información nos permite validar su idoneidad para una aplicación específica. La caracterización del material en propiedades específicas nos ayuda a confirmar la viabilidad de su uso para dicha aplicación.

Durante este estudio, se utilizaron varias técnicas de caracterización para examinar las propiedades de los sistemas cerámicos. El objetivo principal era determinar si estos sistemas podrían ser utilizados en la fabricación de semiconductores cerámicos varistores.

4.2 Propiedades físicas

4.2.1 Determinación de la contracción lineal

Con el objetivo de determinar si el aumento porcentual de los dopantes en el sistema afecta directamente la contracción lineal de nuestras probetas experimentales, se efectuó un análisis para determinar el diámetro final de las pastillas sinterizadas, para esto se utilizó un Vernier de la marca Scala, similar al que se muestra en la Figura 4-1 con una longitud de 19 cm y precisión de 0.05 mm.

Para obtener la contracción lineal γ , se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{D - D_0}{D_0} \quad \text{Ec. 4-1}$$

Donde γ es el valor de la contracción lineal, D representa el diámetro de la pastilla sinterizada y D_0 es el diámetro de la pastilla en estado verde. Para todas las muestras el valor $D_0 = 10$ mm.



Figura 4-1 Vernier escala.

4.2.2 Densidad por teorema de Arquímedes

La densidad de las muestras previamente sinterizadas fue determinada con ayuda del teorema de Arquímedes, para llevar a cabo este procedimiento se realizó con ayuda de una balanza analítica de alta precisión y un kit de accesorios que son utilizados para medir la densidad de muestras experimentales como los que se muestran en la Figura 4-2. Para poder llevar a cabo la medición de la densidad es necesario contar con un líquido auxiliar con densidad conocida, en este caso se utilizó agua destilada. Las pastillas tienen que ser medidas en aire para después ser medidas sumergidas en el líquido auxiliar. El valor de la densidad se calcula con ayuda de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{w}{w - w_1} \rho_1 \quad \text{Ec. 4-2}$$

Donde ρ es el valor obtenido de la densidad de las pastillas, w representa el peso en aire, w_1 es el peso en el líquido auxiliar y ρ_1 es la densidad del líquido auxiliar.

La balanza utilizada para llevar a cabo este procedimiento fue la Ohaus Voyager Pro como la que se muestra en la Figura 4-2, cuenta con un software integrado que nos muestra una tabla de referencia de densidades del agua destilada a

temperaturas de 10 °C y 30 °C. En esta tabla se verificó el valor de la densidad del agua destilada a temperatura ambiente (25 °C) con una densidad $\rho_0 = 0.99713 \text{ g/cm}^3$.

La densidad teórica de cada muestra se calculó utilizando la regla de las mezclas, que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_0 = \Sigma(fi\rho_i) = f_1\rho_1 + f_2\rho_2 \dots f_n\rho_n \quad \text{Ec. 4-3}$$

Donde ρ_0 representa la densidad de la muestra, f_i es la fracción volumétrica del componente i , y ρ_i es la densidad teórica del componente i . Una vez que se dispone de la densidad teórica y la densidad de cada una de las muestras, se pueden calcular la densidad relativa y la porosidad residual de las muestras en porcentaje mediante las siguientes ecuaciones:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} 100 \quad \text{Ec. 4-4}$$

$$Pr = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c}\right)100 \quad \text{Ec. 4-5}$$

Donde ρ_r representa la densidad relativa y Pr la porosidad residual en porcentaje (%).



Figura 4-2 Balanza analítica modificada para medir densidad.

Para concluir la caracterización de las propiedades físicas de densidad y porosidad de nuestro material, se procedió a medir las dimensiones físicas de las pastillas, incluyendo su espesor y diámetro. El diámetro se midió utilizando un calibrador Vernier Scala, similar al ilustrado en la Figura 10-3, con una precisión de 0.05 mm y una longitud de 190 mm. Por otro lado, el espesor se midió con un micrómetro Mitutoyo, con una precisión de 0.01 mm, como el mostrado en la Figura 4-3.



Figura 4-3 Micrómetro.

4.3 Difracción de rayos-X

Para realizar esta investigación, se recopiló información sobre las fases presentes en cada una de las muestras mediante difracción de rayos X. Los patrones de difracción o difractogramas se obtuvieron utilizando un difractómetro de rayos X de la marca Panalytical, modelo Empyrean, como el que se muestra en la Figura 4-4.

Las condiciones para operar el difractómetro y analizar las muestras fue utilizando una radiación $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y 40 mA, también se utilizó un detector Pixel en una geometría Bragg-Brentano. Se utilizó un intervalo de ángulo de barrido de 20 a 120 grados para cada muestra, con un paso de barrido de 0.016 grados y una duración de 80 segundos por paso en un modo continuo. El haz incidente atravesó una rejilla monocromadora de 0.04 radianes, una rejilla de divergencia de 1/2 grado, una máscara de 10 mm y una rejilla anti-dispersión a 1 grado. Por otro lado, el haz difractado pasó a través de una rejilla monocromadora de 0.04 radianes, una rejilla de divergencia de 1/2 grado y un filtro de níquel beta.

Para realizar la identificación de las fases, cuantificación y el refinamiento de la estructura, se hizo con ayuda de un software especializado en la identificación de fases presentes en una muestra, el cual es el siguiente X'Pert HighScore Plus versión 4.0 elaborado por PANalytical B.V., y con la ayuda de una base de datos que se utilizó para identificar las fases presentes ICDD PDF-4 plus (ICDD - International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA 2018).



Figura 4-4 Difractor de rayos-x.

4.3.1 Ecuación de Scherrer modificada

La ecuación de Scherrer modificada es especialmente útil para estimar el tamaño de cristal en muestras policristalinas y se basa en la dispersión angular de los rayos X o neutrones cuando interactúan con los cristales en la muestra.

Para obtener valores más precisos del tamaño de los cristales en las muestras analizadas se utilizó la ecuación de Scherrer modificada. Este cambio permite obtener información de cada reflexión presente en el patrón de difracción, aumentando así la precisión de los cálculos. Basado en la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 4-6}$$

Donde L representa el tamaño del cristal, K es el factor de forma (0,87), β es la mitad del ancho máximo de la reflexión específica y θ es el ángulo de Bragg de la reflexión

analítica. Para tener en cuenta el conjunto de picos, la expresión anterior fue linealizada y se realizó una regresión lineal en todos los datos:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} = \frac{K\lambda}{L} x \frac{1}{\cos \theta} \quad \text{Ec. 4-7}$$

La ecuación de Scherrer modificada se utiliza comúnmente en experimentos de difracción de rayos X o neutrones para obtener información sobre el tamaño de los cristalitos en un material policristalino. La idea principal es que cuanto más amplio sea el pico de difracción (β), más pequeños serán los cristales. Por lo tanto, al medir el ancho del pico y conocer otros parámetros como la longitud de onda de los rayos utilizados, es posible calcular el tamaño promedio de los cristalitos en la dirección de difracción.

Esta ecuación es valiosa en una variedad de campos, incluida la metalurgia, síntesis de materiales, la ciencia de materiales, geología, y la investigación de materiales en general, ya que proporciona información importante sobre la estructura de los cristales en materiales policristalinos, lo que puede influir en sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas.

4.3.2 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld se basa en el principio de que los patrones de difracción de rayos X de una muestra cristalina son el resultado de la dispersión coherente de los rayos X por los electrones en la red cristalina. Estos patrones contienen información valiosa sobre las posiciones de los átomos en la estructura cristalina, así como sobre otros parámetros, como las intensidades de difracción y los perfiles de línea.

La ecuación de refinamiento Rietveld busca minimizar la diferencia entre los datos experimentales y los valores calculados a partir de un modelo teórico que describe la estructura cristalina. Esta ecuación se basa en el método de mínimos cuadrados y ajusta una serie de parámetros, que incluyen las posiciones de los átomos, los factores de escala, los parámetros térmicos y otros, para lograr un mejor ajuste entre los datos observados y calculados.

La ecuación de refinamiento Rietveld se expresa de la siguiente manera:

$$I_{calc}(hkl) = P(hkl) \cdot F_{calc}(hkl) \cdot L(hkl) + B + S(hkl) \quad \text{Ec- 4-8}$$

Donde $I_{calc}(hkl)$ es la intensidad calculada de difracción para el conjunto de planos (hkl) , $P(hkl)$ es el factor de polarización, $F_{calc}(hkl)$ es la amplitud de la difracción calculada, $L(hkl)$ es el factor de Lorentz, B es el fondo constante, $S(hkl)$ es el término de estructura superpuesta.

Esta ecuación 4-8 refleja cómo se calcula la intensidad de difracción para un conjunto de planos (hkl) específico a partir de los datos experimentales. Los parámetros, como los factores de escala y los parámetros térmicos, se ajustan iterativamente para minimizar la diferencia entre las intensidades calculadas y observadas. Una vez que se alcanza un buen ajuste, los parámetros refinados proporcionan información detallada sobre la estructura cristalina, incluyendo las posiciones de los átomos y sus factores térmicos.

4.3.3 Método de Bertaout

El método de Bertaout es un procedimiento matemático que se aplica a los datos de difracción de rayos X obtenidos de un monocristal de Co_2MnO_4 . La clave del método radica en el análisis de los patrones de difracción y la obtención de parámetros cristalográficos precisos, como las coordenadas de los iones en los sitios tetraédricos y octaédricos.

El proceso implica la recopilación de datos de difracción de rayos X bajo condiciones controladas, seguido de un análisis detallado de los picos de difracción para determinar las intensidades relativas de los reflejos de Bragg. Estas intensidades se utilizan para calcular la distribución de iones en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura cristalina de la Co_2MnO_4 .

Este enfoque se empleó para estimar tanto el grado de inversión (x) como el factor de deformación (u) de la espinela Co_2MnO_4 . Esto se llevó a cabo utilizando la relación descrita en la Ecuación 4-9, que se basa en la intensidad observada (I_{obs})

y la intensidad calculada (I_{calc}) de ciertos reflejos (hkl) en los difractogramas adquiridos.

$$\frac{I_{hkl}^{obs}}{I_{h'k'l'}^{obs}} \propto \frac{I_{hkl}^{calc}}{I_{h'k'l'}^{calc}} \quad \text{Ec. 4-9}$$

La intensidad calculada de una reflexión específica, I_{hkl} , se determinó utilizando la siguiente fórmula:

$$I_{hkl} = mL_p [F]_{hkl}^2 \quad \text{Ec. 4-10}$$

Donde " m " representa el factor de multiplicidad de un plano (hkl) particular, y " L_p " se refiere al factor de polarización Lorentziana, que se expresa de la siguiente manera:

$$fL_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad \text{Ec. 4-11}$$

$|F|^2_{hkl}$ se refiere al módulo al cuadrado del factor de estructura. En este estudio en particular, $|F|^2_{hkl}$ se calculó teniendo en cuenta el grupo espacial $Fd3m$ que corresponde a la estructura cristalina de la fase Co_2MnO_4 .

$$|F|^2_{hkl} = \left[\sum_i^8 f_\alpha(x)\phi_i + \sum_j^{16} f_\beta(x)\phi_j + \sum_k^{32} f_{Ox}(x)\phi_k(u) \right]^2 + \left[\sum_i^8 f_\alpha(x)\phi_i + \sum_j^{16} f_\beta(x)\phi_j + \sum_k^{32} f_{Ox}(x)\phi_k(u) \right]^2, \quad \text{Ec- 4-12}$$

Cada una de las sumatorias mencionadas se refiere a los 8 sitios tetraédricos, los 16 octaédricos y los 32 sitios de oxígeno que pueden ser ocupados por las especies atómicas en la fase Co_2MnO_4 . Los factores de dispersión para los sitios tetraédricos (f_α), octaédricos (f_β) y los iones de oxígeno (f_{Ox}) se calcularon de la siguiente manera:

$$f_\alpha(x) = (1 - x)f_x + xf_y \quad \text{Ec. 4-13}$$

$$f_\beta(x) = \left(\frac{x}{2}\right)f_x + \left(1 - \frac{x}{2}\right)f_y \quad \text{Ec. 4-14}$$

$$f_{O_x} = cte \quad \text{Ec. 4-15}$$

Por último, las funciones $\phi_i(u)$ se expresaron como $\sin^2(2\pi(\vec{r}_i \cdot \vec{d}))$ y $\cos^2(2\pi(\vec{r}_i \cdot \vec{d}))$, donde \vec{r}_i representa la posición de los átomos de oxígeno (u) y \vec{d} es un vector asociado a la reflexión. De esta manera, se ha puesto de manifiesto de manera explícita la influencia de los parámetros x y u en la estructura cristalina de la fase Co_2MnO_4 a través del método de Bertout.

4.4 Microscopia electrónica de barrido

En la presente investigación las muestras semiconductoras fueron preparadas con cinta de grafito, esto para elevar la conductividad de nuestros semiconductores y fueron colocados en el porta muestras del microscopio electrónico de barrido como el que se muestra en la Figura 4-5. Se utilizó esta técnica para hacer el análisis microestructural de las probetas sinterizadas con propiedades eléctricas no lineales o no óhmicas. Las micrografías que se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Sigma Zeiss modelo VP300. Estas imágenes fueron utilizadas para identificar fases secundarias, así como la composición de estas, tamaño promedio de grano, mapeo químico y efectuar un estudio de la población promedio de grano para confirmar el tamaño de grano, ya que los granos se formaron de manera heterogénea.



Figura 4-5 Microscopio electrónico de barrido.

4.5.1 Diámetro y población promedio de grano

Los procedimientos de análisis se realizaron utilizando un software comúnmente utilizado para el análisis de imágenes (SigmaScan Pro). El tamaño medio de grano en las probetas experimentales se estimó a partir de imágenes capturadas por el microscopio electrónico de barrido, siguiendo el procedimiento estándar establecido por la norma ASTM-E112. Mientras que la población promedio de grano de las pastillas sinterizadas se hizo de manera manual contabilizando el tamaño de cada grano obtenido en la imagen proveniente del MEB, esto con el objetivo de comprobar el tamaño promedio de grano.

4.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se emplea para caracterizar las propiedades químicas y físicas de los diferentes tipos de materiales en relación con el aumento de la temperatura en una atmósfera controlada de manera precisa. Esta técnica proporciona información al medir la pérdida o aumento de masa cuando el material se somete a un programa de temperatura controlado.

Mediante este método, es factible cuantificar el grado de reducción de masa atribuible a diversos procesos como descomposición, deshidratación, pérdida de plastificante, entre otros. Asimismo, permite analizar la estabilidad térmica u oxidativa, la pirolisis y la proporción de aditivos presentes en el material.

Para llevar a cabo esta investigación, se empleó un equipo de análisis térmico de la marca TA Instruments modelo SDT Q600, que permite realizar análisis simultáneos de DSC y DTA, este análisis se realizó con la finalidad de caracterizar la materia prima y determinar el que temperaturas ocurre la formación de la fase espinela Co_2MnO_4 elaborado por técnica de Sol-Gel. Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico exhaustivo de todos los sistemas varistores identificados en esta investigación. Para la ejecución de este análisis, se dispusieron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de platino. El rango de temperatura empleado osciló entre los 25 °C y los 1400 °C, con una tasa de calentamiento de 20 °C/minuto, en

condiciones atmosféricas de aire. Como punto de referencia, se empleó alúmina como material de referencia estándar. La información proporcionada por este equipo nos permite discernir la variación de entalpía relacionada con los procesos de descomposición térmica, permitiéndonos determinar si estos procesos liberan o absorben calor.

4.8 Medición de las propiedades eléctricas

Para realizar las mediciones de las características eléctricas, se procedió a la preparación de las muestras mediante la fijación de electrodos. Para llevar a cabo este proceso, se utilizó pintura o pasta de plata "Flash Dry Silver Paint" suministrada por la marca SPI Paint, la cual fue aplicada en ambos extremos de las muestras experimentales.

Se empleó la metodología descrita utilizando un dispositivo de medición de alto voltaje (SMU) fabricado por Keithley, específicamente el modelo 2410, tal como se ilustra en la Figura 4-6. Esta herramienta demuestra una eficaz respuesta en la captura de medidas de voltaje bidireccionales, además de ofrecer fuentes de corriente con una precisión de medición sobresaliente, todo integrado en un único equipo. La variable independiente consistió en el voltaje aplicado (V), mientras que la corriente eléctrica (I) se consideró como la variable dependiente en el estudio.

Los valores obtenidos fueron convertidos a sus parámetros intensivos considerando el espesor y el área de la muestra. El voltaje V en campo eléctrico E , el cual fue determinado utilizando el espesor de la muestra d y la siguiente ecuación:

$$E = \frac{V}{d} \quad \text{Ec. 4-16}$$

Para determinar la densidad de corriente J se realizó en función del área de la muestra y la corriente y se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$J = \frac{I}{A} \quad \text{Ec. 4-17}$$

Donde J es la densidad de corriente (mA/cm^2), I es la corriente aplicada en mili amperes y A es el área de la muestra (cm^2).

Los coeficientes de no-linealidad (α) se determinaron mediante el cálculo entre los puntos de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ y $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, empleando la ecuación 4-11. Además, el campo eléctrico de ruptura (E_v) fue estimado considerando una densidad de corriente de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad \text{Ec. 4-18}$$



Figura 4-6 Unidad de mediciones para alto voltaje.

CAPITULO 5

RESULTADOS

5.1 Etapa 1: Efectos del MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ en un sistema varistor a base de SnO₂

Es esencial investigar las posibles reacciones e interacciones entre los precursores durante la producción de los sistemas varistores con matriz cerámica SnO₂. Para abordar este desafío, en esta etapa se planteó la adición gradual de MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ a un sistema cerámico basado en SnO₂ con el propósito de comprender cómo interactúa el óxido de manganeso con la matriz de SnO₂ durante el proceso de sinterización.

5.1.1 Determinación de los parámetros cristalográficos de red y el análisis de las fases presentes

Los difractogramas o patrones de difracción de rayos-X de las muestras dopadas con MnO a diferentes concentraciones molares (0.00 (Referencia), 0.50, 1.00, 2.00 y 4.00 %mol) se muestran en la Figura 5-1. Para este tipo de muestras, las reflexiones identificadas concuerdan con las cartas cristalográficas o tarjetas estándar del Mn₃O₄ (ICDD 98-002-8708), del SnO₂ (ICDD 98-001-7013) La Figura 5-2 se observan las muestras dopadas con Mn₂O₃ se detectan dos fases presentes que corresponden a SnO₂ y Mn₃O₄, por otro lado, las muestras dopadas con MnO₂ es detectada, se detectan las siguientes fases de SnO₂ y Mn₃O₄. Las porcentajes o cantidades de las fases presentes varían en función de la cantidad de dopante agregado. Donde se puede observar que a menor número de valencia existe mayor presencia de Mn₃O₄, esto debido a mayor presencia de Manganeso libre.

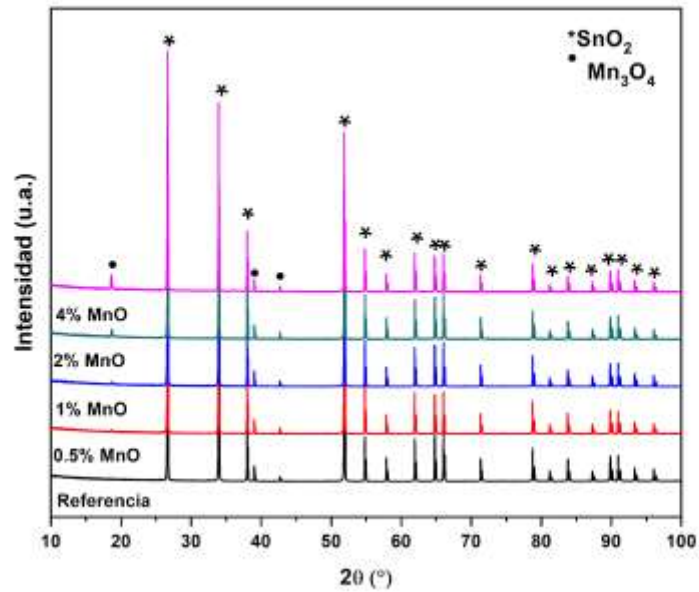


Figura 5-1 Patrones de difracción de rayos X de las muestras en forma de pastilla con diferentes concentraciones de MnO.

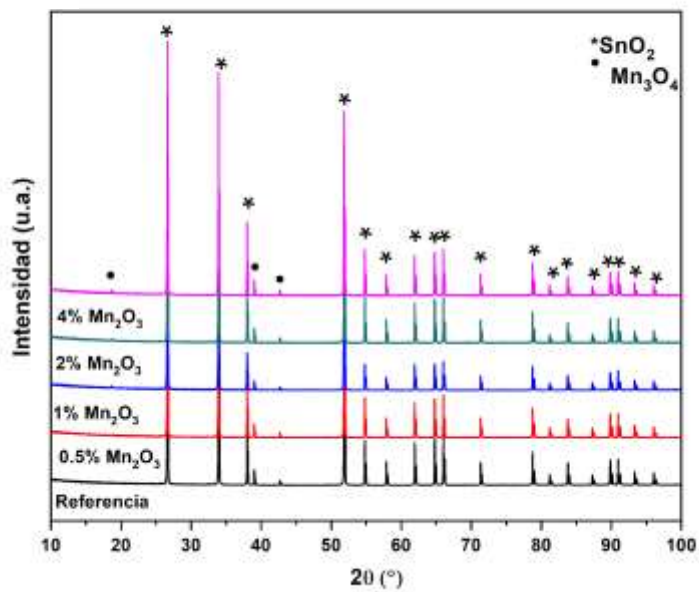


Figura 5-2 Patrones de difracción de rayos X de las muestras en forma de pastilla con diferentes concentraciones de Mn₂O₃.

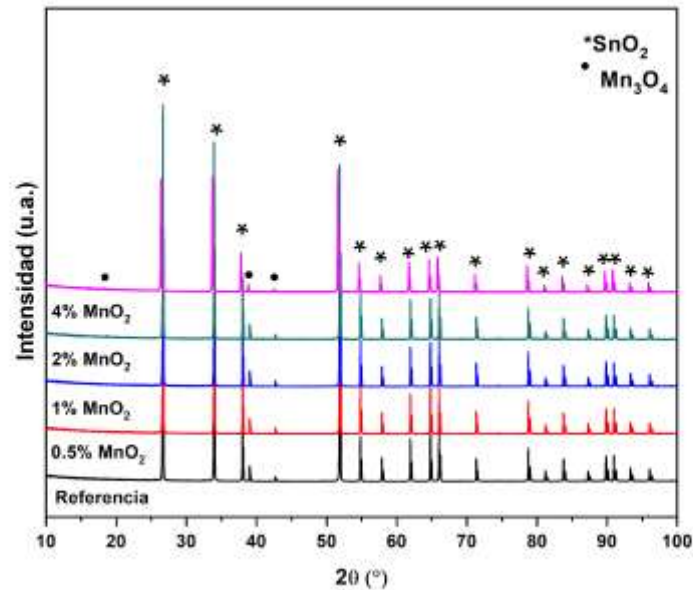


Figura 5-3 Patrones de difracción de rayos X de las muestras en forma de pastilla con diferentes concentraciones de MnO₂.

5.1.1 Propiedades físicas

5.1.1.1 Medición de la densidad, porosidad y contracción lineal

La tabla 5-1 muestra los datos relativos a la porosidad y densidad de las muestras experimentales, con variaciones en los porcentajes molares de MnO. Se evidencia un incremento en la densidad conforme se aumenta la concentración de MnO. Asimismo, se observa que la porosidad presenta una tendencia ascendente a medida que se incrementa el porcentaje del dopante.

Tabla 5-1 Valores obtenidos mediante el método de Arquímedes para las probetas experimentales dopadas con MnO.

MUESTRA	DENSIDAD REAL		DENSIDAD TEORICA	%DENSIDAD RELATIVA	%POROSIDAD RESIDUAL
	ARQUIMEDES g/cm ³	DESVIACIÓN ESTANDAR	R. DE MEZCLAS g/cm ³		
0% MnO	6.54245	0.15786	6.94100	94.25806	5.74194
0.5% MnO	6.82583	0.08060	6.93911	98.36748	1.63252
1% MnO	6.82138	0.11252	6.93723	98.33009	1.66991
2% MnO	6.91991	0.07525	6.93346	99.80463	0.19537
4% MnO	6.74863	0.05050	6.93346	97.33423	2.66577

En la Tabla 5-2 se detallan los resultados obtenidos de porosidad y de densidad de las muestras experimentales, variando los porcentajes molares de Mn₂O₃. Los valores de densidad indican un incremento gradual con el aumento de la concentración de Mn₂O₃, mientras que la porosidad exhibe una tendencia creciente en consonancia con el incremento del porcentaje molar del dopante.

Tabla 5-2 Valores obtenidos mediante el método de Arquímedes para las probetas experimentales dopadas con Mn₂O₃.

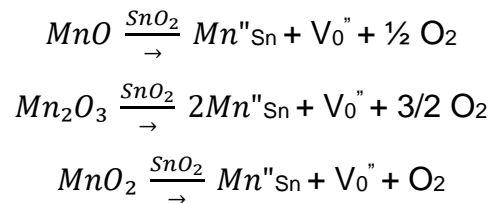
MUESTRA	DENSIDAD REAL		DENSIDAD TEORICA	%DENSIDAD RELATIVA	%POROSIDAD RESIDUAL
	ARQUIMEDES g/cm ³	DESVIACIÓN ESTANDAR	R. DE MEZCLAS g/cm ³		
0% Mn ₂ O ₃	6.54245	0.15786	6.94100	94.25806	5.74194
0.5% Mn ₂ O ₃	6.79023	0.15742	6.93911	97.85451	2.14549
1% Mn ₂ O ₃	6.73081	0.05745	6.93723	97.02449	2.97551
2% Mn ₂ O ₃	6.75974	0.06935	6.93346	97.49444	2.50556
4% Mn ₂ O ₃	6.66963	0.06991	6.93346	96.19487	3.80513

En la Tabla 5-3 se muestran los resultados de porosidad y densidad de las muestras experimentales dopadas con diferentes porcentajes molares de MnO₂. Los datos reflejan un patrón consistente con los demás sistemas: a medida que aumenta la concentración de MnO₂, se observa un incremento en la densidad, mientras que la porosidad también aumenta proporcionalmente al aumento del porcentaje molar del dopante.

Tabla 5-3 Valores obtenidos mediante el método de Arquímedes para las probetas experimentales dopadas con MnO₂.

MUESTRA	DENSIDAD REAL		DENSIDAD TEORICA	%DENSIDAD RELATIVA	%POROSIDAD RESIDUAL
	ARQUIMEDES g/cm ³	DESVIACIÓN ESTANDAR	R. DE MEZCLAS g/cm ³		
0% MnO ₂	6.54245	0.15786	6.94057	94.26382	5.73618
0.5% MnO ₂	6.72050	0.13214	6.93925	96.84755	3.15245
1% MnO ₂	6.80205	0.16124	6.93793	98.04142	1.95858
2% MnO ₂	6.80471	0.12571	6.93529	98.11715	1.88285
4% MnO ₂	6.78745	0.13998	6.92737	97.98020	2.01980

En investigaciones previas se ha concluido que el efecto del cobalto sobre la estructura de la red cristalina del SnO₂ conduce a la generación de vacancias (defectos) de oxígeno.



La difusión de vacancias de oxígeno desempeña una función fundamental en la rapidez del proceso de sinterización. La introducción de iones de manganeso en distintos estados de oxidación (Mn⁴⁺, Mn³⁺ y Mn²⁺), mediante la sustitución de iones de estaño (Sn⁴⁺), incrementa la velocidad de sinterización de los materiales cerámicos basados en SnO₂.

5.1.2 Caracterización microestructural por MEB

La Figura 5-4 muestra la microestructura de un cerámico compuesto por SnO₂, Cr₂O₃ y Sb₂O₅, sinterizado durante un período de una hora. En el análisis microestructural, se identifica la presencia de partículas dentro de la matriz cerámica que carecen de una consolidación granular, fenómeno que se atribuye a la falta de un dopante que facilite el aumento en la densidad.

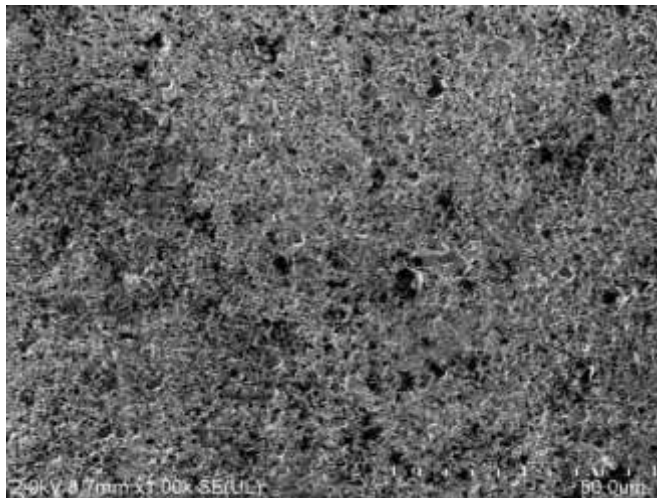


Figura 5-4 Imagen obtenida por MEB a 1,000 magnificaciones de la muestra referencia.

En la Figura 5-5 se presentan las micrografías obtenidas mediante MEB, con magnificaciones de 1000X, de las probetas experimentales donde se empleó el manganeso en distintos estados de oxidación. Estas imágenes revelan las características microestructurales de las muestras en polvo tras la etapa de sinterización a 1350 °C, dopadas con MnO , Mn_2O_3 y MnO_2 en diversas concentraciones molares. Las micrografías obtenidas por MEB muestran una clara diferencia en el tamaño y la forma de las partículas, fenómeno que se ve notablemente influenciado por el aumento del dopante. Los patrones de rayos X revelan tamaño de grano heterogéneo y en la morfología, indicando la coexistencia de dos fases en la muestra. Se evidencia la presencia de una segunda fase formada *in situ*, identificada como la fase espinela Mn_3O_4 mediante la técnica de difracción de rayos-X.

El análisis microestructural indica que el tamaño promedio de grano disminuye conforme se aumenta la cantidad de óxido de manganeso hasta alcanzar un 1% molar. No obstante, a partir de este umbral, se evidencia un incremento en el tamaño de grano. Este hallazgo sugiere que las partículas de manganeso en concentraciones molares inferiores al 1% ejercen un efecto inhibitor sobre el crecimiento del grano.

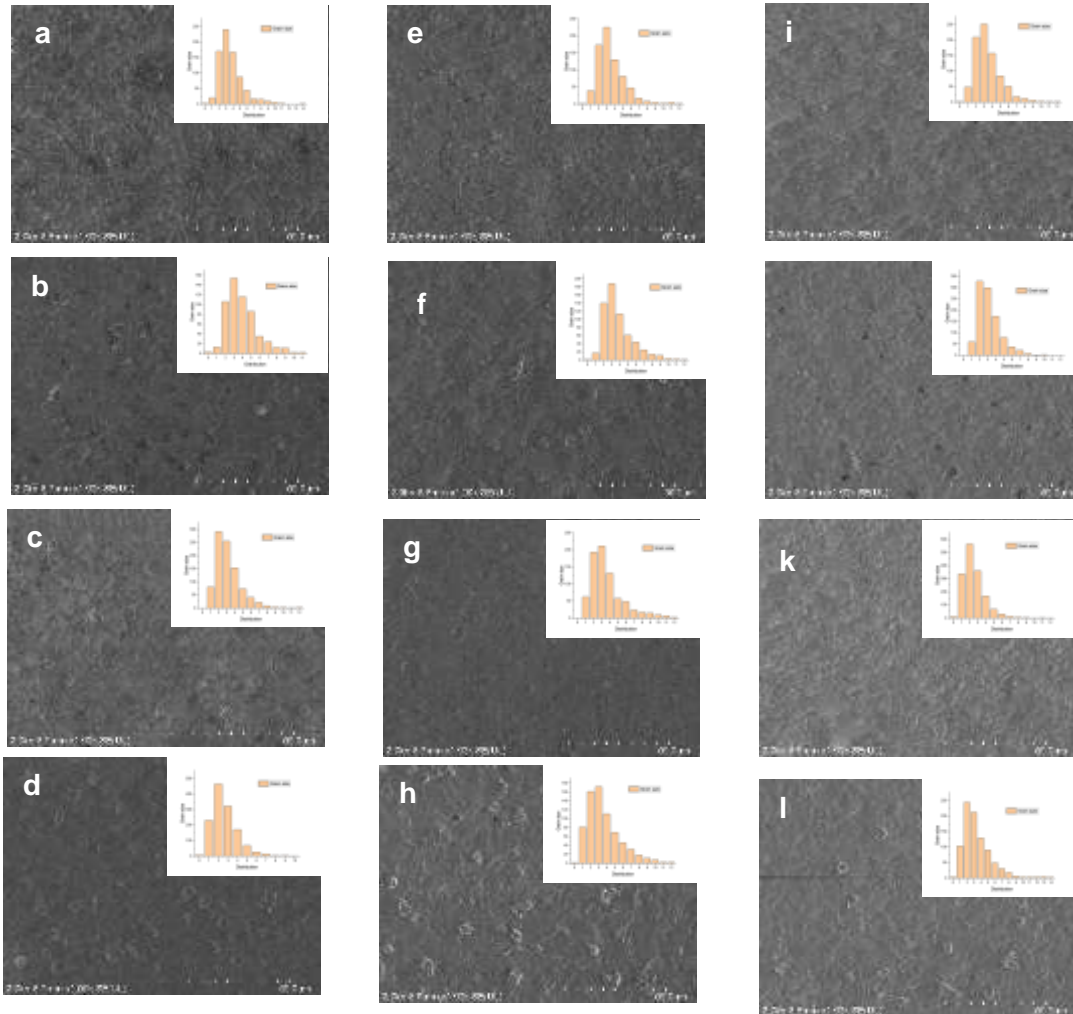


Figura 5-5 Micrografías de las muestras con 0.5, 1, 2, y 4 mol% de Mn_2O_3 [(a), (b), (c) y (d)], MnO [(e), (f), (g) y (h)] y MnO_2 [(i), (j), (k) and (l)].

5.1.3 Análisis termogravimétrico

En la Figura 5-6, se muestra un análisis TG/DTA del óxido de manganeso de grado reactivo (MnO) en una atmósfera de aire, abarcando un rango de temperatura desde 25 hasta 1400 °C. Los termogramas revelan estabilidad térmica hasta los 600 °C, seguida por tres eventos distintos.

El primero es un aumento de peso del 9,78% entre 320 °C y 860 °C; este aumento de peso da como resultado la formación de Mn_3O_4 (Ecuación 5-1) y un proceso de

oxidación, que se indica mediante un pico exotérmico. El segundo evento se caracteriza por una disminución de peso del 2,25%, acompañada de una señal endotérmica registrada a una temperatura de 896 °C, lo cual es indicativo de una pérdida de masa en el sistema. Este evento es un proceso de reducción para formar Mn_2O_3 (Ecuación 5-2), de la misma manera que Mn_3O_4 , que actúa como precursor. Asimismo, el tercer evento corresponde a un proceso de reducción, manifestado por la presencia de un pico endotérmico junto con una disminución en el peso del material. Este proceso conlleva a la formación de MnO como producto de la pérdida de masa observada (Ecuación 5-3) [85].

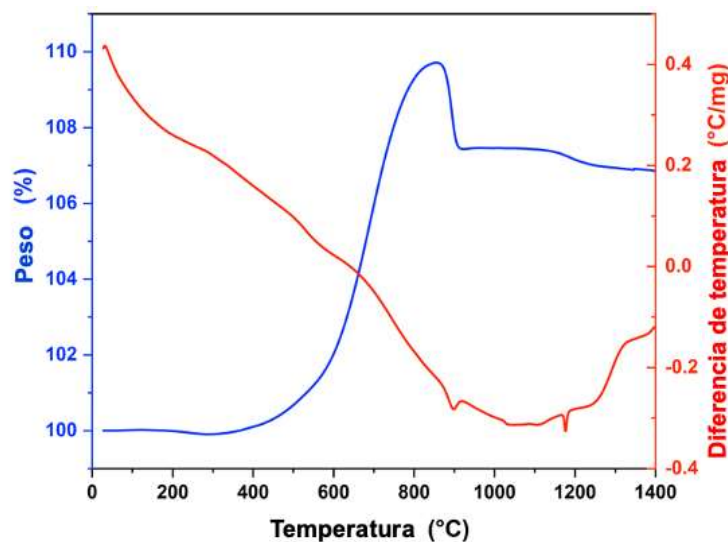


Figura 5-6 TG/DTA curvas de óxido de manganeso puro MnO .

En la Figura 5-7, se muestra un análisis TG/DTA del óxido de manganeso de grado reactivo (Mn_2O_3) en una atmósfera de aire, abarcando un rango de temperatura

desde 25 hasta 1400 °C. Los termogramas revelan una estabilidad térmica hasta los 600 °C, seguida de dos eventos distintos.

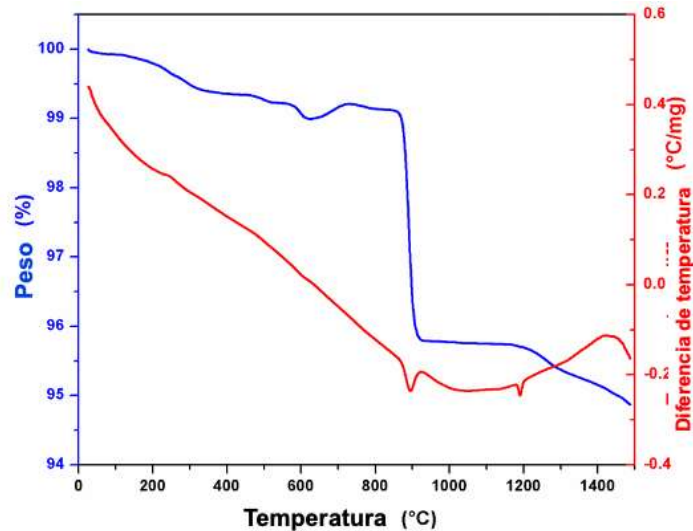
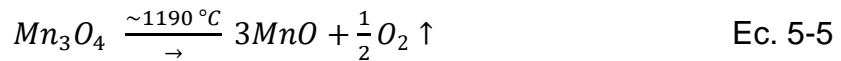
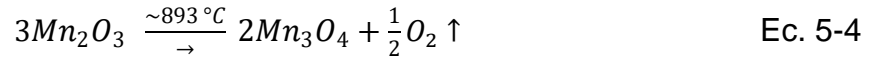


Figura 5-7 TG / DTA curvas de óxido de manganeso puro Mn_2O_3 .

El primer evento tiene lugar a 893.76 °C, con una leve pérdida de peso del 3.334% y una señal endotérmica que indica la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 . La disminución de masa es resultado de la reacción de reducción (Ecuación 5-4), que puede explicarse por la adquisición de electrones cuando el óxido de manganeso (III) se transforma en óxido de manganeso (II, III), junto con la liberación de oxígeno.

El segundo evento se presenta a 1190 °C, manifestando una señal endotérmica que señala la reducción de Mn_3O_4 a MnO , lo que ocasiona una ligera pérdida de peso del 0.46% debido a la liberación de oxígeno causada por la pérdida de electrones cuando el óxido de manganeso (II, III) pasa a óxido de manganeso (II) (Ecuación 5-5). Este análisis abarcó un rango de temperatura desde la temperatura ambiente

hasta 1350 °C en una atmósfera de aire. Los resultados concuerdan con otros estudios relacionados con la termodinámica del óxido de manganeso [86-88].



En la Figura 5-8, se presenta un Análisis Termogravimétrico/Térmico Diferencial (TG/DTA) del óxido de manganeso puro (MnO₂) en una atmósfera de aire, abarcando un rango de temperaturas de 25 a 1400°C. Los termogramas muestran una estabilidad térmica hasta los 600 °C, seguida por tres eventos distintos.

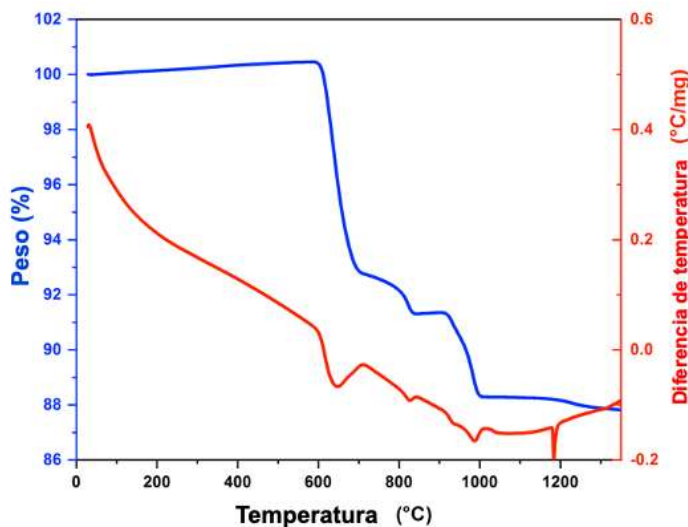


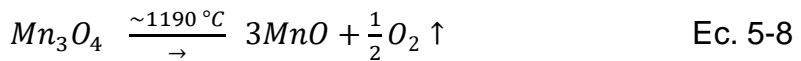
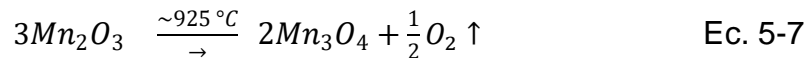
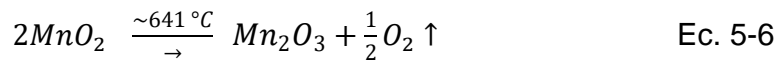
Figura 5-8 TG / DTA curvas de óxido de manganeso puro MnO₂.

En el primer evento, se registra una reducción de peso del 7,69% acompañada de un pico endotérmico a 641°C. Estos resultados sugieren la transformación de MnO₂ a Mn₂O₃, lo cual es consecuente con la pérdida de peso observada. Esta reducción puede explicarse por la transferencia de electrones que ocurre cuando el óxido de

manganeso (IV) se convierte en óxido de manganeso (III), acompañado por la liberación de oxígeno (Ecuación 5-6).

El segundo evento se desarrolla a 925 °C, mostrando una ligera disminución de peso del 0,97% y una señal endotérmica, lo que sugiere la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 . La pérdida de masa puede atribuirse a la reacción de reducción (Ecuación 5-7), donde el óxido de manganeso (III) adquiere electrones para transformarse en óxido de manganeso (II, III), mientras que el oxígeno es liberado.

Finalmente, el tercer evento tiene lugar a 1190 °C, presentando una señal endotérmica que indica la reducción de Mn_3O_4 a MnO . Esto da como resultado una pequeña pérdida de peso del 0,89% debido a la liberación de oxígeno a medida que el óxido de manganeso (II, III) se convierte en óxido de manganeso (III) y libera electrones (Ecuación 5-8). El análisis abarcó un intervalo de temperaturas desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 1350 °C en una atmósfera de aire. Estos hallazgos concuerdan con investigaciones previas que exploraron la termodinámica del óxido de manganeso [87, 89, 90].



En las figuras 5-9 y 5-10 se muestran los resultados del Análisis Termogravimétrico/Térmico Diferencial (TG/DTA) respectivamente, realizado a mezclas de polvos. Donde MnO muestra pérdida de peso entre 150 °C y 350 °C (figura 5-9a) también con pico exotérmico en el mismo rango de temperaturas (figura 5-10a) revela un proceso de oxidación. Dado que el MnO se oxida para formar Mn_3O_4 a 320 °C (según la ecuación 5-4). Con la adición de 0,5, 1, 2 y 4% en moles de MnO , las pérdidas de peso fueron de 0,18, 0,19, 0,24 y 0,25% en peso, respectivamente.

En la figura 5-9b y 5-10c se presentan termografías relacionadas con Mn_2O_3 y MnO_2 en diferentes porcentajes molares. Donde muestra una pérdida de peso entre 170 °C a 424 °C además de una señal endotérmica en el mismo rango de temperaturas (figura 5-10b y 5-10c). Con la adición de 0,5, 1, 2 y 4% en moles de Mn_2O_3 , las pérdidas de peso fueron del 0,21, 0,22, 0,23 y 0,30% en peso, respectivamente. Mientras que con MnO_2 , las pérdidas de peso fueron 0,27, 0,26, 0,23 y 0,18% en peso. Este evento principal endotérmico puede estar relacionado con la oxidación de MnO a Mn_3O_4 y la pérdida de peso revela un proceso de desorción de agua.

Por tanto, la pérdida de peso se hace más evidente al añadir porcentajes molares superiores. Cuando se usa MnO , Mn_2O_3 y MnO_2 como dopante, la pérdida de peso se debe a la formación de MnO además de la formación simultánea *in situ* de la fase de Mn_3O_4 . Esta fase secundaria se puede comprobar en el análisis DRX y MEB.

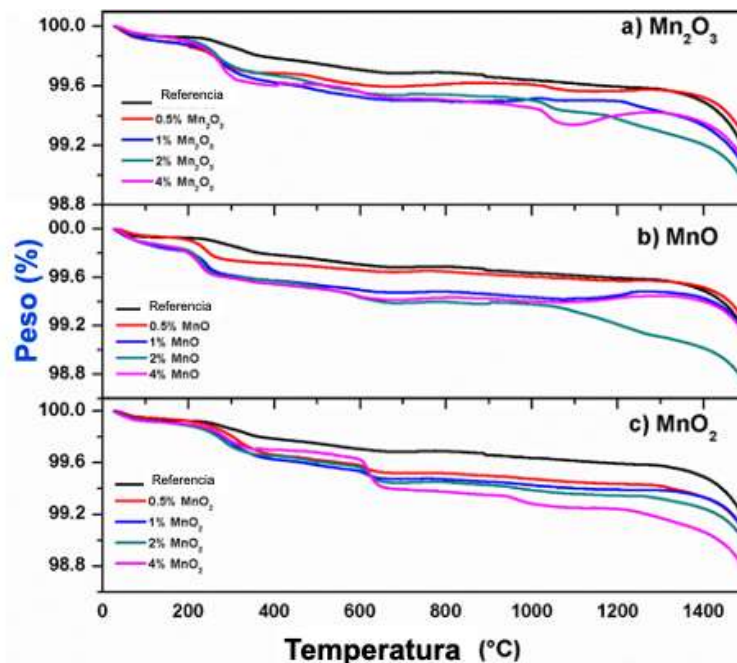


Figura 5-9 Curvas TGA de mezclas de polvos con a) Mn_2O_3 , b) MnO y c) MnO_2

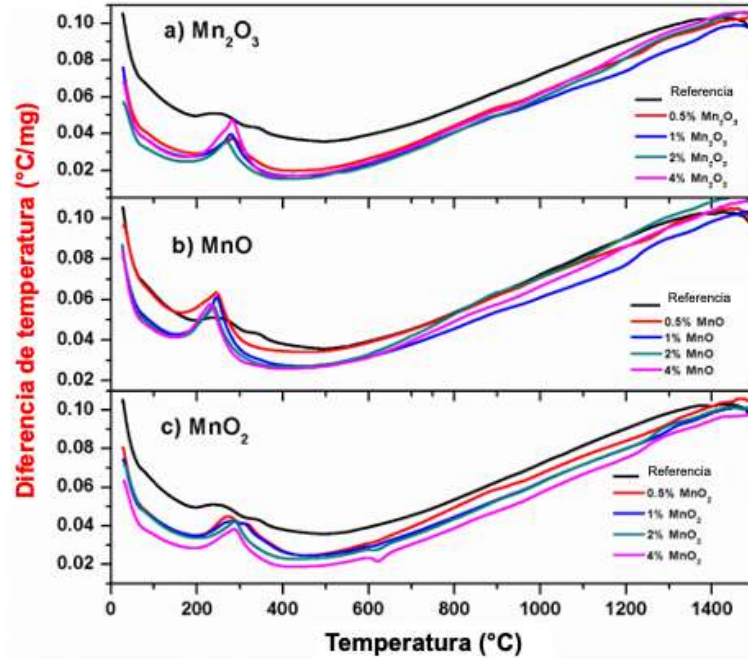


Figura 5-10 Curvas DTA de mezclas de polvos con a) Mn_2O_3 , b) MnO y c) MnO_2 .

5.1.4 Propiedades eléctricas

La Tabla 5-4 presenta una síntesis de los datos obtenidos de las pruebas experimentales, incluyendo propiedades eléctricas como el campo eléctrico de ruptura, el coeficiente de no linealidad, así como el tamaño medio de grano.

Tabla 5-4 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores: Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (l_g), espesor promedio de las muestras (d).

Muestra	ρ_R (%)	P (%)	d (mm)	l_g (μm)
Referencia	94.1	5.9	1.20	--
0.5 mol% Mn_2O_3	97.7	2.3	1.08	6.7
1 mol% Mn_2O_3	96.8	3.2	1.11	6.7
2 mol% Mn_2O_3	97.3	2.7	1.10	6.7
4 mol% Mn_2O_3	96.0	4.0	1.09	6.7
0.5 mol% MnO	98.5	1.5	1.12	5.6
1 mol% MnO	98.1	1.9	1.08	4.7
2 mol% MnO	99.6	0.4	1.10	6.7
4 mol% MnO	97.1	2.9	1.10	6.7
0.5 mol% MnO_2	96.7	3.3	1.04	6.7
1 mol% MnO_2	97.8	2.2	1.07	6.7
2 mol% MnO_2	99.3	0.7	1.07	5.6
4 mol% MnO_2	97.6	2.4	1.00	4.7

En las Figuras 5-11, 5-12 y 5-13, En las Figuras 5-11, 5-12 y 5-13 se presenta el comportamiento corriente-tensión (J-E) de las muestras experimentales dopadas con MnO_2 , Mn_2O_3 y MnO_2 , las cuales fueron sinterizadas durante una hora. Según los resultados obtenidos, se observa una pérdida de las características varistoras en las muestras experimentales. Esto se atribuye a la alta porosidad y la elevada concentración de defectos que se forman en los límites de grano, lo cual se debe a la formación *in situ* de la fase espinela Mn_3O_4 .

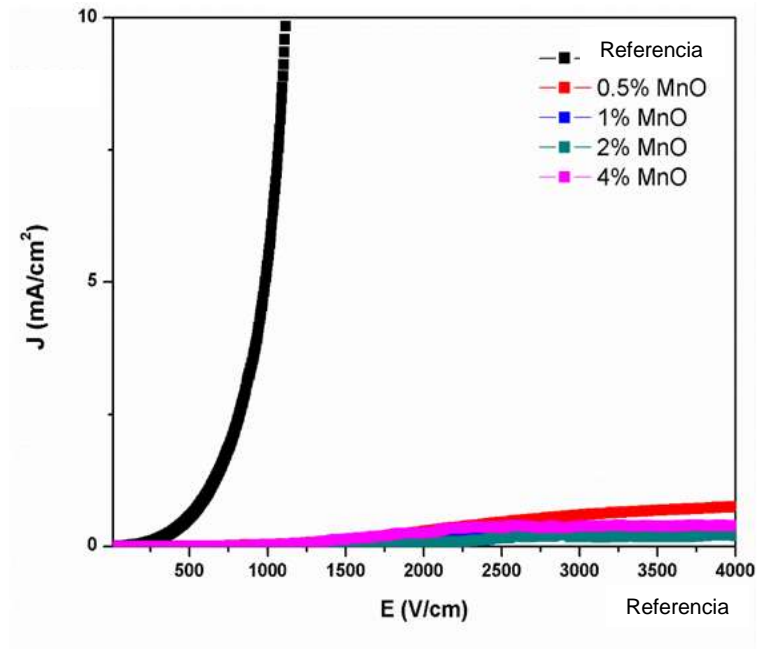


Figura 5-11 Grafica J-E de las muestras con variación en el contenido de MnO.

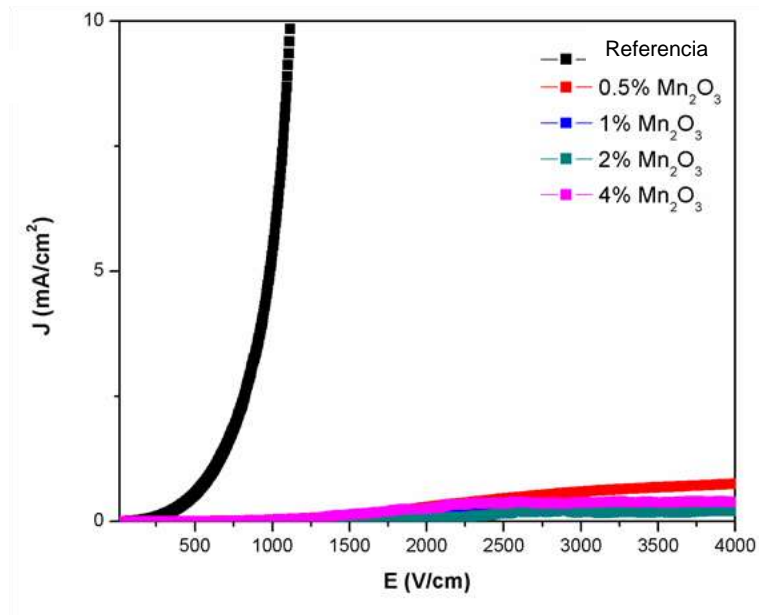


Figura 5-12 Grafica J-E de las muestras con variación en el contenido de Mn₂O₃.

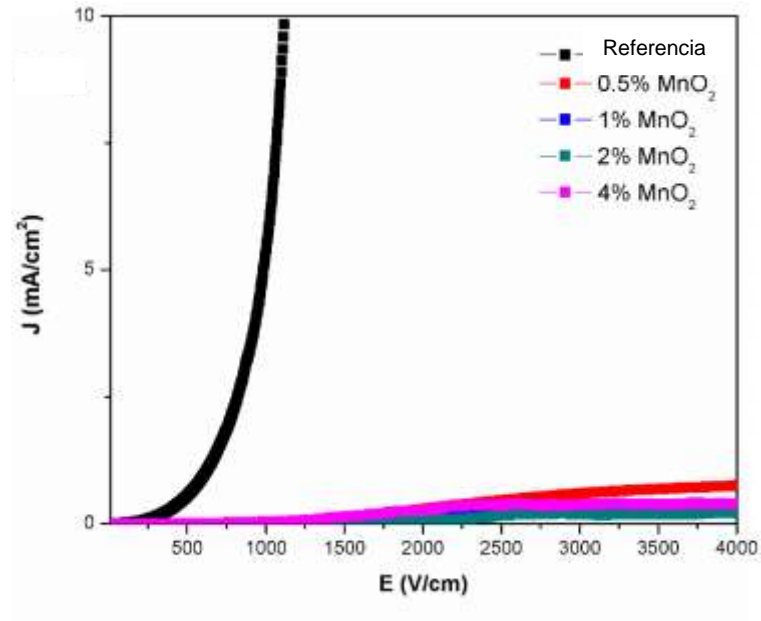


Figura 5-13 Grafica J-E de las muestras con variación en el contenido de MnO₂.

5.2 Etapa 2: Efectos del CoO, MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ en un sistema varistor con matriz cerámica de SnO₂

Como se indicó en el Capítulo 2, es esencial investigar los posibles comportamientos e interacciones entre los dopantes durante la producción de sistemas varistores basadas en SnO₂. Para abordar este desafío, en esta etapa se planteó introducir como dopante principal el CoO como agente densificante y además estudiar la adición gradual de MnO, Mn₂O₃ y MnO₂ a un sistema cerámico basado en SnO₂ con el propósito de comprender cómo interactúa el óxido de manganeso en diferentes estados de oxidación con la matriz de SnO₂ durante el proceso de sinterización.

5.2.1 Análisis termogravimétrico

La Figura 5-14 muestra los resultados del análisis TGA/ DTA en mezclas de polvos dopados con óxido de manganeso (MnO). El MnO exhibe una pérdida de peso entre 150 °C y 350 °C (Figura 5-14), junto con un pico exotérmico en ese mismo rango de temperaturas (Figura 6a), lo que revela un proceso de oxidación. Dado que el MnO se oxida para formar Mn₃O₄ a 320 °C (según la ecuación 5-6), y la pérdida continua de peso indica un proceso de desorción del agua.

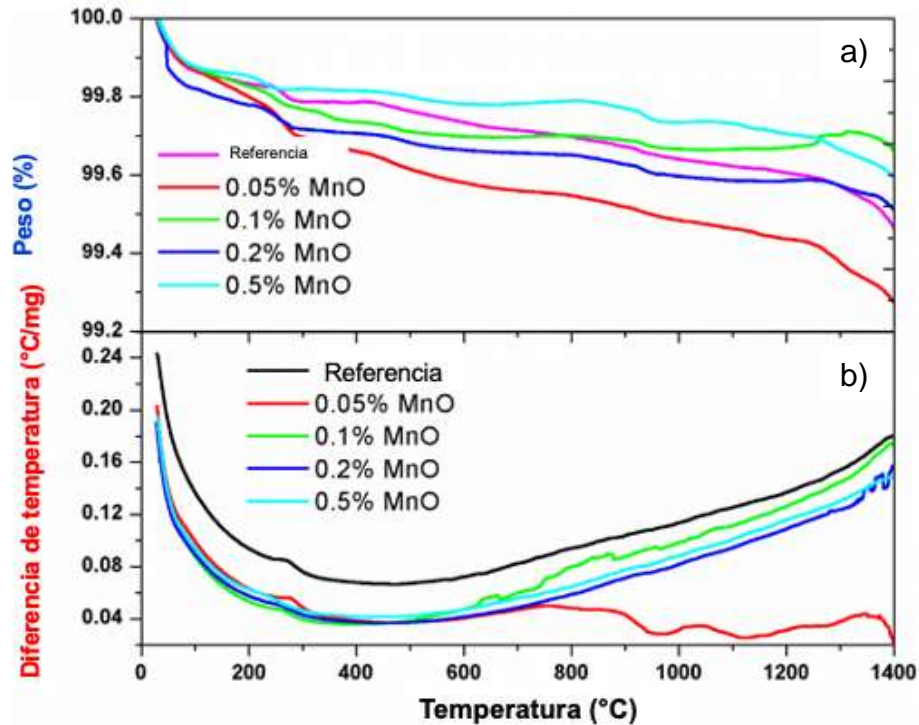
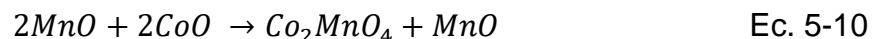


Figura 5-14 Curvas a) TGA y b) DTA de mezclas de polvos CoO-MnO.

Con la adición de 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 y 1% en moles de MnO, las pérdidas de peso fueron de 0,18%, 0,19%, 0,24% y 0,25% en peso, respectivamente. Este evento principal endotérmico puede estar relacionado con la oxidación de MnO a MnO₂. En trabajos anteriores, se ha demostrado la interacción de MnO con CoO para formar una fase de tipo espinela Co₂MnO₄ (a 1200 °C).



La Figura 5-15 presenta los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 5-15a) y del análisis térmico diferencial (DTA) (Figura 5-15b) en mezclas de polvos dopados con óxido de manganeso. Se observa la evaporación del agua adsorbida proveniente de la mezcla húmeda antes de alcanzar los 250 °C. Comparado con la muestra de referencia, la adición de 0,05%, 0,10%, 0,20%, 0,50% y 1% mol de Mn₂O₃ dio como resultado en pérdidas de peso de 0,18%, 0,19%, 0,24% y 0,25% en peso, respectivamente, alrededor de los 300 °C.

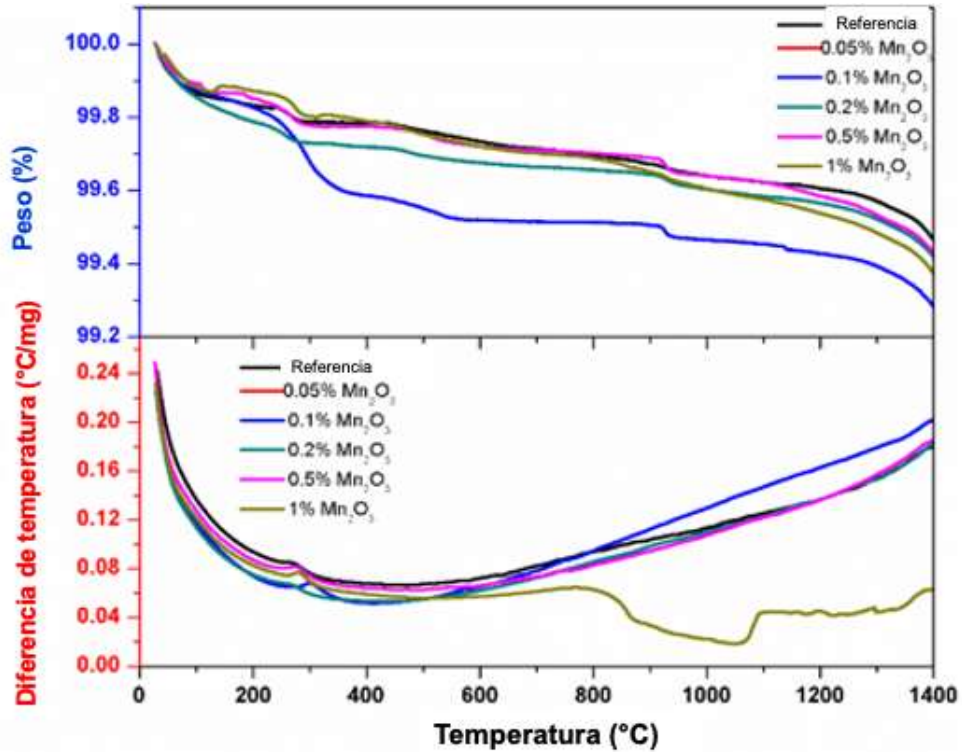
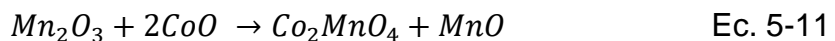


Figura 5-15 Curvas TGA/DTA de mezclas en polvo de Mn₂O₃.

El compuesto Mn₂O₃ exhibió una disminución de masa entre 150 °C y 350 °C, como se muestra en la Figura 5-15a, acompañada por un pico exotérmico dentro del mismo rango de temperatura, lo que sugiere un proceso de reducción. Esta disminución puede asociarse con la conversión de Mn₂O₃ a Mn₃O₄ a una temperatura de 893 °C, según lo expresado en la Ecuación 5-9. La pérdida de masa continua probablemente se origina en la desorción de agua. Además, el evento principal endotérmico podría estar vinculado con la reducción de Mn₂O₃ a Mn₃O₄.



En consecuencia, al emplear Mn₂O₃ como dopante, la mayor pérdida de peso se origina por la formación de MnO y la generación in situ de Co₂MnO₄. Esta formación de la fase secundaria puede ser confirmada mediante análisis MEB-EDS.

La Figura 5-16 se muestran los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 5-16a) y del análisis térmico diferencial (DTA) (Figura 5-16b) de

mezclas de polvos dopados con óxido de manganeso (MnO_2). Inicialmente, se observa la evaporación del agua adsorbida durante el proceso de mezclado húmedo antes de los 250 °C. En comparación con la muestra de referencia, la adición de 0,05%, 0,10%, 0,20%, 0,50% y 1% mol de MnO_2 ocasionó en pérdidas de peso de 0,18%, 0,19%, 0,24% y 0,25% en peso, respectivamente, alrededor de los 300 °C.

El MnO_2 mostró pérdida de peso entre 150 °C y 350 °C (Figura 5-16a), junto con un pico exotérmico dentro del mismo intervalo de temperaturas. Estas observaciones indican un proceso de reducción, específicamente la transformación de MnO_2 a Mn_2O_3 , como respalda la Ecuación 1 a 641 °C. La continua pérdida de peso posiblemente se deba a la desorción de agua. Además, el evento principal endotérmico se puede relacionar con la reducción de MnO_2 a Mn_2O_3 . Investigaciones previas han demostrado la interacción entre MnO_2 y CoO para formar una fase tipo espinela Co_2MnO_4 , donde el Co_2O_3 se obtiene in situ al calentar CoO alrededor de 370 °C para la formación de compuestos tipo espinela.



Por lo tanto, la mayor pérdida de peso observada al emplear MnO_2 como dopante puede atribuirse a la formación de MnO y a la generación in situ de Co_2MnO_4 . Esta fase secundaria se hace evidente mediante el análisis EDS-MEB.

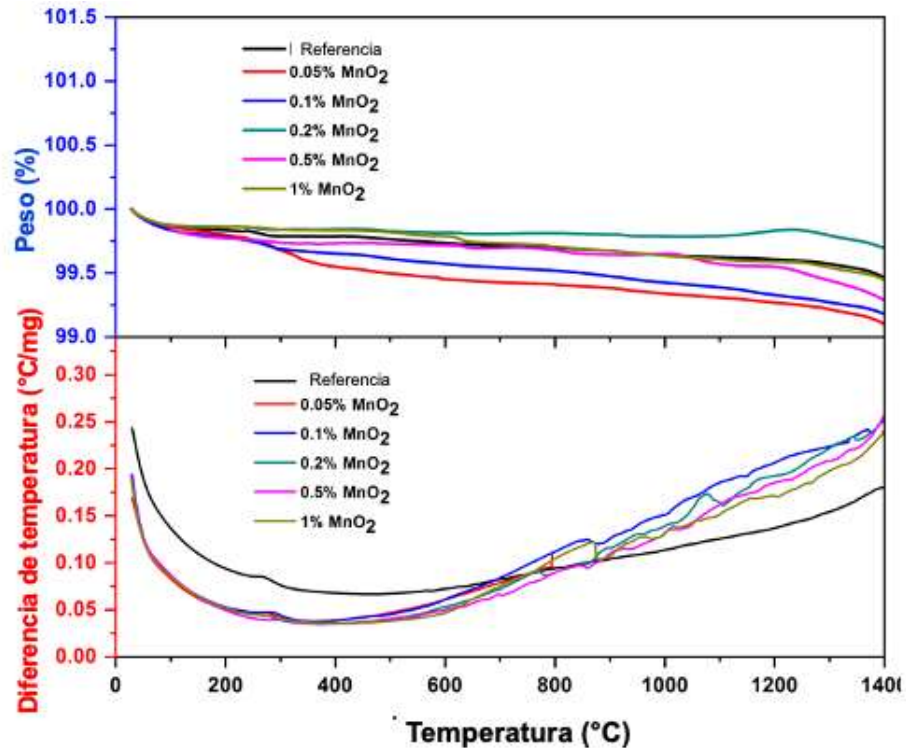


Figura 5-16 Curvas TGA y DTA de mezclas de polvos con MnO_2 .

5.2.1 Determinación de los parámetros de red y análisis de fases

La Figura 5-17 muestra patrones de difracción de rayos X representativos de las muestras con adiciones de MnO en diferentes porcentajes molares (0.00 (Referencia), 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 y 1.00 %mol), identificando únicamente la fase primaria de óxido de estaño tipo casiterita (ICSD 98-010-7228). Debido al límite de detección del equipo (1%), no se observaron fases secundarias en los patrones XRD debido a la adición de óxido de manganeso; sin embargo, su presencia puede ser analizada mediante MEB y EDS.

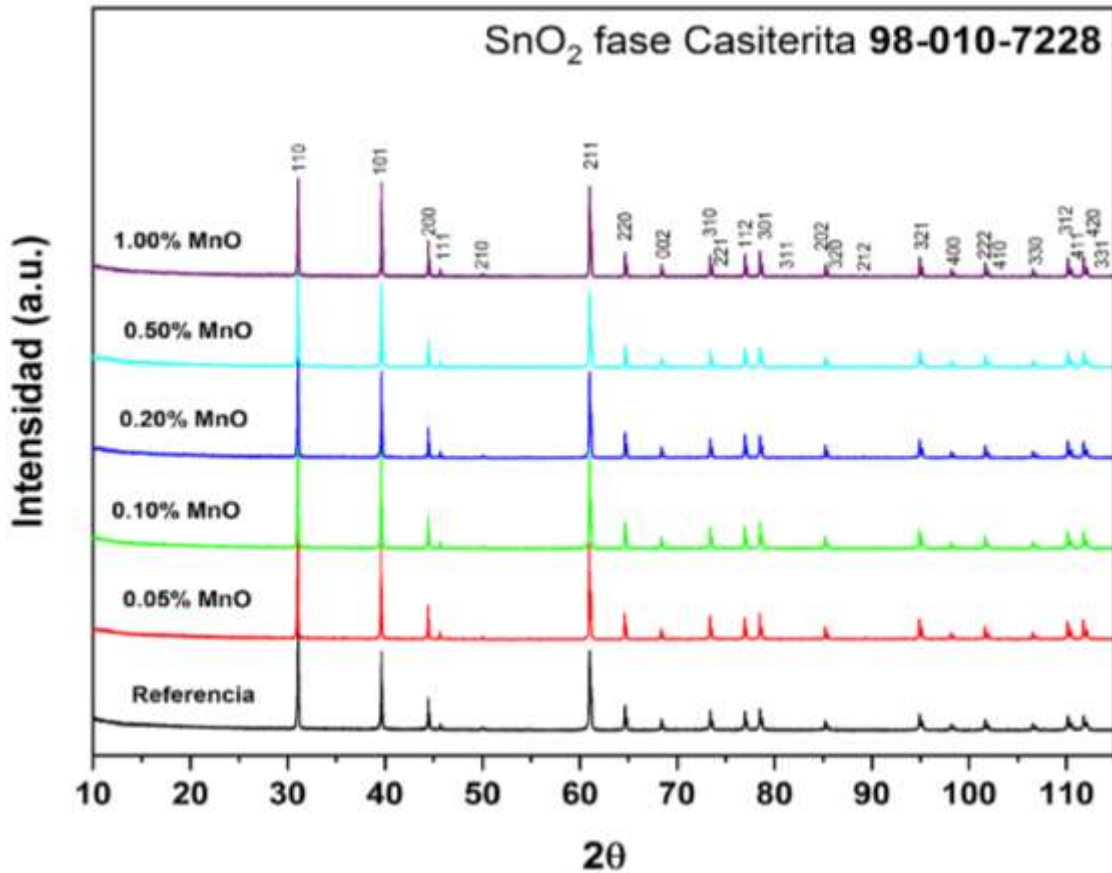


Figura 5-17 Patrones de difracción DRX de cerámicas de SnO_2 con diferentes contenidos de MnO .

La Figura 5-18a demuestra que la combinación de CoO con MnO , sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, dio como resultado niveles significativos de la fase espinela Co_2MnO_4 (ICSD 98-004-4279) y CoO (ICSD 98-011-8340). En la Figura 5-18b se revela que la combinación de MnO y SnO_2 condujo a niveles elevados de SnO_2 en la fase casiterita (ICSD 98-001-7013) y niveles altos de Mn_3O_4 (ICSD 98-002-8708). Además, la Figura 5-18c indica que la mezcla de SnO_2 y CoO produjo niveles significativos de la fase espinela Co_2SnO_4 (ICSD 00-029-0514) y niveles altos de Co_3O_4 (ICSD 01-0714-1657). Por lo tanto, basándose en los resultados de MEB-EDS y DRX, se puede concluir que la fase formada in situ durante la sinterización es Co_2MnO_4 .

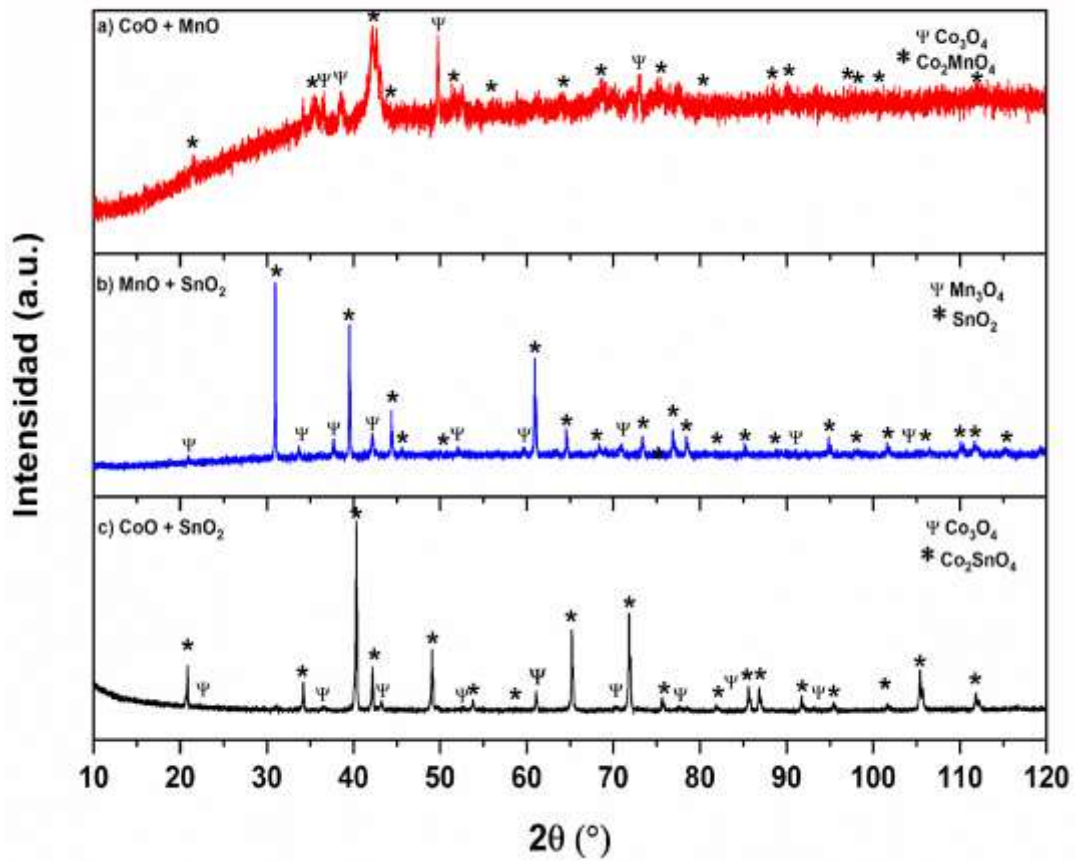


Figura 5-18 Patrones de difracción DRX de mezcla de polvos a) MnO – CoO, b) MnO – SnO₂ y c) CoO – SnO₂.

Tabla 5-5 Parámetros de red del sistema CoO-MnO. Peso de fase (wt), valor esperado (E_{exp}), valor de perfil (R_p), valor de perfil ponderado (R_{wp}), valor de ajuste (χ^2).

Muestra	Fase present e	Parámetros de red (Å)				Wt. (%)	R_{exp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2
		a	B	c	$\alpha=\beta=\gamma$					
Referencia	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.450	7.847	10.828	1.679
0.05 mol% MnO	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.992	8.145	11.319	1.619
0.10 mol% MnO	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.619	7.746	10.709	1.618
0.20 mol% MnO	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.735	8.111	11.628	1.726
0.50 mol% MnO	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.761	7.807	10.897	1.612
1.00 mol% MnO	SnO ₂	4.631	4.655	3.154	90	100.00	7.390	19.618	31.785	4.301

Tabla 5-6 Parámetros de red del sistema CoO-Mn₂O₃. Peso de fase (wt), valor esperado (E_{exp}), valor de perfil (R_p), valor de perfil ponderado (R_{wp}), valor de ajuste (χ^2).

Muestra	Fase presente	Parámetros de red (Å)				Wt. (%)	R_{exp} (%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2
		a	b	c	$\alpha=\beta=\gamma$					
Referencia	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.450	7.847	10.828	1.679
0.05 mol% Mn ₂ O ₃	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.992	8.145	11.319	1.619
0.10 mol% Mn ₂ O ₃	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.619	7.746	10.709	1.618
0.20 mol% Mn ₂ O ₃	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.735	8.111	11.628	1.726
0.50 mol% Mn ₂ O ₃	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.761	7.807	10.897	1.612
1.00 mol% Mn ₂ O ₃	SnO ₂	4.631	4.655	3.154	90	100.00	7.390	19.618	31.785	4.301

La Figura 5-20a muestra que la combinación de CoO con Mn₂O₃, sinterizada a 1350 °C, resultó en niveles significativos de la fase espinela Co₂MnO₄ (ICSD 98-004-4279) y CoO (ICSD 98-011-8340). En la Figura 5-20b se revela que la combinación de Mn₂O₃ y SnO₂ condujo a niveles elevados de SnO₂ en la fase casiterita (ICSD 98-001-7013) y niveles altos de Mn₃O₄ (ICSD 98-002-8708). Además, la Figura 5-20c indica que la mezcla de SnO₂ y CoO produjo niveles significativos de la fase espinela Co₂SnO₄ (ICSD 00-029-0514) y niveles altos de Co₃O₄ (ICSD 01-0714-1657). Por lo tanto, basándose en el análisis MEB-EDS y DRX, se puede concluir que la fase formada in situ durante la sinterización es el Co₂MnO₄.

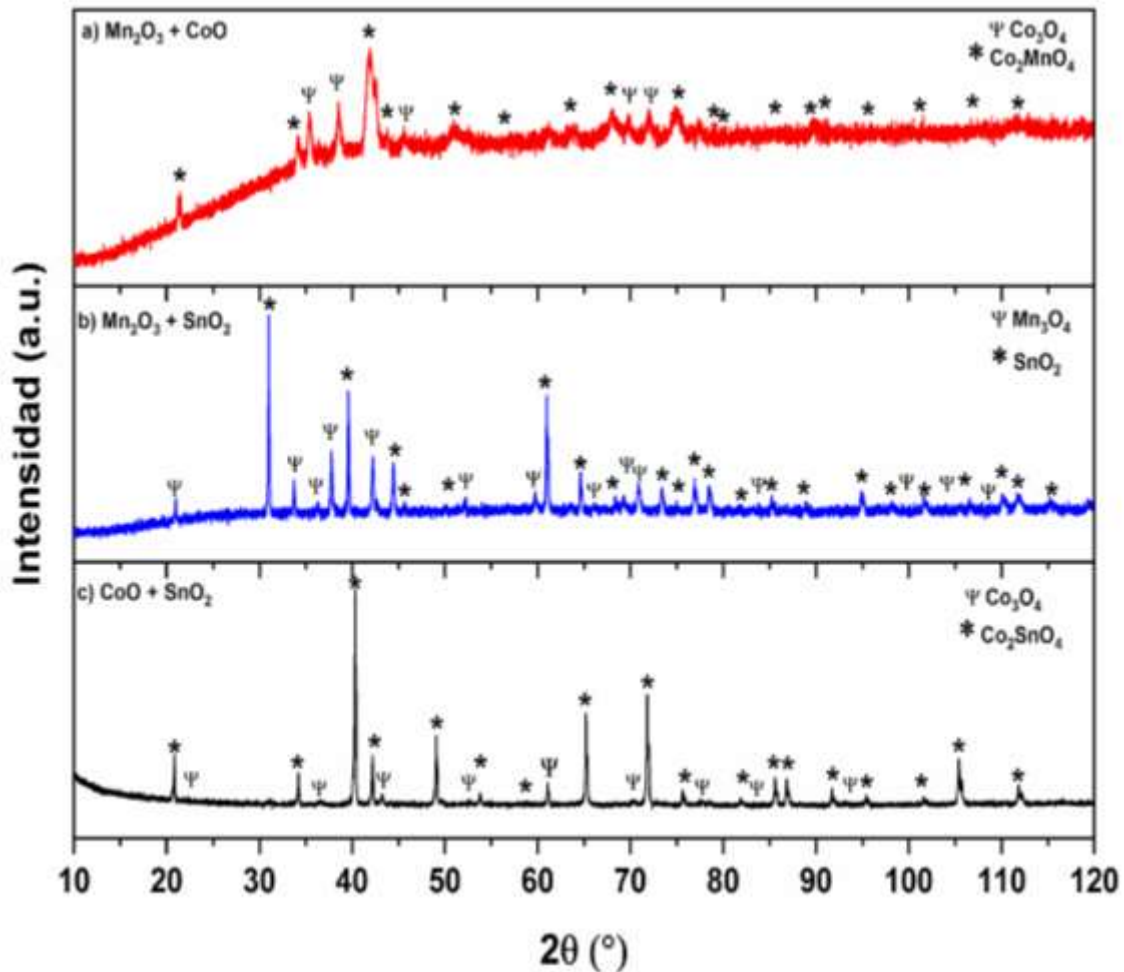


Figura 5-20 Patrones de difracción DRX de mezcla de polvos a) $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$, b) $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ y c) $\text{CoO} - \text{SnO}_2$.

La Figura 5-21 presenta los patrones de difracción de rayos X en polvo de las tabletas sinterizadas. En todas las muestras, se identificó la presencia de una fase monofásica correspondiente a la fase casiterita SnO_2 con estructura tipo rutilo (ICSD 98-010-7228), como era de esperar. Las concentraciones de los dopantes agregados (CoO , MnO_2 , Cr_2O_3 y Sb_2O_5) estaban por debajo del límite de detección del difractómetro de rayos X.

Sin embargo, en la Figura 5-29, que presenta el análisis EDS, se reveló la formación de una fase secundaria, lo que indica una interacción entre el cobalto, el manganeso y el oxígeno. Para detectar la fase Co_2MnO_4 a través de DRX y descartar la

posibilidad de otras fases, se prepararon tres mezclas: 50% en moles de CoO - 50% en moles de MnO₂, 50% en moles de MnO₂ - 50% en moles de SnO₂ y 50% en moles de CoO - 50% en moles de SnO₂. Las tres mezclas se sinterizaron a 1350 °C en atmósfera de aire.

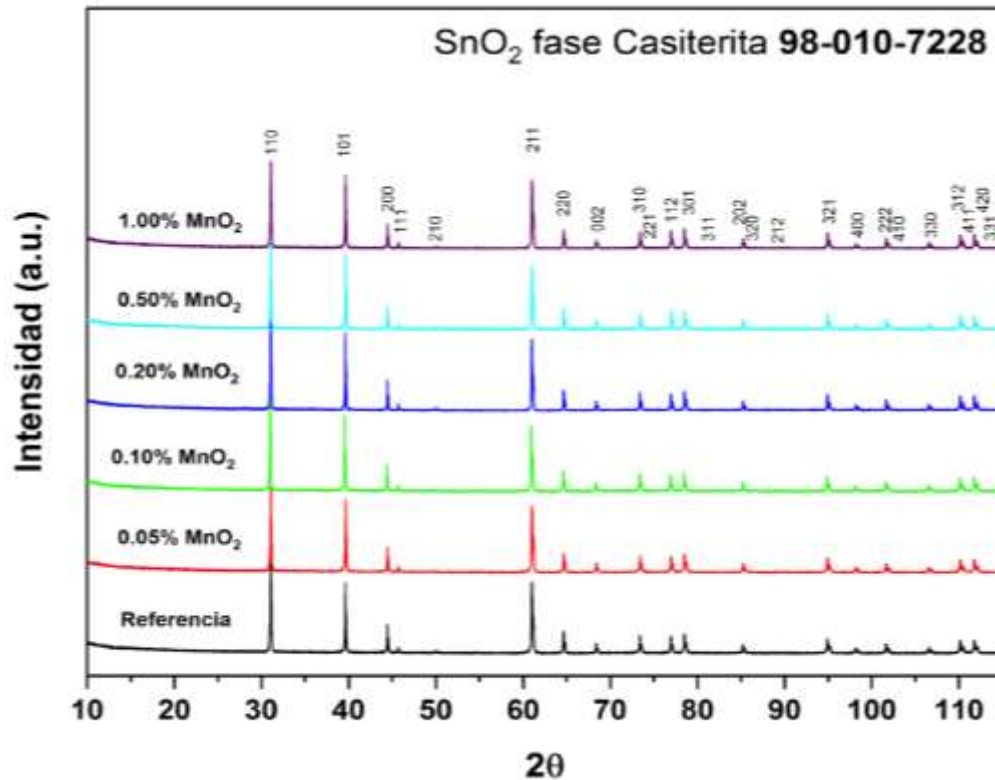


Figura 5-21 Patrones de difracción DRX de cerámicas de SnO₂ con diferentes contenidos de MnO₂.

La Figura 5-22a muestra que la combinación de CoO con MnO₂, sinterizada a 1350 °C, resultó en niveles significativos de la fase espinela Co₂MnO₄ (ICSD 98-004-4279) y CoO (ICSD 98-011-8340). En la Figura 5-22b se revela que la combinación de MnO₂ y SnO₂ condujo a niveles elevados de SnO₂ en la fase casiterita (ICSD 98-001-7013) y niveles altos de Mn₃O₄ (ICSD 98-002-8708). Además, la Figura 5-23c indica que la mezcla de SnO₂ y CoO produjo niveles significativos de la fase espinela Co₂SnO₄ (ICSD 00-029-0514) y niveles altos de Co₃O₄ (ICSD 01-0714-1657). En consecuencia, a través del análisis MEB-EDS y DRX, se puede concluir que la fase formada in situ durante la sinterización es el Co₂MnO₄.

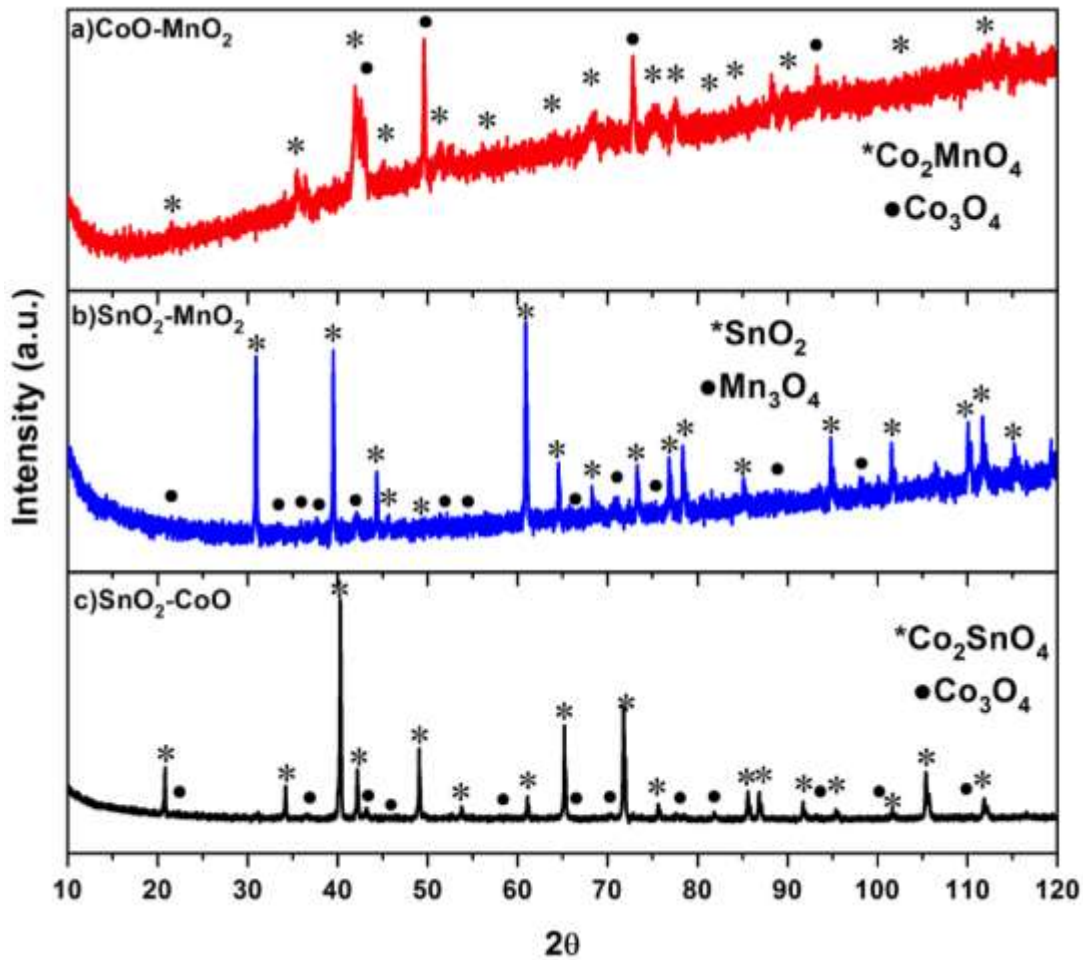


Figura 5-22 Patrones de difracción DRX de mezcla de polvos a) $\text{MnO}_2 - \text{CoO}$, b) $\text{MnO}_2 - \text{SnO}_2$ y c) $\text{CoO} - \text{SnO}_2$.

En los diferentes difractogramas realizados a las mezclas de $\text{MnO}_2\text{-CoO}$, se puede observar que la línea base presenta un fenómeno diferente en comparación con los difractogramas de las mezclas de $\text{MnO}_2\text{-SnO}_2$ y CoO-SnO_2 . Esto se debe a que las muestras fueron analizadas con una fuente de cobalto, cuya longitud de onda es muy similar a la del manganeso, lo que provoca fluorescencia. Lo ideal sería utilizar una fuente de emisión de cromo para evitar este problema.

Tabla 5-7 Parámetros de red del sistema MnO₂. Peso de fase (wt), valor esperado (E_{exp}), valor de perfil (R_p), valor de perfil ponderado (R_{wp}), valor de ajuste (χ²).

Muestra	Fase presente	Parámetros de red (Å)				wt (%)	R _{exp} (%)	R _p (%)	R _{wp} (%)	χ ²
		A	B	C	α=β=γ					
Referencia	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	6.450	7.847	10.828	1.679
0.05 mol% MnO ₂	SnO ₂	4.737	4.737	3.186	90	100.00	7.190	9.003	12.107	1.683
0.1 mol% MnO ₂	SnO ₂	4.737	4.737	3.187	90	100.00	6.849	9.172	12.665	1.849
0.2 mol% MnO ₂	SnO ₂	4.737	4.737	3.187	90	100.00	6.849	9.172	12.665	1.849
0.5 mol% MnO ₂	SnO ₂	4.737	4.737	3.187	90	100.00	7.172	9.177	12.252	1.708
1.0 mol% MnO ₂	SnO ₂	4.737	4.737	3.187	90	100.00	7.025	8.524	11.273	1.605

5.2.2 Caracterización microestructural por MEB

La microestructura del material cerámico que contiene SnO₂, Cr₂O₃, Sb₂O₅ y CoO, sinterizado durante 1 hora, se muestra en la Figura 5-23. Esta imagen microscópica revela una estructura compuesta por granos de SnO₂ que han sido consolidados.

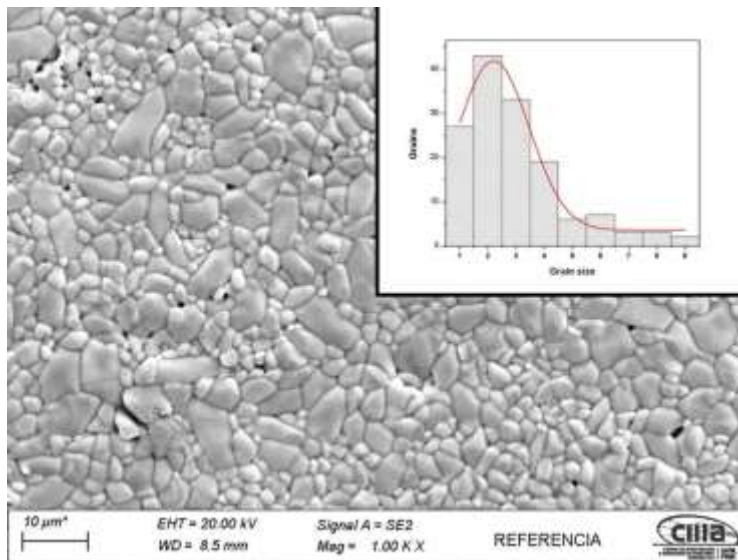


Figura 5-23 Micrografía de la muestra de referencia, sin óxido de manganeso.

La Tabla 5-8 proporciona detalles adicionales, exhibiendo un grado significativo de porosidad y baja densidad. La Figura 5-24 ilustra las microestructuras de las muestras dopadas con diferentes porcentajes molares de MnO.

La incorporación de óxido de manganeso (MnO) en distintos porcentajes molares en el material permite lograr la formación adecuada de granos y un sólido cohesivo

de alta densidad. Las muestras que han sido dopadas con MnO (0.05, 0.10, 0.20, 0.50 y 1.00%mol) aumenta su tamaño de grano promedio que va desde 2, 2.5, 3, 3.5 y 2.4 micrómetros respectivamente, lo que nos hace indicar que al aumentar el porcentaje molar del dopante se incrementa su tamaño de grano, la Ecuación 5-13 presenta un nuevo modelo de difusión que describe los defectos cristalinos generados al dopar el SnO₂ con MnO. Además, se nota un aumento en la densidad del material, que pasa de 6.75 g/cm³ a 6.80 g/cm³.



Se destaca la presencia de una fase secundaria entre los granos de SnO₂ en las muestras, lo cual se atribuye a la formación *in situ* de Co₂MnO₄. Los histogramas que se presentan en cuadros dentro de cada micrografía confirman el tamaño promedio de los granos calculado y muestran una distribución uniforme de los mismos.

Tabla 5-8 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con CoO-MnO: Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (L), corriente de fuga (L_k), valor alfa (α), y voltaje de ruptura (E_B).

Muestra	ρ_R (%)	P (%)	$L_k(\text{mA}/\text{cm}^2)$		α	V_B	E_B (V/cm)
				L (μm)			
Referencia	98.5468	1.4531	0.043	2.5	10.1	480.24	615.01
0.05 mol% MnO	97.3200	2.6799	0.413	2.0	5.51	3728.26	1864.13
0.10 mol% MnO	97.7304	2.2695	0.80	2.5	3.12	2237.25	894.90
0.20 mol% MnO	97.5111	2.4888	0.40	3.0	5.31	3586.47	1195.49
0.50 mol% MnO	97.7130	2.2870	0.21	3.5	6.31	9152.95	2615.13
1.00 mol% MnO	98.3177	1.6822	0.19	4.2	9.40	7829.34	1864.13

*Densidad teórica del SnO₂ es 6.95 g/cm³.

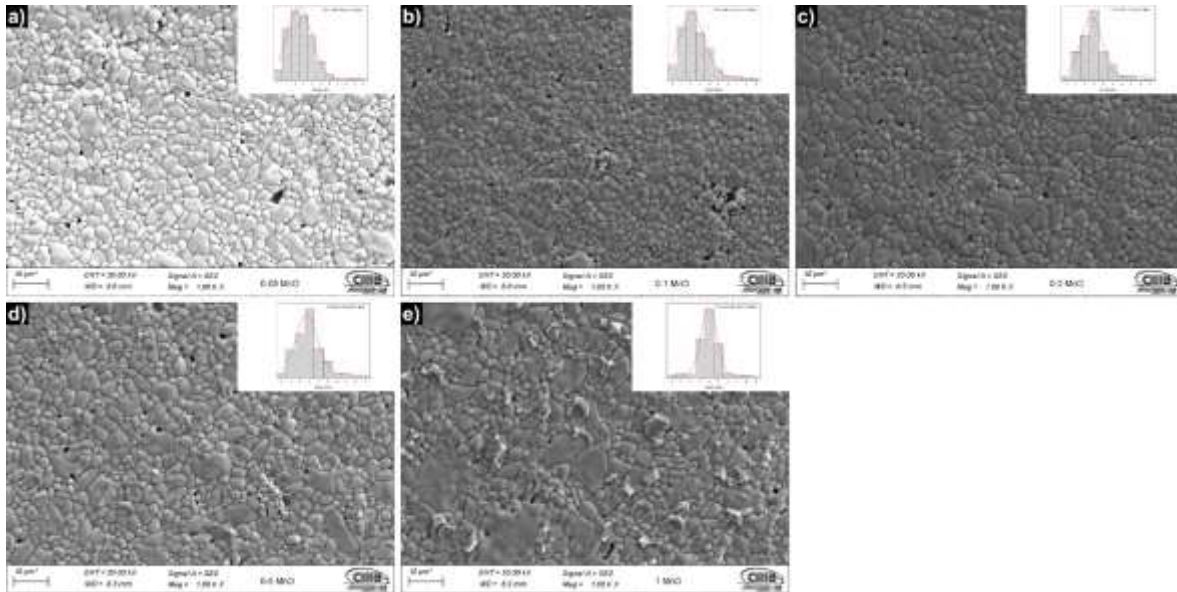


Figura 5-24 Micrografías SEM de los especímenes con a) 0,05, b) 0,1, c) 0,2, d) 0,5 y e) 1 mol% de MnO. Los histogramas en los recuadros muestran las distribuciones de tamaño de grano en cada uno de los especímenes representativos.

Los resultados obtenidos mediante EDS revelan la tendencia a la aglomeración de una segunda fase en muestras con un mayor porcentaje molar de MnO, tal como se ilustra en la Figura 5-25. La Tabla 5-5 muestra que los parámetros de red de SnO₂ se mantienen constantes, esto es debido al bajo porcentaje molar con el que fueron dopadas las muestras. Esto sugiere que la formación de Co₂MnO₄, que implica la sustitución de átomos de estaño por átomos de manganeso, juega un papel importante en el crecimiento de tamaño de grano y afecta la porosidad y densidad del material. Estos resultados corroboran la necesidad de la adición de cobalto para lograr un material cerámico de alta densidad con propiedades cohesivas y un comportamiento eléctrico no lineal. Es importante destacar que una alta concentración de cobalto y manganeso no influye en los parámetros de red de SnO₂; en cambio, conduce a la formación in situ de Co₂MnO₄.

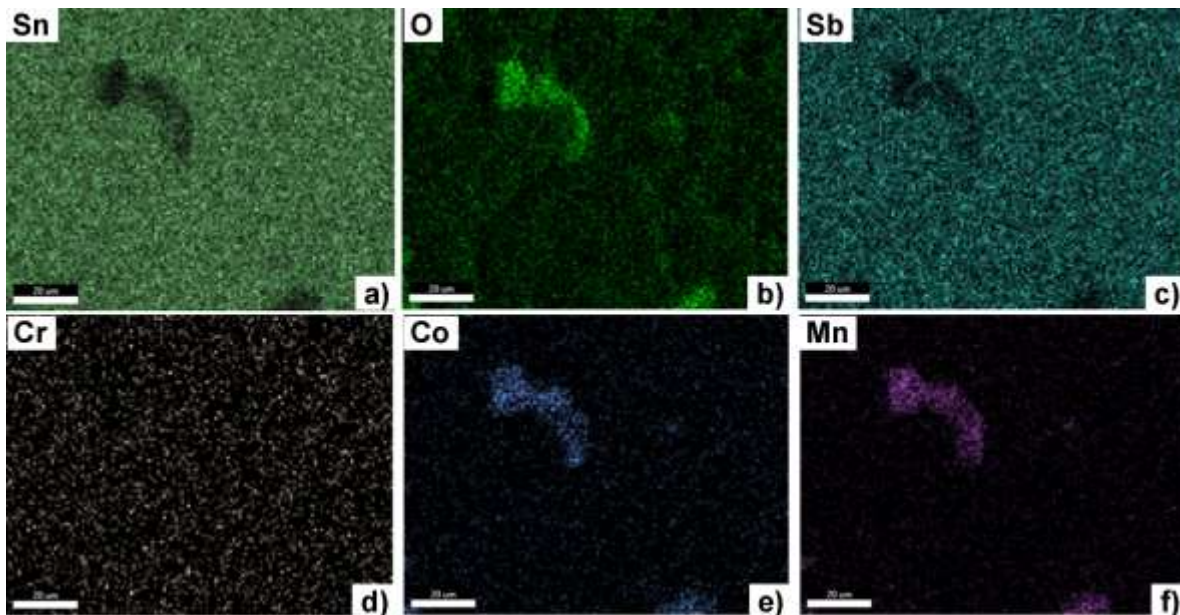


Figura 5-25 Mapas de distribución elemental para muestras que contienen 1 % Mn_2O_3 .

La adición de óxido de manganeso en diferentes porcentajes molares (Mn_2O_3) permite obtener una adecuada formación de grano y un sólido cohesivo de alta densidad (Figura 5-26). Las muestras que fueron dopadas con Mn_2O_3 no muestran un aumento significativo en el tamaño de grano promedio que se encuentra en los rangos de 2 y 3 μm para todas las muestras, con un aumento en la densidad de 6.75 a 6.80 g/cm^3 . Se observa la presencia de Co_2MnO_4 entre los granos de SnO_2 en las muestras debido a la formación in situ de Co_2MnO_4 . Los histogramas, mostrados en recuadros en cada micrografía, confirman el tamaño de grano promedio calculado y exhiben una distribución equitativa.

Los resultados de porosidad sugieren que la función del óxido de manganeso (Mn_2O_3) es reducir la porosidad residual. El análisis de espectroscopia de energía dispersa (EDS) muestra la aglomeración de la fase secundaria en las muestras con alto contenido de óxido de manganeso (Figura 5-27). En las micrografías de los especímenes dopados con un 0.5 % mol de Mn_2O_3 , se observan granos facetados de Co_2MnO_4 formados in situ entre los granos de SnO_2 . Los histogramas en los

recuadros de cada micrografía confirman el tamaño de grano promedio calculado y presentan una distribución equitativa.

Es evidente, a partir de las mediciones de porosidad, que la función del Mn_2O_3 es reducir la porosidad residual. La formación in situ de Co_2MnO_4 se corrobora mediante el análisis de EDS en el MEB, como se aprecia en el mapeo elemental para la muestra con 1 % mol de Mn_2O_3 , que muestra la aglomeración de la fase secundaria Co_2MnO_4 (Figura 5-27). Debido a la baja adición de óxido de manganeso en porcentaje molar, la Tabla 5-6 muestra que no hay cambios notorios en los parámetros de red de SnO_2 . Se puede inferir que la formación de Co_2MnO_4 se produce por átomos de Mn que sustituyen a los átomos de Sn, limitando así el crecimiento del grano y modificando la densidad, porosidad y ruptura del campo eléctrico. Esto último confirma la necesidad de añadir CoO para obtener un cuerpo cerámico varistor con altamente denso con comportamiento no lineales.

Las grandes adiciones de Co y Mn no alteraron los parámetros de la red de SnO_2 , sino que condujeron a la formación in situ de Co_2MnO_4 . Aunque el XRD no reveló Co_2MnO_4 , los análisis MEB y EDS presentados en la Figura 5-28 revelan una fase compuesta por cobalto, manganeso y oxígeno.

Tabla 5-9 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con CoO- Mn_2O_3 : Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (L), corriente de fuga (L_k), valor alfa (α), y voltaje de ruptura (E_B).

Muestra	ρ_R (%)	P (%)	$L_k(mA/cm^2)$		A	V_B	E_B (V/cm)
)	L (μm)			
Referencia	98.5468	1.4531	0.043	2.5	10.1	480.24	615.01
0.05 mol% Mn_2O_3	96.9864	3.0135	0.24	2.0	8.03	9977.78	4988.89
0.10 mol% Mn_2O_3	97.1004	2.8995	0.14	2.5	7.01	4430.32	1772.13
0.20 mol% Mn_2O_3	97.1673	2.8326	0.25	2.5	7.25	6066.57	2022.19
0.50 mol% Mn_2O_3	97.4505	2.5494	0.23	2.0	8.49	8188.98	2339.71
1.00 mol% Mn_2O_3	97.5659	2.4364	0.21	2.5	5.77	8881.36	2344.61

*Densidad teórica del SnO_2 es 6.95 g/cm^3 .

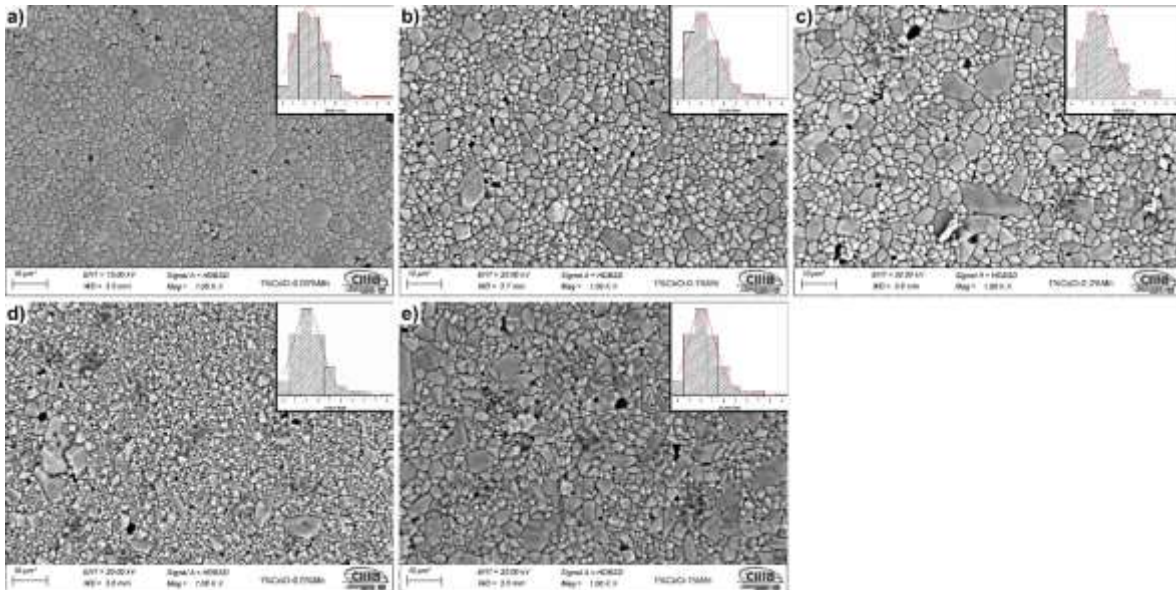


Figura 5-26 Micrografías SEM de los especímenes con a) 0,05, b) 0,1, c) 0,2, d) 0,5 y e) 1 mol% de Mn_2O_3 . Los histogramas en los cuadros presentan las distribuciones de tamaño de grano en cada uno de los especímenes representativos.

Los resultados de EDS revelan la aglomeración de la fase secundaria en las muestras con un alto contenido de Mn_2O_3 , como se muestra en la Figura 5-27. Estos hallazgos confirman la necesidad de añadir cobalto para alcanzar una alta densidad y propiedades cohesivas en el cuerpo cerámico, exhibiendo un comportamiento no lineal. Cabe destacar que un alto porcentaje de cobalto y manganeso no afecta los parámetros de red de SnO_2 ; en su lugar, conduce a la formación in situ de Co_2MnO_4 .

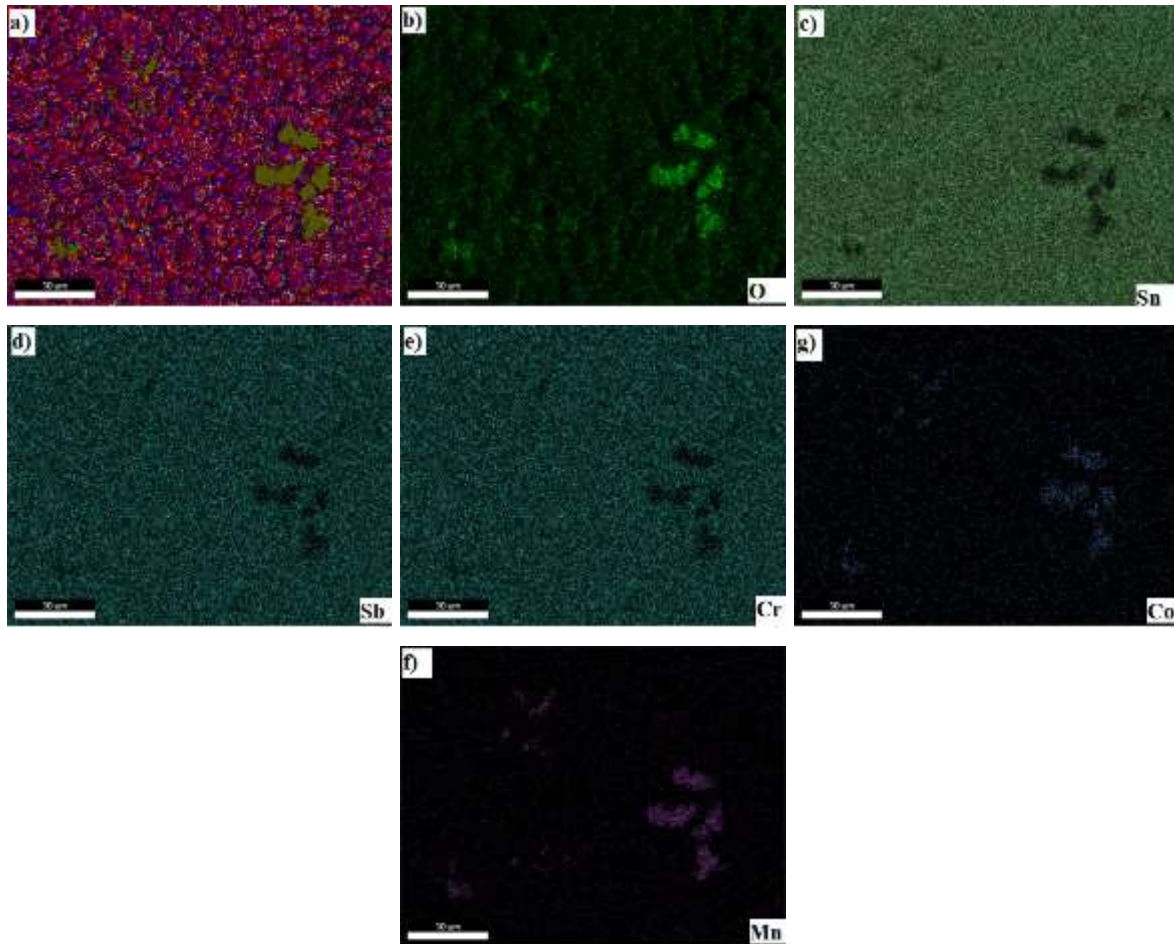


Figura 5-27 Mapeo elemental para muestras que contienen 1% Mn_2O_3 .

La Tabla 5-10 proporciona detalles adicionales, exhibiendo un grado significativo de porosidad y baja densidad. La Figura 5-28 ilustra las microestructuras de las muestras dopadas con diferentes porcentajes molares de MnO_2 . Estos dopantes facilitan la formación de granos, dando como resultado un sólido cohesivo de alta densidad. Se determinó que el tamaño de grano promedio en todas las muestras era de $2,5 \mu\text{m}$ y la densidad aumentó de $6,72$ a $6,86 \text{ g/cm}^3$.

En las micrografías de las muestras dopadas con un 0,5% molar de MnO_2 , se observan partículas facetadas de los granos de Co_2MnO_4 y SnO_2 en la muestra, lo que indica la formación in situ de Co_2MnO_4 . Los histogramas incluidos en los recuadros de las micrografías confirman el tamaño medio de los granos determinado y muestran una distribución equilibrada.

Además, según la Tabla 5-9, se observa que la porosidad aumenta conforme se incrementa el contenido de MnO₂ hasta alcanzar un 0,2% en moles. Sin embargo, más allá del 0,2% en moles, la porosidad experimenta una notable disminución, posiblemente atribuible a la formación de una fase secundaria durante el proceso de sinterización.

Tabla 5-10 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con CoO-MnO₂: Densidad relativa (ρ_R), porosidad residual (P), tamaño de grano promedio (L), corriente de fuga (L_k), valor alfa (α), y voltaje de ruptura (E_B).

Muestra	ρ_R (%)	P (%)	L_k (mA/cm ²)		A	V_B	E_B (V/cm)
)	L (μ m)			
Referencia	98.5468	1.4531	0.043	2.5	10.1	4589.4	1952.26
0.05 mol% MnO ₂	98.9046	1.0953	0.231	2.5	5.6	3112.9	1277.30
0.1 mol% MnO ₂	97.0827	2.9172	0.389	2.5	5.0	2698.5	1107.18
0.2 mol% MnO ₂	96.8365	3.1634	0.207	2.5	4.1	2296.5	937.21
0.5 mol% MnO ₂	97.2283	2.7716	0.376	2.5	5.2	4192.5	1696.94
1.0 mol% MnO ₂	97.0416	2.9583	0.392	2.5	5.2	4465.9	1867.52

*Densidad teórica del SnO₂ es 6.95 g/cm³.

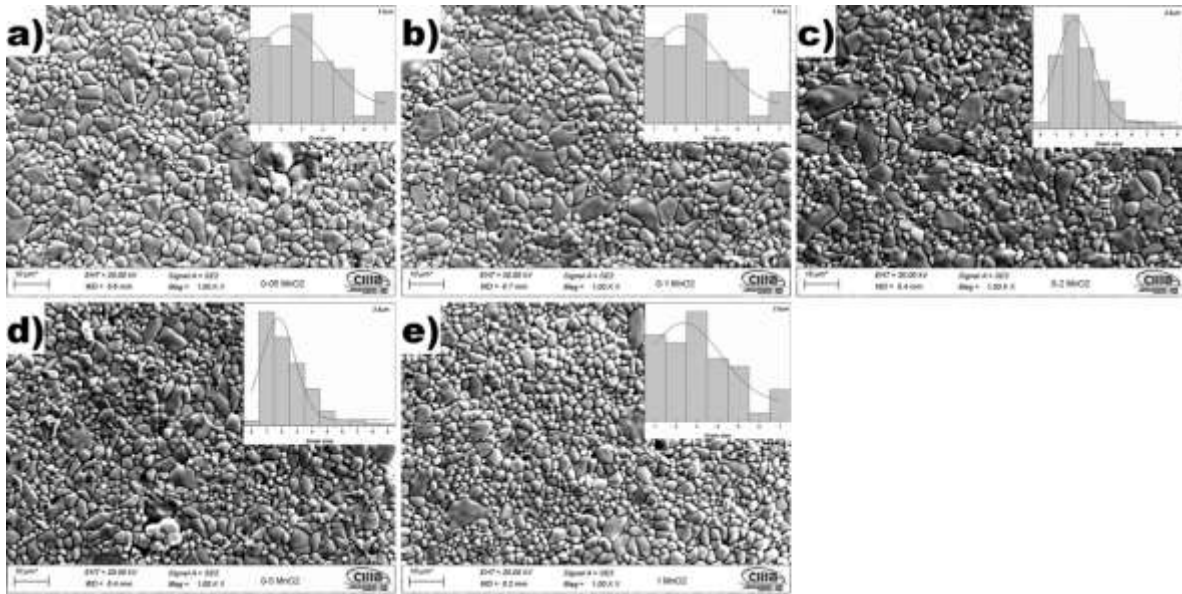


Figura 5-28 Micrografías SEM de muestras dopadas con a) 0,05, b) 0,10, c) 0,20, d) 0,50 y e) 1% mol de MnO_2 . Los histogramas muestran la distribución del tamaño de grano.

Los resultados de EDS revelan la aglomeración de la fase secundaria en muestras con un alto contenido de MnO_2 , como se muestra en la Figura 5-29. La Tabla 5-8 demuestra que los parámetros de red de SnO_2 permanecen inalterados. Esto indica que la formación de Co_2MnO_4 , que implica la sustitución de átomos de estaño por átomos de manganeso, desempeña un papel en la limitación del crecimiento del grano e influye en la porosidad y densidad del material. Estos hallazgos confirman la necesidad de agregar cobalto para lograr un cuerpo cerámico con alta densidad y propiedades cohesivas que presenten un comportamiento no lineal. Cabe destacar que un alto porcentaje de cobalto y manganeso no afecta los parámetros de red de SnO_2 ; en cambio, conduce a la formación in situ de Co_2MnO_4 .

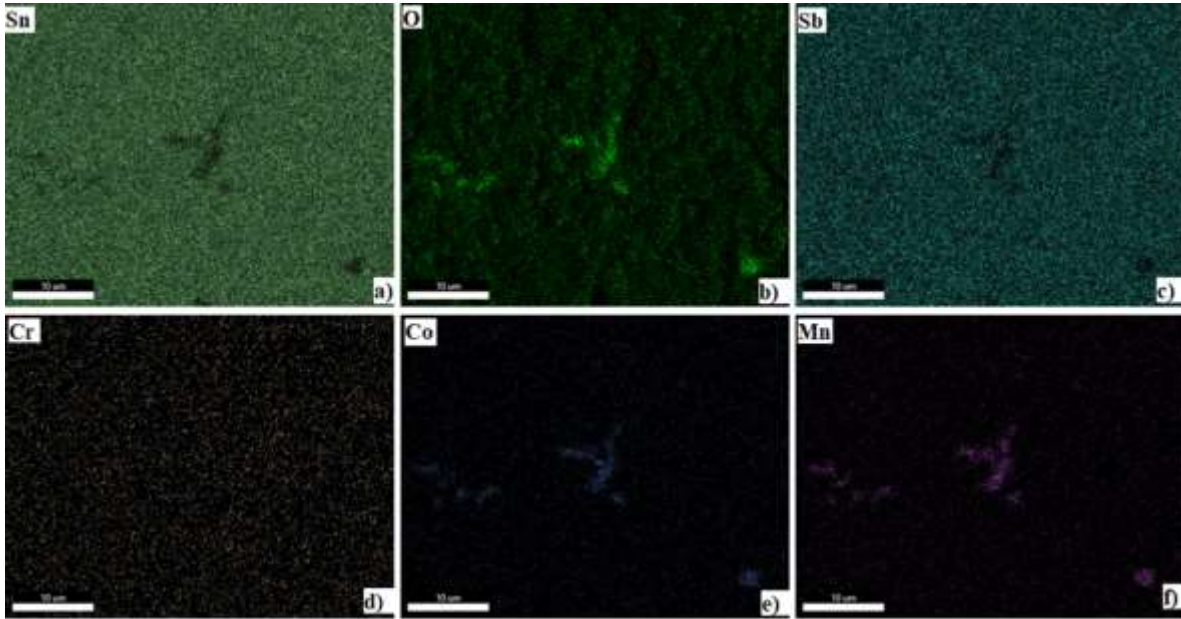


Figura 5-29 Mapas de distribución elemental para muestras que contienen 1 % MnO_2 .

5.2.3 Propiedades eléctricas

La Figura 5-30 presenta las gráficas en escala logarítmica que muestran las curvas J-E (corriente-tensión) de las muestras que han sido dopadas con óxido de manganeso (MnO). Se ha confirmado la repetitividad (Anexo A4) de todas las muestras en sus resultados, y en todas las curvas J-E se observa un comportamiento eléctrico no óhmico. Los resultados de las mediciones eléctricas, incluyendo los valores promedio de " α ," se detallan en la Tabla 5-5 para las muestras dopadas con MnO . Los valores del coeficiente de no linealidad obtenidos son los siguientes: 5.51, 3.12, 5.31, 6.31 y 9.40 para porcentajes molares de 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 y 1.00 mol%, respectivamente. Lo que hace indicar que incrementando el porcentaje molar de MnO incrementa también el coeficiente de no linealidad. En porcentajes mayores a 1%mol las propiedades de no linealidad desaparecen. Por la presencia de Co_2MnO_4 formada durante la etapa de sinterización. Observando los valores del campo eléctrico de ruptura, a partir de un dopaje del 0.10% mol hasta el 1.00% mol, se identifica una tendencia que va desde 894.90 hasta 3745.08 V/cm. Esto podría explicarse debido a la cantidad de iones de Mn incorporados en la red cristalina de SnO_2 y a la formación in situ de la fase

espinela Co_2MnO_4 . Para el valor de dopaje del 0.05% mol, se obtiene un valor excepcionalmente alto de 1864.13 V/cm. Este valor podría atribuirse a la aceptación de este porcentaje de dopaje en la red cristalina de SnO_2 , lo que sugiere una influencia significativa en las propiedades eléctricas del material [21].

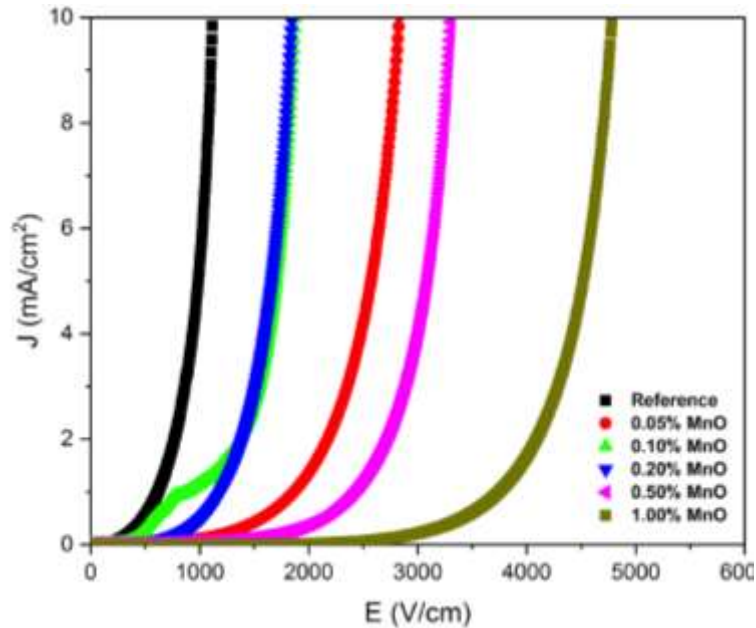


Figura 5-30 Curvas representativas E-J de los sistemas dopados con CoO-MnO.

Esta tendencia puede atribuirse a la formación excesiva de una fase secundaria durante el proceso de sinterización. El papel que tiene MnO en varistores de SnO_2 es su capacidad para introducir portadores de carga adicionales en la estructura del material. Cuando se incorpora MnO al SnO_2 , parte de los átomos de manganeso (Mn) sustituyen a los átomos de estaño (Sn) en la estructura cristalina. Estos átomos de Mn introducen vacancias en la red, lo que resulta en un aumento de la conductividad del material. La relación entre el campo eléctrico de ruptura y el tamaño de grano puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$V_B = \frac{L E_B}{d} \tag{Ec 5-14}$$

En la ecuación, V_B representa la barrera de potencial por grano, L es el tamaño promedio de grano, E_B indica el campo eléctrico de ruptura promedio, y d es el

espesor de la muestra. Se establece una relación directamente proporcional entre el voltaje a través del grano y el campo eléctrico de ruptura promedio. Esta relación se sostiene cuando el tamaño promedio de grano permanece invariable y el espesor de la muestra experimenta una variación insignificante.

La Figura 5-31 presenta las gráficas en escala logarítmica que muestran las curvas J-E (corriente-tensión) de las muestras que han sido dopadas con óxido de manganeso (Mn_2O_3). Se ha confirmado la repetitividad (Anexo A5) de todas las muestras en sus resultados, y en todas las curvas J-E se observa un comportamiento eléctrico no óhmico. contiene los resultados detallados de las mediciones eléctricas, que incluye los valores promedio de " α " para las muestras que han sido dopadas con Mn_2O_3 . De acuerdo con los resultados obtenidos con los valores del coeficiente de no linealidad se encontraron los siguientes valores 9.03, 7.01, 7.25, 8.49 y 5.77 para porcentajes molares 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 y 1.00 mol%, respectivamente. De acuerdo con los valores obtenidos para el campo eléctrico de ruptura a partir de un dopaje de 0.10%mol hasta 1%mol existe una tendencia en los valores obtenidos que van desde 1772.13 hasta 2344.61 V/cm. De acuerdo con los resultados de las muestras dopadas con 1%mol el campo eléctrico de ruptura deja de incrementarse, esto podría atribuirse a la cantidad de iones de Mn admitidos por la red cristalina de SnO_2 y a la formación *in situ* de la fase espinela Co_2MnO_4 . Para los valores de 0.05%mol el valor obtenido es de 4988.89 V/cm, este alto valor podría ser atribuido a la aceptación de este porcentaje de dopaje en la red cristalina de SnO_2 .

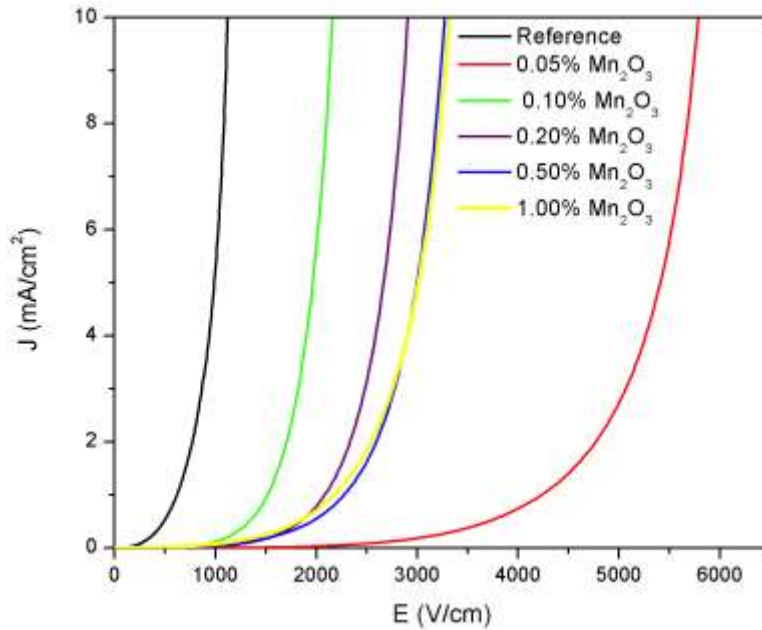
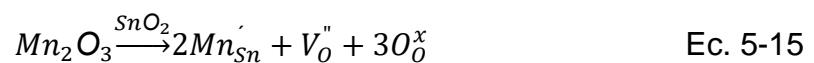


Figura 5-31 Curvas representativas E-J de los sistemas dopados con CoO-Mn₂O₃.

La adición de Mn₂O₃ ajusta el campo eléctrico de ruptura del varistor, permitiendo una respuesta más rápida y precisa ante sobretensiones. La optimización de la cantidad de dopante Mn₂O₃ es crucial para garantizar un rendimiento adecuado del varistor en diversas aplicaciones. La ecuación 5-15 muestra que al dopar la matriz cerámica con Mn₂O₃ actúa como un dopante que introduce huecos en la estructura del SnO₂. Estos huecos adicionales permiten una mayor conducción eléctrica en el varistor.



La Figura 5-32 muestra gráficos logarítmicos que ilustran las curvas J-E de las muestras dopadas con óxido de manganeso (MnO₂). Se confirmó la repetitividad (Anexo A6) de todas las muestras, y se observó un comportamiento eléctrico no óhmico en todas las curvas J-E. La Tabla 5-9 presenta los resultados de las mediciones eléctricas, incluyendo los valores promedio de α para las muestras dopadas con MnO₂. Se encontraron valores de α de 5.6, 5.0, 4.1, 5.2 y 5.2 para niveles de dopaje de 0.05, 0.10, 0.20, 0.50 y 1.00 mol%, respectivamente. Además, basándonos en los datos presentados en la Tabla 5-9, los valores del campo

eléctrico de ruptura (E_B) variaron desde 937.21 hasta 1952.26 V/cm. El tamaño promedio de grano (L) fue consistente en 2.5 μm para todas las muestras. Los hallazgos de este estudio sugieren que la inclusión de MnO_2 en concentraciones que van desde 0.05 hasta 0.2 mol% reduce los valores de E_b sin afectar L , α o la contracción lineal. Sin embargo, por encima del 0.2 mol% de MnO_2 , hay un aumento repentino en los valores de E_b , alcanzando un valor máximo de 1952.26 V/cm, manteniendo valores consistentes para L , α y la contracción lineal. Esta tendencia puede atribuirse a la formación excesiva de una segunda fase durante el proceso de sinterización.

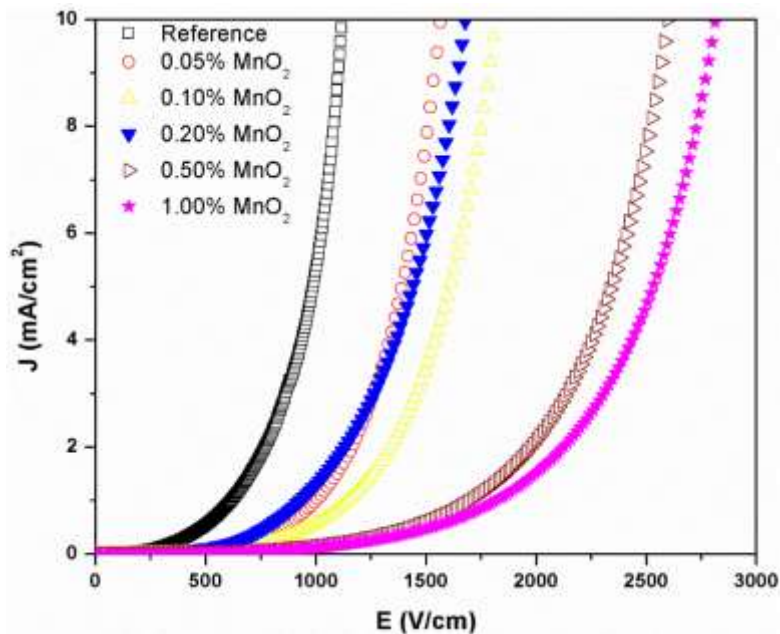


Figura 5-32 Curvas representativas E-J de los sistemas dopados con CoO-MnO₂.

Según los valores de B_v presentados en la Tabla 5-9, se evidencia una relación directamente proporcional entre el voltaje a través del grano y el campo eléctrico de ruptura promedio. Esta correlación se válida cuando el tamaño promedio de grano es constante y el grosor de la muestra experimental cambios insignificantes.

Los valores del espesor de las muestras obtenidos son aproximadamente de 1.03 mm. La incorporación de MnO_2 introduce los defectos necesarios para producir variaciones en los valores del campo eléctrico de ruptura, incluso cuando el tamaño promedio de grano se mantiene constante. Esta es la razón por la cual se utiliza

CoO como un dopante densificador. Cabe destacar que los valores promedio del campo eléctrico de ruptura obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura y son adecuados para diversas aplicaciones de alta tensión. Además, es esencial mejorar el coeficiente alfa. La conducción no lineal en este tipo de material surge por la formación de barreras de potencial tipo Schottky en los límites de grano. Para lograr una distribución adecuada de las barreras de potencial en todo el cuerpo cerámico, es crucial asegurar una distribución bien homogeneizada de los dopantes.

5.2.4 Relación de propiedades

En la Figura 5-33 se muestra que las propiedades del material están directamente relacionadas con la distancia interplanar. Este gráfico revela que cualquier variación en la distancia interplanar impacta de manera significativa el coeficiente de no linealidad del material. En particular, al incrementar el porcentaje molar de MnO al 0.05% y al 0.10%, se observa un aumento en el voltaje de ruptura y en la porosidad residual. Al mismo tiempo, el coeficiente de no linealidad y el tamaño de grano experimentan una disminución.

Sin embargo, esta tendencia cambia al introducir concentraciones mayores de MnO, específicamente al 0.20% y al 0.50%. En estos casos, se nota una pérdida de la tendencia observada previamente. Este fenómeno se atribuye a la formación de la fase espinela Co_2MnO_4 . La formación de esta fase espinela parece alterar las relaciones entre la distancia interplanar, el voltaje de ruptura, la porosidad residual, el coeficiente de no linealidad y el tamaño de grano, evidenciando que el comportamiento del material se ve afectado por la aparición de esta fase secundaria.

La formación de la fase espinela Co_2MnO_4 puede afectar la distancia interplanar y, por ende, modificar el comportamiento del material respecto al voltaje de ruptura, la porosidad residual y el coeficiente de no linealidad. La fase espinela, al ser una fase secundaria, puede tener una influencia significativa en la estructura general del material, resultando en un cambio en las propiedades físicas y eléctricas en

comparación con los materiales que sólo contienen los porcentajes más bajos de MnO. Esta transición muestra cómo las propiedades del material no solo dependen de la cantidad de MnO, sino también de la formación y el efecto de las fases secundarias que se generan a concentraciones más altas.

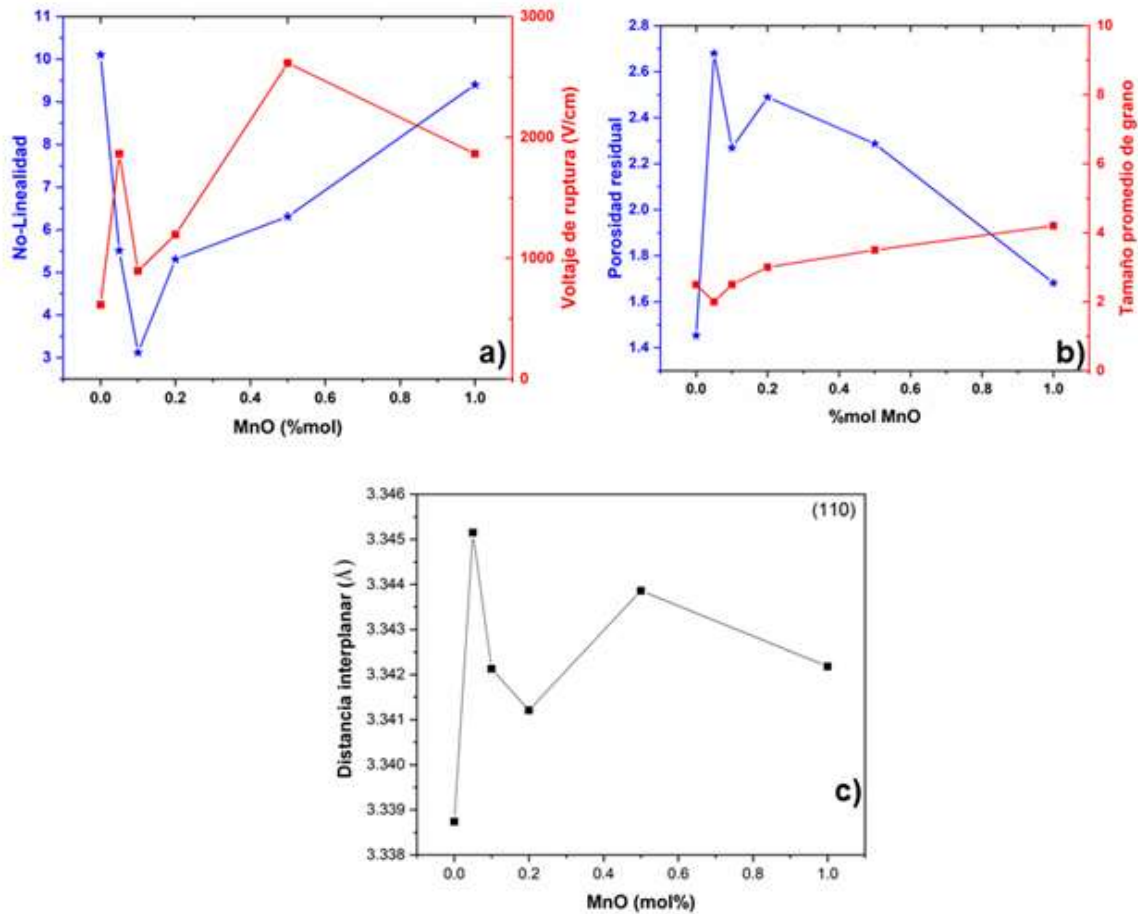


Figura 5- 33 Relación de propiedades del sistema cerámico varistor CoO-MnO.

En la Figura 5-34 se observa que el cambio en la distancia interplanar afecta directamente al coeficiente de no linealidad de las muestras, al voltaje de ruptura y a la porosidad residual. Estas propiedades siguen una tendencia similar y mantienen un comportamiento consistente hasta que se evidencia la aparición de la fase espinela Co_2MnO_4 , la cual se forma de manera *in situ*.

A medida que se incrementa el contenido de MnO, la formación de esta fase espinela tiene un impacto notable en las propiedades del material. El coeficiente de

no linealidad, el voltaje de ruptura y la porosidad residual muestran una tendencia coherente hasta el punto en que la fase espinela empieza a formarse. Esta fase secundaria influye en las propiedades del material al alterar la estructura interplanar y, en consecuencia, el comportamiento eléctrico y físico del material.

Por otro lado, el tamaño promedio de grano no presenta cambios significativos. La estabilidad en el tamaño de grano sugiere que el aumento en el estado de oxidación del manganeso actúa como un refinador de grano. Esto significa que, a pesar de la formación de la fase espinela y los cambios en otras propiedades, la estructura de grano se mantiene relativamente constante. Este efecto puede deberse a que el manganeso en su estado de oxidación más alto contribuye a una distribución más uniforme de los granos, evitando un crecimiento excesivo y manteniendo un tamaño de grano constante.

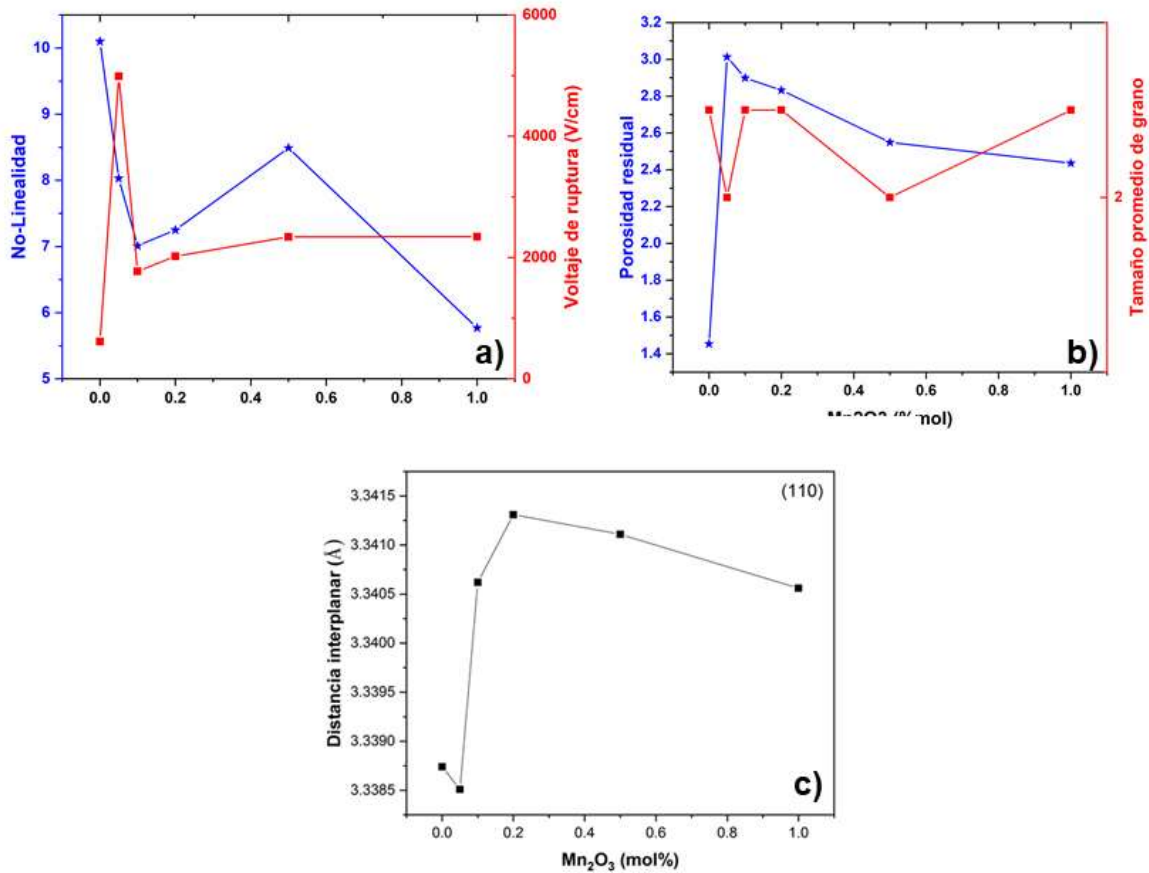


Figura 5- 34 Relación de propiedades del sistema cerámico varistor CoO-Mn₂O₃.

En la Figura 5-35 se observa que el coeficiente de no linealidad, el voltaje de ruptura y la porosidad residual están directamente relacionados y siguen una tendencia similar hasta el 0.2% de MnO. Hasta este punto, estos parámetros muestran un comportamiento coherente. Sin embargo, al alcanzar el 0.2% de MnO, se evidencia la formación de la fase espinela Co₂MnO₄, la cual altera las propiedades del material.

La presencia de esta fase espinela introduce cambios significativos en las propiedades observadas. A partir de esta concentración, el comportamiento del coeficiente de no linealidad, el voltaje de ruptura y la porosidad residual se desvía de la tendencia observada a concentraciones menores. La formación de Co₂MnO₄

parece modificar la estructura del material, afectando cómo responde a los estímulos eléctricos y cómo se comporta en términos de porosidad.

Además, se confirma que al aumentar el estado de oxidación del manganeso a +4, el tamaño de grano permanece constante. Esto sugiere que, a pesar de los cambios en el contenido de MnO y la formación de nuevas fases, el estado de oxidación más alto del manganeso actúa para estabilizar el tamaño de los granos. Este efecto podría ser indicativo de un mecanismo en el que el aumento en el estado de oxidación contribuye a una regulación más efectiva del crecimiento de los granos, evitando variaciones significativas en su tamaño.

Mientras que el coeficiente de no linealidad, el voltaje de ruptura y la porosidad residual muestran una relación directa y una tendencia consistente hasta la formación de la fase espinela Co_2MnO_4 , el tamaño de grano se mantiene constante al aumentar el estado de oxidación del manganeso a +4. Esto subraya la influencia del estado de oxidación en la estabilización del tamaño de grano, incluso en presencia de fases secundarias que alteran otras propiedades del material.

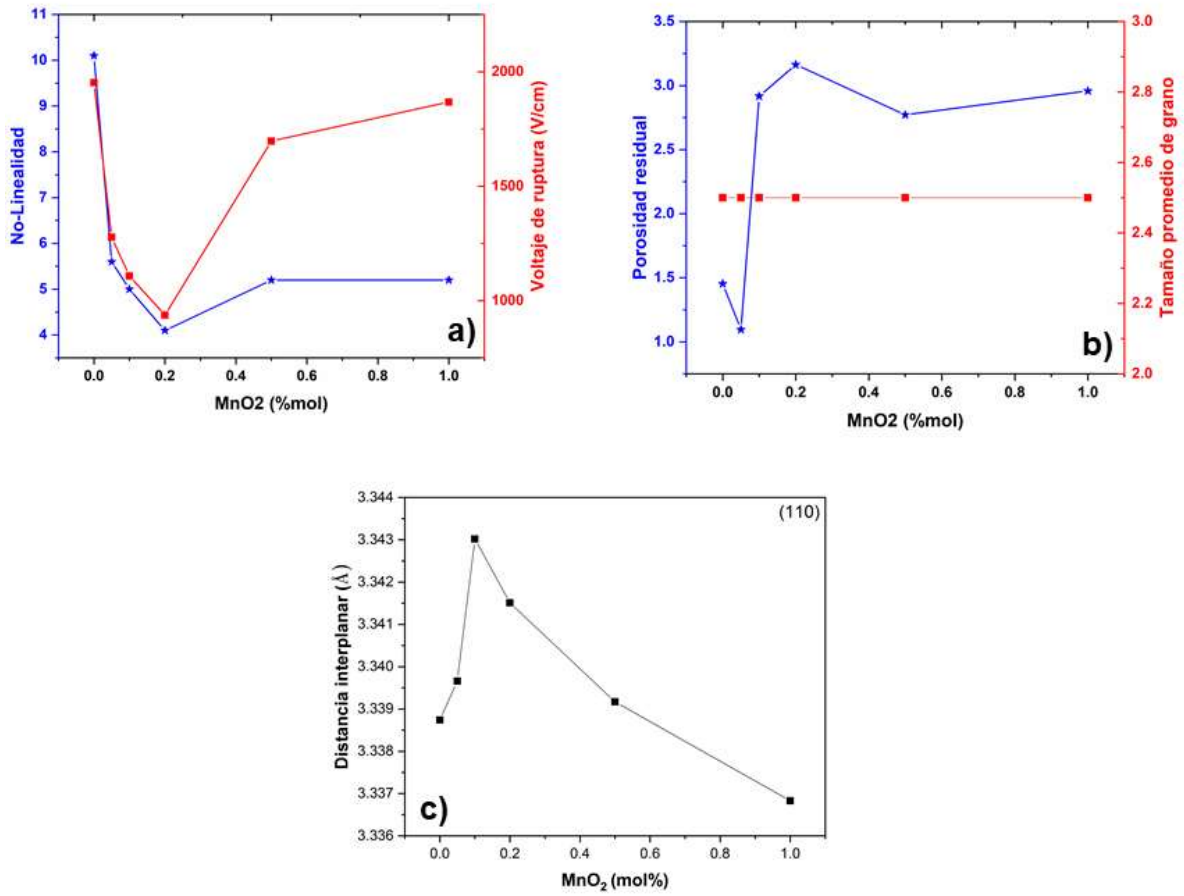


Figura 5- 35 Relación de propiedades del sistema cerámico varistor CoO-MnO₂.

5.3 Etapa 3: Síntesis y caracterización de la fase Co_2MnO_4

En los objetivos específicos establecidos en este estudio de tesis consistió en la síntesis de la fase Co_2MnO_4 . Luego de examinar la información disponible en la literatura relacionada con el proceso sol-gel, se pudo elaborar una descripción minuciosa del mecanismo que conduce a la transición de estado de sol a gel mediante la utilización de óxido de propileno y la aplicación de irradiación ultrasónica [91-95].

5.3.1 Obtención del gel

En el transcurso del proceso inicial de síntesis, las sales precursoras, que se han disueltos en etanol, originan iones hidratados, específicamente $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ y $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$. En esta etapa, el óxido de propileno, con su naturaleza nucleófila, tiene la capacidad de capturar protones provenientes de los iones hidratados, lo que inicia el proceso de hidrólisis. Esta interacción conduce a la protonación del óxido de propileno, dando lugar a la formación de los iones $[\text{Co}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ y $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (como se muestra en la Figura 5-36).

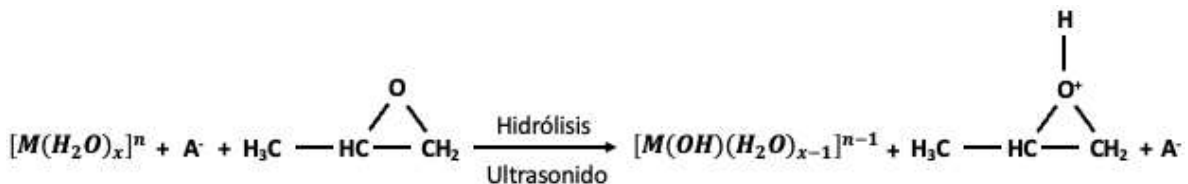


Figura 5-36 Método de creación de un gel propuesto que emplea óxido de propileno como agente gelificante se fundamenta en un proceso de hidrólisis..

Simultáneamente, La apertura del anillo del óxido de propileno ocurre, lo que resulta en la atracción de compuestos electrofílicos del tipo $[\text{NO}_x]^-$ como se ilustra en la Figura 5-37.

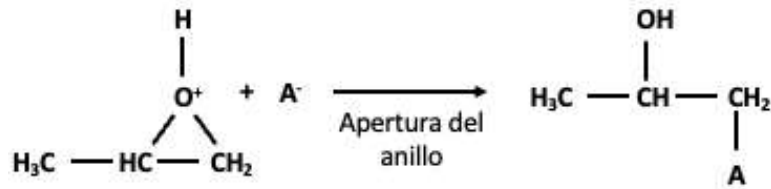


Figura 5-37 Proceso de creación de un gel propuesto mediante el uso de óxido de propileno como agente gelificante: la apertura de anillos.

El procedimiento concluye con la generación del gel mediante la condensación de los complejos hidrolizados y el agua, resultando en la formación de enlaces M-O-M, tal como se muestra en la Figura 5-38.

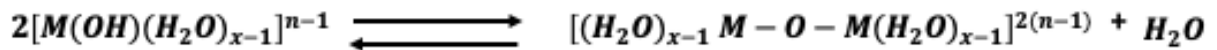


Figura 5-38 Proceso de fabricación de un gel mediante el empleo de óxido de propileno como agente gelificante: formación de enlaces M-O- M.

Este proceso químico es fundamental para comprender cómo se desarrolla la síntesis de la fase Co_2MnO_4 a través del método sol-gel utilizando irradiación ultrasónica y óxido de propileno. La interacción de los iones, la protonación del óxido de propileno y la formación de enlaces M-O-M son pasos clave en la formación del gel y, posteriormente, en la obtención del material deseado.

En el contexto de la síntesis de compuestos bimetálicos, como el caso específico de la fase Co_2MnO_4 utilizando la metodología del sol-gel, se han identificado dos problemáticas que han sido objeto de un extenso análisis y debate dentro de la comunidad científica. La primera de estas cuestiones se centra en la propensión al hidrólisis que exhibe cada una de las sales precursoras empleadas en el proceso. Cuando esta cuestión es significativamente alta, la condensación de los iones en la solución ocurre de manera asincrónica, lo que da lugar a la formación de un gel con una estructura heterogénea o, en algunos casos, incompleta.

El segundo desafío abordado se relaciona con el carácter ácido o alcalino de las sales utilizadas en la síntesis. En particular, se ha observado que las sales con cargas iguales o inferiores a 3^+ pueden dificultar la protonación del epóxido presente en el proceso, lo que conduce a su precipitación y, por ende, a la imposibilidad de formar un gel [95]. Esta última problemática se presentó en el contexto de la síntesis de la fase Co_2MnO_4 , dado que se emplearon sales iónicas que contenían iones con cargas de 3^+ (Cobalto) y 2^+ (Manganeso).

No obstante, se logró superar este obstáculo al exponer la solución homogénea, que contenía óxido de propileno y iones hidratados, con irradiación ultrasónica. Como resultado de esta intervención, se logró la formación del gel en un tiempo sorprendentemente corto, tan solo 15 minutos, incorporando ácido cítrico con una proporción de 2:1 en el proceso.

5.3.2 Morfología de la fase Co_2MnO_4

La Figura 5-39 muestra las micrográficas obtenidas que presentan las partículas de Co_2MnO_4 obtenidas mediante diferentes tiempos de calcinación (1h, 4h y 8h), a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. En líneas generales, se observa un crecimiento progresivo en el tamaño de las partículas a medida que se aumenta el tiempo de calcinación. A un tiempo de 1h, se forman partículas de dimensiones muy reducidas, con diámetro promedio que varían en el rango de aproximadamente 0.62 micrómetros. Al elevar el tiempo de calcinación a 4h, las partículas experimentan un notorio incremento en su tamaño, alcanzando dimensiones que llegan hasta los 0.77 micrómetros. No obstante, al elevar el tiempo de calcinación a 8h experimentan un aumento en el tamaño de partícula, llegando a los 0.81 micrómetros. Este notable aumento en el tamaño promedio de partícula está directamente relacionado con la formación de la fase Co_2MnO_4 y con el tiempo de sinterización de las muestras.

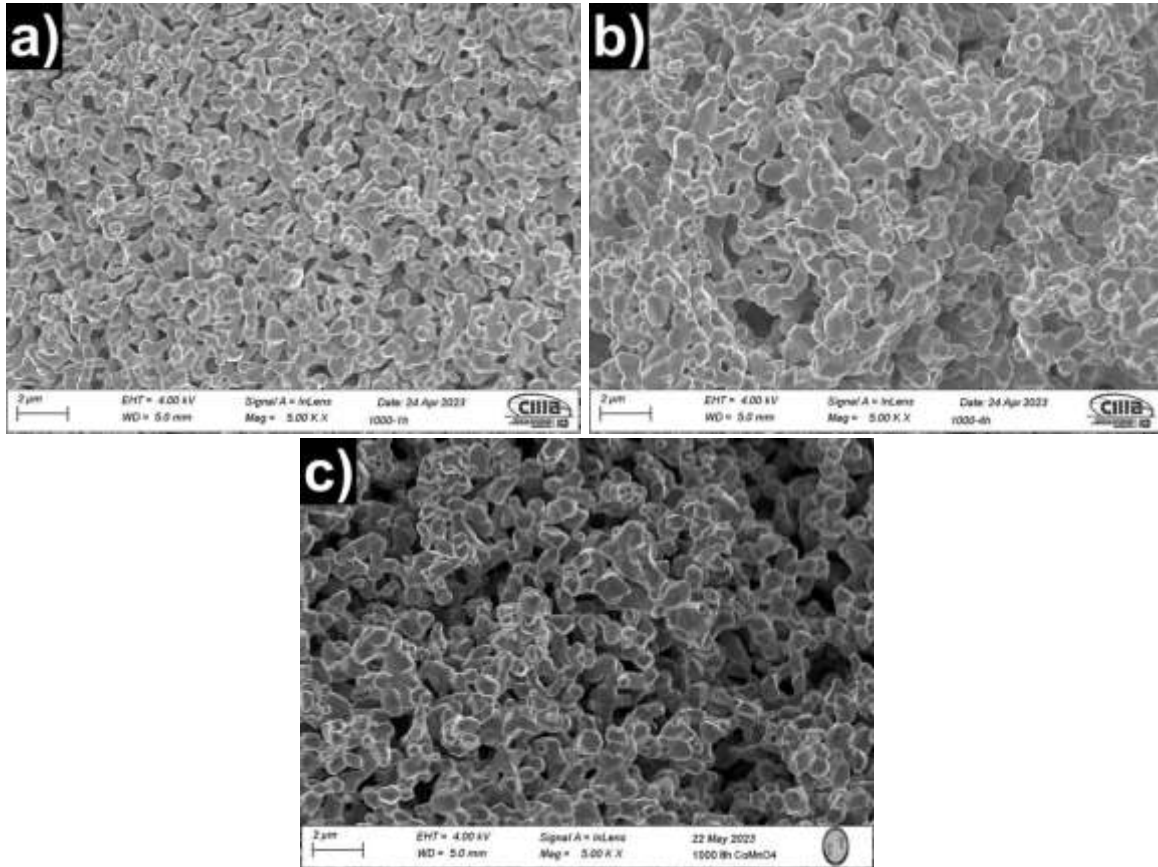


Figura 5-39 Micrografías obtenidas de partículas de Co_2MnO_4 . Las muestras calcinadas a 1000°C durante 1 h (a), 4 h (b) y 8 h (c).

La Figura 5-40 muestra las micrografías obtenidas que presentan las partículas de Co_2MnO_4 obtenidas mediante diferentes tiempos de calcinación (1h, 4h y 8h), a una temperatura de 1100°C . Donde las muestras obtenidas a 1100°C y un tiempo de calcinación de 1h. El tamaño promedio de las muestras fue de 0.80 micrómetros. En las muestras obtenidas con un tiempo de calcinación de 4 horas ocurrió un notable aumento en el tamaño promedio de partícula, llegando a dimensiones de 1.14 micrómetros. No obstante, al elevar el tiempo de calcinación a 8h experimentan un aumento en el tamaño de partícula, llegando a los 1.61 micrómetros. Se confirma que al aumentar el tiempo de calcinación está directamente relacionado con el aumento del tamaño de partícula y el desplazamiento interplanar que se muestra en la Tabla.

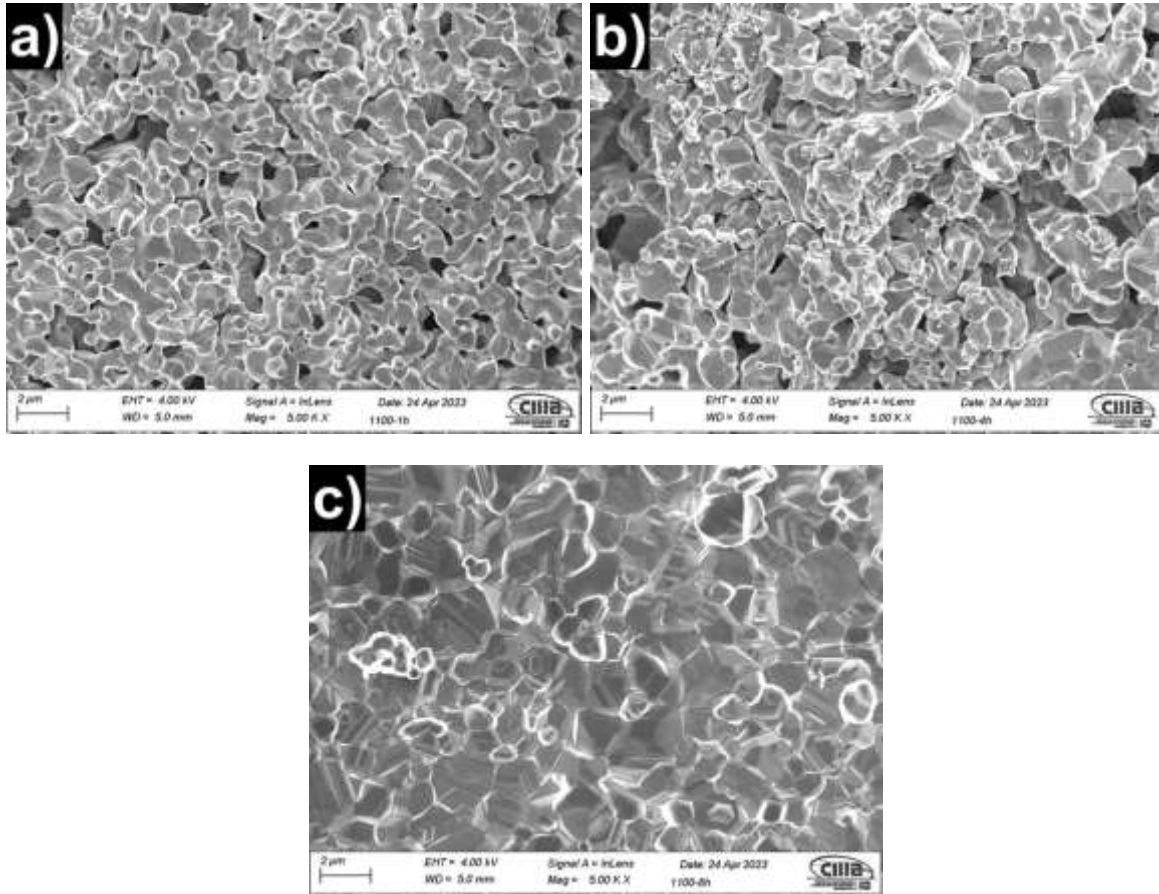


Figura 5-40 Micrografías obtenidas de partículas de Co_2MnO_4 . Las muestras calcinadas a 1100°C durante 1 h (a), 4 h (b) y 8 h (c).

La Figura 5-41 ilustra las micrografías que representan las partículas de Co_2MnO_4 obtenidas mediante diferentes duraciones de calcinación (1 hora, 4 horas y 8 horas) a una temperatura constante de 1200°C . En el caso de las muestras obtenidas a 1200°C y un tiempo de calcinación de 1 hora, se determinó un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 1.60 micrómetros. Sin embargo, las muestras que se sometieron a un tiempo de calcinación de 4 horas experimentaron un significativo incremento en el tamaño promedio de las partículas, alcanzando dimensiones de alrededor de 4.05 micrómetros. De manera similar, al prolongar el tiempo de calcinación a 8 horas, se detectó una reducción en el tamaño de las partículas, llegando a un valor de aproximadamente 3.61 micrómetros.

Estos resultados confirman una correlación directa entre el tiempo de calcinación y el aumento del tamaño de las partículas, así como con el desplazamiento interplanar, como se detalla en la tabla correspondiente. Esta información proporciona una visión detallada de cómo los parámetros de procesamiento influyen en las características morfológicas de las partículas de Co_2MnO_4 , lo cual es esencial para comprender y controlar su comportamiento en aplicaciones específicas.

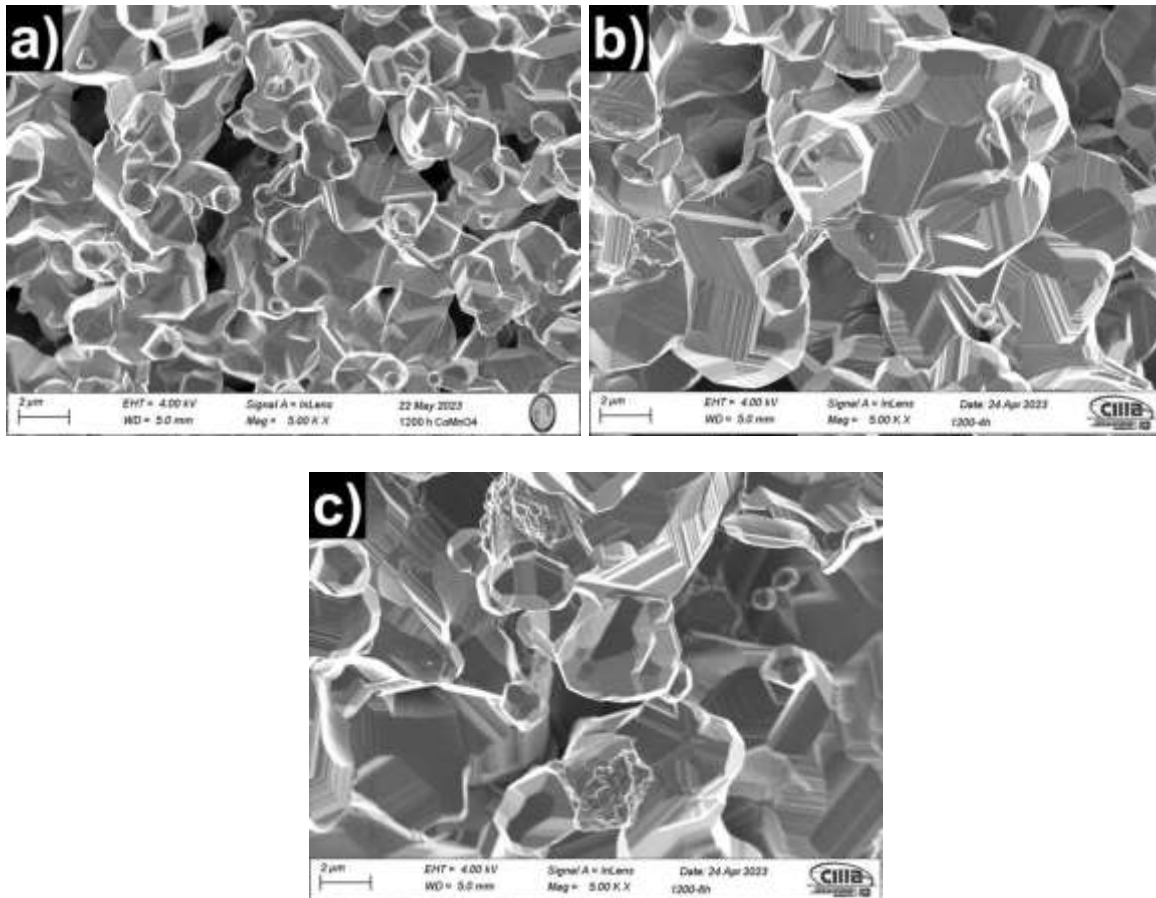


Figura 5-41 Micrografías obtenidas de partículas de Co_2MnO_4 . Las muestras calcinadas a 1200°C durante 1 h (a), 4 h (b) y 8 h (c).

Es fundamental resaltar que, debido a su tamaño diminuto y su amplia área superficial, las partículas exhiben una tendencia innata a la aglomeración, buscando de esta manera minimizar su energía superficial. Este fenómeno es el responsable de las evidentes aglomeraciones que se aprecian en las micrografías.

5.3.3 Difracción de rayos X

Los datos obtenidos sobre la composición y pureza de las muestras sometidas a procesos de calcinación a una temperatura de 1000 °C y diferentes tiempos de calcinación (1h, 4h y 8h) fue complementada mediante el análisis de difracción de rayos-X que se muestran en la Figura 5-42. En todos los casos, se logró una correcta identificación y correspondencia de los picos observados con los patrones cristalográficos que caracterizan al Co_2MnO_4 (ICSD-98-004-4279). Este resultado confirma de manera concluyente la obtención exitosa de la fase deseada, sin la presencia de impurezas.

A partir de la Figura 5-42b, se evidencia un desplazamiento hacia ángulos mayores en todas las reflexiones a medida que el tiempo de calcinación incrementan. Este fenómeno indica un incremento en el parámetro de red "a" y un reacomodo atómico. Para validar y cuantificar esta observación, se llevó a cabo un refinamiento Rietveld. Además, se aprecia una oscilación en la amplitud de los picos, lo que sugiere alteraciones en el tamaño de los cristales. Para evaluar este parámetro, se aplicó la ecuación de Scherrer modificada, considerando una estructura cuasi esférica para todas las partículas en el cálculo de este valor.

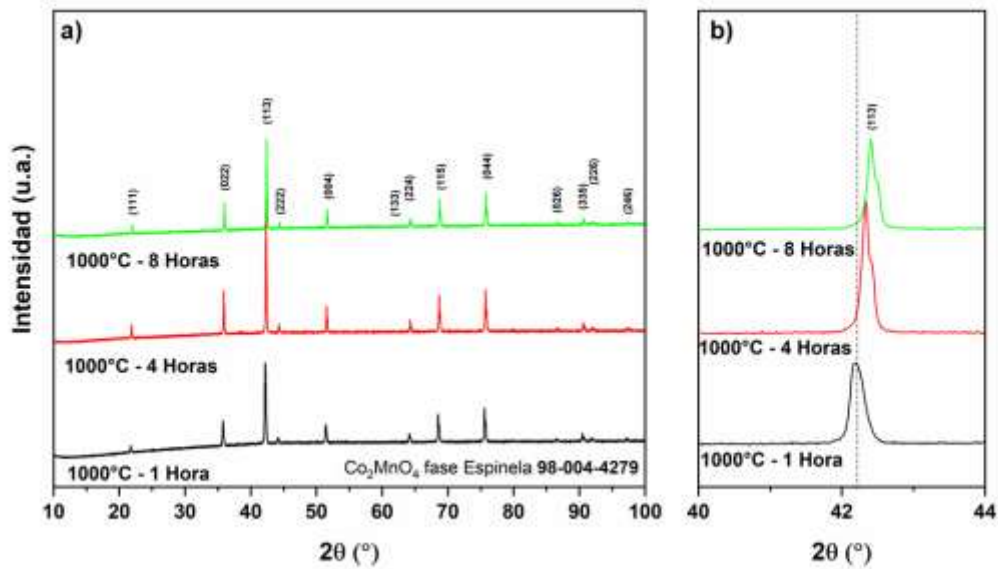


Figura 5-42 a) Difractogramas de la fase Co_2MnO_4 obtenida a 1000°C y diferentes tiempos de calcinación, b) Pico principal.

Los datos obtenidos sobre la composición y pureza de las muestras sometidas a procesos de calcinación a una temperatura de 1100°C y diferentes tiempos de calcinación (1h, 4h y 8h) fue complementada mediante el análisis de difracción de rayos-X que se muestran en la Figura 5-43. En todos los casos, se logró una correcta identificación y correspondencia de los picos observados con los patrones cristalográficos que caracterizan al Co_2MnO_4 (ICSD-98-004-4279). A partir de la Figura 5-43b, se muestra que no ocurre desplazamiento del pico principal en todas las reflexiones a medida que el tiempo de calcinación aumentan. Este fenómeno indica el parámetro de red "a" no se ve afectado y no existe reacomodo atómico, lo que indica la formación completa de la fase deseada. Para validar y cuantificar esta observación, se llevó a cabo un refinamiento Rietveld. No se observó un aumento o disminución en el tamaño de cristal.

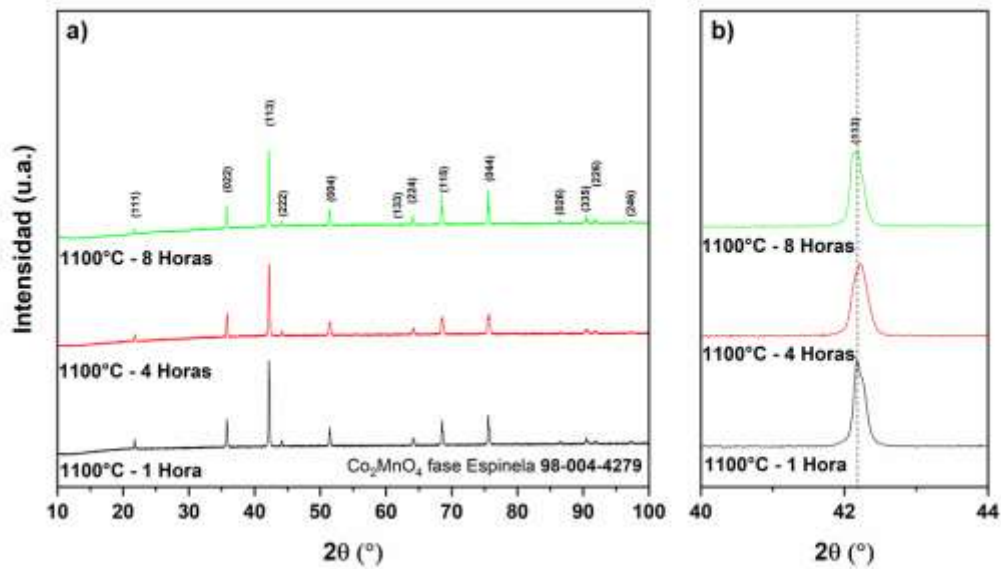


Figura 5-43 a) Difractogramas de la fase Co_2MnO_4 obtenida a 1100°C y diferentes tiempos de calcinación, b) Pico principal.

Los datos obtenidos sobre la composición y pureza de las muestras sometidas a procesos de calcinación a una temperatura de 1200°C y diferentes tiempos de calcinación (1h, 4h y 8h) fue complementada mediante el análisis de difracción de rayos-X que se muestran en la Figura 5-44. En todos los casos, se logró una correcta identificación y correspondencia de los picos observados con los patrones cristalográficos que caracterizan al Co_2MnO_4 (ICSD-98-004-4279), sin embargo, a esta temperatura aparece una segunda fase Co_2O_3 , lo que indica que a esta temperatura ocurre una reacción de descomposición. A partir de la Figura 5-44b, se muestra que no ocurre desplazamiento del pico principal en todas las reflexiones a medida que el tiempo de calcinación aumenta. Este fenómeno indica el parámetro de red "a" se ve afectado, existiendo un corrimiento hacia ángulos menores y un aumento en el pico principal conforme aumenta el tiempo de calcinación. Para validar y cuantificar esta observación, se llevó a cabo un refinamiento Rietveld. Se observó un aumento en el tamaño de cristal, esto puede indicarse por la aparición de una segunda fase.

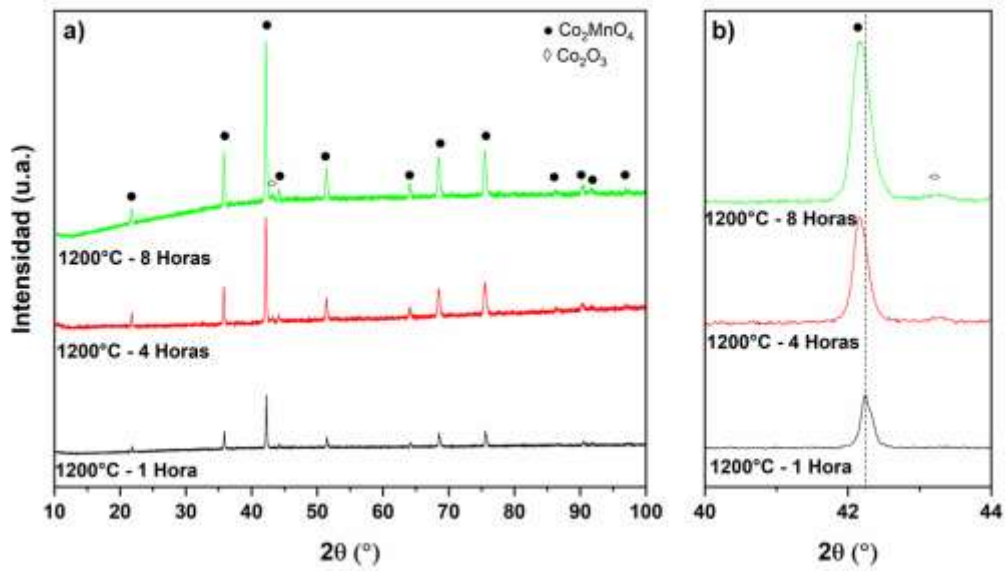


Figura 5-44 a) Difractogramas de la fase Co_2MnO_4 obtenida a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y diferentes tiempos de calcinación, b) Pico principal.

Tabla 5-11 Parámetros físicos de las partículas de Co_2MnO_4 preparadas con diferentes tratamientos térmicos posteriores a la síntesis.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (h)	a (Å)	Tamaño de cristal (nm)	
			Scherrer	Scherrer modificada
1000	1	2.48927	49.9	43.45 ± 0.08
1000	4	2.47925	75.8	59 ± 0.08
1000	8	2.47500	74.1	53.69 ± 0.10
1100	1	2.48833	60	53.4 ± 0.03
1100	4	2.48456	44.7	39.62 ± 0.03
1100	8	2.49180	54.9	37.83 ± 0.13
1200	1	2.48461	62.3	58.07 ± 0.04
1200	4	2.49075	48.2	43.57 ± 0.11
1200	8	2.48946	38.2	37.23 ± 0.06

En resumen, los resultados obtenidos aportan información valiosa que respalda las inclinaciones previamente estudiadas en las micrográficas expuestas en la sección pasada. Las bajas intensidades y la amplitud de los picos en las muestras sometidas a una calcinación a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pueden atribuirse a las condiciones restringidas para

el crecimiento cristalino a dichas temperaturas. A medida que se extiende el tiempo de calcinación de 1 a 4 o 8 horas a una misma temperatura, se aprecian leves cambios en las dimensiones de los cristales de Co_2MnO_4 .

En contraposición, cuando la temperatura de calcinación se incrementa a 1100 °C o 1200 °C, la disminución en el tamaño de los cristales se vuelve más evidentes. Estos resultados subrayan la influencia significativa de la temperatura y el tiempo de calcinación en las características de tamaño de cristal en el material Co_2MnO_4 . Estos hallazgos son esenciales para comprender la evolución de la estructura cristalina y las características del material en cambios en las condiciones de procesamiento, lo que tiene implicaciones importantes en su aplicabilidad en diversos campos científicos e industriales.

El aumento en el parámetro "a" es un fenómeno sumamente intrigante, especialmente debido a la falta de evidencia que sugiera la presencia de átomos distintos a Mn o Co en la estructura cristalina. En lugar de ello, se propone que los esfuerzos en el cristal, inducidos por el intercambio de ubicaciones iónicas entre Mn^{2+} , Co^{3+} y O^{2-} , desempeñan un papel fundamental en la variación observada en el valor de "a". Este fenómeno subraya la complejidad de la estructura cristalina y cómo responde a los cambios en la disposición de los iones, lo que constituye un aspecto de gran relevancia en la investigación de materiales cristalinos y sus propiedades.

5.3.4 Espectroscopia Raman

Dado que la fase se cristalizó en una estructura tipo espinela, según la teoría de grupos deberían observarse cinco modos Raman (E_g , F_{2g} y A_{1g}) [96]. Sin embargo, aunque los espectros obtenidos son comparables a los reportados en la literatura [97], solo muestran tres bandas distintivas.

La Figura 5-45 muestra los espectros Raman de las muestras de Co_2MnO_4 que fueron sometidas a condiciones de recocido. El análisis de espectroscopia Raman

de las muestras de Co_2MnO_4 puede proporcionar información valiosa sobre la preservación de la estructura espinela bajo diferentes condiciones de síntesis.

Dentro del rango espectral de 500 a 800 cm^{-1} , las bandas características están asociadas con las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces metal-oxígeno dentro de la red de Co_2MnO_4 , correspondiendo a los modos E_g , F_{2g} y A_{1g} [64, 98]. En la región de mayor número de onda ($650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), la actividad vibracional se atribuye a los cationes octaédricos, con el modo A_{1g} prominente alrededor de 670 cm^{-1} , asociado con el estiramiento simétrico de los enlaces Co-O en los sitios octaédricos. Los modos F_{2g} y E_g representan las vibraciones de los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. La presencia e intensidad de estos picos en todas las muestras indican que la estructura espinela permanece intacta a pesar de las variaciones en la temperatura y duración del recocido.

Es notable que se observó un desplazamiento en las posiciones de los picos vibracionales con el aumento de la temperatura de recocido, particularmente en la región de mayor número de onda. Este desplazamiento sugiere cambios sutiles en el entorno de enlace local y puede indicar efectos de tensión o esfuerzo dentro de la red cristalina, proporcionando información valiosa sobre la evolución estructural y las transiciones de fase que ocurren dentro de la red de Co_2MnO_4 bajo diferentes tratamientos térmicos. Además, la intensidad de los picos tiende a aumentar con temperaturas de recocido más altas, especialmente en los espectros correspondientes a muestras recocidas a 1200 °C . Este aumento en la intensidad podría ser indicativo de una mayor cristalinidad o de una disposición más ordenada de los cationes dentro de la red.

La consistencia general de los espectros Raman confirma la integridad estructural de las muestras de Co_2MnO_4 mientras que los pequeños desplazamientos espectrales destacan la sensibilidad de la espectroscopia Raman para detectar variaciones microestructurales sutiles.

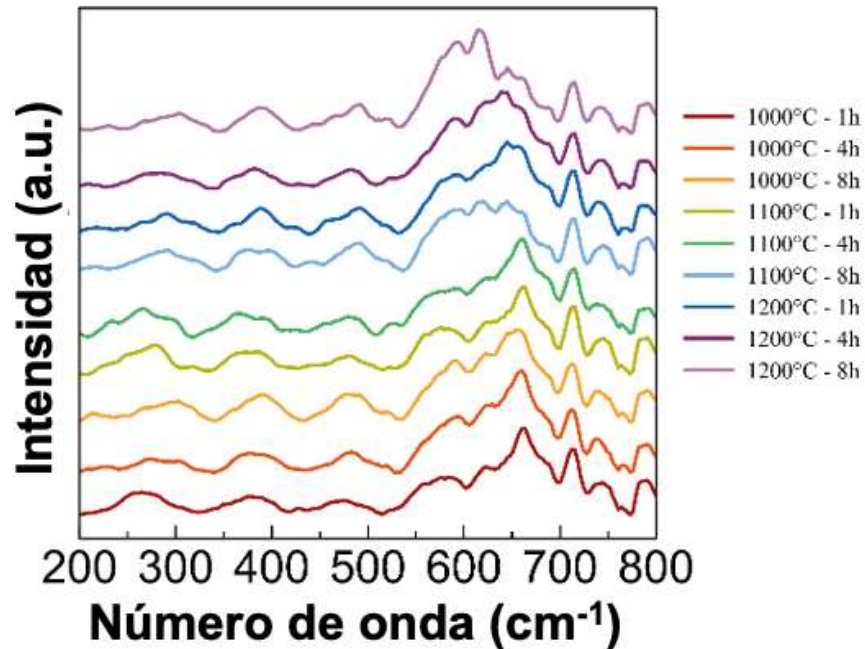


Figura 5-45 Espectro Raman de muestras de Co_2MnO_4 que muestra los modos vibracionales característicos de la estructura espinela cúbica.

5.3.5 Desorden iónico de la fase Co_2MnO_4

La distribución de cationes y el grado de inversión dentro de la estructura espinela de Co_2MnO_4 se evaluaron de manera crítica utilizando el método de Bertaout, el cual ha sido empleado con éxito en investigaciones previas para analizar la ocupación de los sitios catiónicos en diferentes estructuras espinelas [65, 99]. Este método, desarrollado por el cristalógrafo Erwin-Félix Lewy-Bertaut, ofrece un marco cuantitativo para evaluar la distribución de cationes entre los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B) en la red espinela. Generalmente, los iones de manganeso tienden a ocupar los sitios B, mientras que los iones de cobalto pueden distribuirse entre los sitios A y B. Para mantener el equilibrio de cargas positivas, el catión A puede existir en los estados de oxidación $+2$ o $+4$, mientras que el catión B puede estar en los estados de oxidación $+2$ o $+3$. Esta adaptabilidad se debe a la capacidad de los óxidos espinela para acomodar una amplia variedad de sustituciones catiónicas, que pueden ser controladas mediante las condiciones de crecimiento. En el caso de $\text{MnCo}_{2-x}\text{O}_4$ (con $0 \leq x \leq 1$), la distribución catiónica en la red de óxido cúbico clasifica al Co_3O_4 como una espinela normal y al MnCo_2O_4 como una espinela invertida.

En esta tercera etapa hemos logrado con éxito la síntesis de Co_2MnO_4 mediante la técnica de sol-gel, utilizando óxido de propileno e irradiación ultrasónica. Durante este proceso, hemos observado que la temperatura de calcinación del gel seco tuvo un impacto más pronunciado en la cristalización de Co_2MnO_4 en comparación con el tiempo de calcinación. Además, se ha observado que la temperatura tiene un efecto notable en el grado de desorden iónico, como se ha corroborado mediante los resultados obtenidos del análisis de Bertaout.

Las intensidades observadas y calculadas se presentan en la Tabla 5-12. Las reflexiones (111), (222), (220) y (400) fueron seleccionadas para esta comparación porque estos picos son independientes del parámetro de posición del oxígeno (u), varían inversamente con el grado de inversión (x) y no difieren notablemente en sus intensidades. Los planos (111) y (220) se compararon con los planos (222) y (400), respectivamente. Se utilizaron varias combinaciones de los parámetros de inversión y deformación para calcular las intensidades teóricas de estos picos. Este enfoque permitió un cálculo robusto de diferentes parámetros estructurales para MnCo_2O_4 , cubriendo un rango de grado de inversión de ($0 \leq x \leq 1$) y un rango de parámetro de posición del oxígeno de ($1/4 \leq u \leq 1/2$). Al mapear toda la cuadrícula de combinaciones posibles y calcular los errores asociados, se determinaron los valores teóricos más precisos.

La Tabla 5-12 muestra el grado de inversión y el parámetro de posición del oxígeno obtenidos para cada muestra. Las intensidades calculadas muestran una buena concordancia con los valores experimentales (>0.5), lo que indica que se alcanzó una alta precisión con la mejor solución calculada mediante el método de Bertaout. Se observa un aumento notable en el grado de inversión y en el parámetro de posición del oxígeno con el incremento de la temperatura y la duración del recocido. A $1200\text{ }^\circ\text{C}$, el grado de inversión se mantiene constante en 0.5918 tanto para 1 hora como para 8 horas de recocido. Esto sugiere que el sistema puede haber alcanzado un estado de equilibrio en el que el tiempo adicional no influye significativamente en la distribución de los cationes. Por otro lado, el parámetro de posición del oxígeno permanece relativamente estable a través de diferentes temperaturas y tiempos de

recocido, con solo ligeras variaciones. Su rango varía de 0.3893 a 0.3964, indicando ajustes menores en las posiciones del oxígeno dentro de la red espinela a medida que cambian las condiciones de recocido. La estabilidad relativa de los parámetros de posición del oxígeno en las muestras sugiere que la subred de oxígeno no se ve afectada por los cambios en la distribución de cationes, lo cual es esencial para mantener la integridad estructural de la red espinela.

Tabla 5- 12 Intensidades observadas (obs) y calculadas (cal) para partículas de Co_2MnO_4 sintetizadas bajo varios tratamientos térmicos, determinadas utilizando el método de Bertout. Grado de inversión calculado (x) y parámetro posicional del oxígeno (u). La tabla compara las intensidades de picos experimentales y teóricas, proporcionando una evaluación cuantitativa de la distribución de cationes y los parámetros estructurales dentro de la red de espinela.

Muestra	(400/422)		(220/400)		(x)	$(u)^{43m}$
	Obs	Cal	Obs	Cal		
1000-1h			1.3925	1.3856	0.3265	0.3908
1000-8h			1.4493	1.4560	0.4490	0.3908
1100-1h			1.6481	1.6435	0.4082	0.3964
1100-8h			1.5712	1.5732	0.7143	0.3893
1200-1h			1.5509	1.5615	0.5918	0.3913
1200-8h			1.6489	1.6556	0.5918	0.3939

La Figura 4-46 muestra gráficos de contorno que representan las diversas combinaciones del grado de inversión y el parámetro de deformación. La solución ideal está indicada por un asterisco. El grado de inversión, definido como la fracción de iones de cobalto (Co) que ocupan los sitios tetraédricos, mostró una variación dependiente de la temperatura, desde 0.3265 (1000 °C, 1h) hasta 0.5918 (1200 °C, 8h). Esta tendencia sugiere que la energía térmica facilita la migración de cationes entre sitios, lo que lleva a una distribución más aleatoria a temperaturas elevadas. Por ejemplo, las muestras recocidas a temperaturas más bajas mostraron una distribución de cationes más ordenada, con iones de cobalto ocupando predominantemente los sitios octaédricos. Esta observación es consistente con las modificaciones estructurales observadas en los difractogramas de XRD, donde la expansión de la red y la formación de cristalitas se relacionaron con desplazamientos en el plano (311) a medida que la temperatura aumenta de 1000 °C a 1200 °C. Los períodos de calcinación prolongados aumentaron aún más el grado de inversión, lo que indica que la exposición térmica prolongada promueve el equilibrio

de las posiciones de Co dentro de las dos subredes. Estos hallazgos destacan el ordenamiento y desordenamiento de la celda cristalina y enfatizan la importancia de un control preciso sobre las condiciones de síntesis para ajustar el grado de inversión y lograr las características funcionales deseadas en los óxidos de espinela.

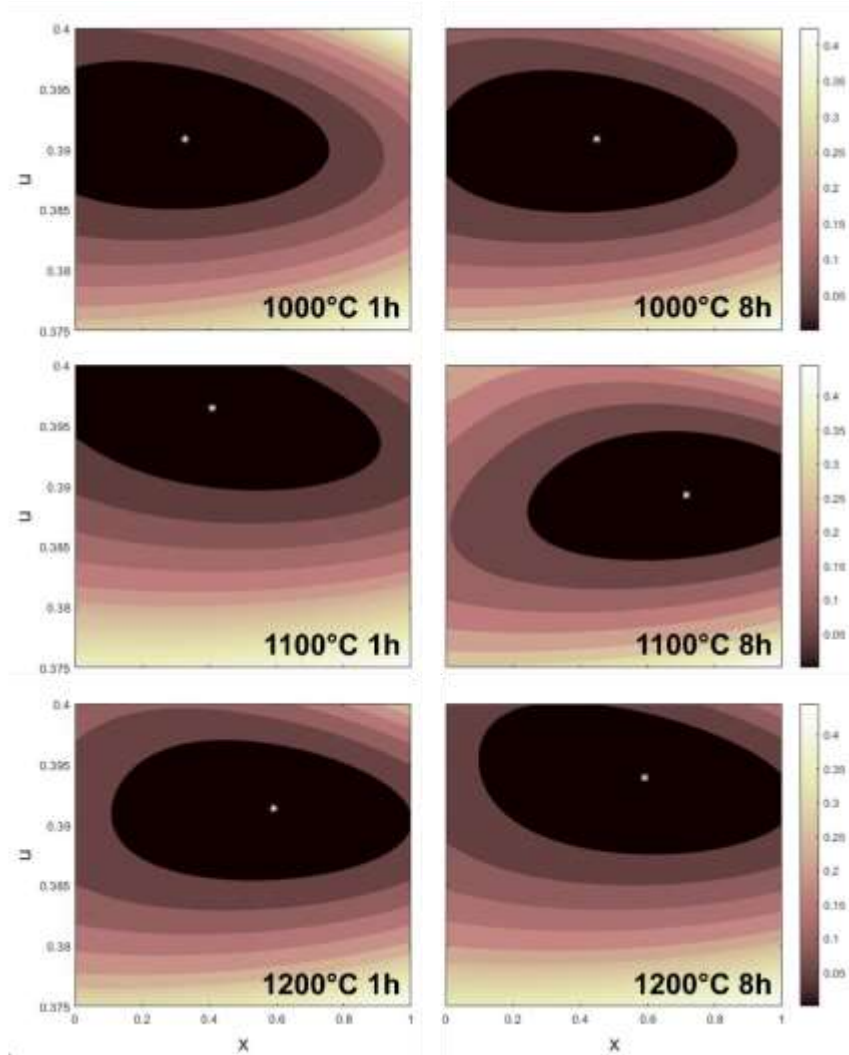


Figura 5- 46 Gráficos de contorno que muestran las soluciones del grado de inversión (x) y el parámetro posicional del oxígeno (u) en partículas de Co_2MnO_4 sintetizadas bajo diferentes tratamientos térmicos: 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C durante 1 y 8 horas.

Los difractogramas teóricos ilustran el impacto del parámetro de grado de inversión (x) y del parámetro posicional del oxígeno (u) en las intensidades de varios picos de difracción en una estructura de espinela. Como se muestra en la Figura 5-47, se presentan difractogramas para tres grados de inversión diferentes ($x = 0, 0.5, 1$) y tres parámetros posicionales del oxígeno ($u = 30/80, 31/80, 32/80$), con las intensidades normalizadas al pico en (311). En la configuración normal de espinela

($x = 0$), las reflexiones se clasifican en las clases A, B, C, D y E. Además, las flechas rojas destacan cambios significativos (+/-) en las intensidades de los picos, indicando un aumento en el desorden y una reducción en la cristalinidad. A partir de la figura, se puede observar que el grado de inversión aumenta y que esto está asociado a una disminución notable en las intensidades de los picos para las clases C y D, particularmente en los planos (220) y (400), que son sensibles a la distribución de cationes. Por el contrario, las intensidades para las reflexiones de la clase E aumentan con un mayor grado de inversión, indicando cambios en la estructura de la red. Se observan efectos de segundo orden en las reflexiones de las clases A y B; sin embargo, estos cambios son mínimos y pueden considerarse insignificantes en términos de su contribución al aumento del desorden dentro de la red cristalina. Los cambios en el parámetro posicional del oxígeno ($30/80 \leq u \leq 32/80$) alteraron ligeramente las posiciones e intensidades de los picos. Las intensidades de difracción disminuyen con valores más altos de (u), indicando que la estructura de espinela se vuelve cada vez más desordenada.

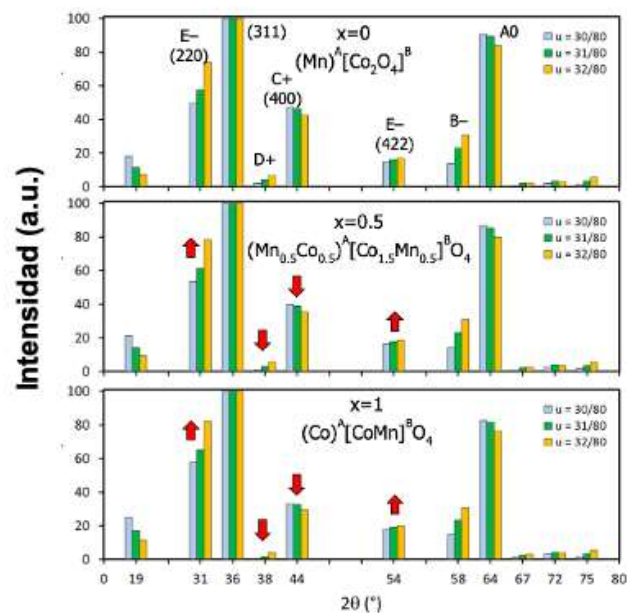


Figura 5- 47 Difractogramas teóricos de rayos X de MnCo_2O_4 generados utilizando las intensidades calculadas para diversos escenarios del parámetro de grado de inversión ($0 \leq x \leq 1$) y del parámetro de deformación ($30/80 \leq u \leq 32/80$).

Finalmente, la relación $I(220)/I(400)$ puede usarse como un indicador confiable del grado de inversión dentro de la estructura de espinela. Los datos muestran que relaciones más altas corresponden a grados de inversión más altos. Notablemente, un parámetro posicional del oxígeno más bajo ($u = 30/80$) produce un aumento más pronunciado en el grado de inversión, sugiriendo una respuesta estructural más sensible a la redistribución de cationes. En contraste, valores más altos de (u) conducen a cambios más graduales, reflejando un efecto menos pronunciado en el grado de inversión. También se analizó la relación $I(400)/I(422)$ para diferentes parámetros posicionales del oxígeno. Los datos indican una relación inversa entre la relación de intensidades y el grado de inversión. En este caso, la pronunciación del descenso en el grado de inversión es más notable a valores más altos de (u), indicando una respuesta estructural más fuerte a los cambios en la distribución de cationes cuando el parámetro posicional del oxígeno es mayor. Estas observaciones sugieren que ambas relaciones de intensidades pueden verse significativamente influenciadas por el parámetro posicional del oxígeno.

De acuerdo con los resultados obtenidos, hemos seleccionado las partículas de Co_2MnO_4 obtenidas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora como dopantes para su uso en el estudio del sistema varistor que se abordará en la Etapa 4. La próxima sección presentará un análisis sistemático que investiga cómo las partículas de Co_2MnO_4 seleccionadas influye en los sistemas varistores basados en SnO_2 .

5.4 Etapa 4: Efectos de las partículas de Co_2MnO_4 en un cerámico varistor a base de SnO_2

Como se detalló en el Capítulo 2, es de vital importancia de analizar las posibles interacciones entre los precursores durante la obtención de cerámicos varistores basados en SnO_2 . Para abordar esta cuestión, en esta etapa se planteó la estrategia de incorporar de manera gradual partículas de Co_2MnO_4 en un sistema cerámico fundamentado en SnO_2 . El objetivo principal de este enfoque es adquirir una comprensión más profunda de la interacción y el posible comportamiento de las

partículas de Co_2MnO_4 con la matriz cerámica de SnO_2 durante el proceso de sinterización.

5.4.1 Estructura cristalina y microestructura

La Figura 5-48 exhibe patrones característicos de difracción de rayos-X que corresponden a las muestras que contienen adiciones de partículas de Co_2MnO_4 en diferentes porcentajes molares (0.00, 0.50, 1.00, 2.00 y 4.00%mol) y se identifica principalmente la fase de óxido de estaño tipo casiterita (ICSD 98-010-7228). Cabe destacar que, debido a las limitaciones de detección del equipo utilizado, no se pudieron identificar fases secundarias en los patrones DRX, a pesar de la incorporación de óxido de manganeso. Sin embargo, la posible presencia de estas fases secundarias puede ser analizada con mayor detalle mediante técnicas como la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el espectroscopio de dispersión de energía (EDS).

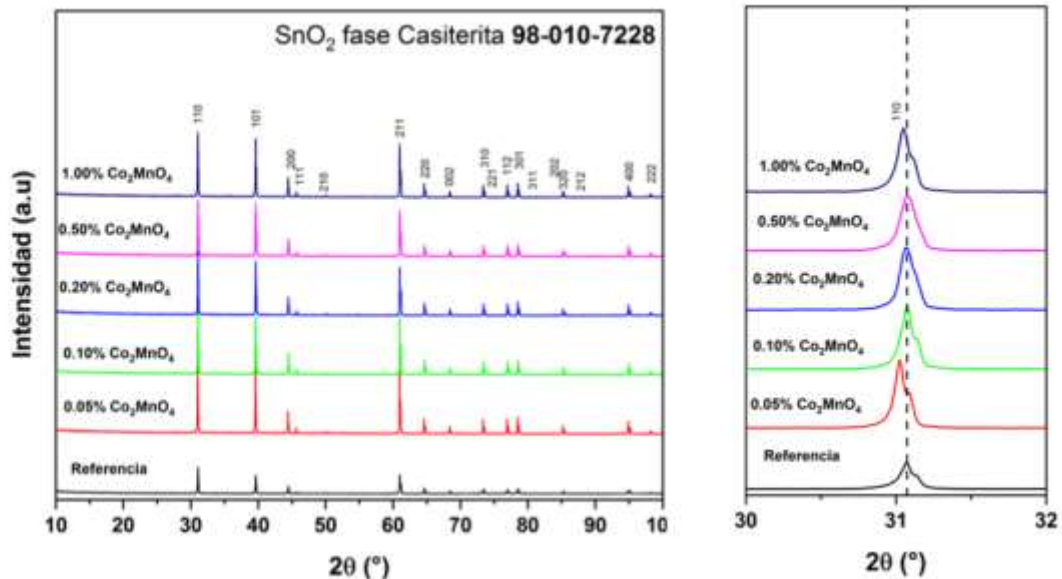


Figura 5-48 Difractogramas representativos de los varistores dopados con Co_2MnO_4 .

Tabla 5-13 Valores de diferentes parámetros relacionados con las propiedades eléctricas de los varistores dopados con Co_2MnO_4 . Donde ρ_R es la densidad residual, P es la porosidad, L_k es la corriente de fuga, L es el tamaño de grano promedio, α es el coeficiente de no linealidad y E_B es el voltaje de ruptura.

Muestra	ρ_R (%)	P (%)	$L_k(\text{mA}/\text{cm}^2)$	L (μm)	α	E_B (V/cm)
Referencia	97.62397	2.37603	--	--	--	--
0.05 mol% MnO_2	96.9450	3.0549	--	3.3	--	--
1.00 mol% MnO_2	96.7938	3.2061	0.389	>3.3	3.80	3322.97
2.00 mol% MnO_2	95.7179	4.2820	0.207	>3.3	4.76	2877.99
4.00 mol% MnO_2	91.9847	8.0152	0.376	<2.8	5.24	2738.55

*Densidad teórica del SnO_2 es $6.95 \text{ g}/\text{cm}^3$.

En la muestra sin dopar con partículas de Co_2MnO_4 (Figura 5-49), se puede observar que la microestructura está compuesta en gran número de partículas de SnO_2 unidas por el efecto de *estrechamiento*; la porosidad es alta y la densificación es baja, esto debida a la falta de un dopante que ayude a mejorar la densidad.

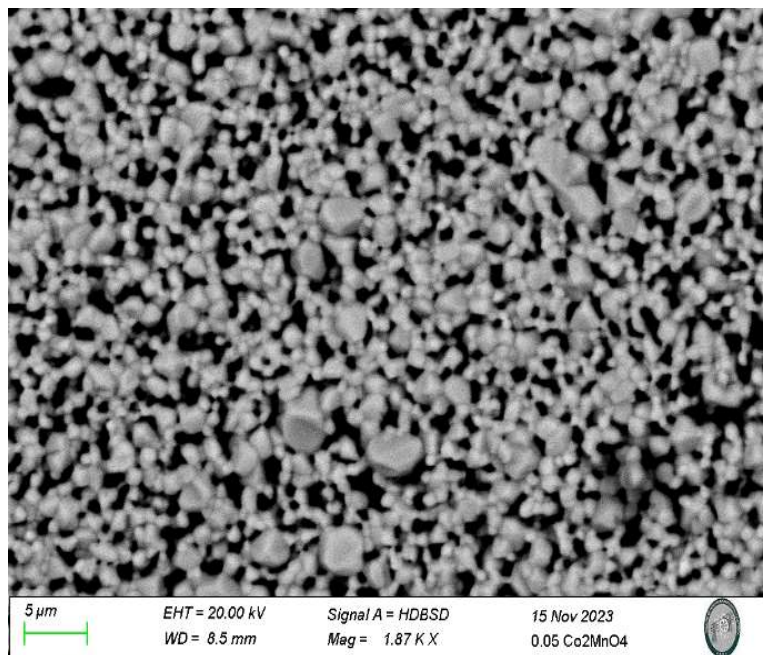


Figura 5- 49 Morfología de la muestra referencia.

La Figura 5-50 muestra las micrografías de la superficie de todos los varistores experimentales. Los resultados obtenidos de la densidad, porosidad, tamaño de grano, y contracción lineal se presentan en la Tabla 5-12. En todas las micrografías, se observa una microestructura compacta compuesta por granos de SnO_2 sinterizados con morfologías diversas y una porosidad que aumenta en proporción directa a la cantidad de Co_2MnO_4 .

El tamaño de grano promedio se encuentra en los rangos de $3.3 \mu\text{m}$ hasta $2.8 \mu\text{m}$, esta disminución es directamente proporcional al porcentaje molar añadido de Co_2MnO_4 . Los granos de SnO_2 exhiben dos morfologías distintas: una es casi esférica, mientras que la otra se describe como facetada con bordes rectos. Esta observación es coherente con las propiedades del SnO_2 sinterizado mediante la inclusión de dopantes densificantes.

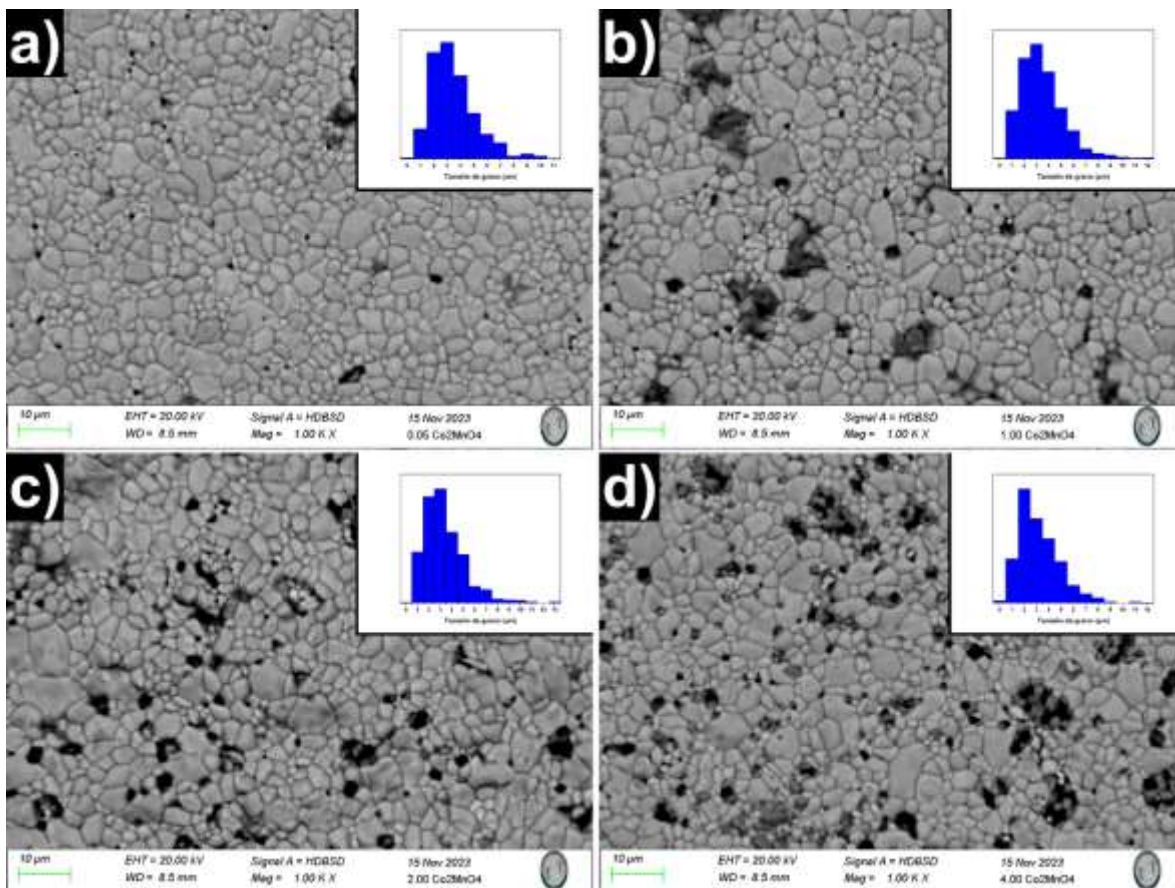


Figura 5-50 Microestructura de los varistores dopados con Co_2MnO_4 .

Un análisis detallado de los datos presentados en la Tabla 5-12 indica que la inclusión de Co_2MnO_4 resulta en un incremento en la porosidad y una disminución en la densidad del material. Esta tendencia puede ser comprendida al considerar el tipo de sinterización facilitada por los dopantes incorporados. Cuando el polvo compactado de SnO_2 se calienta a una temperatura cercana al 80% de su punto de fusión (aproximadamente $1300\text{ }^\circ\text{C}$), se desencadena un proceso de transferencia de masa entre las partículas y una disminución en su energía superficial. De los seis mecanismos reconocidos en la literatura para este fenómeno, solo aquellos relacionados con la transferencia de masa en los límites de grano y los asociados con defectos cristalinos tienen efectos significativos en la densificación del material.

Las rutas potenciales de transferencia de materia en los granos de SnO_2 se refieren a los posibles mecanismos mediante los cuales los átomos o iones pueden moverse dentro de los granos de SnO_2 durante la sinterización. Estas rutas son fundamentales para entender cómo se produce la densificación del material. En este contexto, se destaca que las transferencias de masa 4, 5 y 6 son responsables de aumentar la densidad del material.

Transferencia de Masa 4: Esta ruta de transferencia de masa implica la migración de átomos a lo largo de los límites de grano. Cuando los granos se encuentran durante la sinterización, los átomos en la interfaz de los granos pueden moverse a lo largo de los límites de grano para llenar los vacíos o poros entre los granos adyacentes. Este proceso contribuye a la densificación del material al reducir la cantidad de porosidad.

Transferencia de Masa 5: En esta ruta, los átomos o iones se mueven a través de defectos cristalinos en el interior de los granos. Estos defectos cristalinos pueden incluir vacantes (lugares vacíos en la estructura cristalina) o intersticios (lugares ocupados por átomos adicionales). La migración a través de estos defectos cristalinos permite que los átomos se desplacen a lo largo de los granos y contribuyan nuevamente a la densificación del material.

Transferencia de Masa 6: La transferencia de masa 6 implica la difusión de átomos o iones a través de los límites de grano. En lugar de moverse a lo largo de los límites de grano, los átomos pueden atravesar directamente los límites de grano hacia los granos vecinos. Este proceso también ayuda a reducir la porosidad y aumentar la densidad del material.

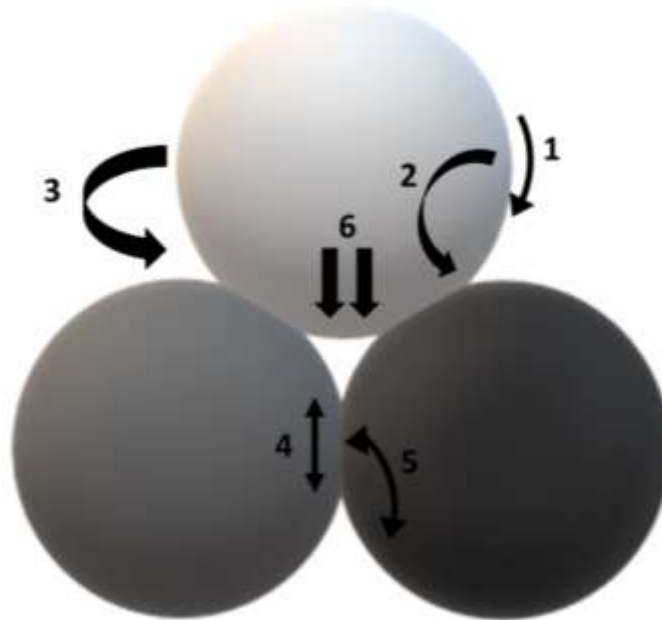


Figura 5-51 Potenciales vías de transferencia de masa dentro de los granos de SnO_2 .

La caracterización topográfica propuesta por Euler para el desarrollo de granos emerge como una herramienta teórica crucial para evaluar la eficacia de los dopantes incorporados en la matriz de SnO_2 en la formación de un cuerpo sinterizado [100]. Esta descripción se basa en la teoría matemática de Euler que se utiliza para analizar la topología de los objetos en diferentes dimensiones. En este contexto, se emplea la teoría de Euler para anticipar el número y la configuración de los polígonos que constituyen la estructura de granos en un material cerámico totalmente sinterizado. En un plano bidimensional (similar a las micrografías), la forma media de los granos prevista por Euler se compone de polígonos con seis lados.

Sin embargo, es importante destacar que no todos los granos tendrán exactamente seis lados. Algunos granos tendrán más de seis lados, lo que significa que tendrán límites cóncavos, mientras que otros granos tendrán menos de seis lados, lo que indica que tendrán límites convexos. Estos granos con formas diferentes contribuirán a mantener un valor promedio de seis lados para los polígonos.

La descripción topográfica de Euler se utiliza para determinar el número de límites de grano, vértices, aristas y caras en un material policristalino. Esta información es esencial para comprender cómo se conectan los granos en el material y cómo se distribuyen los límites de grano en el espacio tridimensional.

Además, la descripción topográfica de Euler es valiosa para analizar la evolución de los granos durante procesos como la recristalización y el crecimiento de granos. Permite predecir cómo cambian la forma y el tamaño de los granos a medida que se modifican las condiciones de procesamiento. La teoría de Euler permite hacer predicciones sobre la morfología de los granos y cómo varía en función de diferentes factores, como la presencia de dopantes en la matriz de SnO_2 y la energía libre superficial de los granos. Esto es valioso para comprender y controlar las propiedades de los materiales cerámicos sinterizados, ya que la morfología de los granos puede influir en sus propiedades mecánicas y eléctricas, entre otras [101].

La Figura 5-52 representa el mapeo químico llevado a cabo en la superficie de los varistores mediante espectroscopia de energía dispersiva. En todos los sistemas cerámicos que incorporaron Co_2MnO_4 sintetizado previamente, se observó una dispersión elemental de los dopantes uniforme, sin señales de segundas fases ni conglomerados notables. Estos hallazgos en conjunto respaldan la hipótesis que se ha examinado a lo largo de este estudio.

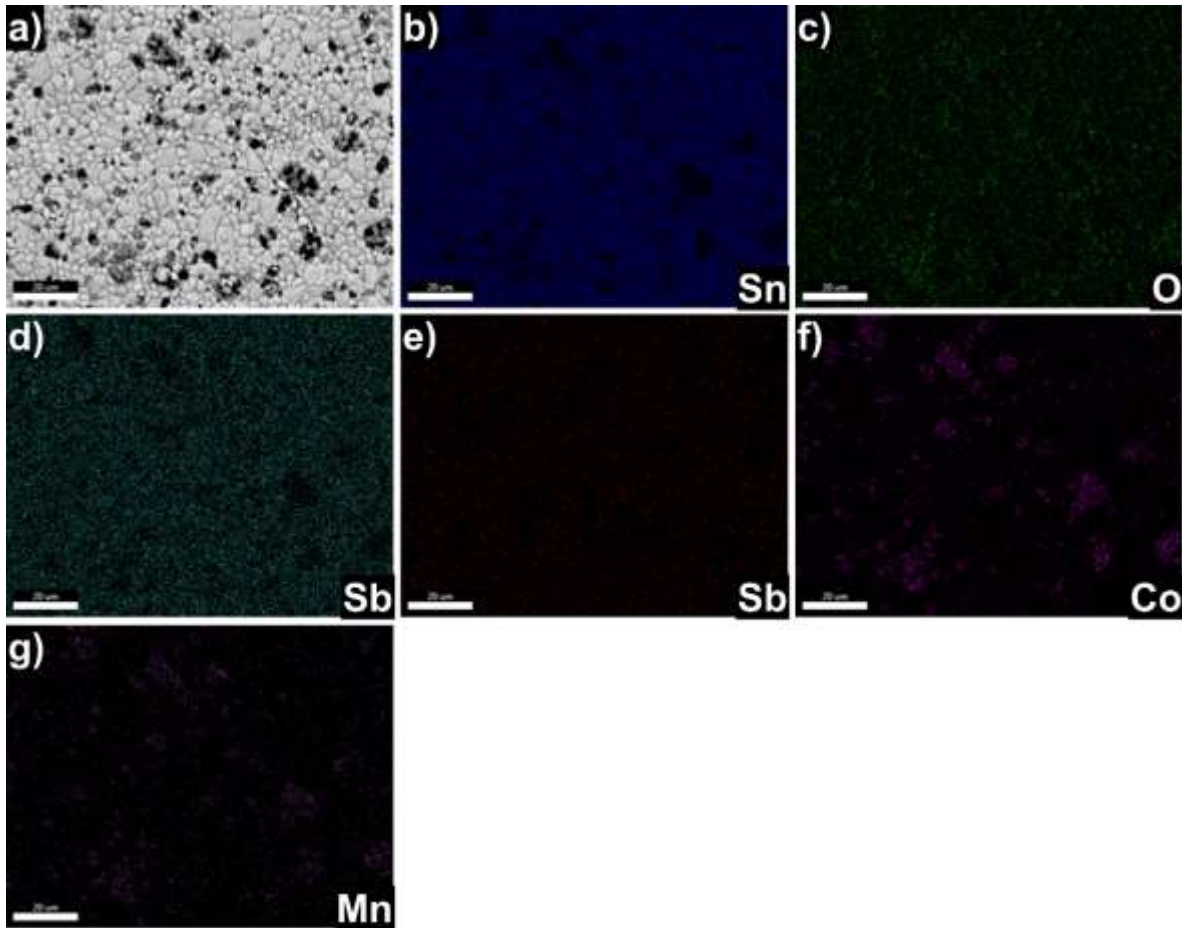


Figura 5-52 Mapas de distribución elemental para muestras que contienen 4% de Co_2MnO_4 .

5.4.2 Propiedades eléctricas

La Figura 5-53 exhibe gráficos de tipo logarítmico que representan las relaciones entre la corriente y la tensión eléctricas (J-E) en muestras que han sido dopadas con partículas de Co_2MnO_4 . Se confirmó la repetitividad de todas las muestras, en las curvas J-E se observó un comportamiento eléctrico no lineal, es decir, no óhmico. Cuando se añade Co_2MnO_4 en cantidades iguales o mayores a 1.00%mol;

La Tabla 5-12 proporciona los resultados obtenidos de las mediciones eléctricas, incluyendo los valores promedio del parámetro "alfa" para las muestras que han sido dopadas con Co_2MnO_4 . Para los niveles de dopaje (1.00, 2.00 y 4.00 mol%), se encontraron valores de alfa de 3.8, 4.76 y 5.24, respectivamente. Además, de

acuerdo con los datos presentados en la Tabla 12, los valores del campo eléctrico de ruptura (E_b) fueron, 3322.97, 2877.99 y 2738.55 V/cm. El tamaño promedio de los granos (L) se mantuvo constante en μm para todas las muestras.

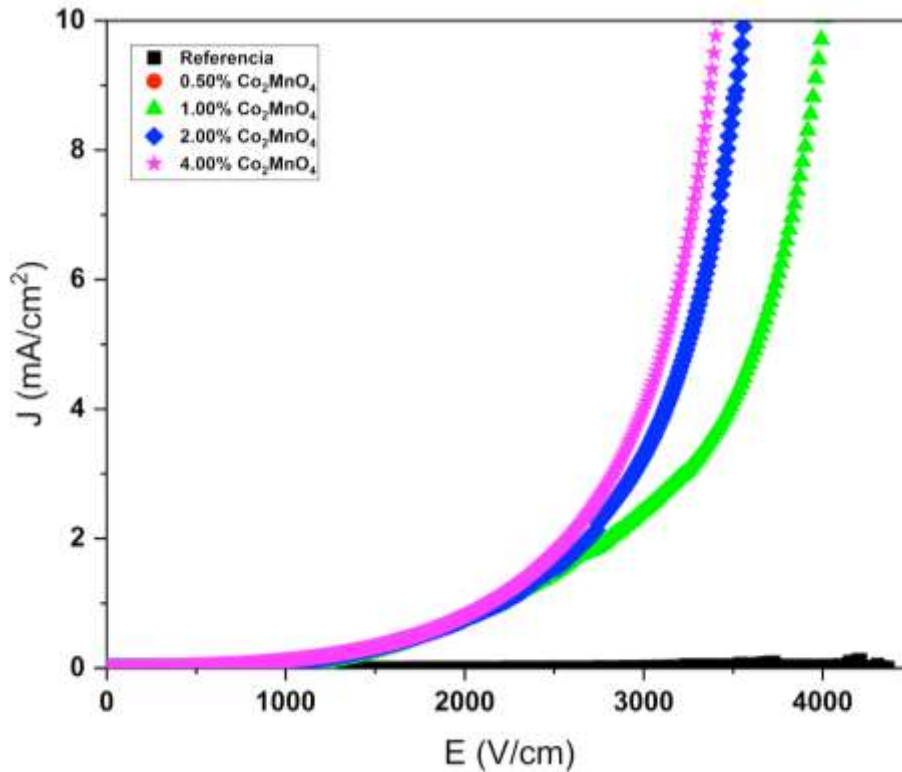
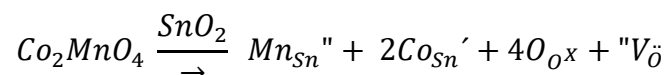


Figura 5-53 Gráficos característicos E/J de los sistemas dopados con Co_2MnO_4 .

Basándonos en lo discutido en este trabajo, es factible analizar el impacto de la fase Co_2MnO_4 en la generación de barreras de potencial en sistemas varistores que utilizan SnO_2 como base. La estabilidad de las partículas de Co_2MnO_4 desde la temperatura ambiente hasta el inicio del proceso de sinterización del SnO_2 propone que los iones de cobalto (Co) y manganeso (Mn) se segregan directamente de la fase Co_2MnO_4 y se incorporan inmediatamente en la estructura cristalina del SnO_2 sin formar fases secundarias. A partir de esta observación, se propone en la Ecuación 4.12 un nuevo mecanismo de difusión que describe los defectos cristalinos generados cuando el SnO_2 se dopa con Co_2MnO_4 .



La expresión anterior señala que cuando se sustituye el ion Sn^{4+} por Mn^{2+} y Co^{3+} , se generan sitios con carga negativa en la red cristalina. Para mantener el equilibrio de carga y masa en la estructura del cristal, se producen vacancias de oxígeno (sitios con carga positiva que son más propensos a formarse).

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación ha logrado abordar una serie de preguntas que se plantearon cuidadosamente al principio de cada etapa. Estas preguntas tenían como objetivo principal evaluar la hipótesis central, que era comprender los mecanismos a través de los cuales la fase Co_2MnO_4 interactúa con la matriz de SnO_2 en un sistema cerámico varistor. Asimismo, se han generado nuevos conocimientos y perspectivas que serán de gran utilidad para investigaciones futuras en este campo. Las conclusiones de este estudio, agrupadas por etapas, se presentan a continuación.

Etapa 1: El sistema cerámico $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ fue dopado con óxido de manganeso en diferentes estados de oxidación (MnO , Mn_2O_3 y MnO_2) y concentraciones. En las muestras dopadas con óxido de manganeso en altas concentraciones, se presentó la formación de una fase secundaria Mn_3O_4 , mientras que en las muestras con menores concentraciones no se detectó mediante DRX debido a los límites de detección del equipo. Todas las muestras presentaron un comportamiento óhmico.

Etapa 2: Basándonos en lo mencionado anteriormente, se adicionó óxido de cobalto al 1% molar al primer sistema cerámico, variando el contenido de óxido de manganeso en sus diferentes estados de oxidación. En estos nuevos sistemas cerámicos, se formó in situ la fase Co_2MnO_4 , presentando un comportamiento no óhmico y campos eléctricos de ruptura más altos que la muestra de referencia.

Etapa 3: Posteriormente, se sintetizó la fase Co_2MnO_4 utilizando parámetros óptimos de obtención a una temperatura de 1100 °C durante 1 hora. Esta fase obtenida se utilizó como dopante en el sistema cerámico $\text{SnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$.

Etapa 4: Finalmente, en todos los sistemas cerámicos dopados con Co_2MnO_4 , se pudo determinar que la distribución de los dopantes fue uniforme, y no se observó la presencia de fases secundarias o aglomeraciones significativas. Sin embargo, para lograr propiedades no óhmicas, se requiere dopar el sistema con un porcentaje igual o mayor al 1.00% mol. Este dopante desempeña un papel fundamental al mejorar el coeficiente de no linealidad y modificar el campo eléctrico de ruptura en

el material. En conclusión, la inclusión de Co_2MnO_4 exhibe una mayor estabilidad en la formación de barreras de potencial, lo que conduce a una menor variación en las propiedades eléctricas del material y, en consecuencia, a una mayor consistencia en las propiedades del sistema varistor.

Anexos

A.1 Histogramas obtenidos en tamaño de grano

En la **Figura A-1** se exhiben histogramas detallados que ilustran las variaciones en los tamaños de grano observados en las muestras dopadas con Mn_2O_3 . El propósito fundamental de esta representación gráfica es consolidar y corroborar el tamaño promedio de grano que ha sido analizado de acuerdo con las especificaciones establecidas en la norma E-112.

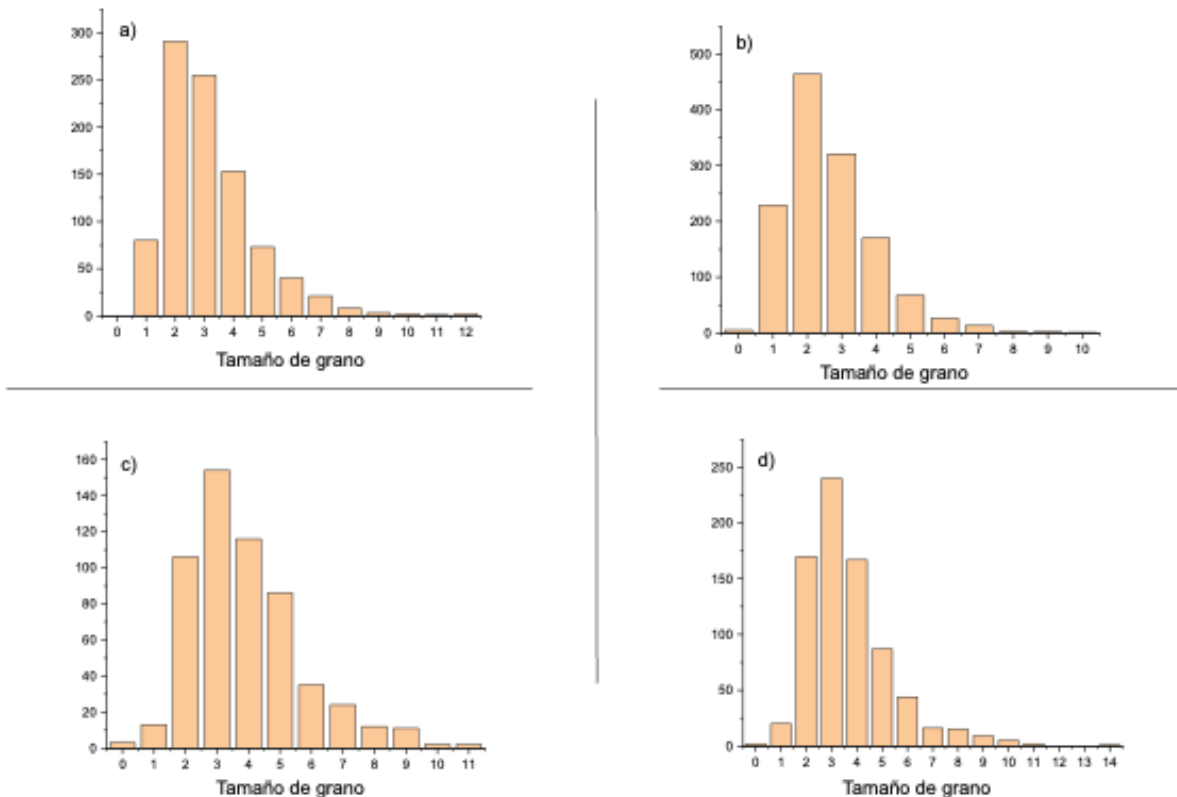


Figura A 1 Histogramas en muestras dopadas con Mn_2O_3 con porcentajes de 0.50 (a), 1.00 (b), 2.00 (c) y 4.00 %mol (d).

Cada barra en los histogramas representa la frecuencia de ocurrencia de un tamaño particular de grano, proporcionando así una visión detallada de la distribución de los tamaños en el conjunto de datos. Este enfoque detallado es esencial para validar y respaldar la precisión del análisis del tamaño promedio de grano, asegurando la conformidad con los estándares normativos establecidos.

Este análisis más amplio y detallado a través de los histogramas contribuye a fortalecer la confianza en los resultados obtenidos, permitiendo una comprensión más completa de la variabilidad en los tamaños de grano presentes en las muestras dopadas con Mn_2O_3 , y respaldando la validez de los hallazgos en consonancia con la norma E-112.

En la **Figura A-2** se exhiben histogramas detallados que ilustran las variaciones en los tamaños de grano observados en las muestras dopadas con MnO. El propósito fundamental de esta representación gráfica es consolidar y corroborar el tamaño promedio de grano que ha sido analizado de acuerdo con las especificaciones establecidas en la norma E-112.

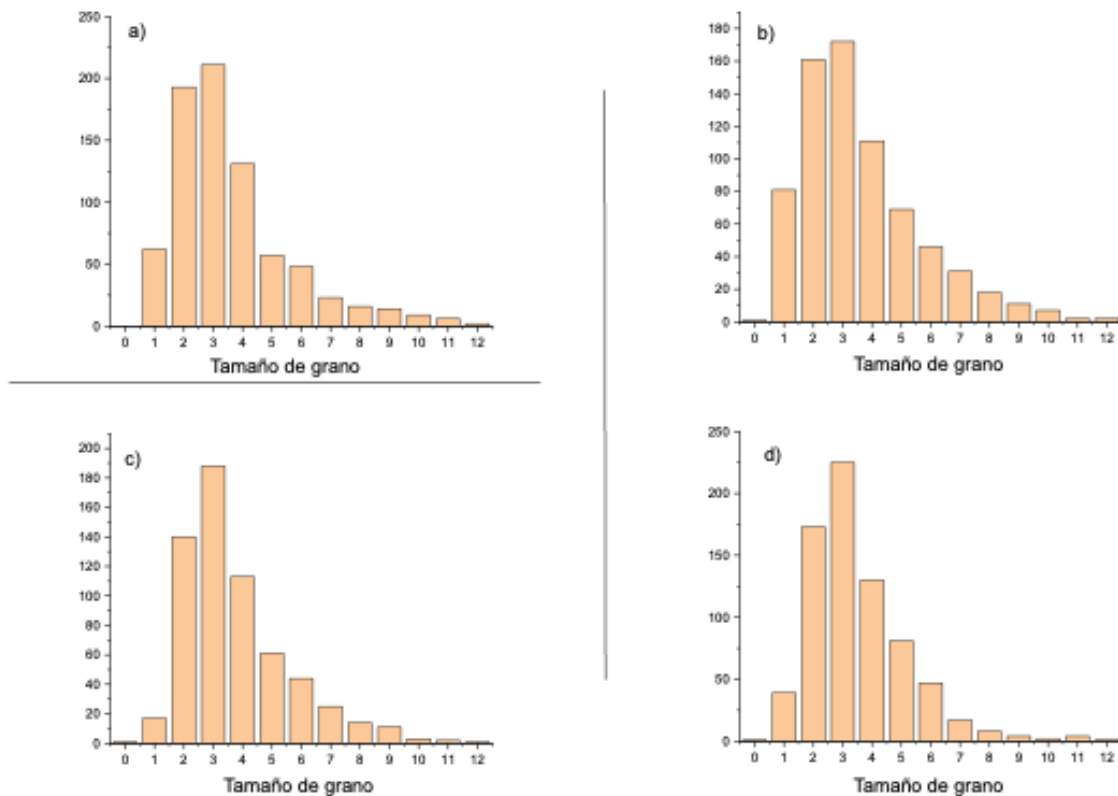


Figura A 2 Histogramas en muestras dopadas con MnO con porcentajes de 0.50 (a), 1.00 (b), 2.00 (c) y 4.00 %mol (d).

En la **Figura A-3** se exhiben histogramas detallados que ilustran las variaciones en los tamaños de grano observados en las muestras dopadas con MnO_2 . El propósito

fundamental de esta representación gráfica es consolidar y corroborar el tamaño promedio de grano que ha sido analizado de acuerdo con las especificaciones establecidas en la norma E-112.

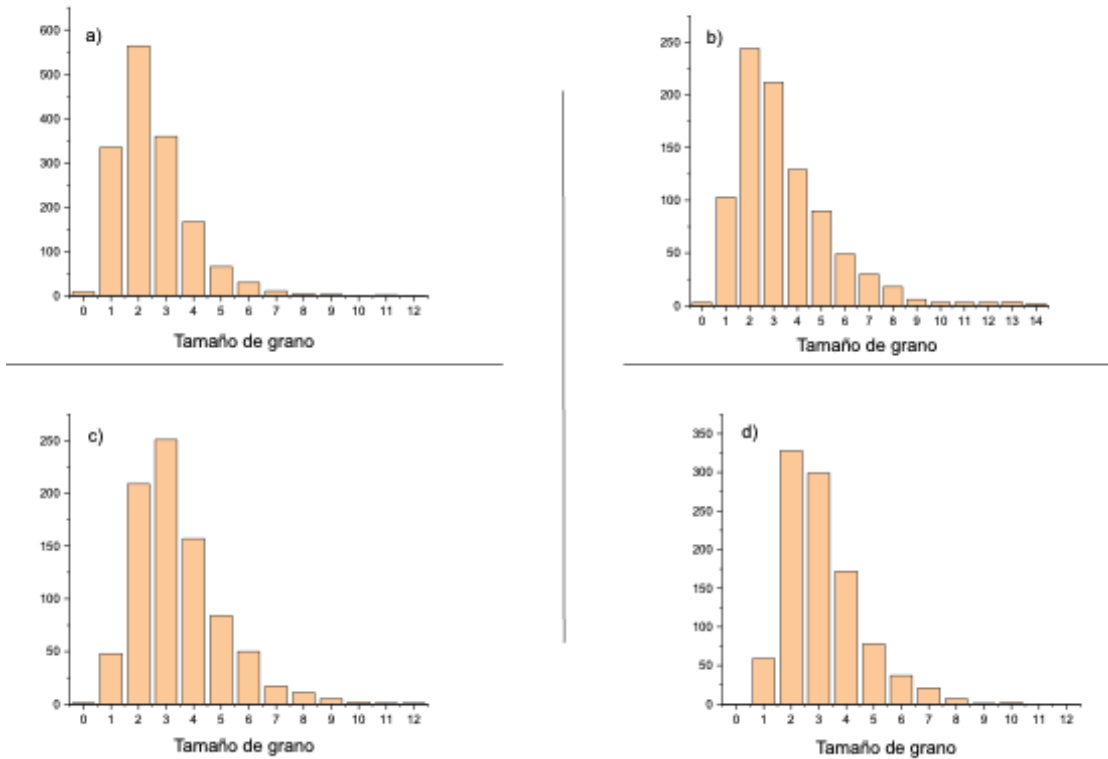


Figura A3 Histogramas en muestras dopadas con MnO_2 con porcentajes de 0.50 (a), 1.00 (b), 2.00 (c) y 4.00 %mol (d).

A.2 Repetitividad de las muestras

En la Figura A4, A5 y A6 se observa la repetitividad de las muestras, mostrando que al menos tres muestras empataron para comprobar los resultados. Esta repetitividad es fundamental para garantizar la fiabilidad y la consistencia de los datos obtenidos. Al realizar múltiples pruebas con varias muestras, se asegura que los resultados no sean fruto del azar o de variaciones individuales en el proceso de fabricación, sino que reflejen un comportamiento general del material bajo las condiciones experimentales establecidas.

La repetición de las pruebas también permite identificar posibles anomalías o errores experimentales, proporcionando una base sólida para la interpretación de los resultados y para la validación de las conclusiones. La confirmación de que al menos tres muestras coinciden en sus resultados refuerza la precisión del estudio y aumenta la confianza en las observaciones realizadas.

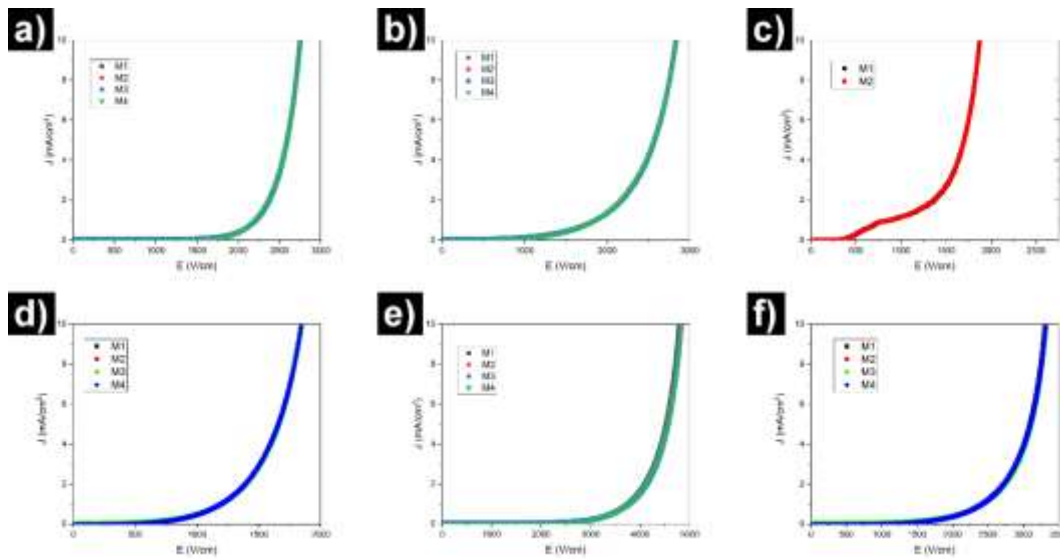


Figura A 4 Repetitividad de las muestras dopadas con CoO-MnO.

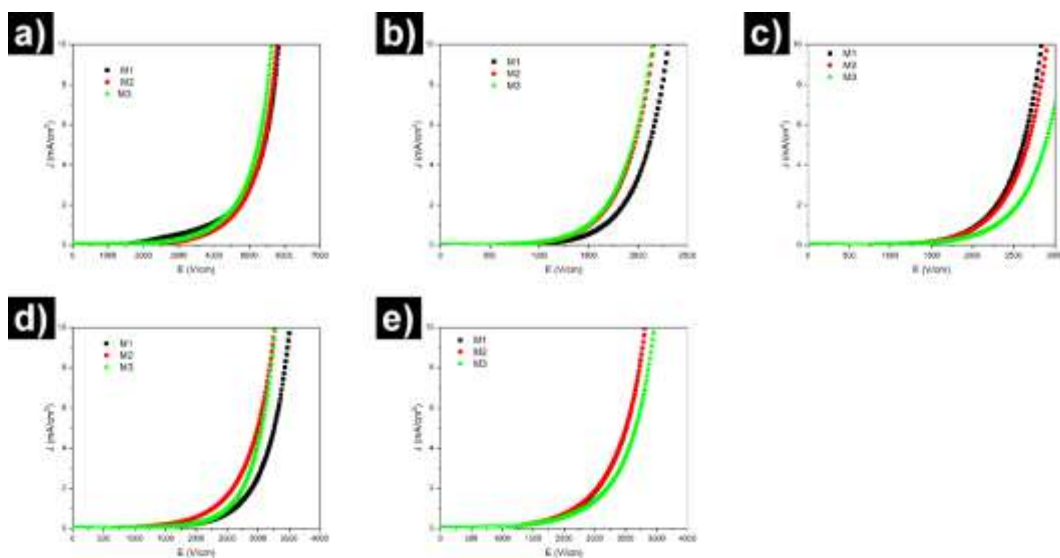


Figura A 5 Repetitividad de las muestras dopadas con CoO-Mn₂O₃.

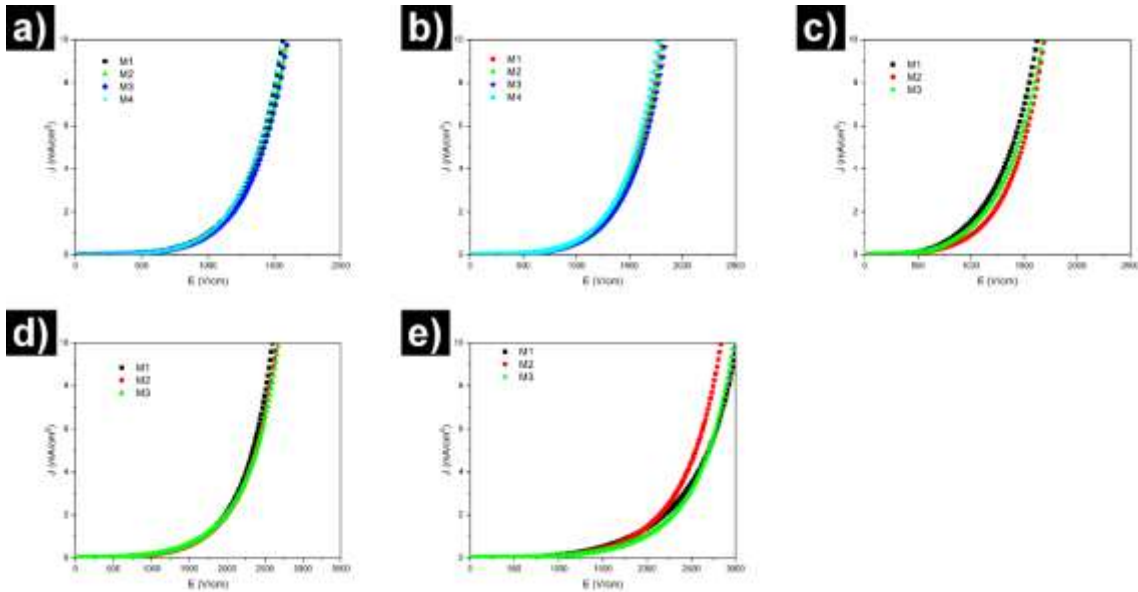


Figura A 6 Repetitividad de las muestras dopadas con CoO-MnO₂.

A.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las Figuras A7, A8, A9 y A10 muestran los resultados del análisis XPS utilizados para identificar los estados de valencia del estaño, manganeso, cobalto y oxígeno. Como se observa en las Figuras A7, A8, A9 y A10 (a), para el espectro de Sn 3d, dos picos corresponden a los picos de spin-órbita Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} de SnO₂. En la Figura A7, A8, A9 y A10 (b), los picos observados en Mn 2p_{3/2} y Mn 2p_{1/2}, indican que el manganeso se encuentra en el estado Mn²⁺. Para el espectro de cobalto (A7, A8, A9 y A10 (c)), los picos provienen de Co 2p_{3/2} y Co 2p_{1/2}, respectivamente. El espectro de Co 2p deconvolucionado revela la presencia de Co²⁺ y sus picos satélites (Figura A7, A8, A9 y A10 (c)). El espectro XPS de O 1s se muestra en la Figura A7, A8, A9 y A10 (d). La energía de enlace observada está asociada con el pico O 1s. El pico de baja intensidad en O 1s está relacionado con iones O₂ en regiones deficientes de oxígeno dentro de la matriz de SnO₂.

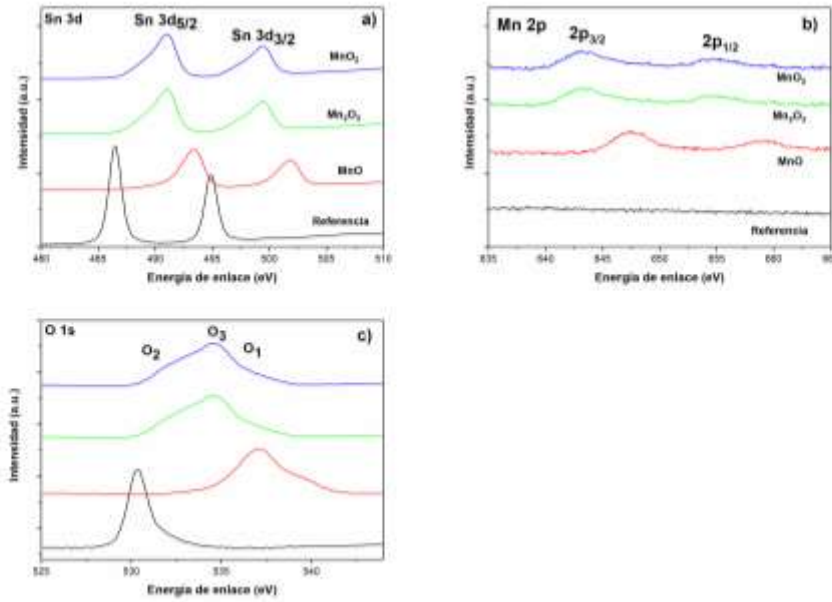


Figura A 7 Espectros XPS de las muestras con 4 mol% de: (a) MnO, (b) Mn₂O₃ y (c) MnO₂.

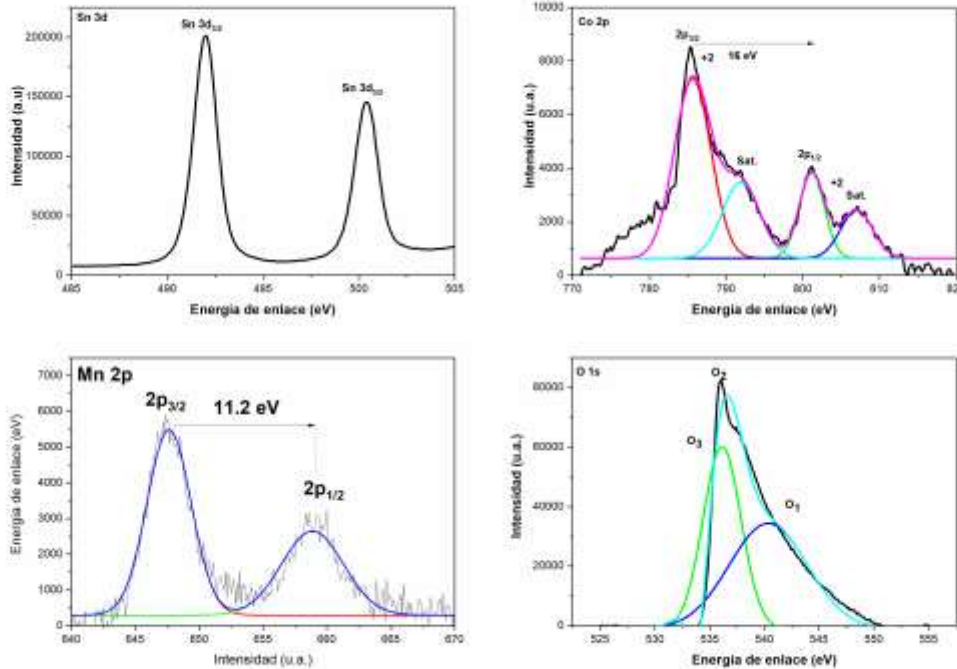


Figura A 8 Espectros XPS de las muestras con 1 mol% de MnO: (a) Sn 3d, (b) Mn 2p, (c) Co 2p y (d) O 1s.

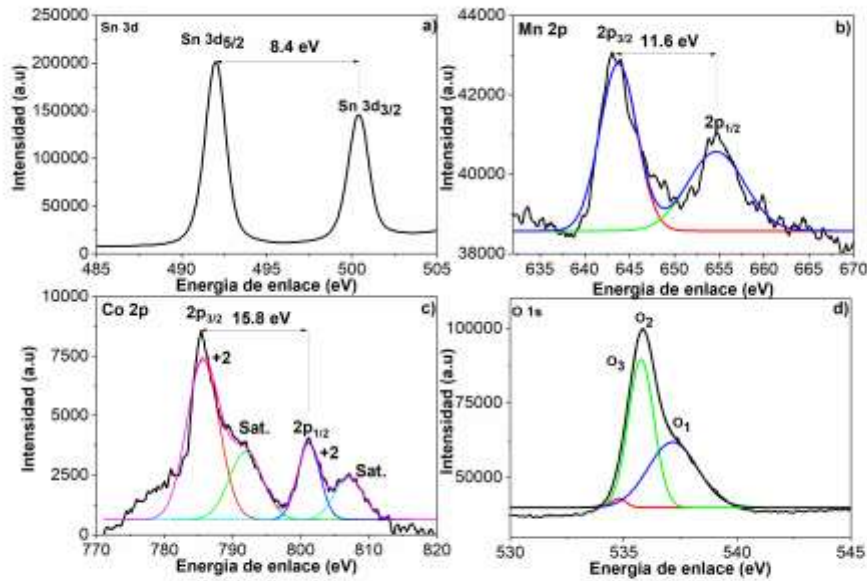


Figura A 9 Espectros XPS de las muestras con 1 mol% de Mn_2O_3 : (a) Sn 3d, (b) Mn 2p, (c) Co 2p y (d) O 1s.

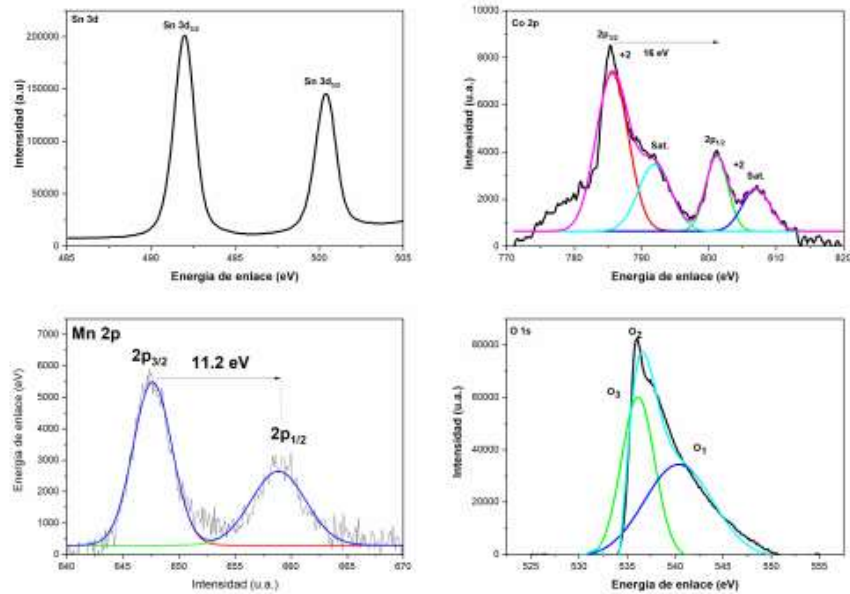


Figura A 10 Espectros XPS de las muestras con 1 mol% de MnO_{32} : (a) Sn 3d, (b) Mn 2p, (c) Co 2p y (d) O 1s.

A.4 Productos generados

1. Artículo publicado en revista “Innovación e investigación científica y tecnológica”, ISSN:2992-8281. **Incorporación de las partículas de MnO/Mn₂O₃/MnO₂ en un sistema cerámico varistor basado en SnO₂.** <https://www.ute.edu.mx/wp-content/uploads/2024/07/REVISTA-IICT.pdf>.
- 2.- Conferencia en coloquio de Innovación científica y tecnológica de la UT con el tema, “Incorporación de las partículas de MnO/Mn₂O₃/MnO₂ en un sistema cerámico varistor basado en SnO₂”.
- 3.- Artículo publicado en revista JCR Journal of Alloys Compounds, con el título **Comparison between the use of Co₃O₄ or CoO on microstructure and electrical properties in a varistor system based on SnO₂.** <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153952>.
- 4.- Artículo publicado en revista JCR Ceramics International, con el título **Structure modification and electrical properties by Mn₂O₃ dopant addition to SnO₂ varistor system.** <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.022>.
- 5.- Ponencia en congreso International Materials Research Congress 2022, con el tema **Effect to MnO₂ on microstructure and electrical properties in a varistor system based on SnO₂.**
- 6.- Ponencia en congreso International Materials Research Congress 2024, con el tema **Effect of MnO content on structure and electrical properties of SnO₂-based ceramic varistors.**

Referencias Bibliográficas

1. Clarke, D.R., *Varistor Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(3): p. 485-502.
2. Gupta, T.K., *Application of Zinc Oxide Varistors*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(7): p. 1817-1840.
3. Meng, P., et al., *Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium*. Ceramics International, 2018. **44**(1): p. 1168-1171.
4. Ali, H.E. and Y. Khairy, *Optical and electrical performance of copper chloride doped polyvinyl alcohol for optical limiter and polymeric varistor devices*. Physica B: Condensed Matter, 2019. **572**: p. 256-265.
5. Liang, J., et al., *Enhanced electrical properties of ZnO varistor ceramics by spark plasma sintering: Role of annealing*. Ceramics International, 2020. **46**(10, Part A): p. 15076-15083.
6. Peng, F., et al., *Influence of GeO₂ on the microstructure and electrical properties of TiO₂-Nb₂O₅-Ho₂O₃-SiO₂ varistors*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **243**: p. 122638.
7. Liang, W., et al., *High nonlinearity and low leakage current SnO₂ varistor ceramics by co-doping with yttrium and tantalum*. Materials Letters, 2021. **285**: p. 129120.
8. Li, D., et al., *Multi-functional phase for precision sampling resistors for HVDC voltage transformer and efficient microwave absorption*. Materials Research Bulletin, 2024. **171**: p. 112620.
9. Uzun, İ., et al., *Evaluation of synthesized new cellulose derivatives to make diodes and investigation of electrical and photoelectrical characteristics of these diodes*. Materials Science and Engineering: B, 2024. **300**: p. 117111.

10. Bueno, P.R., 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*. J. Eur. Ceram., 2008. **28**(3): p. 505-529.
11. Li, J., S. Luo, and M.A. Alim, *The role of TiO₂ powder on the SrTiO₃-based synthesized varistor materials*. Mater. Lett., 2006. **60**(6): p. 720-724.
12. Buonocore, A.L.W., et al., *Varistor behavior in a ternary system based on SnO₂ doped with a hexavalent donor: SnO₂-MnO₂-WO₃*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **811**: p. 151538.
13. Oliveira, M.M., et al., *Influence of La₂O₃, Pr₂O₃ and CeO₂ on the nonlinear properties of SnO₂ multicomponent varistors*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **74**(2): p. 150-153.
14. Miranda-López, M.I., et al., *Comparison between the use of Co₃O₄ or CoO on microstructure and electrical properties in a varistor system based on SnO₂*. J. Alloys Compd., 2020. **824**: p. 153952.
15. Maleki Shahraki, M., et al., *Microstructural developments and electrical properties of novel coarse-grained SnO₂ varistors obtained by CuO addition for low-voltage applications*. Ceramics International, 2018. **44**(15): p. 18478-18483.
16. Liu, D., et al., *High voltage gradient and low leakage current SnO₂ varistor ceramics doped with Y₂O₃ and Nb₂O₅*. Materials Chemistry and Physics, 2020. **242**: p. 122526.
17. Wang, Y., et al., *Effects of doping and temperature on nonlinearity of WO₃ varistor*. Materials Chemistry and Physics, 1999. **58**(1): p. 51-54.
18. Zang, G.-Z., et al., *Varistor and dielectric properties of Cr₂O₃ doped SnO₂-Zn₂SnO₄ composite ceramics*. Curr. Appl. Phys., 2014. **14**(12): p. 1682-1686.

19. Miranda-López, M.I., et al., *(Sb₂O₃/Sb₂O₅)-doped SnO₂-Co₃O₄-Cr₂O₃ varistors: The Sb₂O₄ in-situ formation and its influence over the electrical and microstructural properties*. Ceram. Int., 2021. **47**(1): p. 163-172.
20. Miranda-López, M.I., et al., *Influence of MCO₃ (M=Ca, Sr, Ba)-doping on the non-ohmic properties of the ceramic varistor system SnO₂-Co₃O₄-Cr₂O₃-Nb₂O₅*. Ceramics International, 2021. **47**(3): p. 4006-4011.
21. Fan, J., et al., *Characterisation of SnO₂-CoO-MnO-Nb₂O₅ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(2): p. 545-548.
22. Liu, D., et al., *High nonlinear coefficient SnO₂ varistors tailored by Mn₂O₃ doping*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. **117**: p. 105160.
23. Orlandi, M.O., et al., *Nonohmic behavior of SnO₂.MnO₂-based ceramics*. Materials Research, 2003. p:6.
24. Callister, W.D., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté*, 1995. **3 volumen**: p 5-6.
25. A. Duran Regules, J.A., O. Glot, *Desarrollo de un cerámico varistor basado en dióxido de estaño para aplicaciones de bajo voltaje*. 2007: p. 1-5.
26. Askeland, D.R., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Ed. Cengage Learning, 2012, **Vol. 6**: p. 575-579.
27. McKelvey, J.P., *Física del estado sólido y de semiconductores*, . Ed. LIMUSA, 1993. **6ª reimpresión**: p. 284-288.
28. Regules, A.D.a.O.G., *Desarrollo de un cerámico varistor basado en dióxido de estaño para aplicaciones de bajo voltaje*. 2007: p. 1-5.
29. S.H. Maron, C.F.P., *Fundamentos de fisicoquímica*. Ed Limusa . Mexico, 1980. **Vol. 3**: p 699-705.

30. Maleki Shahraki, M., et al., *Fine-grained SnO₂ varistors prepared by microwave sintering for ultra-high voltage applications*. Materials Letters, 2018. **230**: p. 9-11.
31. Aguilar-Martínez, J.A., et al., *Effect of high content of Co₃O₄ on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr,Sb)-doped SnO₂ varistors*. Ceramics International, 2016. **42**(6): p. 7576-7582.
32. Clarke, D.R., *Varistor ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**: p. 485-502.
33. Blatt, S. and V. Hinrichsen, *Mathematical Model for Numerical Simulation of Current Density in Microvaristor Filled Insulation Materials*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 2015. **22**: p. 1161-1170.
34. Matsuoka, M., T. Masuyama, and Y. Iida, *Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide*. Japanese Journal of Applied Physics, 1969. **8**(10): p. 1275.
35. Kale, A.S., et al., *Synthesis and current–voltage characterization of tin dioxide varistors*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1999. **17**(4): p. 1196-1200.
36. Pianaro, S., et al., *Electrical Properties of the SnO₂-Based Varistor*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 1998. **9**: p. 159-165.
37. Almicar, J., *Efecto del contenido de Dy₂O₃ sobre las propiedades eléctricas y microestructural de un varistor SnO₂*. Ceramics International, 2016.
38. Pianaro, S.A., et al., *A new SnO₂-based varistor system*. 1995. **14**: p. 692-694.
39. Frosch, C., *Improved silicon carbide varistors*. Bell Lab Rec, 1954. **32**: p. 336.

40. Diemel, H., *Silicon carbide varistors: properties and construction*. Bell Lab. Rec, 1956. **34**: p. 407-4011.
41. Masuyama, T. and M. Matsuoka, *Current Dependence of Voltage Non-linearity in SiC Varistors*. Japanese Journal of Applied Physics, 1968. **7**(10): p. 1294.
42. Matsuoka, M., *Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics*. Japan. J. Appl. Phys., 1971. **10**: p. 736-746.
43. Seager, C.H. and G.E. Pike, *Electron tunneling through GaAs grain boundaries*. Applied Physics Letters, 1982. **40**(6): p. 471-474.
44. Zlobin, A.B.G.a.A.P., *Inorganic Materials*. 1989. **25**: p. 274.
45. Caballero, A.C., et al., *Improved chemical stability of ZnO–BaO based varistors*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(16): p. 2767-2772.
46. Prisching, D. and A.H. Pecina, *Temperature behaviour of ZnO varistors before and after post sintering heat treatment*. Materials Letters, 2000. **43**(5): p. 295-302.
47. Kutty, T.R.N. and V. Ravi, *Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics*. Mater. Sci. Eng., 1993. **20**(3): p. 271-279.
48. Li, J., S. Luo, and M.A. Alim, *The role of TiO₂ powder on the SrTiO₃-based synthesized varistor materials*. Materials Letters, 2006. **60**(6): p. 720-724.
49. Peng, F. and D. Zhu, *Effect of sintering temperature and Ho₂O₃ on the properties of TiO₂-based varistors*. Ceramics International, 2018. **44**(17): p. 21034-21039.
50. Hinrichsen, S.B.a.V., *Mathematical model for numerical simulation of current density in microvaristor filled insulation materials*. 2015. **22**: p. 1161-1170.

51. S. Anas, K.V.M., M. JeenMaria, and S. Ananthakumar, *Sol-Gel Materials for Varistor Devices*. Springer International Publishing, 2017: p. 23-59.
52. Bueno, P., et al., *Role of Oxygen at the Grain Boundary of Metal Oxide Varistors: A Potential Barrier Formation Mechanism*. Applied Physics Letters, 2001. **79**: p. 48-50.
53. Oliveira, M.M., et al., *Sensitivity of SnO₂ non-ohmic behavior to the sintering process and to the addition of La₂O₃*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(9): p. 1179-1185.
54. Santos, M.R.C., et al., *Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(2): p. 161-167.
55. Wang, Y., et al., *Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor system*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000. **33**(1): p. 96.
56. Bueno, P., et al., *Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂.CoO-based varistor ceramics*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**: p. 6007-6014.
57. Pianaro, S., et al., *Effect of Bi₂O₃ Addition on the Microstructure and Electrical Properties of the SnO₂.CoO.Nb₂O₅ Varistor System*. Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**: p. 634-638.
58. Bueno, P., et al., *Nature of Schottky-Type Barrier of Highly Dense SnO₂ Systems Displaying Nonohmic Behavior*. Journal of Applied Physics, 2001. **88**: p. 6545-6548.
59. Bueno, P., et al., *Investigation of the Electrical Properties of SnO₂ Varistor System Using Impedance Spectroscopy*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1998. **84**: p. 3700-3705.

60. Antunes, A., et al., *Effect of Fe₂O₃ doping on the electrical properties of a SnO₂ based varistor*. Journal of Materials Science, 2002. **37**: p. 2407-2411.
61. Lavela, P., J.L. Tirado, and C. Vidal-Abarca, *Sol-gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(28): p. 7986-7995.
62. Zhu, L., et al., *Selective catalytic synthesis of bio-based high value chemical of benzoic acid from xylan with Co₂MnO₄@MCM-41 catalyst*. Molecular Catalysis, 2022. **517**: p. 112063.
63. Yue, L., et al., *Oxygen-enriched vacancy Co₂MnO₄ spinel catalyst activated peroxymonosulfate for degradation of phenol: Non-radical dominated reaction pathway*. Journal of Water Process Engineering, 2023. **53**: p. 103807.
64. Yuvaraj, S., et al., *Nitrogen-doped Multi-walled Carbon Nanotubes-MnCo₂O₄ microsphere as electrocatalyst for efficient oxygen reduction reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(34): p. 15199-15207.
65. Miranda-López, M.I., et al., *Crystal evolution of nano-sized CoCr₂O₄ synthesized by a modified sol-gel method*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023. **178**: p. 111315.
66. Santos, M., et al., *Mechanosynthesis of the multiferroic cubic spinel Co₂MnO₄: Influence of the calcination temperature*. Ceramics International, 2014. **40**: p. 7185-7193.
67. Wang, M.-H., F. Zhou, and B. Zhang, *Synthesis of ZnO@Co₂O₃-Bi₂O₃-MnO core-shell structured nanoparticles for varistors applications*. Powder Technology, 2014. **264**: p. 514-518.
68. Pandey, S., D. Kumar, and O. Parkash, *Electrical impedance spectroscopy and structural characterization of liquid-phase sintered ZnO-V₂O₅-Nb₂O₅*

- varistor ceramics doped with MnO*. *Ceramics International*, 2016. **42**(8): p. 9686-9696.
69. Sun, G., F. Wang, and Y. Zhao, *Liquid phase sintering of SnO₂ varistors for stability improvement*. *Materials Chemistry and Physics*, 2023. **305**: p. 127967.
70. Dibb, A., et al., *Influence of simultaneous addition of MnO₂ and CoO on properties of SnO₂-based ceramics*. *Materials Letters*, 2000. **46**(1): p. 39-43.
71. Padilla-Zarate, E.A., et al., *Structure modification and electrical properties by Mn₂O₃ dopant addition to SnO₂ varistor system*. *Ceramics International*, 2024. **50**(9, Part B): p. 15452-15460.
72. Liang, W., et al., *Improvement of voltage gradient and leakage current characteristics of Mn₂O₃ and In₂O₃ added SnO₂-ZnO-Ta₂O₅ based varistor*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021. **124**: p. 105582.
73. Dhage, S.R., S.C. Navale, and V. Ravi, *The influence of surfactant on ZnO varistors*. *Ceramics International*, 2007. **33**(2): p. 289-291.
74. Grzebielucka, E.C., et al., *Improvement in varistor properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics by chromium addition*. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020. **41**: p. 12-20.
75. Bastami, H. and E. Taheri-Nassaj, *Effect of Sm₂O₃ on the microstructure and electrical properties of SnO₂-based varistors*. *Ceramics International*, 2012. **38**(1): p. 265-270.
76. Wang, K., et al., *Effect of Bi-Er-O addition on the electrical properties of ZnBiCoMnSb based varistor*. *Materials Today Communications*, 2024. **40**: p. 109565.

77. Ivon, A.I., et al., *Temperature dependence of zinc oxide grain resistivity in ZnO varistor ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **656**: p. 740-744.
78. Liu, J., et al., *Influence of Co₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃-based varistors*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023. **153**: p. 107179.
79. Gou, C., W. Cao, and J. Liu, *Er₂O₃ doped ZnO–Cr₂O₃-based varistors with high voltage gradient*. Ceramics International, 2024.
80. Masteghin, M.G., R.C. Bertinotti, and M.O. Orlandi, *High-performance and low-voltage SnO₂-based varistors*. Ceramics International, 2017. **43**(16): p. 13759-13764.
81. Ivon, A.I., R.I. Lavrov, and A.B. Glot, *High-current measurement of the grain resistivity in zinc oxide varistor ceramics*. Ceramics International, 2013. **39**(6): p. 6441-6447.
82. Miranda-López, M.I., et al., *Effect of milling speed and time on electrical properties and microstructure of SnO₂-Co₃O₄-Dy₂O₃-Ta₂O₅ varistors*. Ceramics International, 2018. **44**(18): p. 23185-23190.
83. Aguilar-Martínez, J.A., et al., *A comparative study between the mixed-oxide and high-energy milling planetary method on electrical and microstructural properties for a SnO₂-based ceramic system*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(1): p. 318-323.
84. Aguilar Martínez, J.A., et al., *Effect of Sb₂O₅ doping and sintering temperature on varistor properties of SnO₂-Co₃O₄ - based ceramics*. 2006. 126-135.
85. Stobbe, E.R., B.A. de Boer, and J.W. Geus, *The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides*. Catalysis Today, 1999. **47**(1): p. 161-167.

-
86. Najjar, R., R. Awad, and A.M. Abdel-Gaber, *Physical Properties of Mn₂O₃ Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method at Different pH Values*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2019. **32**: p. 1-8.
 87. Terayama, K. and M. Ikeda, *Study on Thermal Decomposition of MnO₂ and Mn₂O₃ by Thermal Analysis*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1983. **24**(11): p. 754-758.
 88. Botas, J.A., et al., *Kinetic modelling of the first step of Mn₂O₃/MnO thermochemical cycle for solar hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(24): p. 18661-18671.
 89. Fau, P., J.P. Bonino, and A. Rousset, *Electrical properties of sputtered MnO₂ thin films*. Applied Surface Science, 1994. **78**(2): p. 203-210.
 90. Mukherjee, G.D., S.N. Vaidya, and C. Karunakaran, *High Pressure and High Temperature Studies on Manganese Oxides*. Phase Transitions, 2002. **75**(6): p. 557-566.
 91. Zayat, D.L.a.M., *The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications*. . JohnWiley & Sons, 2015. **1**.
 92. Cui, H., M. Zayat, and D. Levy, *Nanoparticle Synthesis of Willemite Doped with Cobalt Ions (Co_{0.05}Zn_{1.95}SiO₄) by an Epoxide-Assisted Sol-Gel Method*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(22): p. 5562-5566.
 93. Habibi, N., et al., *Low-temperature synthesis of mesoporous nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel with high surface area using a novel modified sol-gel method*. Advanced Powder Technology, 2017. **28**(4): p. 1249-1257.
 94. Ma, Z., et al., *A non-alkoxide sol-gel route to highly active and selective Cu-Cr catalysts for glycerol conversion*. J. Mater. Chem., 2010. **20**: p. 755-760.

-
95. Chen, W.F., et al., *Enhancement of Ce/Cr Codopant Solubility and Chemical Homogeneity in TiO₂ Nanoparticles through Sol–Gel versus Pechini Syntheses*. Inorganic Chemistry, 2018. **57**.
 96. Maćzka, M., et al., *Synthesis, phonon and optical properties of nanosized CoCr₂O₄*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **138**(2): p. 682-688.
 97. Knyazev, A.V., et al., *High-temperature thermal and X-ray diffraction studies, and room-temperature spectroscopic investigation of some inorganic pigments*. Dyes and Pigments, 2011. **91**(3): p. 286-293.
 98. Jayasubramaniyan, S., et al., *Microwave hydrothermal synthesis of α -MnMoO₄ nanorods for high electrochemical performance supercapacitors*. RSC Advances, 2018. **8**: p. 22559-22568.
 99. Murrieta, A.C., et al., *Characterization of hydrothermally synthesized ZnFe₂O₄ spinel ferrite: Insights into microstructure, inversion degree, and crystal evolution*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023. **183**: p. 111659.
 100. Kurtz, S.K. and F.M.A. Carpay, *Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(11): p. 5725-5744.
 101. Nièpce, P.B.a.J.-C., *Ceramics Materials Process. Properties and Applications*, 2007.