



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Efectos microestructurales en el comportamiento
eléctrico de varistores de óxido de zinc dopados
con óxidos de vanadio, manganeso ó cobre”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I. Q. FRANCISCO MÉNDEZ MARTÍNEZ

Tutor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea



México, D. F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (beca de maestría 205633 y Proyecto CONACYT-SEP-C01-46522), del PAPIIT (IN100609) y del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Federico González García por el apoyo y la asesoría otorgada en la parte de espectroscopía de corriente alterna.

Agradezco a L. Baños, E. Fregoso, C. Flores y O. Novelo por la ayuda técnica otorgada en los equipos de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de transmisión y microscopia electrónica de barrido, respectivamente.

Agradezco al Dr. José Reyes Gasga, al Dr. Pedro Bosch Giral, al Dr. Gustavo Tavisón Alvarado, al Dr. David Enrique Ruiz Trejo y al Dr. Heriberto Pfeiffer, por haber formado parte en este trabajo como sinodales y por haber enriquecido al mismo con sus comentarios y sugerencias.

Dedicatorias

A la memoria de mi padre...

¡Hijo, tu eres mi verdad!

Hijo

*Si quieres amarme bien puedes hacerlo,
tu cariño es oro que nunca desdeño,
más quiero comprendas que nada me debes
soy ahora el padre tengo los deberes,
nunca en las angustias por verte contento,
he trazado signos de tanto por ciento,
ahora pequeño quisiera orientarte.
Mi agente viajero llegará a cobrarte,
será un niño tuyo gota de tu sangre,
presentará un cheque de 100,000 afanes...
llegará a cobrarte y entonces mi niño,
como un hombre honrado
a tu propio hijo deberás pagarle.*

Rudyard Kipling

(1865 - 1936)

Índice

Resumen	1
<u>CAPÍTULO 1. GENERALIDADES</u>	2
1.1 Materiales cerámicos	3
1.2 Varistores	4
1.3 El óxido de zinc (ZnO) en materiales de tipo varistor	7
1.4 Objetivo General	10
1.5 Objetivos Particulares	11
<u>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</u>	12
2.1 Síntesis	12
2.1.1 Química del estado sólido	12
2.1.2 Reacciones en estado sólido	13
2.1.3 Síntesis del ZnMn_2O_4 y del $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por descomposición térmica	14
2.2 Técnicas de caracterización	15
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	15
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	16
2.2.3 Métodos de análisis térmicos	17
2.2.4 Espectroscopía de corriente alterna (ECA) o espectroscopía de impedancias	18
<u>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	21
3.1 Pastillas de ZnO dopadas con óxido de cobre (CuO)	21
3.1.1 Difracción de rayos X	21
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	22
3.1.3 Espectroscopía de corriente alterna	23

3.2 Pastillas de ZnO dopadas con óxidos de manganeso (MnO, Mn ₂ O ₃ ó MnO ₂)	30
3.2.1 Pastillas de ZnO dopadas con MnO	30
3.2.1.1 Difracción de rayos X	30
3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido	32
3.2.1.3 Espectroscopía de corriente alterna	32
3.2.2 Pastillas de ZnO dopadas con Mn ₂ O ₃	36
3.2.2.1 Difracción de rayos X	37
3.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	38
3.2.2.3 Espectroscopía de corriente alterna	38
3.2.3 Pastillas de ZnO dopadas con MnO ₂	42
3.2.3.1 Difracción de rayos X	42
3.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido	44
3.2.3.3 Espectroscopía de corriente alterna	44
3.3 Pastillas de ZnO dopadas con óxidos de vanadio (V ₂ O ₃ ó V ₂ O ₅)	49
3.3.1 Pastillas de ZnO dopadas con V ₂ O ₃	49
3.3.1.1 Pastillas de ZnO dopadas con V ₂ O ₃ con enfriamiento rápido	49
3.3.1.1.1 Difracción de rayos X	49
3.3.1.1.2 Efecto de la temperatura en la síntesis	50
3.3.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido	51
3.3.1.2 Pastillas de ZnO dopadas con V ₂ O ₃ con enfriamiento lento	52
3.3.1.2.1 Difracción de rayos X	53
3.3.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido	53

3.3.2 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_5	55
3.3.2.1 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_5 con enfriamiento rápido	55
3.3.2.1.1 Difracción de rayos X	56
3.3.2.1.2 Efecto de la temperatura en la síntesis	56
3.3.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido	57
3.3.2.2 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_5 con enfriamiento lento	58
3.3.2.2.1 Difracción de rayos X	58
3.3.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido	58
3.3.3 Espectroscopía de corriente alterna de las pastillas dopadas con V_2O_3 y V_2O_5 con enfriamiento lento	59
3.3.3.1 Espectroscopía de las pastillas de ZnO dopadas con V_2O_3	60
3.3.3.2 Espectroscopía de las pastillas de ZnO dopadas con V_2O_5	62
3.4 Caracterización del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn_2O_4$	70
3.4.1 Estructura y morfología del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn_2O_4$	70
3.4.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn_2O_4$	72
3.4.3 Caracterización eléctrica del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn_2O_4$	77
<u>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</u>	80
BIBLIOGRAFÍA	82

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de tesis es realizar la síntesis y el análisis de los efectos que causan tres tipos de dopantes al óxido de zinc: óxidos de vanadio (V_2O_3 y V_2O_5), óxidos de manganeso (MnO , Mn_2O_3 o MnO_2) y óxido de cobre (CuO). La elección de estos óxidos se basa en la idea de poseer diferentes estados de oxidación y, por tanto, diferente reactividad en el momento de la síntesis, lo cual, podría generar la formación de óxidos mixtos y/o soluciones sólidas entre estos óxidos metálicos y el óxido de zinc. Simultáneamente, se realizó un análisis de estabilidad térmica y caracterización eléctrica del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$; estos compuestos pueden estar presentes en los varistores de ZnO .

Este proyecto de tesis se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presentan las generalidades relacionadas con el proyecto de investigación. Específicamente, se describe lo que es un varistor. En el segundo capítulo se describen las metodologías de síntesis utilizadas: reacciones en estado sólido. También se describen las técnicas de caracterización utilizadas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de corriente alterna (ECA) y métodos de análisis térmicos: termogravimétricos (ATG) y diferencial térmico (ADT). En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos y el análisis de las pastillas dopadas con diferentes óxidos así como la caracterización de uno de los compuestos presente en las pastillas dopadas. Finalmente, en el cuarto capítulo se presentan las conclusiones.

El estudio de los efectos en la microestructura y el comportamiento eléctrico de cada uno de estos óxidos, servirán para definir su importancia dentro de los materiales de tipo varistor, así como su posible empleo en otro tipo de aplicaciones.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.

Introducción.

La investigación es una indagación sistemática y autocrítica; como indagación, se basa en la curiosidad y en el deseo de comprender; pero se trata de una curiosidad estable, no fugaz, sistemática en el sentido de hallarse respaldada por una estrategia¹. En México, la Universidad Nacional Autónoma de México genera más del cincuenta por ciento de la investigación básica del país. Al interior de ella, en el Instituto de Investigaciones en Materiales se desarrollan proyectos encaminados al aprovechamiento y conservación de los recursos naturales así como al desarrollo de métodos de síntesis y caracterización de materiales para el desarrollo de nuevas tecnologías, entre otras.

El desarrollo de nuevas tecnologías es parte fundamental para que cualquier país progrese adecuadamente. En la vida cotidiana, los sectores de la producción utilizan diversos materiales buscando mejorarlos o diversificando su uso para así, dar satisfacción de manera más eficiente a las necesidades que surgen de la sociedad en general.

Dentro de estas tecnologías existen diferentes áreas de trabajo: energía, salud, alimentación, potabilización del agua, etc., por mencionar algunas. Específicamente, en el área de energía, son diferentes los estudios que se realizan en buscar nuevas formas de producción de energía, así como también en el desarrollo de nuevos componentes eléctricos para optimizar la producción, control y distribución de la energía. Dentro de todas estas áreas de trabajo se han utilizado diferentes tipos de materiales, entre los que se encuentran los materiales de tipo cerámico.

1.1 Materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos son mezclas químicas de elementos metálicos y no metálicos que forman compuestos duros, frágiles y de alto punto de fusión, presentan baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, así como una elevada resistencia a la compresión. Asimismo, poseen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Tienen diversas aplicaciones: productos de alfarería, fabricación de ladrillos y azulejos, utensilios de cocina, vidrios, materiales refractarios, imanes, fibras, abrasivos y dispositivos eléctricos, por mencionar algunas. En la mayoría de estas aplicaciones los productos poseen una propiedad esencial o una combinación particular de propiedades que no se pueden obtener con ningún otro material; siendo esto la base de su elección. Las propiedades de los materiales cerámicos derivan de su estructura y de su composición química. Según ésta, los átomos se disponen en agrupaciones llamadas celdas unitarias, que se repiten periódicamente a través del material, formando cristales^{2 y 3}.

Una de las características más importantes de los materiales cerámicos es su elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación frente a diferentes agentes químicos. En su mayoría los materiales cerámicos están compuestos por óxidos metálicos por lo que resulta prácticamente imposible una oxidación ulterior. Es decir, los cerámicos son productos ya quemados y corroídos, en consecuencia, no pueden someterse a otra degradación de este tipo constituyendo unos excelentes materiales inoxidables.

Los cerámicos presentan fuertes enlaces híbridos, iónico – covalente, que les confieren un alto punto de fusión además de fragilidad, dureza y rigidez. Son materiales resistentes al calor, es decir, son materiales refractarios. Dentro de sus principales características podemos destacar:

- Gran estabilidad química, altos puntos de fusión, dureza, fragilidad y rigidez como resultado de su estructura atómica.

- Su tenacidad en general es baja, debido a su baja resistencia a la tracción y a cargas de corte, que pueden ser mejoradas significativamente controlando el crecimiento de su red cristalina al momento de fabricarlo.
- Su resistencia a la compresión es alta, pudiendo llegar a ser excelente eliminando las pequeñas imperfecciones de su estructura.

Por otro lado, existen muchos cerámicos que presentan propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas, los cuales, se pueden dividir en cinco grandes grupos:

- Semiconductores.
- Superconductores.
- Ferroeléctricos (piezoelectricidad).
- Magnéticos (ferromagnéticos y ferrimagnéticos).
- Ópticos.

Las principales aplicaciones de los electrocerámicos pueden resumirse en: aislamientos eléctricos, semiconductores, substratos para circuitos integrados, resistencias, filtros, piezoeléctricos, condensadores, imanes, memorias, diodos láser, diodos emisores de luz, porcelanas traslúcidas resistentes al calor, fibras ópticas para comunicaciones, varistores, etc. Específicamente en este proyecto de tesis se trabajó con materiales relacionados en sistemas de tipo varistor.

1.2 Varistores.

En las últimas décadas se han desarrollado materiales cerámicos con propiedades mecánicas y eléctricas específicas, resultantes de la comprensión y manipulación de su microestructura y del desarrollo de técnicas controladas de procesamiento. Un caso particular de estos materiales son los varistores. Un varistor es un semiconductor que tiene como característica principal un comportamiento corriente – voltaje (I-V) no lineal, es decir, es un dispositivo de resistencia variable, ya que según el voltaje al que se encuentre

sometido puede conmutar su naturaleza eléctrica de aislante a conductor y regresar a su estado pasivo original una vez superadas las condiciones de voltaje que originaron su transición. Este comportamiento hace que los varistores tengan una aplicación práctica como supresores de sobrevoltaje para proteger tanto líneas de transmisión como circuitos electrónicos⁴.

Los primeros materiales empleados como varistores fueron desarrollados en la década de 1930. Estos sistemas fueron diseñados para sustituir correctores de sonido de selenio dentro de los teléfonos. Desde entonces, algunas empresas se dedicaron al estudio de estos materiales. En 1969 Matsuoka y colaboradores publicaron la elaboración de materiales de tipo varistor con óxido de zinc (ZnO) con una pequeña cantidad de distintos óxidos metálicos⁵⁻⁷. En la figura 1 se presenta el comportamiento eléctrico típico de un material de tipo varistor en donde se pueden observar tres regiones: pre ruptura, no lineal y altas corrientes⁸.

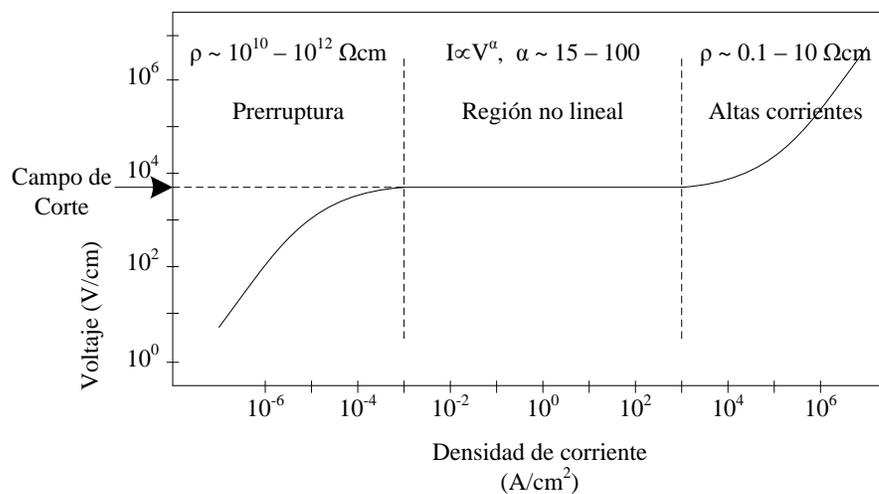


Figura 1. Curva de Densidad de Corriente contra Campo Eléctrico característica de varistores.

Para un primer intervalo de valores de voltaje (preruptura), el varistor presenta un comportamiento óhmico altamente resistivo. Idealmente se espera que en esta región el varistor no conduzca corriente para evitar pérdidas de energía. Sin embargo, en realidad el varistor permite el paso de corrientes conocidas como corrientes de fuga, que dependen de

la temperatura del varistor. En esta región se encuentra que las corrientes de fuga registradas con voltaje alterno superan en cerca de dos órdenes de magnitud a las obtenidas con voltaje directo⁹.

La segunda región representa el comportamiento característico del varistor (región no lineal), y está delimitada de la región anterior por el voltaje de corte o voltaje de conmutación¹⁰, también denominado por algunos autores como voltaje de ruptura¹¹ que define el voltaje a partir del cual operaría como dispositivo de protección eléctrica. En esta región, ante pequeños aumentos de voltaje, la corriente aumenta 6 ó 7 órdenes de magnitud⁹. Este comportamiento no lineal se suele modelar por la Ecuación 1⁶:

$$I = KV^\alpha \quad (1)$$

donde α y K son constantes.

Aquí, α se conoce como coeficiente de no linealidad del varistor. También es conocido como factor de calidad debiendo tener un valor de $\alpha > 1$ ^{8, 12-15} El caso óhmico se obtiene $\alpha = 1$, mientras que para un varistor ideal α tendría un valor infinito⁸. Los valores del coeficiente de no linealidad en varistores comerciales de óxido de zinc varían de 20 a 100^{10 y 11}, aunque se han reportado en la literatura científica coeficientes con valores de hasta 135 y de 270^{16 y 17}. Vale la pena mencionar que en esta región la corriente es prácticamente independiente de la temperatura¹⁸.

Finalmente, en la tercera región de remonte (“up-turn”) o de altas corrientes, el varistor adquiere nuevamente un comportamiento lineal similar al de la región de prerruptura pero con una resistividad mucho menor, cuyo valor se encuentra entre 0.1 y 10 Ωcm . La densidad de corriente en esta región puede ser mayor de 10^3 A/cm² y está controlada por la impedancia de los granos de ZnO⁹. En esta región, el dispositivo se degrada, se daña permanentemente por efecto térmico y por lo tanto las propiedades eléctricas se modifican por la sobretensión^{11 y 12}.

Como ya se mencionó, el uso más general de los varistores es para eliminar los picos de sobretensión en un circuito electrónico, protegiendo los componentes más sensibles, ya que al presentarse una sobrecarga de corriente (por ejemplo, un rayo), la corriente eléctrica se conduce principalmente a través del material varistor al pasar de no conductor a altamente conductor, brindando protección segura y económica contra cambios bruscos de voltaje al resto de los circuitos de cualquier sistema eléctrico (Figura 2).

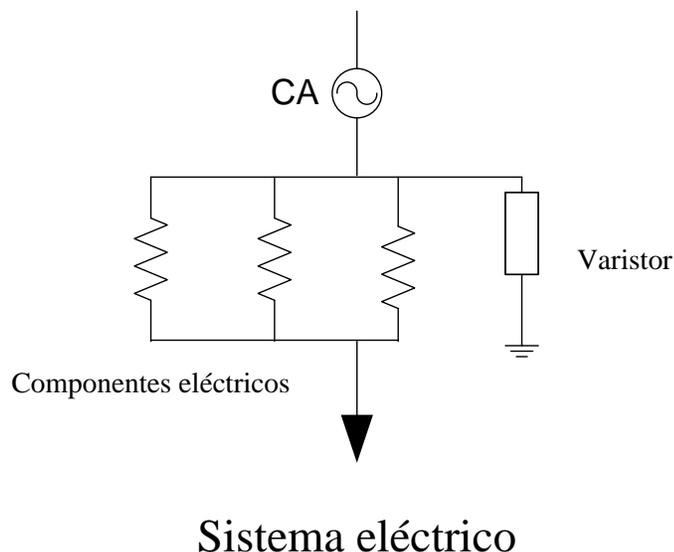


Figura 2. Esquema representativo de un varistor dentro de un sistema electrónico.

1.3 El óxido de zinc (ZnO) en materiales de tipo varistor

Inicialmente los varistores estaban fabricados con carburo de silicio (SiC) y tenían valores de α menores de 10. Además, se tenían otras limitaciones como la disipación de energía, elevada tensión residual y alta densidad de corriente de fuga. Algunos de estos problemas se subsanaron con la aparición de los varistores de óxido de zinc, materiales con un elevado comportamiento no lineal que reúnen altas prestaciones y un costo de fabricación realmente bajo en comparación con el resto de los dispositivos¹⁰.

Para alcanzar un comportamiento varistor efectivo son necesarios ciertos requisitos tales como la existencia de barreras de potencial elevadas y bien ancladas, diversos tipos de dopaje y una movilidad suficientemente alta de portadores de carga. Semejantes

condiciones se reúnen en numerosos semiconductores policristalinos, Si, Ge, GaAs, GaP, InSb, SiC, TiO₂, SnO₂, BaTiO₃, SrTiO₃, entre otros, pero en ninguno de estos materiales los efectos son tan pronunciados como en el caso del ZnO^{18,20-27}. El óxido de zinc combina ciertas ventajas físicas y comerciales tales como un gap de energías grande (3.35 eV a temperatura ambiente²⁸), una estructura electrónica favorable de sus defectos de red, una movilidad electrónica aceptable, alta pureza y bajo costo, facilidad de procesamiento, etc., que explican su extraordinario éxito en la producción a gran escala de dispositivos supresores de voltaje.

El ZnO es un semiconductor tipo n con una estructura tipo wurtzita que obedece a un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O²⁻ apilados a lo largo de la dirección (0001), con los cationes Zn²⁺ ocupando la mitad de las posiciones tetraédricas (Figura 3). Se trata de una estructura relativamente abierta, con todas las posiciones octaédricas y la mitad de las tetraédricas desocupadas, que va a facilitar tanto la incorporación de dopantes externos a la red como la difusión de sus propios defectos intrínsecos^{29 y 30}.

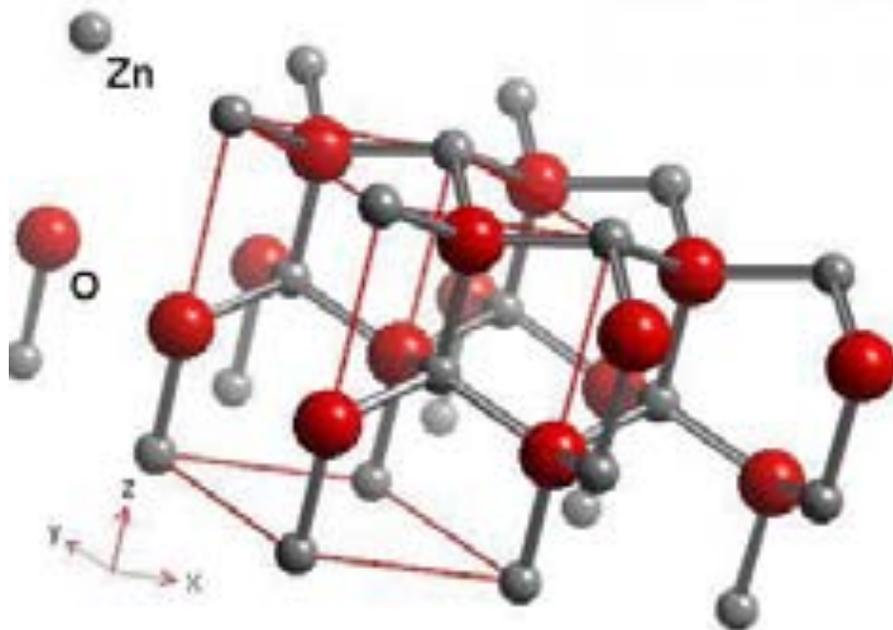


Figura 3. Esquema representativo de la estructura del óxido de zinc (ZnO).

Actualmente los varistores se fabrican con óxido de zinc dopado con pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos como: Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , MgO , MnO , NiO , Sb_2O_3 , TiO_2 , Pr_2O_3 y La_2O_3 ³¹, que le confieren facilidad de procesamiento, además de otras ventajas físicas, como una banda prohibida de energía grande, movilidad electrónica aceptable, alta pureza, valores de alfa entre 20 y 100, etc.

Estudios recientes han mostrado que dopar el ZnO con manganeso, cobalto, aluminio, silicio, antimonio, vanadio y/o cobre (elementos comparativamente más ligeros), puede presentarse un comportamiento de tipo varistor^{32 - 35}.

Este tipo de sistemas son de gran interés debido a que se pueden sintetizar a temperaturas más bajas (< 900 °C) en comparación con los varistores de ZnO con elementos pesados como el bismuto (1200 °C).

La adición de los diferentes elementos químicos al ZnO se realiza mediante dopaje. Los dopantes son aquellos que modifican el comportamiento eléctrico en semiconductores. Los dopantes pueden tener dos funciones diferentes en el ZnO. Por un lado, un tipo de dopante debe ser soluble en el interior de los granos del óxido de zinc, como consecuencia se afecta la resistividad de los granos, ya que en éstos se modifica la microestructura y son determinantes en la conducción en el intervalo de altas corrientes. La segunda función que puede presentar un dopante es la de ser un ion insoluble para permanecer en la superficie de los granos del óxido de zinc, como resultado se pueden modificar las barreras intergranulares o bien puede darse el caso de formarse óxidos mixtos, estos podrían afectar el mecanismo de conducción de los portadores de carga. El tipo y la cantidad de dopante debe ser muy selectiva y pequeña debido a que existen dopantes que afectan el crecimiento del grano como efecto secundario (por ejemplo, el antimonio y el silicio) y también existen dopantes que ayudan a incrementar el comportamiento no lineal en los varistor como lo son: el vanadio, el cobalto y el manganeso.

El compuesto principal en todos estos materiales es el óxido de zinc. No obstante, en muchos casos se detectan pequeñas cantidades de otros compuestos. Por lo general, estos

compuestos (generalmente óxidos metálicos) se localizan entre las partículas de óxido de zinc (espacios vacíos generados por 3 o más partículas), o embebidas dentro de una sola partícula de ZnO ³². Los óxidos metálicos son óxidos mixtos de zinc y alguno de los metales dopantes. Además del dopaje de compuestos, se puede presentar la formación de soluciones sólidas. Debido a la falta de estudios, no se sabe si la existencia de estos compuestos o de las soluciones sólidas entre los óxidos es benéfica o perjudicial en el comportamiento de tipo varistor. Algunos de estos compuestos son: $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, ZnMn_2O_4 y CuMn_2O_4 . El ZnMn_2O_4 y el CuMn_2O_4 presentan estructuras del tipo espinela¹⁸. Por tal motivo, es necesario hacer un análisis sistemático de los óxidos dopantes por separado, esto brindaría información valiosa acerca de los efectos microestructurales y de su repercusión en el comportamiento eléctrico de los varistores de óxido de zinc.

1.4 Objetivo General.

El tema de estudio propuesto en este proyecto es original y de vanguardia dentro del campo de investigación de los varistores a base de óxido de zinc, los cuales no han sido analizados sistemáticamente. Por lo tanto, en este proyecto se propone realizar la síntesis y el análisis de los efectos causados por la adición de tres tipos de dopantes al ZnO : óxidos de vanadio (V_2O_3 y V_2O_5), óxidos de manganeso (MnO , Mn_2O_3 o MnO_2) y óxido de cobre (CuO), cada uno de ellos por separado. La adición de estos óxidos se basa en la idea de que poseen diferentes estados de oxidación y por tanto diferente reactividad en el momento de la síntesis, lo cual, podría generar la formación de diferentes compuestos y soluciones sólidas entre estos óxidos. El estudio de los efectos de cada uno de estos óxidos y de sus propiedades, servirá para definir su importancia dentro de los materiales de tipo varistor, así como su posible empleo en otro tipo de aplicaciones. Simultáneamente, se realizará un estudio de estabilidad térmica y una caracterización eléctrica del ZnMn_2O_4 y del $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Estos compuestos pueden estar presentes en los varistores de ZnO .

1.5 Objetivos Particulares.

A continuación se enlistan cada uno de los objetivos particulares de este trabajo de tesis:

1. Síntesis por estado sólido de pastillas de ZnO dopadas con óxido de cobre (CuO).
2. Síntesis por estado sólido de pastillas de ZnO dopadas con óxidos de manganeso (MnO, Mn₂O₃ y MnO₂).
3. Síntesis por estado sólido de pastillas de ZnO dopadas con óxidos de vanadio (V₂O₃, V₂O₅).
4. Caracterización morfológica y estructural de los diferentes materiales mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
5. Análisis de su comportamiento eléctrico por espectroscopía de corriente alterna.
6. Análisis estructural del ZnMn₂O₄ y del Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn₂O₄ y estudio de su comportamiento eléctrico por espectroscopía de corriente alterna.
7. Estudio de estabilidad térmica del ZnMn₂O₄ y del Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn₂O₄.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.

En este capítulo se presenta la teoría y metodología empleada en la síntesis y la caracterización de los cerámicos de óxido de zinc dopados con diferentes óxidos de cobre, manganeso o vanadio.

2.1 Síntesis.

La síntesis se refiere al proceso químico que permite obtener compuestos a partir de sustancias más simples, el objetivo principal es la creación de un compuesto químico razonablemente puro. A continuación se presentan los diferentes métodos de síntesis empleados para la preparación de los materiales cerámicos.

2.1.1 Química del estado sólido

Los materiales pueden presentar una estructura cristalina o amorfa; es cristalina cuando los átomos que constituyen al sólido forman una red periódica. Por el contrario, un material amorfo es un sólido que no guarda una relación periódica de largo alcance entre sus átomos.^{2,3,36}

Existen varios métodos para preparar un sólido, entre los cuales se encuentran:

- Reacciones en estado sólido.
- Coprecipitación.
- Sol – Gel (con hidrólisis ácida o básica).
- Microondas, descomposición térmica, entre otros.

En este proyecto de tesis las pastillas de ZnO dopadas con los diferentes óxidos metálicos fueron hechas por reacción en estado sólido y las pastillas de ZnMn_2O_4 y de $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ por descomposición térmica, debido a que cada método era suficiente para inducir la formación de los compuestos en cada caso.

2.1.2 Reacciones en estado sólido.

En este método se parte de reactivos sólidos (generalmente óxidos), los cuales son mezclados mecánicamente y expuestos a altas temperaturas (entre 1000 – 1500 ° C) por tiempos prolongados^{36 y 37}. La rapidez de la reacción depende del tamaño de las partículas de los sólidos, de la homogeneización de la mezcla (contacto íntimo entre los granos), y de efectos de temperatura (como difusión de átomos o iones). En la primera etapa de la reacción se forma el núcleo del compuesto, esta nucleación es lenta debido a la diferencia de estructura entre los reactivos y los productos y por la gran cantidad de reorganizaciones en la estructura para la formación de productos. También son importantes los factores termodinámicos, que consideran los cambios de energía libre involucrados en la reacción y los factores cinéticos, que consideran la rapidez a la que ocurre la reacción.

Se realizó la síntesis por estado sólido de las pastillas de ZnO dopadas con diferentes óxidos. Cada pastilla fue dopada con un óxido diferente y con distinto estado de oxidación. Los dopantes usados se resumen en la tabla 1.

Nombre	Formula	Marca	Pureza
Óxido de zinc	ZnO	Strem	99.7%
Óxido de cobre	CuO	Acros Organics	99%
Óxido de manganeso II	MnO	Aldrich	99%
Óxido de manganeso III	Mn ₂ O ₃	Aldrich	99%
Óxido de manganeso IV	MnO ₂	J. T. Baker	99%
Óxido de vanadio III	V ₂ O ₃	Alfa Aesar	99.7%
Óxido de vanadio V	V ₂ O ₅	J. T. Baker	99.7%

Tabla 1. Óxidos utilizados en la síntesis.

La forma en la cual se sintetizaron las pastillas es la siguiente:

Se pesaron las cantidades de óxidos de zinc con el óxido dopante correspondiente. En todos los casos se utilizaron tres diferentes concentraciones de dopantes; 1, 3 y 5 % en peso. Los reactivos se colocaron en un vaso de precipitados, se añadió una pequeña cantidad de agua como agente dispersor y se agitó durante 20 minutos con el fin de homogeneizar la mezcla. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se calentó la suspensión a una temperatura entre 70 y 80 °C, para evaporar el agua. Finalmente, los polvos obtenidos fueron pulverizados en un mortero de ágata y con ellos se elaboraron las pastillas. Para elaborar las pastillas se pesó 1 gramo de cada mezcla de óxidos y se colocó en una empastilladora (Aldrich 13mm). Todas las pastillas fueron prensadas a 2260 Kg/cm² durante 1 minuto y posteriormente se calcinaron a 900 °C durante 4 horas.

2.1.3 Síntesis del ZnMn₂O₄ y del Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn₂O₄ por descomposición térmica.

En este método de síntesis es necesario utilizar reactivos solubles en agua o algún medio orgánico volátil. Los reactivos se disuelven en agua o en otro disolvente en cantidades estequiométricas. Posteriormente, el disolvente se evapora dejando un polvo el cual es calcinado. Este método de síntesis asegura un mayor grado de pureza de los productos, pues proporciona un contacto mucho más íntimo entre los reactivos³⁶.

Este método se utilizó para preparar los polvos y con ellos las pastillas del ZnMn₂O₄ y del Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn₂O₄, la metodología empleada fue la siguiente:

Se pesaron cantidades estequiométricas de nitrato de manganeso (Mn(NO₃)₂·xH₂O, Aldrich) y nitrato de zinc (Zn(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich) o nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·5H₂O, Aldrich). Para cada caso, se colocaron los nitratos correspondientes en un vaso de precipitados y se añadió un poco de agua hasta la disolución total de los reactivos. La solución se agitó durante 20 minutos hasta obtener una solución transparente. Posteriormente se incrementó la temperatura entre 70 °C y 80 °C para evaporar el

disolvente. Una vez evaporada el agua, los polvos se pulverizaron en un mortero de ágata. El polvo obtenido fue calcinado en un crisol de porcelana a 400 °C durante 1 hora (esto se hizo para eliminar los óxidos de nitrógeno aun presentes). Una vez calcinado el polvo, nuevamente se pulverizó en un mortero de ágata y se elaboraron pastillas para hacer pruebas de impedancia, la forma en la cual se elaboraron las pastillas fue muy similar que en el caso del ZnO dopado con óxidos. Las pastillas fueron prensadas a 3767 Kg/cm² por 2 minutos y la temperatura de síntesis fue de 900 °C por 28 hrs.

2.2 Técnicas de caracterización.

Todos los materiales antes mencionados fueron caracterizados por las siguientes técnicas.

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de información en cristalografía, para la determinación estructural de polvos o monocristales. El principio de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromático y una sustancia cristalina. El haz se incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Por ello, cuando la muestra analizada está compuesta por una estructura que no presenta ordenamiento atómico (amorfa), no se tiene ningún patrón definido de la señal total difractada. Por otro lado, cuando se analiza la muestra que posee un gran ordenamiento atómico (cristalina) se obtienen señales formando patrones muy bien definidos^{29, 38 y 39}.

La interferencia constructiva para la difracción de rayos X en los sólidos está dada por la ley de Bragg (Ecuación 2).

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (2)$$

Donde:

d = Distancia interplanar del arreglo cristalino.

θ = Ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal.

λ = Longitud de onda de la radiación de rayos X incidente.

n = Número entero.

Esta técnica se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes, para conocer los cambios en los parámetros de red y para identificar si existen soluciones sólidas entre los óxidos metálicos. Todas las muestras se caracterizaron en un difractómetro Bruker axs, Advance D8 con un tubo de cobre donde la $K_{\alpha 1}$ del Cu fue seleccionada con un monocromador primario de germanio de 2mm y se utilizó un detector Vantec – 1.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido es extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra^{29, 39 - 41}. En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra con la ayuda de las lentes condensadora y objetiva de forma que realiza un barrido de la superficie siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Los electrones son desviados de su trayectoria original y son captados por detectores. Posteriormente estas señales son convertidas a una imagen. La imagen en la pantalla del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, existen dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios son electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos de la superficie de la muestra debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones secundarios proyectan una

imagen que presenta diferentes contrastes debido al relieve de la muestra (diferente altura) o bien a la intensidad de electrones dispersados en esa región. Los electrones retrodispersados son electrones que han interactuado con una porción del volumen de la muestra y han sido reflejados. Estos electrones generan una imagen con distintos cambios de contraste. El cambio en el contraste es debido a la naturaleza de la zona en la cual ha incidido el haz de electrones.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Leica/Cambridge, Stereoscan 440 para conocer la morfología de las partículas o granos del ZnO e identificar otros compuestos segregados en la superficie de las pastillas. Para evitar que las muestras se cargaran eléctricamente al momento de exponerlas al haz de electrones dentro del MEB, se les colocó una cinta de cobre adherida al portamuestras, por lo que no fue necesario recubrir las con oro.

2.2.3 Métodos de análisis térmicos.

Los métodos de análisis térmicos se basan en la medida de la relación entre la temperatura y alguna propiedad de un sistema, como la masa o el calor de reacción. Dos de los métodos térmicos más utilizados son:

- Análisis termogravimétrico ATG
- Análisis diferencial térmico ADT

En un análisis termogravimétrico se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta la temperatura en forma lineal desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200 °C. Una gráfica de la masa en función de la temperatura (termograma) puede proporcionar información cuantitativa y/o cualitativa.

En el análisis diferencial térmico se observa el calor absorbido y emitido por un sistema químico midiendo la diferencia de temperatura entre este sistema y un compuesto inerte de referencia (a menudo alúmina o carburo de silicio) a medida que las temperaturas de ambos se incrementa a una velocidad constante.

Las características fundamentales que debe cumplir el material de referencia son:

- No experimentar procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar.
- No reaccionar con el crisol que lo contiene o con los termopares.
- Presentar una conductividad térmica similar a la de la muestra.

En esta técnica, las gráficas presentan picos positivos o negativos, correspondientes a procesos exotérmicos o endotérmicos. Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser igualmente: endotérmicas y exotérmicas⁴²⁻⁴⁴.

Los métodos diferenciales térmicos encuentran gran utilización para establecer la composición de productos naturales y manufacturados. Los equipos utilizados en este trabajo fueron; TGA (TA Instruments Hi Res TGA 2950) y ADT (TA Instruments DSC 2910 DTA Cell 1600). Las mediciones se hicieron en aire y el intervalo de temperaturas fue desde temperatura ambiente hasta 1000 y 880 °C respectivamente, con rampa de calentamiento de 10 °C/min. Estos equipos se utilizaron para hacer los estudios de estabilidad térmica y conocer los cambios y posibles rutas de descomposición de los manganatos.

2.2.4 Espectroscopía de corriente alterna (ECA) o espectroscopía de impedancias.

El proceso de caracterización dieléctrica involucra el movimiento de portadores de carga en materiales no metálicos. En sistemas policristalinos, esta técnica resulta ventajosa debido a que la respuesta eléctrica de granos, fronteras de grano e interfaces electrodo material, exhibe diferente dependencia de la frecuencia en cada caso.

La técnica de espectroscopía de corriente alterna o espectroscopía de impedancias consiste en aplicar un estímulo eléctrico alterno, una corriente o un voltaje conocido, y observar la respuesta en el material de estudio. En general, se supone que las propiedades del sistema son invariantes en el tiempo, pudiendo determinar éstas sus interrelaciones y su dependencia de factores controlables.

Al estimular eléctricamente el sistema, tiene lugar una multitud de procesos microscópicos que en conjunto llevará a una determinada respuesta eléctrica del material. Así, es posible separar el comportamiento eléctrico de los diferentes componentes de un sistema policristalino. Al hacer mediciones dependientes de la frecuencia, se logra determinar las características eléctricas propias de cada uno de los componentes^{45 y 46}.

La impedancia se puede definir como la oposición que un circuito o dispositivo ofrece al flujo de corriente alterna, para una frecuencia dada. Su representación a menudo se da en un plano complejo, en coordenadas ortogonales, $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$, en donde la parte real (Z') describe la resistencia R y la parte imaginaria se conoce como reactancia (X). Los componentes reactivos pueden ser inductivos (XL) o capacitivos (XC) y están dados por $XL = \omega L$ y $XC = 1/(\omega C)$, donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y f simboliza la frecuencia de la señal eléctrica, además $i = \sqrt{-1}$. En este caso se empleó el formalismo de impedancias que, como se mencionó, consiste en graficar la parte real vs parte imaginaria (Z' vs Z''), lo cual da lugar a una o más de una curva aproximadamente semicircular en la cual están involucradas todas las resistencias y capacitancias presentes en el material policristalino. Una componente de la impedancia es la resistencia (R), la cual representa una trayectoria de conducción, ya sea a través de los granos o a través de las fronteras de grano. Otra componente de la impedancia son los elementos capacitivos (C) los cuales se asocian con regiones de polarización de carga espacial y en ocasiones con una absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos⁴⁷. La intersección de estos semicírculos con el eje Z' constituye la resistividad total del sistema a cada temperatura.

Para realizar las pruebas de impedancia fue necesario colocar electrodos con pintura de plata, el solvente de la pintura se evaporó en un horno a 500 °C durante 1 hora utilizando una rampa de calentamiento de 3 °C/min.

Posteriormente, las pastillas se colocaron en un horno con controlador (Barnstead Thermoline Mod. 47900). Para conocer la temperatura de la muestra se utilizó un termopar conectado a un multímetro marca Wavetek BDM40 con error de $\pm 1^\circ\text{C}$. Las mediciones se llevaron a cabo en un analizador de Impedancia (Agilent 4294A). Una vez obtenidos los datos de barrido, estos se exportan a Excel, Origin ó ZView2 para su tratamiento y análisis.

Las condiciones de trabajo para las pruebas de impedancia fueron: medición de $|Z|$ vs θ , utilizando un voltaje de 500 mV en un intervalo de temperaturas de 100 a 500°C comenzando desde temperatura ambiente, con incrementos de 25°C con un tiempo de permanencia de 20 minutos entre cada medida. El barrido se hizo en el intervalo de 46.416 Hz a 10 MHz. Esta técnica se utilizó para conocer el comportamiento eléctrico de las pastillas de ZnO dopadas con diferentes óxidos y de las pastillas de manganatos de zinc.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión obtenidos de la síntesis por estado sólido de las pastillas de ZnO dopadas con óxido de cobre (CuO), óxidos de manganeso (MnO, Mn₂O₃ o MnO₂) y diferentes óxidos de vanadio (V₂O₃ o V₂O₅), en concentraciones de 1, 3 y 5 % en peso. Todas las muestras tuvieron el mismo tratamiento térmico: (900 °C / 4 hrs. con una rampa de calentamiento de 10 °C/min).

También se presentan los resultados del análisis de estabilidad térmica y caracterización eléctrica de las pastillas de ZnMn₂O₄ y de Zn_{0,8}Cu_{0,2}Mn₂O₄.

3.1 Pastillas de ZnO dopadas con óxido de cobre (CuO).

A continuación se presentan los resultados de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de corriente alterna de las pastillas de ZnO dopadas con óxido de cobre, además, también se presenta la discusión de los resultados. Cabe resaltar que las pastillas dopadas al 3 y 5% se rompían con mucha facilidad después del proceso de calcinación, por tal motivo sólo se presentan los resultados de espectroscopía de la muestra dopada al 1% de CuO.

3.1.1 Difracción de rayos X.

En el difractograma de rayos X (Figura 4) se observa que para una concentración de 1% de dopante, sólo estuvo presente el compuesto de ZnO con estructura cristalina hexagonal, este compuesto coincide con la ficha de referencia 36-14-51 de la base de datos JCPDS (por sus siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Las muestras con 3 y 5% de CuO además de presentar las señales de difracción del ZnO, presentaron señales de difracción correspondientes al CuO con estructura monoclinica (45-09-37). No se observaron desplazamientos en las señales de difracción del ZnO que indicaran un cambio en la celda cristalina, por lo que la adición de cobre no forma solución sólida con el ZnO. La ausencia de CuO en la muestra ZnO / 1% CuO simplemente se debe a que la concentración está por debajo de los límites de detección del equipo de rayos X.

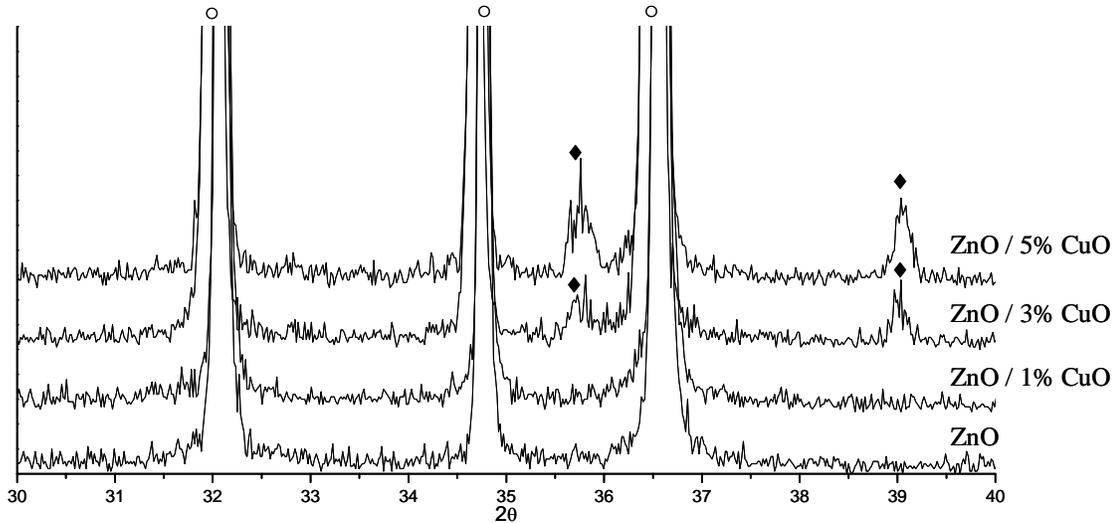


Figura 4. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 1, 3 y 5% de CuO.

Compuestos: ○ ZnO_{HEXAGONAL}, ◆ CuO_{MONOCLINICA}.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido.

Para caracterizar la morfología de las muestras dopadas con 1, 3 y 5% se tomaron imágenes en el microscopio electrónico de barrido (Figura 5 y 6). Todas las muestras presentan un tamaño de partícula en promedio de 0.5 a 1 μm . En la muestra dopada con 1% de CuO se observó que las partículas de ZnO presentaron un mayor grado de sinterización en relación con las muestras dopadas con 3 y 5% (Figura 5 A). Al parecer, la adición de CuO inhibe la asociación de las partículas del ZnO, esto explica la fragilidad de las pastillas dopadas con 3 y 5% de CuO. En las imágenes con electrones retrodispersos no se observó un cambio de contraste que pudiera indicar que el CuO estuviera segregado en la superficie de las pastillas (Figura 6). En otras palabras, el CuO está homogéneamente disperso en la superficie.

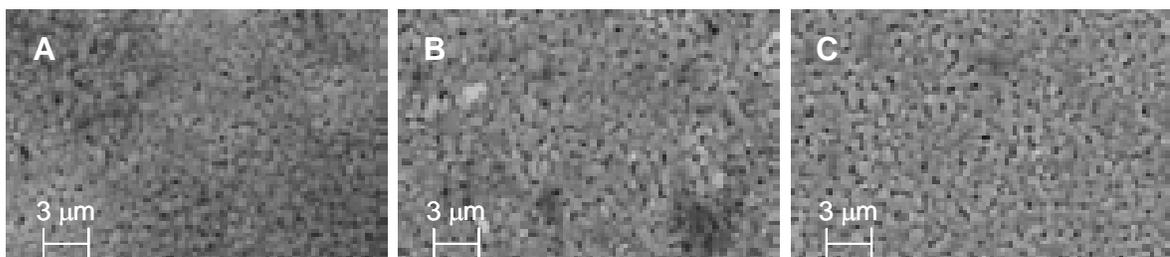


Figura 5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones secundarios.

A) 1% de CuO, B) 3% de CuO y C) 5% de CuO.

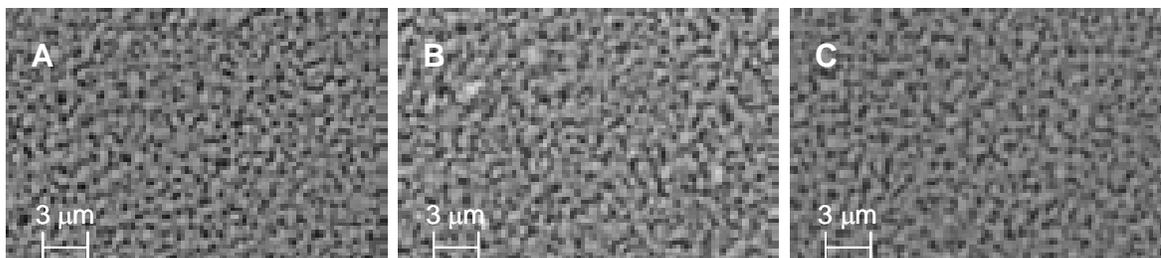


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones retrodispersos.

A) 1% de CuO, B) 3% de CuO y C) 5% de CuO.

3.1.3 Espectroscopía de corriente alterna.

En este apartado se presentan los resultados de las pruebas de espectroscopía de corriente alterna, también se presenta una descripción de la metodología empleada para el análisis de los datos obtenidos por esta técnica, ejemplificado con la pastilla de ZnO dopada con 1% de CuO, esta misma metodología se utilizó en todas las muestras.

Como se indicó en la parte de desarrollo experimental, la espectroscopía de corriente alterna es un método efectivo para caracterizar las propiedades dieléctricas de los materiales. La razón de ello es que esta técnica permite determinar tanto propiedades globales como contribuciones (separadas) que provengan de diferentes regiones del material: granos, frontera de granos e interfase electrodo material. La técnica involucra, principalmente, el análisis de la respuesta eléctrica del material de interés ante un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. De este modo se pueden estudiar procesos de polarización microscópicos y su respuesta global bajo la acción de un campo eléctrico variable.

Para el caso del ZnO dopado con 1% de CuO se observan distintas curvas en el plano de impedancias a diferentes temperaturas desde 219 hasta 424 °C (Figura 7). La forma de las curvas es prácticamente igual en todo el intervalo de temperaturas investigado, este hecho sugiere la idea de que el comportamiento eléctrico del material debe tener características similares en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Los cortes de los semicírculos en el eje Z' de los datos experimentales, indican la resistencia total del material. Como se puede observar, al incrementar la temperatura el corte del semicírculo en el eje Z' tiende hacia el origen, lo cual indica que el material se vuelve menos resistivo.

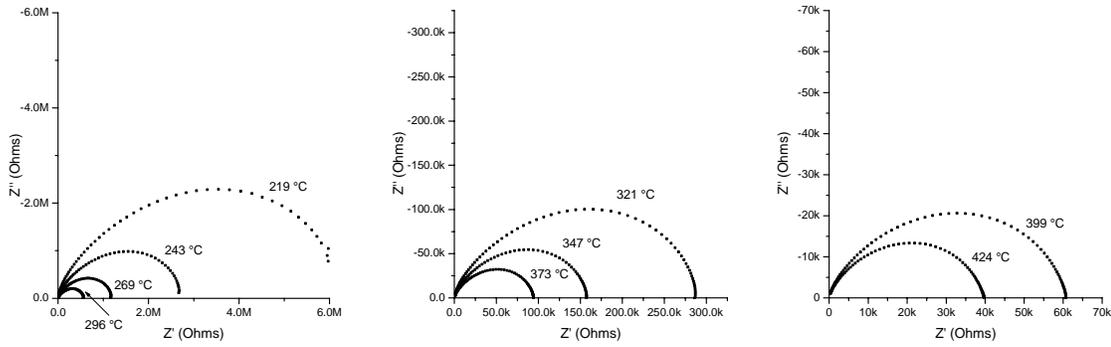


Figura 7. Gráficas de espectroscopia de impedancia (Z' vs Z'').
 Pastilla de ZnO dopada con 1% de CuO a diferentes temperaturas.

En ocasiones estos semicírculos no cortan el eje Z' , por lo que es necesario ajustar el semicírculo a una circunferencia. Así, la curva experimental se extrapola y se obtiene la resistencia total del sistema para cada temperatura. Para tal fin se utilizó el programa ZView2, que cuenta con una herramienta para aproximar los datos experimentales a una circunferencia y así se puede conocer la resistencia total del sistema (Figura 8).

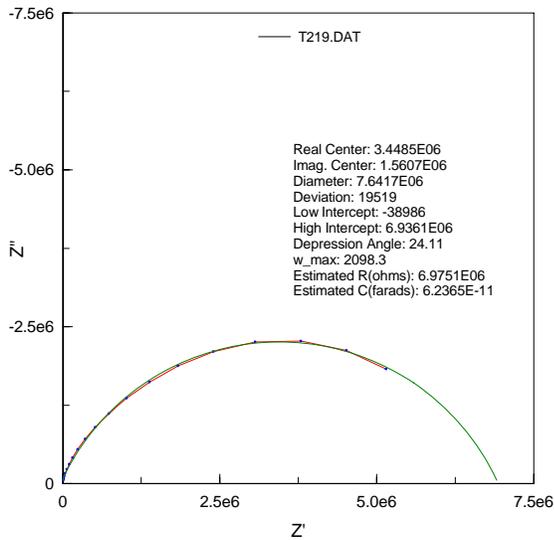


Figura 8. Imagen de espectroscopia Z' vs Z'' del ZnO dopado con 1% de CuO a 219 °C. Se observa un ajuste a una circunferencia para conocer la intersección con el eje Z' y determinar su resistencia.

Esta herramienta es muy útil, ya que proporciona al mismo tiempo la resistencia y los datos de la capacitancia (C) del sistema (Figura 8). Los valores de C son una característica de la región de la muestra a la que le corresponde la curva de dispersión que se obtiene

experimentalmente. Valores de C del orden de pF indican que la respuesta experimental corresponde a los granos, si C es del orden de nF la curva estará describiendo el comportamiento de las fronteras de grano, pero si C produce valores de μF entonces la dispersión corresponderá al comportamiento de la región de los electrodos⁵⁶.

Otra forma de conocer la resistencia del sistema para cada temperatura es aproximar los datos experimentales a un circuito eléctrico. Puesto que la forma de las curvas es prácticamente igual en todo el intervalo de temperaturas investigado, el circuito equivalente que se proponga para describir el comportamiento eléctrico de estos materiales debe tener las mismas características en todo el intervalo de temperaturas.

El circuito eléctrico que se propone es una simple combinación RC en paralelo. Esta propuesta obedece al hecho de que la curva experimental para cada circuito RC describe una trayectoria aproximadamente semicircular. Por otra parte, este mismo circuito se ha propuesto en otros artículos de varistores de ZnO ⁵²⁻⁵⁵.

Un circuito RC en paralelo sujeto a un campo eléctrico alterno $V(\omega) = V_o \text{sen}(\omega t)$ quedaría descrito por una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias. En la figura 9 se muestra esta curva y la ecuación que la genera.

En la figura 9 también se hace notar cómo puede calcularse R, simplemente encontrando el punto donde la curva de impedancias intercepta el eje real Z' . Puesto que la curva satisface la condición $\omega_{\text{max}} RC = 1$, en el máximo de la curva, entonces es posible calcular valores de C, si se conocen ω_{max} y R, en donde $\omega_{\text{max}} = 2\pi f_{\text{max}}$, de la cual f_{max} es la frecuencia en el máximo de la curva experimental.

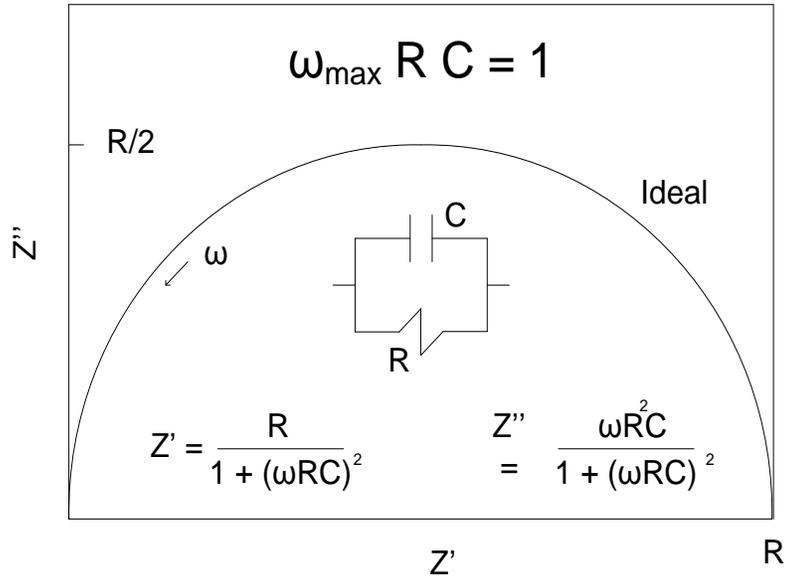


Figura 9. Circuito equivalente utilizado en el análisis de los datos experimentales.

A partir de los valores obtenidos de las resistencias para cada temperatura utilizando, tanto el método de aproximación a semicírculos con el programa ZView2, como utilizando un circuito equivalente, se construyeron curvas de tipo Arrhenius en las cuales se grafica el $\log(\sigma)$ vs $1000/T$ (Figura 10). Aquí, σ es la conductividad y está expresada como $\sigma = \Phi/R$, en donde Φ es un factor geométrico dado por el cociente entre el espesor de la muestra y el área cubierta de plata de una de las caras de la pastilla.

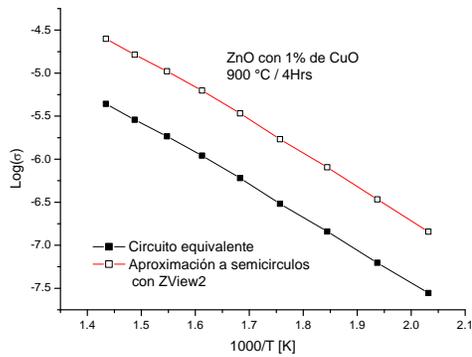


Figura 10. Gráfico tipo Arrhenius de la muestra dopada con 1% de CuO con dos tipos de aproximaciones: con semicírculos y con un circuito equivalente.

Se encontró que ambos procedimientos presentan la misma tendencia en la curva, por tal motivo, los valores de R y C de las curvas experimentales para todas las temperaturas se obtuvieron aproximando los datos experimentales a semicírculos. Dichos valores están representados en la Tabla 2.

T	R (Ohms)	C (Faraday)
219	6.98E+06	6.24E-11
243	2.94E+06	6.49E-11
269	1.24E+06	6.67E-11
296	5.80E+05	6.85E-11
321	2.87E+05	7.20E-11
347	1.54E+05	7.58E-11
373	9.05E+04	7.88E-11
399	5.76E+04	8.00E-11
424	3.75E+04	8.02E-11

Tabla 2. Valores de resistencias R y capacitancias C calculados para el ZnO dopado con 1% de CuO.

La gráfica de $\log(\sigma)$ vs $1000/T$ correspondiente a la pastilla de ZnO dopada con 1% de CuO se muestra en la figura 11. Se comprueba que los datos obtenidos se ajustan a un comportamiento lineal. Es decir, que para todo el intervalo de temperaturas en donde fue posible calcular R, el comportamiento de la conductividad es de tipo Arrhenius.

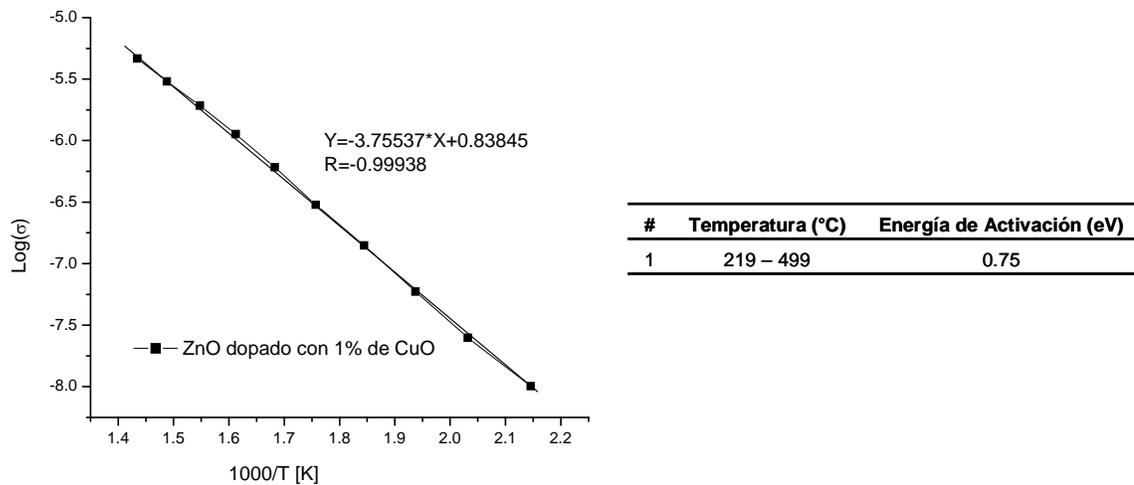


Figura 11. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 1% de CuO.

Por lo tanto, se puede calcular la energía de activación del gráfico $\log(\sigma)$ vs $1000/T$, que resultó ser de 0.75 eV. Este valor corresponde a la pendiente de la recta del ajuste lineal en el intervalo de temperaturas, (que en este caso es para todo el intervalo de temperaturas estudiado). Esta energía de activación es la necesaria para promover el movimiento de los portadores de carga y favorecer la conducción a través del material.

Para conocer los cambios en el comportamiento eléctrico por la adición del CuO u otro óxido, se hicieron pastillas de ZnO y se tomaron datos de impedancia utilizando los mismos parámetros y procedimientos que en las pastillas dopadas (Tabla 3).

<i>T</i>	<i>R (Ohms)</i>
26	2588
93	869
117	703
140	575
165	480
190	423.82
218	423.21
244	512.37
271	700
297	800
323	770
348	690
374	475
399	315

Tabla 3. Valores de resistencia R calculados para el ZnO.

Los resultados mostraron que el ZnO presenta un comportamiento eléctrico diferente al de las pastillas dopadas (Figura 12). A bajas temperaturas (menores a 190 °C), el ZnO presenta una energía de activación de 0.11 eV, posteriormente existe una zona de recuperación (la cual podría explicarse como aquella en la cual el material tiende a aumentar su resistencia en un intervalo) y por último una zona en la cual la energía de activación se incrementa hasta 0.55 eV.

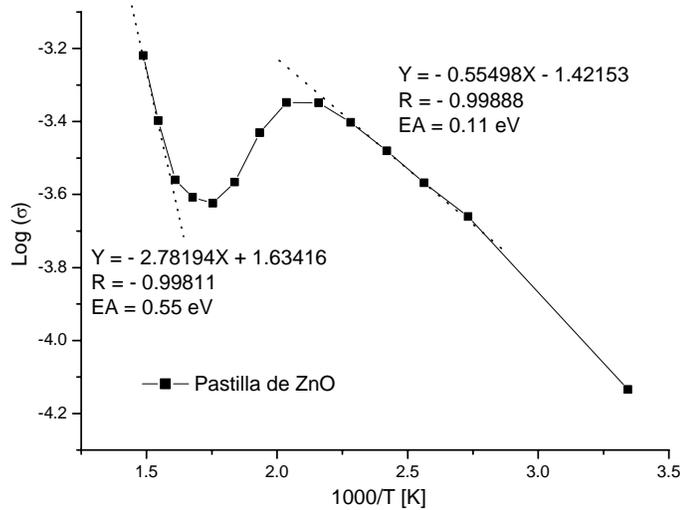


Figura 12. Comportamiento eléctrico del ZnO a diferentes temperaturas.

Es evidente que la adición del óxido de cobre transforma el comportamiento eléctrico en el ZnO aún en concentraciones muy bajas.

Una primera observación indica que el CuO aumenta en gran medida la resistencia eléctrica del material. Por ejemplo: a una temperatura de 190 °C la pastilla de ZnO exhibe una resistencia de 423.82 Ohms, mientras que la pastilla de ZnO/1% CuO presenta un aumento en la resistencia de hasta 17 Mega Ohms. Una observación más notable es que el óxido de cobre suprime la zona de recuperación observada para el caso del ZnO puro, es decir, que el comportamiento eléctrico en la muestra dopada es homogéneo para todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Los datos de capacitancia obtenidos de las pastillas dopadas con 1% de CuO, indican que la respuesta eléctrica proviene de los granos del material, en otras palabras, el comportamiento eléctrico está regido por los granos, entonces, la adición de CuO afecta la resistencia de los granos del ZnO, esto trae como resultado un aumento en la resistencia eléctrica del material y con ello en su energía de activación.

3.2 Pastillas de ZnO dopadas con óxidos de manganeso (MnO, Mn₂O₃ o MnO₂).

Para conocer el efecto causado por un dopante diferente con distintos estados de oxidación en el momento de la síntesis se hicieron pastillas de ZnO dopadas con diferentes óxidos de manganeso (MnO, Mn₂O₃ o MnO₂). En este apartado, se presentan los resultados y la discusión de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de impedancias.

3.2.1 Pastillas de ZnO dopadas con MnO.

En esta sección se presentan sólo los resultados de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de las pastillas de ZnO dopadas con MnO y la discusión.

3.2.1.1 Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X presentan el siguiente comportamiento (Figura 13); para 1% de dopante sólo se observó el ZnO. Al dopar con 3% se observaron señales de difracción asociadas al compuesto ZnMnO₃ (con sistema cristalino cúbico, JCPDS 19-14-61). Al dopar con 5% se observó el ZnMnO₃ y otro compuesto correspondiente a un manganato de Zinc; ZnMn₂O₄ (con sistema cristalino tetragonal, JCPDS 24-11-33).

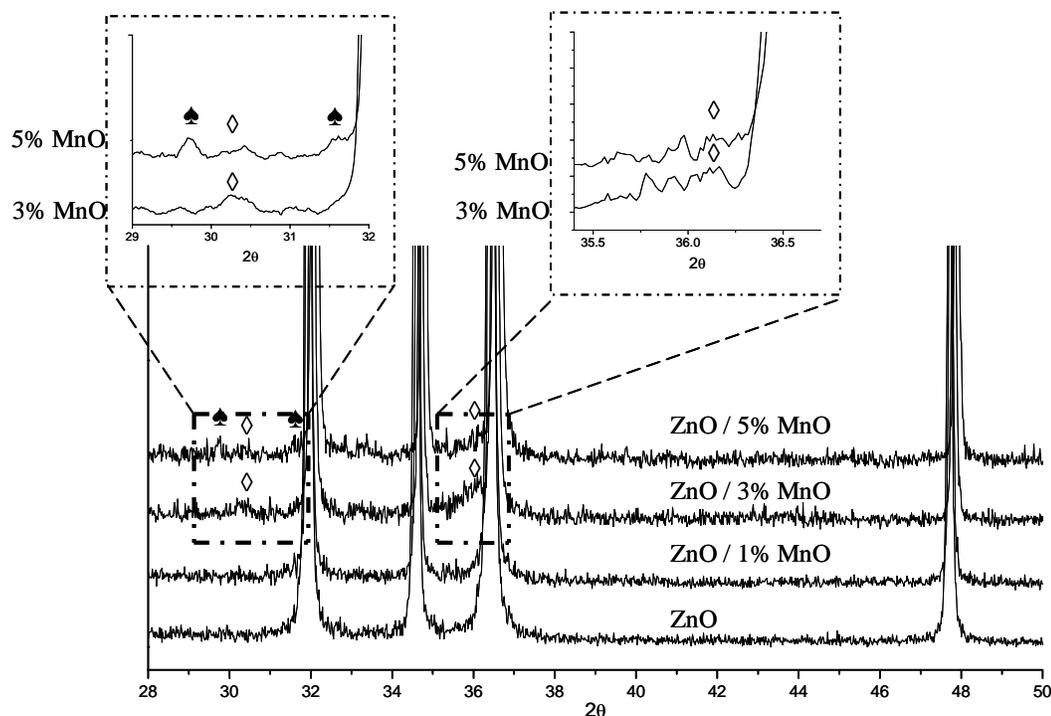
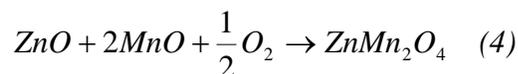
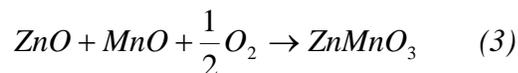


Figura 13. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 1, 3 y 5% de MnO.

Compuestos: ○ ZnO, ◇ ZnMnO₃ y ▲ ZnMn₂O₄.

La formación del ZnMnO₃ y del ZnMn₂O₄ genera dos implicaciones. Por una parte se puede asumir que el ZnMn₂O₄ se forma hasta que existe una concentración crítica de manganeso mayor a la necesaria para formar ZnMnO₃. Por otra parte, para generar los manganatos, se necesita oxígeno en ambos casos, esto se evidencia en las reacciones 3 y 4.



Es importante considerar la oxidación del manganeso en cada compuesto: mientras que en el ZnMnO₃ el manganeso presenta un estado de oxidación de 4+ en el ZnMn₂O₄ su estado de oxidación es de 3+ (el estado de oxidación original fue 2+). Los diferentes niveles de oxidación pueden asociarse a la presencia de manganeso en la superficie y al volumen de las pastillas, asumiendo una mayor oxidación en la superficie.

3.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía de las muestras dopadas con 1, 3 y 5% (Figura 14 y 15) muestran un tamaño de partícula en promedio de 0.5 y 1.5 μm . No se observó un cambio de contraste en las imágenes que pudiera atribuirse a una segregación de los diferentes compuestos en la superficie o entre las partículas del ZnO.

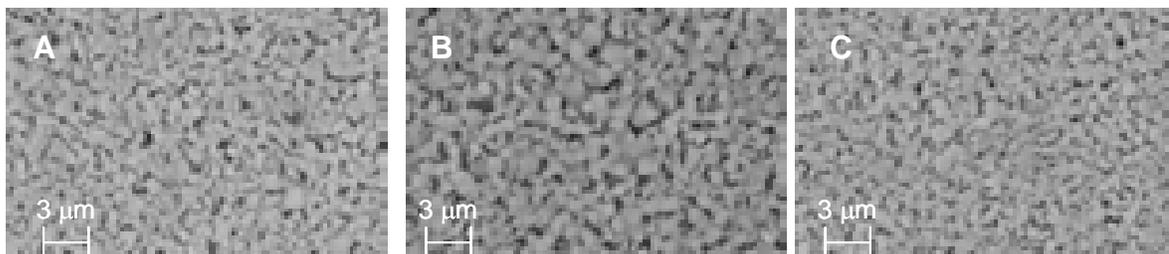


Figura 14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones secundarios.

A) 1% de MnO, B) 3% de MnO y C) 5% de MnO.

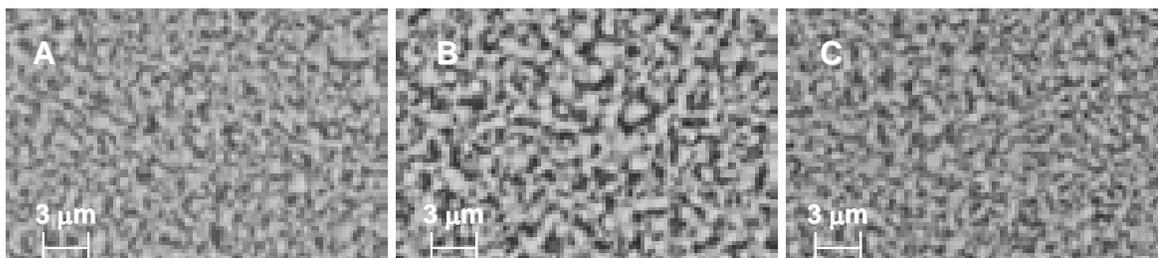


Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones retrodispersos.

A) 1% de MnO, B) 3% de MnO y C) 5% de MnO.

3.2.1.3 Espectroscopía de corriente alterna.

Se le hicieron pruebas de impedancia a las muestras que contenían 1 y 5% de dopante de óxidos de manganeso.

En la muestra que contenía 1% de MnO se observan (en el plano complejo Z' vs. Z'') dos semicírculos en todas las temperaturas (Figura 16). La forma de los semicírculos fue la misma para todo el intervalo de temperatura investigado.

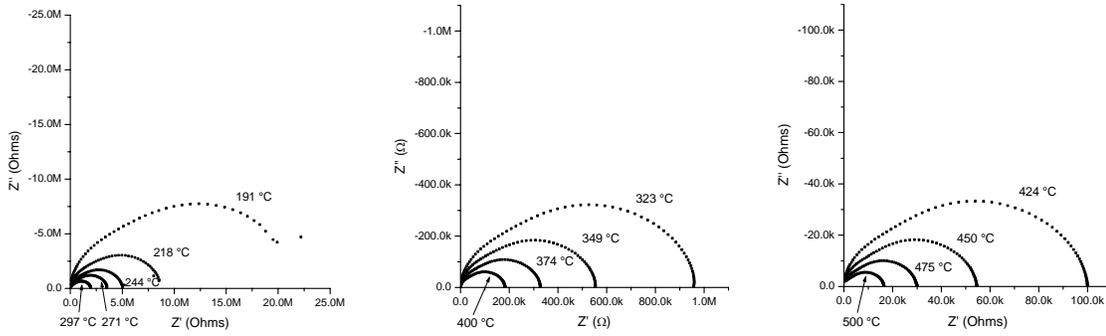


Figura 16. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
 Pastilla de ZnO dopada con 1% de MnO a diferentes temperaturas.

Los valores de R y C de las curvas experimentales se obtuvieron por el método de aproximación de los datos experimentales a semicírculos (Tabla 4).

Temperatura	Frontera			Grano		
	ω_{max}	R (Ohm)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohm)	C(Faraday)
191	1399.3	1.40E+07	5.10E-11	37667	8.89E+06	2.98E-12
218	3457.8	4.98E+06	5.80E-11	55287	4.02E+06	4.49E-12
244	6062.8	2.79E+06	5.91E-11	81154	2.35E+06	5.23E-12
271	7525	1.99E+06	6.67E-11	1.19E+05	1.63E+06	5.14E-12
297	11897	442100	1.90E-10	55287	1.54E+06	1.18E-11
323	24603	284140	1.43E-10	1.75E+05	687290	8.32E-12
349	40247	25710	9.66E-10	2.57E+05	532300	7.32E-12
374				9.35E+04	334040	3.20E-11
400				1.61E+05	185710	3.35E-11
425				2.85E+05	100880	3.48E-11
450				4.95E+05	54893	3.68E-11
475				8.16E+05	30094	4.07E-11
500				1.37E+05	16497	4.44E-10

Tabla 4. Valores de resistencia R y capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 1% de MnO.

Los valores calculados de la capacitancia no definen claramente la región de dónde proviene la respuesta eléctrica, ya que debería haber una diferencia entre ellos del orden de 10^{-3} para pensar que podrían proceder de regiones físicas diferentes de la muestra. Sin embargo, si se observan los semicírculos del plano de impedancias cuidadosamente, se puede notar una deformación en la región de altas frecuencias, esto sugiere la presencia de otro semicírculo, lo que indica que el comportamiento eléctrico debe estar controlado en buena medida por las fronteras de grano.

Los valores obtenidos de R se usaron para construir curvas de tipo Arrhenius. La muestra dopada con 1% de MnO presenta tres cambios de pendiente en el intervalo de temperaturas lo que da como resultado tres energías de activación diferentes (Figura 17).

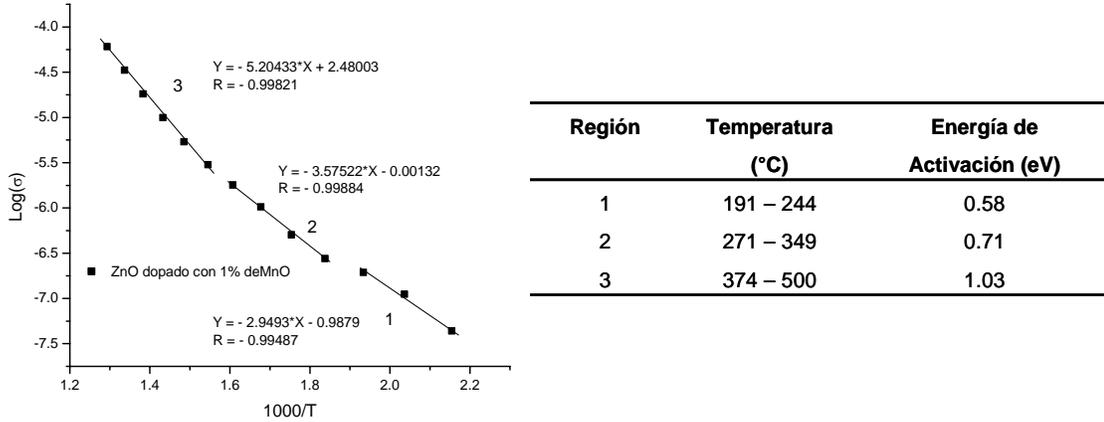


Figura 17. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 1% de MnO.

Las pruebas de impedancia indican que existe una contribución de las fronteras de granos en el comportamiento eléctrico. Estas fronteras de grano juegan un papel importante en su comportamiento eléctrico, ya que a ciertos intervalos de temperaturas, existen mecanismos de conducción que se activan y por tal motivo cambia la energía de activación.

En la muestra que contenía 5% de MnO se hizo evidente la presencia de ambos semicírculos en la zona de altas frecuencias para cada temperatura (Figura 18). Esto ya se había observado en la muestra que contenía sólo el 1% de MnO.

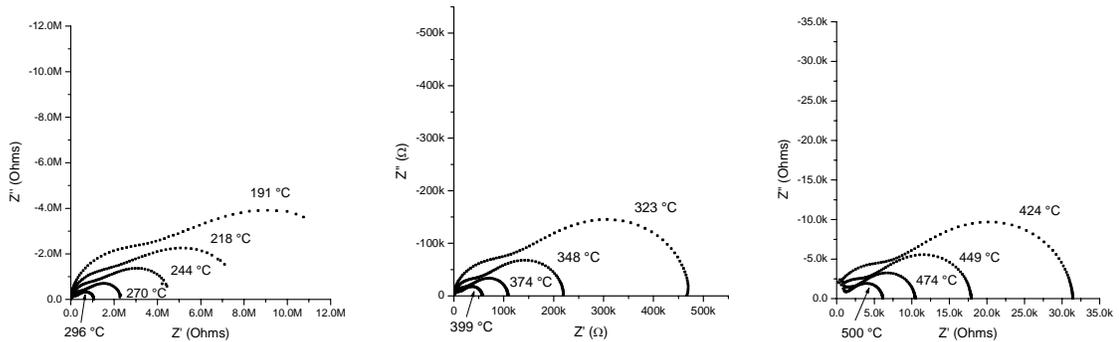


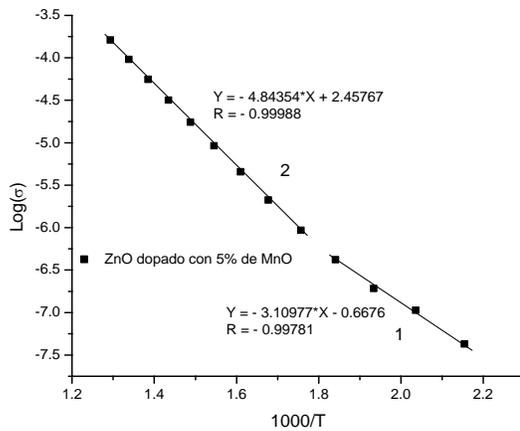
Figura 18. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z''). Pastilla de ZnO dopada con 5% de MnO a diferentes temperaturas.

A pesar de estar más marcada la diferencia en los semicírculos de las pruebas de impedancia, los valores de la capacitancia tampoco muestran con claridad de qué regiones proviene el comportamiento eléctrico del material (Tabla 5), aunque sí es más notoria la influencia de la frontera de los granos del ZnO visto en la figura 18.

Temperatura	Frontera			Grano		
	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
191	811.54	2.36E+07	5.22E-11	55287	4.23E+06	4.28E-12
218	811.54	9.40E+06	1.31E-10	37667	2.85E+06	9.31E-12
244	1514.9	5.22E+06	1.26E-10	81154	1.64E+06	7.52E-12
270	2881.4	2.38E+06	1.46E-10	1.19E+05	8.75E+05	9.59E-12
296	6166	1.07E+06	1.51E-10	1.19E+05	5.28E+05	1.59E-11
323	13043	473530	1.62E-10	2.57E+05	338230	1.15E-11
348				2.87E+04	220610	1.58E-10
374				5.52E+04	108780	1.66E-10
399				1.07E+05	57220	1.63E-10
424				1.90E+05	31500	1.67E-10
449				3.27E+05	17954	1.70E-10
474				5.62E+05	10466	1.70E-10
500				9.21E+05	6163	1.76E-10

Tabla 5. Valores de resistencia R y capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 5% de MnO.

Esta muestra presentó dos intervalos de temperatura en la cual la energía de activación fue diferente (Figura 19).



Región	Temperatura (°C)	Energía de Activación (eV)
1	191 – 270	0.61
2	296 – 500	0.96

Figura 19. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 5% de MnO.

A temperaturas menores a 270 °C, el incremento en la energía de activación fue de tan sólo 0.0317 eV en comparación con la muestra dopada con 1% de MnO, mientras que a temperaturas de hasta 500 °C la energía de activación disminuyó 0.0716 eV.

Una disminución en la energía de activación puede explicarse en términos del número de portadores de carga. Existen defectos intrínsecos en el ZnO atribuidos a zinc intersticial⁵⁷ y/o a vacancias de oxígeno⁵⁸. Como resultado, existe un exceso de zinc y por tanto la matriz no es estequiométrica ($Zn_{1+x}O$), de la cual por sí sola, pueden resultar barreras de potencial en la frontera de grano provocando un tipo de comportamiento eléctrico dentro del material (Figura 12). Esto, en combinación con los dopantes (óxidos metálicos que pueden formar soluciones sólidas en el ZnO ó generar óxidos mixtos localizados en la superficie de los granos de ZnO), contribuye a provocar un cambio en el comportamiento eléctrico. Las barreras de potencial incrementan la cantidad de portadores de carga atrapados en las fronteras de grano del ZnO⁵⁹. De acuerdo con estudios realizados, una causa de degradación de varistores es atribuida a la pérdida de especies de oxígeno en los bordes de grano, con esto, disminuye la cantidad de portadores de carga⁸⁰.

La oxidación del Mn^{2+} a Mn^{3+} o a Mn^{4+} podría incrementar la cantidad de portadores de carga por la formación de compuestos ricos en oxígeno. En otras palabras, la muestra que contiene 5% de dopante debe presentar una mayor cantidad de compuestos de óxidos de manganeso los cuales enriquecen de oxígeno las interfaces de los granos de ZnO, por tanto aumenta la cantidad de portadores de carga.

3.2.2 Pastillas de ZnO dopadas con Mn_2O_3 .

Para comparar el efecto debido al estado de oxidación del manganeso en el momento de la síntesis del ZnO, se prepararon pastillas dopadas con Mn_2O_3 . En este apartado, se presentan los resultados de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de impedancia para este dopante.

3.2.2.1 Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X (Figura 20) presentan un comportamiento similar al caso del dopante anterior (MnO). A concentraciones de 1% sólo se puede observar el ZnO. Al dopar con 3% se observa la presencia de ZnO y de ZnMnO₃. Finalmente, al dopar con 5% se observó el ZnO, ZnMnO₃ y la presencia del ZnMn₂O₄.

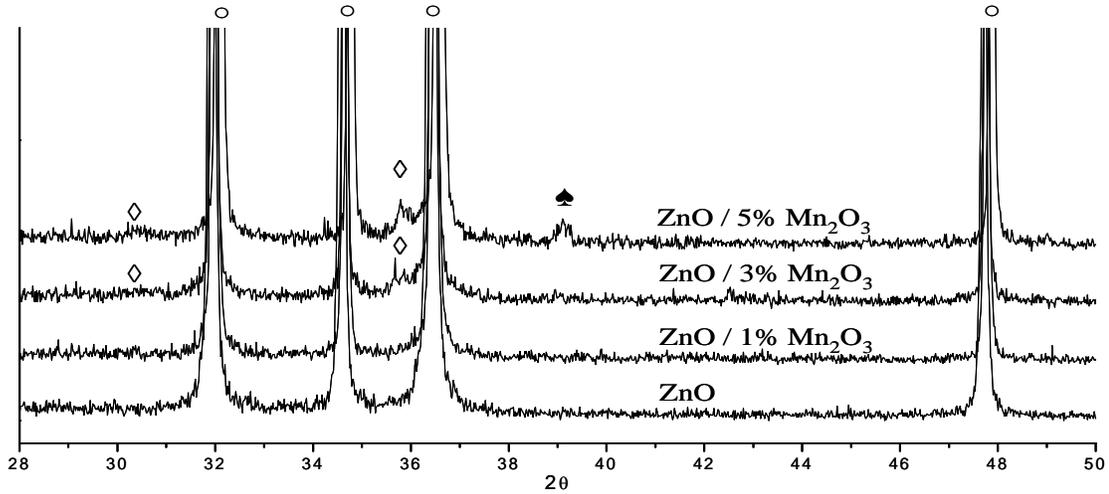
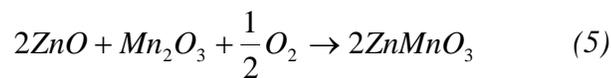


Figura 20. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 1, 3 y 5% de Mn₂O₃.
Compuestos: ○ ZnO, ◇ ZnMnO₃ y ▲ ZnMn₂O₄.

En este caso, la oxidación del manganeso no es total, ya que sólo parte de éste se oxida a Mn⁴⁺. Además, para formarse el ZnMnO₃ es necesario oxígeno, mientras que para formar el ZnMn₂O₄ esto no es necesario, esto se puede observar en las reacciones 5 y 6.



3.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.

Se tomaron imágenes de las muestras de 1, 3 y 5% con electrones secundarios (Figura 21) y con electrones retrodispersos (Figura 22). Todas las muestras presentan un tamaño en promedio de 0.5 a 1.5 μm . Al tomar imágenes en electrones retrodispersos no se observó un cambio de contraste en la superficie de las pastillas ó entre las partículas del ZnO que pudieran asociarse a los manganatos de zinc observados por DRX. La adición de Mn_2O_3 genera una morfología similar a la muestra dopada con MnO.

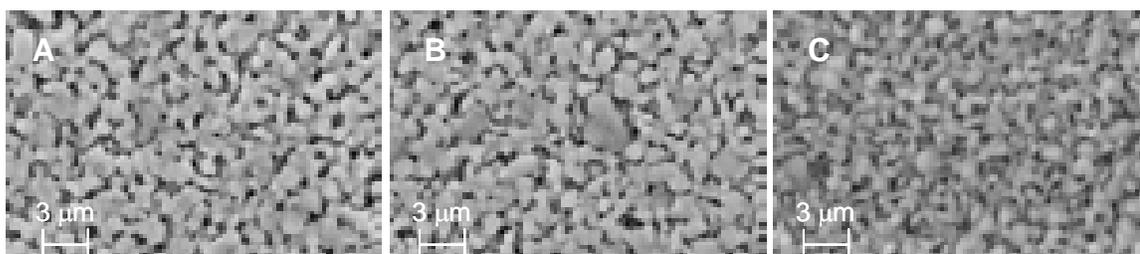


Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones secundarios.

A) 1% de Mn_2O_3 , B) 3% de Mn_2O_3 y C) 5% de Mn_2O_3 .

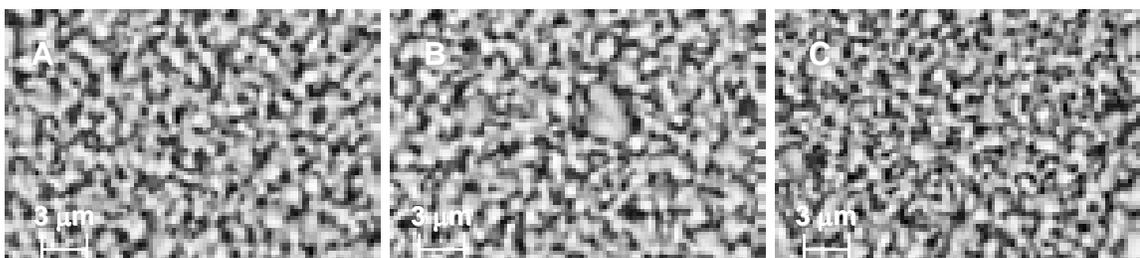


Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones retrodispersos.

A) 1% de Mn_2O_3 , B) 3% de Mn_2O_3 y C) 5% de Mn_2O_3 .

3.2.1.3 Espectroscopía de corriente alterna

También se le hicieron pruebas de espectroscopía de corriente alterna a las muestras que contenían 1 y 5% de dopante.

La muestra que contenía 1% de Mn_2O_3 presentó una resistencia del mismo orden de magnitud que la muestra dopada con 1% de MnO: 6 y 20 MOhms respectivamente. A bajas

temperaturas (menores a 324 °C), las curvas de impedancia también presentaron una deformación en la curva de impedancia en la región de altas frecuencias (Figura 23).

Al aumentar la temperatura esta deformación fue desapareciendo paulatinamente, esto indica que el comportamiento eléctrico en esta muestra cambió en el intervalo de temperaturas.

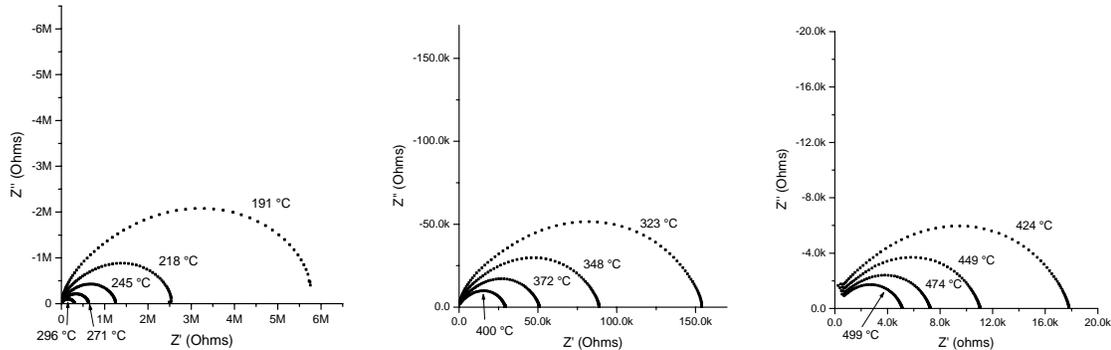


Figura 23. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
Pastilla de ZnO dopada con 1% de Mn_2O_3 a diferentes temperaturas.

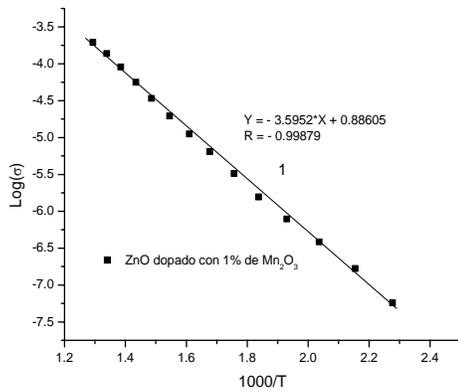
Los valores de capacitancia en esta pastilla no muestran, al igual que en las otras muestras, de donde proviene la respuesta eléctrica (Tabla 6), pero sí indican que debido a la poca diferencia entre las dos curvas la respuesta eléctrica de los granos de ZnO está influenciada por la frontera de grano.

Temperatura	ω_{max}	Frontera		Grano		
		R (Ohms)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
191	3760.8	3.13E+06	8.50E-11	81154	2.87E+06	4.29E-12
218	8303.6	7.36E+05	1.64E-10	55287	1.87E+06	9.67E-12
245	17013	5.16E+05	1.14E-10	2.57E+05	7.57E+05	5.15E-12
271	34098	7.76E+04	3.78E-10	2.57E+05	5.62E+05	6.93E-12
296				82824	3.08E+05	3.92E-11
323				1.62E+05	155350	3.97E-11
348				2.80E+05	89289	4.00E-11
374				4.84E+05	51127	4.04E-11
400				8.24E+05	29467	4.12E-11
424				1.41E+06	17865	3.97E-11
449				2.89E+06	11064	3.12E-11

Tabla 6. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 1% de Mn_2O_3 .

En la figura 23 y en la tabla 6 (curvas de impedancia y valores de capacitancias), el semicírculo originado a bajas frecuencias desaparece conforme aumenta la temperatura, en efecto, los compuestos con manganeso pierden su resistencia a altas temperaturas, véase el apartado 3.4.3; en este apartado se reporta la conductividad de uno de estos compuestos: $ZnMn_2O_4$.

Se utilizó la resistencia total para la gráfica de Arrhenius. La energía de activación se mantuvo constante en todo el intervalo de temperaturas (Figura 24).



Región	Temperatura (°C)	Energía de Activación (eV)
1	166 – 500	0.71

Figura 24. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas de ZnO dopado con 1% de Mn_2O_3 .

La muestra dopada con 5% de Mn_2O_3 tiene un comportamiento similar a la de 1% del mismo dopante. Es más evidente que a bajas temperaturas existen dos circunferencias y a medida que se aumenta la temperatura sólo persiste una curva (Figura 25). En esta muestra se tuvo que aumentar la temperatura hasta 573 °C para obtener una resistencia del orden de 10^3 Ohm.

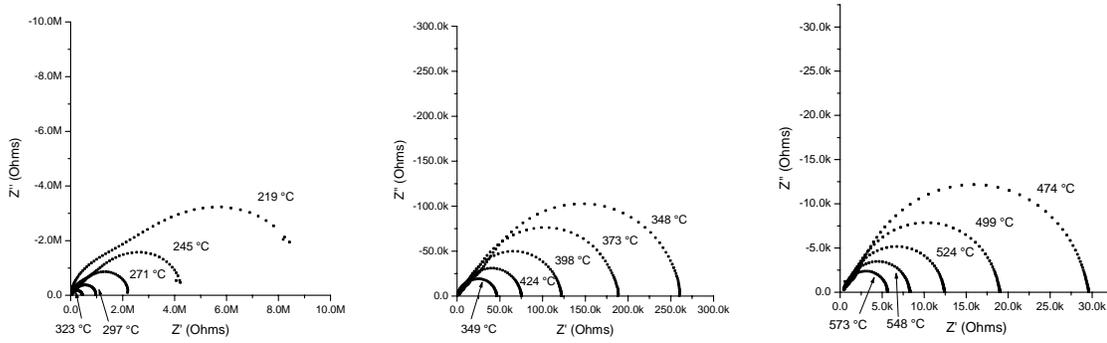


Figura 25. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
 Pastilla de ZnO dopada con 5% de Mn_2O_3 a diferentes temperaturas.

Los valores de la capacitancia muestran que a medida que se incrementa la concentración de dopante, aumenta la diferencia entre el valor de la capacitancia entre el grano y la frontera de grano (Tabla 7).

Temperatura	ω_{max}	Frontera		ω_{max}	Grano	
		R (Ohms)	C (Faraday)		R (Ohms)	C (Faraday)
219	943.04	7.54E+06	1.41E-10	37667	3.07E+06	8.65E-12
245	1941.3	3.36E+06	1.53E-10	1.19E+05	1.16E+06	7.22E-12
271	3505.9	1.60E+06	1.78E-10	1.19E+05	6.73E+05	1.25E-11
297	7803.7	3.55E+05	3.61E-10	1.75E+05	6.30E+05	9.08E-12
323				17757	4.49E+05	1.26E-10
348				3.13E+04	262020	1.22E-10
373				4.11E+04	189170	1.29E-10
398				6.19E+04	122150	1.32E-10
424				1.00E+05	75416	1.32E-10
449				1.64E+05	46653	1.31E-10
474				2.63E+05	29567	1.29E-10
500				4.15E+05	19015	1.27E-10
524				6.43E+05	12427	1.25E-10
548				9.85E+05	8314	1.22E-10
573				1.83E+06	5664	9.64E-11

Tabla 7. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 5% de Mn_2O_3 .

La curva de Arrhenius muestra que la energía de activación presenta tres cambios en el intervalo de temperaturas (Figura 26).

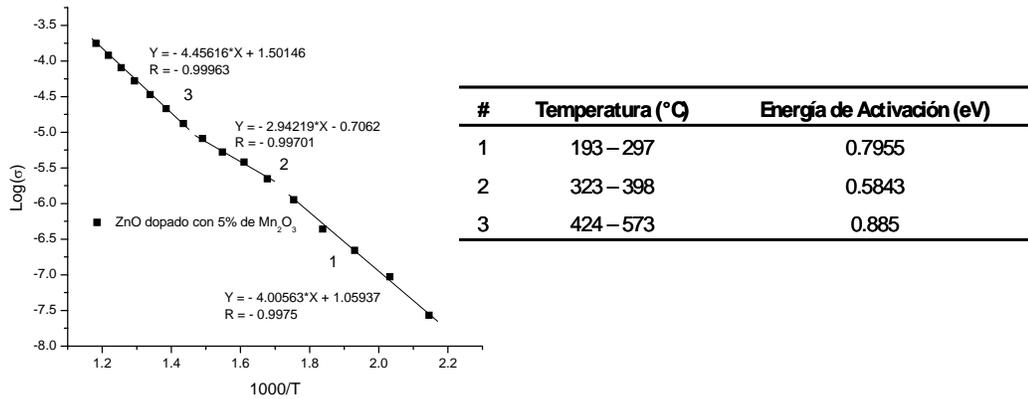


Figura 26. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 5% de Mn₂O₃.

Las muestras dopadas con 1 y 5% de Mn₂O₃ revelan un hecho muy importante, al incrementar la cantidad de dopante y con ello la cantidad de manganeso, favorece el aumento de compuestos ricos en oxígeno. Si bien la respuesta eléctrica de las fronteras de grano se pierde a temperaturas menores a 300 °C (debido a los manganatos), es cierto que existe un cambio en la energía de activación por arriba de estas temperaturas, por lo que el manganeso también está alterando el comportamiento eléctrico de los granos de ZnO.

3.2.3 Pastillas de ZnO dopadas con MnO₂.

También se realizó la síntesis de pastillas de ZnO dopadas con manganeso en estado de oxidación 4+ (MnO₂).

3.2.3.1 Difracción de rayos X.

A concentraciones de 1% se puede observar solamente ZnO (Figura 27). Al dopar con 3% se detectaron señales de difracción asociadas al ZnMnO₃. Finalmente la muestra dopada con 5% contiene los compuestos ZnMnO₃ y ZnMn₂O₄ como en las muestras anteriores con manganeso en estado de oxidación de 2+ y 3+.

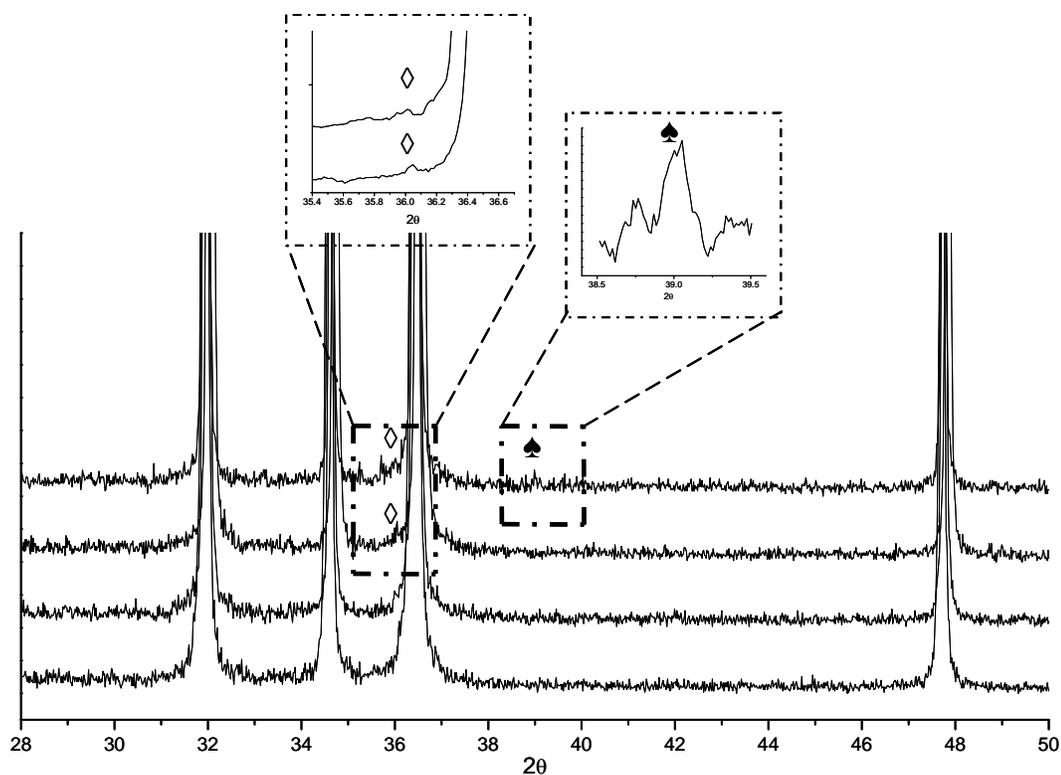


Figura 27. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 1, 3 y 5% de MnO₂.
Compuestos: ○ ZnO, ◇ ZnMnO₃ y ▲ ZnMn₂O₄.

Las reacciones que describen la formación de los manganatos se muestran en las reacciones 7 y 8.



En este caso el manganeso tiene un estado de oxidación original 4+. Al formar el ZnMnO₃ mantiene su estado de oxidación, pero para formar el ZnMn₂O₄ se reduce a Mn 3+. En efecto, el MnO₂ puede ser oxidante o reductor debido a su estado de oxidación intermedio⁶⁰⁻⁶⁴. Por otra parte, el MnO₂ se descompone para dar Mn₂O₃ por encima de los 530 °C favoreciendo la formación del ZnMn₂O₄. Es importante resaltar que al formarse el

ZnMn_2O_4 se produce oxígeno, lo cual no se había presentado en los otros casos de dopado con los óxidos de manganeso MnO y Mn_2O_3 .

3.2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido indican que las muestras de 1, 3 y 5% de dopante presentan un tamaño promedio de partículas de 0.5 a 1.5 μm (Figura 28). No se observó una diferencia de contraste en las imágenes con electrones retrodispersos que pudiera indicar la segregación de compuestos de manganeso (Figura 29).

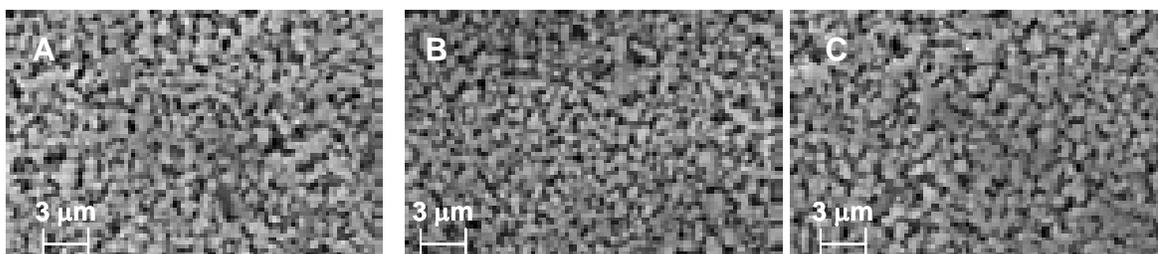


Figura 28. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones retrodispersos.

A) 1% de MnO_2 , B) 3% de MnO_2 y C) 5% de MnO_2 .

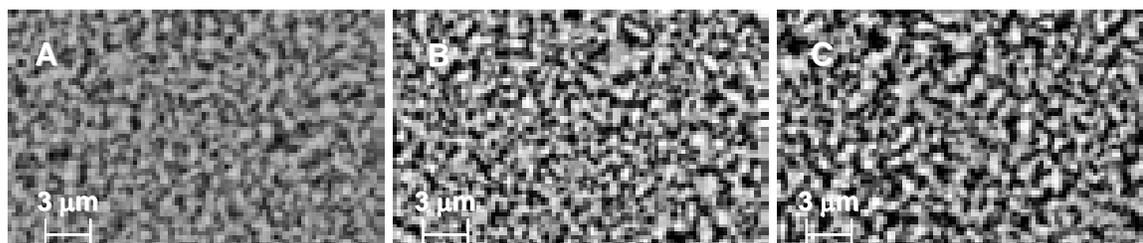


Figura 29. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones retrodispersos.

A) 1% de MnO_2 , B) 3% de MnO_2 y C) 5% de MnO_2 .

3.2.3.3 Espectroscopía de corriente alterna

Se hicieron pruebas de impedancia a las muestras dopadas con 1 y 5% MnO_2 . En la pastilla con 1% de dopante existen dos semicírculos en las curvas de impedancia. A diferencia de las otras muestras dopadas con manganeso 2+ y 3+, estos semicírculos aparecen en todas las temperaturas. Debido a la baja resolución de las curvas sólo se pudieron ajustar las 3 primeras curvas de los semicírculos de altas frecuencias (Figura 30).

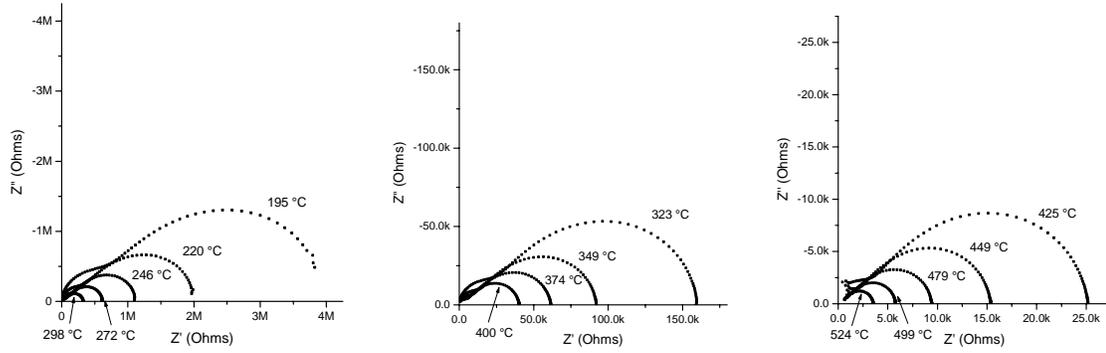


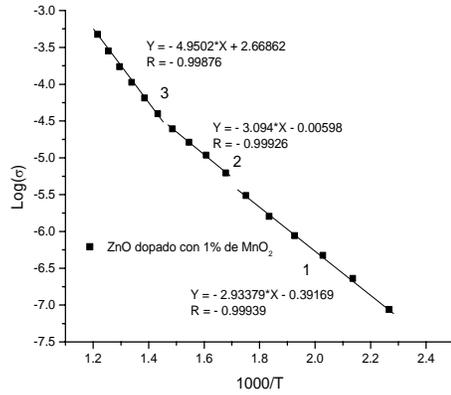
Figura 30. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
Pastilla de ZnO dopada con 1% de MnO_2 a diferentes temperaturas.

Los resultados de capacitancia también muestran la influencia de la frontera de grano en el comportamiento eléctrico de la pastilla (Tabla 8). En la figura 30 se puede observar que las curvas de impedancia de las señales de la frontera de grano desaparecen a temperaturas menores a 300 °C.

Temperatura	ω_{max}	Frontera		Grano		
		R (Ohms)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
195	1714.2	3.29E+06	1.77E-10	1.19E+05	1.04E+06	8.05E-12
220	3322.4	1.57E+06	1.92E-10	1.75E+05	5.38E+05	1.06E-11
246	5527.8	6.92E+05	2.61E-10	1.75E+05	4.46E+05	1.28E-11
272				1.02E+04	6.25E+05	1.57E-10
298				19656	3.27E+05	1.56E-10
323				4.02E+04	160030	1.56E-10
349				7.00E+04	92233	1.55E-10
374				1.06E+05	61566	1.53E-10
400				1.62E+05	40347	1.53E-10
425				2.55E+05	25211	1.56E-10
449				4.22E+05	15403	1.54E-10
474				6.69E+05	9435	1.58E-10
499				1.13E+05	5798	1.53E-09

Tabla 8. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 1% de MnO_2 .

La gráfica de Arrhenius revela que la energía de activación cambia en tres intervalos de temperatura (Figura 31).



Región	Temperatura (°C)	Energía de Activación (eV)
1	168 – 298	0.58
2	323 – 400	0.61
3	425 – 549	0.98

Figura 31. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 1% de MnO₂.

En la muestra con 5% de dopante también se puede observar que hay más de un semicírculo para cada temperatura. Sin embargo, la existencia de estos semicírculos no es tan marcada como en el caso de dopado con 1% de MnO₂ (Figura 32).

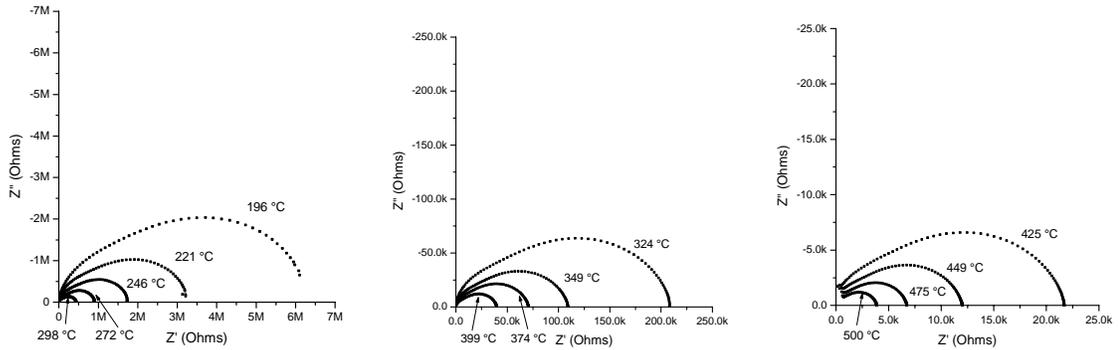


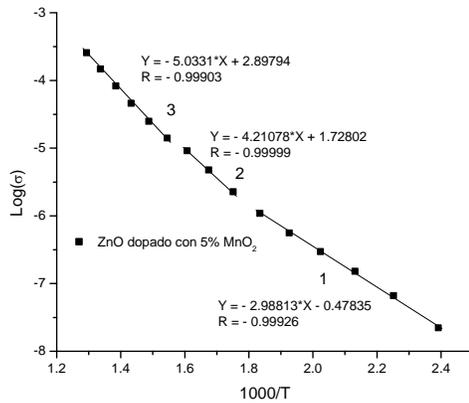
Figura 32. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z''). Pastilla de ZnO dopada con 5% de MnO₂ a diferentes temperaturas.

En los valores de capacitancia a cada temperatura están reportados en la tabla 9.

Temperatura	Frontera			Grano		
	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
196	2659.5	3.56E+06	1.06E-10	3.77E+04	1.04E+06	2.55E-11
221	4969.4	1.85E+06	1.09E-10	8.12E+04	5.38E+05	2.29E-11
246	8626.6	9.84E+05	1.18E-10	1.75E+05	4.46E+05	1.28E-11
272	15393	3.73E+05	1.74E-10	1.75E+05	6.25E+05	9.16E-12
298				29202	3.27E+05	1.05E-10
324				6.40E+04	160030	9.76E-11
349				1.34E+05	92233	8.08E-11
374				2.08E+05	61566	7.82E-11
399				3.95E+05	40347	6.28E-11
425				6.65E+05	25211	5.97E-11
449				1.14E+06	15403	5.70E-11
475				2.24E+06	9435	4.74E-11
500				7.37E+06	5798	2.34E-11

Tabla 9. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 5% de MnO₂.

En la curva de Arrhenius (Figura 33), se observan tres cambios de pendiente y por añadidura los cambios en la energía de activación.



Región	Temperatura (°C)	Energía de Activación (eV)
1	145 – 272	0.59
2	298 – 349	0.83
3	374 – 500	0.99

Figura 33. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 5% de MnO₂.

En resumen, se obtuvieron muestras con los mismos compuestos presentes en las pastillas dopadas con manganeso en estados de oxidación diferente (2+, 3+ y 4+), esto se corroboró por DRX.

Se observó por microscopía electrónica de barrido que en todas las muestras el tamaño de las partículas fue de entre 0.5 y 1.5 μm y no se observó una diferencia clara de contraste en las partículas de la superficie que pudiera indicar la segregación de los compuestos de manganeso detectados por DRX.

Por espectroscopía de corriente alterna se encontró que sí existe diferencia entre las muestras dopadas con un estado de oxidación diferente.

En la muestra dopada con MnO se observan dos semicírculos en las curvas de impedancia en todo el intervalo de temperaturas. Al incrementar la cantidad de dopante se evidencia la diferencia entre estos semicírculos. La energía de activación puede modificarse con la cantidad de dopante: al dopar con 1% de MnO la grafica de Arrhenius muestra tres intervalos de temperatura en los cuales hay cambios de pendientes asociados al valor de la energía de activación; por otra parte, en la muestra dopada con 5% de MnO sólo presenta dos intervalos de temperatura en los cuales la pendiente cambia. Aunque ambas muestras presentaron diferencias cualitativas ambas presentaron resistencias del mismo orden de magnitud.

La muestra dopada con Mn_2O_3 exhibe dos semicírculos en las curvas de impedancia en ambas concentraciones: la energía de activación en la muestra con 1% de Mn_2O_3 es constante en todo el intervalo de temperaturas, mientras que en la muestra con 5% de Mn_2O_3 tiene tres cambios conforme aumenta la temperatura.

Finalmente, en la muestra dopada con MnO_2 se presentaron tres cambios en la energía de activación. La forma de las curvas de impedancia sugiere una contribución de la frontera de grano pero debido a su poca resolución no fue posible calcular una resistencia por arriba de los 300 °C.

Las diferencias cualitativas y cuantitativas vistas en las curvas de impedancia y en el valor de la energía de activación de cada muestra respectivamente, se pueden atribuir a la cantidad de dopante presente y por tanto a la cantidad de óxidos de manganeso generados

por cada dopante. Esto indica que, sin duda, estos compuestos de manganeso juegan un papel importante en el comportamiento eléctrico de estos materiales.

3.3 Pastillas de ZnO dopadas con óxidos de vanadio (V_2O_3 ó V_2O_5).

Se elaboraron pastillas de ZnO dopadas con óxidos de vanadio para conocer el efecto de la microestructura en las propiedades eléctricas del material. De acuerdo con la literatura la velocidad de enfriamiento favorece la formación de distintos compuestos de vanadio³⁵, por tanto, se presenta un apartado para cada óxido de acuerdo con el tipo de enfriamiento.

3.3.1 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_3 .

En este apartado se presentan los resultados y el análisis para el V_2O_3 con enfriamiento rápido y lento.

3.3.1.1 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_3 con enfriamiento rápido.

Las pastillas se sintetizaron siguiendo la misma metodología hasta antes del enfriamiento. Aquí, las muestras fueron extraídas de la mufla una vez terminado el tiempo de calcinación y enfriadas rápidamente hasta temperatura ambiente, en este apartado se presentan los resultados de rayos X y de microscopía electrónica de barrido de las muestras dopadas con V_2O_3 en concentraciones de 0.5, 1, 3 y 5% en peso.

3.3.1.1.1 Difracción de rayos X.

Las pastillas dopadas con V_2O_3 a diferentes concentraciones son presentadas en la figura 34. Por difracción de rayos X sólo se detectó un compuesto correspondiente a un vanadato de zinc; α - $Zn_3(VO_4)_2$ (ortorrómbica, JCPDS 34-03-78)

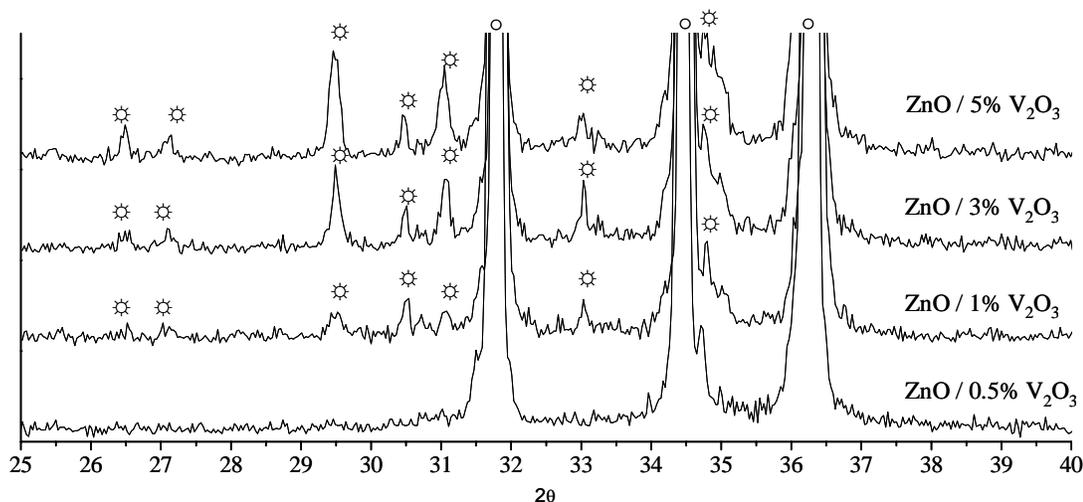
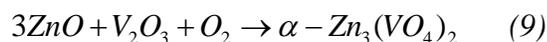


Figura 34. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 0.5, 1, 3 y 5% de V_2O_3 .

Compuestos: ○ ZnO y ☆ $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$.

En este caso, el vanadio cambia su estado de oxidación de 3+ a 5+ al formarse el compuesto $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$. Para que esto ocurra, es necesario oxígeno.



3.3.1.1.2 Efecto de la temperatura en la síntesis.

Para analizar los efectos de la temperatura en la formación de los óxidos mixtos de vanadio y zinc, las muestras que contenían 5 % de V_2O_3 fueron expuestas a diferentes temperaturas durante 4 horas y manteniendo la misma rampa de calentamiento. Los resultados muestran que a bajas temperaturas (entre 300 y 800 ° C) sólo se detectó por difracción de rayos X el ZnO y el $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$ (Figura 35). Estos resultados concuerdan con el diagrama de fases ZnO - V_2O_5 , el cual no muestra una solución sólida entre el óxido de vanadio y el ZnO. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta a 900 °C o más, el compuesto $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$ no fue detectado, en su lugar se observó la presencia del $Zn_4V_2O_9$ (monoclínica, JCPDS 77-17-57).

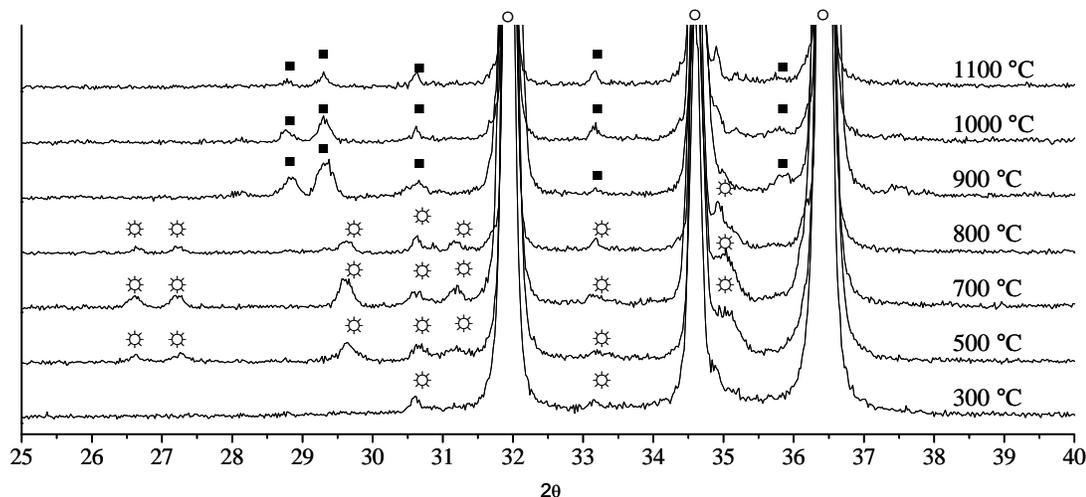
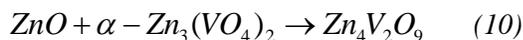


Figura 35. Difractograma rayos X del ZnO dopado con 5% de V_2O_3 a diferentes temperaturas.
 Compuestos: \circ ZnO, \star α - $Zn_3(VO_4)_2$ y \blacksquare $Zn_4V_2O_9$.

La formación del $Zn_4V_2O_9$ se debe a que a altas temperaturas se incorpora más ZnO al α - $Zn_3(VO_4)_2$, como se muestra en la ecuación 10.



3.3.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

La superficie de las pastillas de ZnO dopadas con 0.5 % de V_2O_3 (Figura 36 A) presenta diferentes tamaños de partículas que van desde 1 a 5 μm (32% de abundancia), y hasta 15 a 20 μm (68% de abundancia).

A una concentración de 5% se observó una homogeneidad en el tamaño de las partículas, el tamaño es de entre 8 a 10 μm , la abundancia es de 67 y 33% respectivamente (Figura 36 B). Se observó que a diferencia de otros dopantes, la presencia de otras partículas en forma de filamentos de 1 μm de anchos por 12 a 20 μm de largo en la superficie de las pastillas. Al tomar una imagen en electrones retrodispersos se pudo observar un cambio de contraste en los filamentos (Figura 36 C).

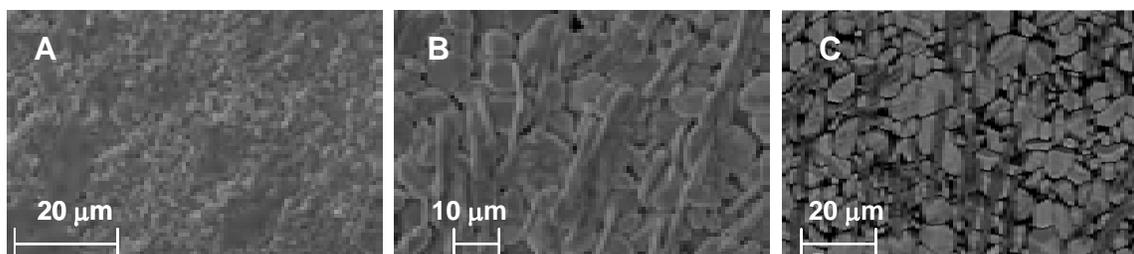


Figura 36. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB). A) Imagen en electrones secundarios del ZnO dopado con 0.5% de V_2O_3 , B) Imagen en electrones secundarios del ZnO dopado con 5% de V_2O_3 y C) Imagen en electrones retrodispersos del ZnO dopado con 5% de V_2O_3 .

A estas partículas en forma de filamentos se les hizo un análisis elemental (EDS) revelando una composición muy similar a la composición teórica del $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ (Tabla 10). Se puede asumir que estos filamentos superficiales están formados por $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$.

Análisis elemental de diferentes secciones de una pastilla de ZnO dopada con 5 % wt. de V_2O_3 .

Elemento	Tipo de partícula.		
	Poligonal	Filamento	Composición teórica de $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$
Zn	44.47	23.34	23.07
V	--	13.78	15.38
O	55.53	58.88	61.53

Tabla 10. Análisis elemental a diferentes secciones de una pastilla.

3.3.1.2 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_3 con enfriamiento lento.

La síntesis de las pastillas fue la misma que en los casos anteriores, sin embargo, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiental dentro de la mufla una vez terminado el tiempo de calcinación. En este apartado se presentan los resultados de rayos X y microscopía electrónica de barrido de las muestras dopadas con V_2O_3 en concentraciones de 3 y 5% en peso.

3.3.1.2.1 Difracción de rayos X.

Al dopar las pastillas con 3% de V_2O_3 se observó por DRX la presencia del $Zn_4V_2O_9$. Al incrementar la concentración del dopante en 5% se observaron los compuestos $Zn_4V_2O_9$ y $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$ (Figura 37).

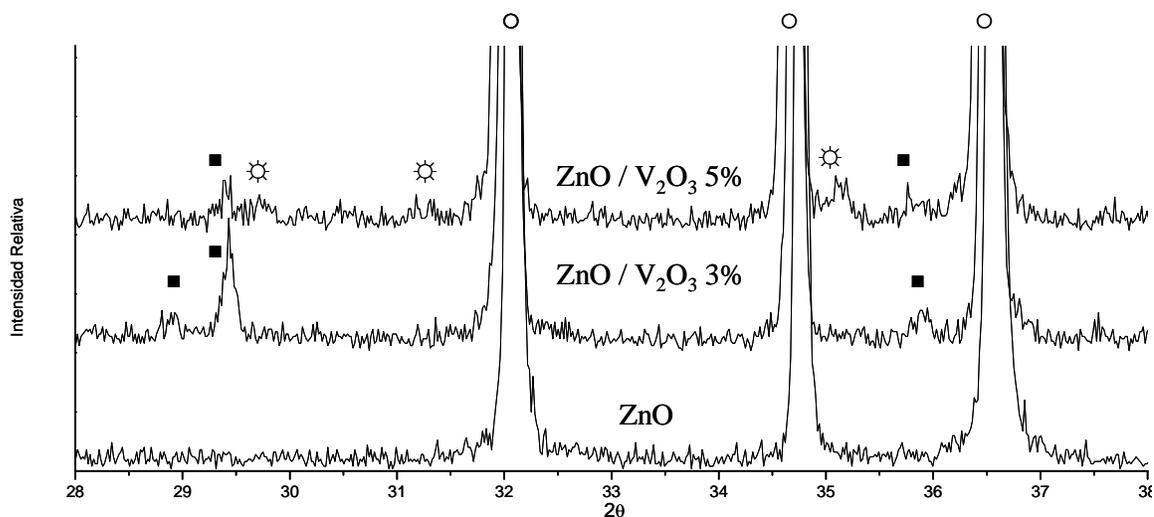


Figura 37. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 3 y 5% de V_2O_3 (enfriamiento lento).

Compuestos: ○ ZnO ☼ $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$, ■ $Zn_4V_2O_9$.

Este resultado es diferente al observado en el caso con enfriamiento rápido, en el cual sólo existe el $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$ para todas las concentraciones.

3.3.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido.

La superficie de las pastillas de ZnO dopadas con 3 % de V_2O_3 presenta diferentes tamaños de partículas; 1 a 2 μm con una abundancia del 30% y de entre 10 a 20 μm con 40% de abundancia (Figura 38 A y B). También se observó la presencia de partículas en forma de filamentos en la superficie de las pastillas con una abundancia del 30%. Esta abundancia es mucho menor en comparación con las muestras con enfriamiento rápido.

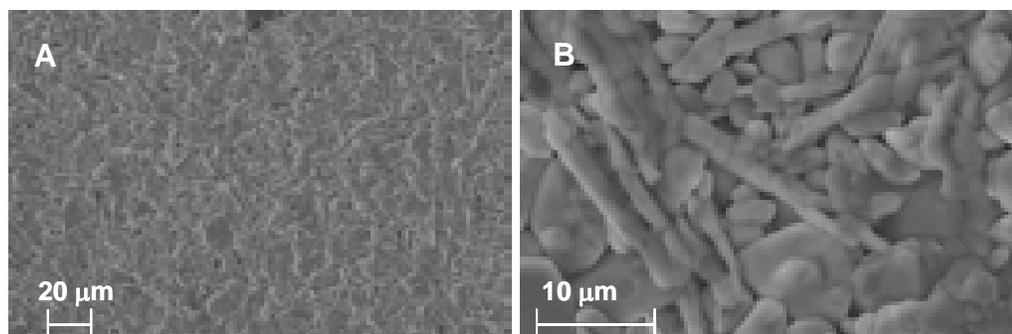


Figura 38. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB).

A) Imagen a 2kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 3% de V_2O_3 y

B) Imagen a 10kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 3% de V_2O_3 .

A una concentración de 5% en peso se puede observar que existen partículas de 2 a 5 μm y 10 a 12 μm (Figura 39 A y B), también se observó la presencia de filamentos, su abundancia fue mucho menor que en el caso de dopado con 3% con enfriamiento lento.

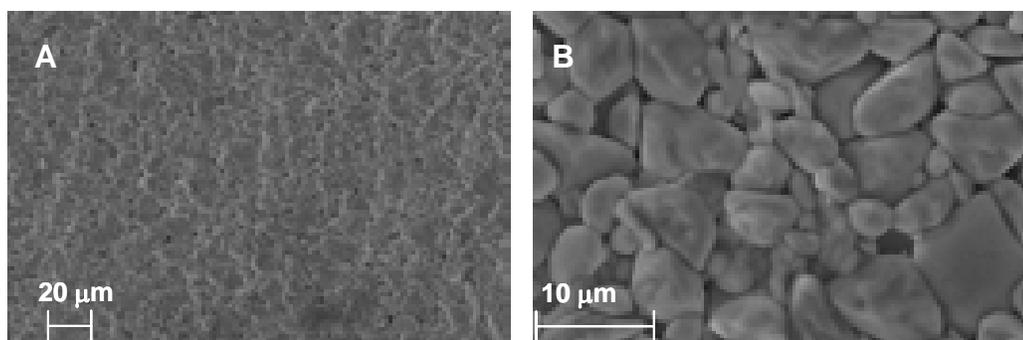


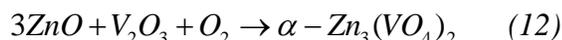
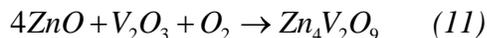
Figura 39. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB).

A) Imagen a 2kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 5% de V_2O_3 y

B) Imagen a 10kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 5% de V_2O_3 .

Se puede observar, que en las muestras dopadas con 5% de V_2O_3 y enfriamiento lento la abundancia de los filamentos disminuyó. Esto se debe a la velocidad de enfriamiento. Al parecer el vanadio tiende a segregarse en forma de filamentos en la superficie de las partículas a altas temperaturas y al enfriarlo rápidamente no tiene tiempo suficiente para homogeneizarse, de ahí la presencia de los filamentos y su abundancia en la superficie de las pastillas. Podría pensarse entonces que el $Zn_4V_2O_9$ es producto de una homogeneización del vanadio y por eso se presenta a bajas concentraciones con enfriamiento lento. Al aumentar la concentración de vanadio en las pastillas, el vanadio tiende a segregarse en forma de filamentos en la superficie de las pastillas (su abundancia no es muy grande

debido al mismo tipo de enfriamiento) y dada su segregación favorece la formación del compuesto $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$. Aquí también se necesita incorporar oxígeno en el material para formar el compuesto, esto se puede esquematizar con las siguientes reacciones:



El vanadio también produce un aumento en el tamaño de las partículas de ZnO. A bajas concentraciones el tamaño de las partículas de ZnO no es homogéneo, pero al agregar más vanadio las partículas tienden a tener un tamaño uniforme.

Estos efectos en la microestructura pueden repercutir en el comportamiento eléctrico del material.

3.3.2 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_5 .

En este apartado se presentan los resultados de la síntesis de pastillas dopadas con V_2O_5 , también se muestran los resultados en apartados diferentes con sus correspondientes análisis debido al efecto de la velocidad de enfriamiento.

3.3.2.1 Pastillas de ZnO dopadas con V_2O_5 con enfriamiento rápido.

La síntesis de las pastillas fue la misma que en los casos anteriores hasta el momento del enfriamiento. Aquí las muestras se extrajeron de la mufla una vez terminado el tiempo de calcinación y se enfriaron rápidamente hasta la temperatura ambiente. En este apartado se presentan los resultados de rayos X y microscopía electrónica de barrido de las muestras dopadas con V_2O_5 en concentraciones de 0.5, 1, 3 y 5% en peso.

3.3.2.1.1 Difracción de rayos X.

En el caso de las pastillas dopadas con V_2O_5 (Figura 40) se puede observar, a concentraciones de 1 y 3%, la presencia del $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$, y que al aumentar la concentración en 5% únicamente el compuesto $Zn_4V_2O_9$ está presente.

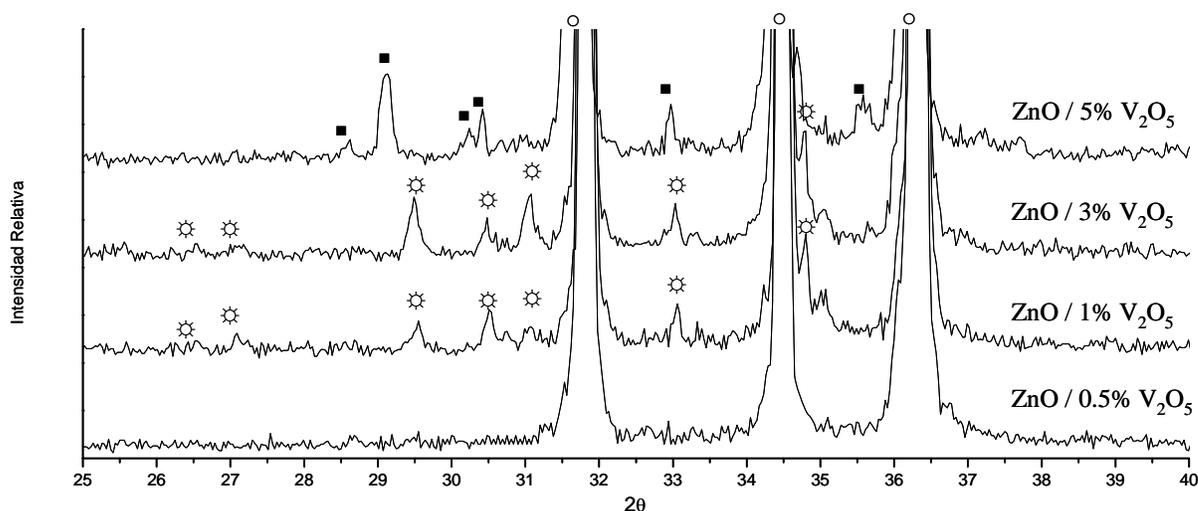
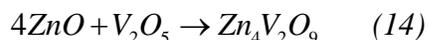
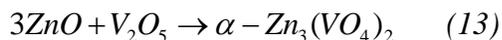


Figura 40. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 0.5, 1, 3 y 5% de V_2O_5 (enfriamiento rápido).

Compuestos: \circ $ZnO_{HEXAGONAL}$ \star $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$, \blacksquare $Zn_4V_2O_9$.

Al adicionar V_2O_5 están presentes dos óxidos mixtos de vanadio y zinc a diferentes concentraciones, nótese que no se necesita oxígeno para formar los óxidos de vanadio (Ecuación 13 y 14).



3.3.2.1.2 Efecto de la temperatura en la síntesis.

Al igual que en el caso de dopado con V_2O_3 , se realizó la síntesis del ZnO dopado con 5% de V_2O_5 a diferentes temperaturas para conocer sus efectos en la microestructura y conocer el comportamiento de los óxidos ricos en vanadio en la muestra (Figura 41). Los resultados de rayos X muestran que a bajas temperaturas (entre 300 y 700 ° C) sólo se detectó el $\alpha-Zn_3(VO_4)_2$. Sin embargo, cuando la temperatura aumentó a 800 ° C se observa

el $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ y el $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Y finalmente, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ o más, no se observa el $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ y en su lugar está presente el $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

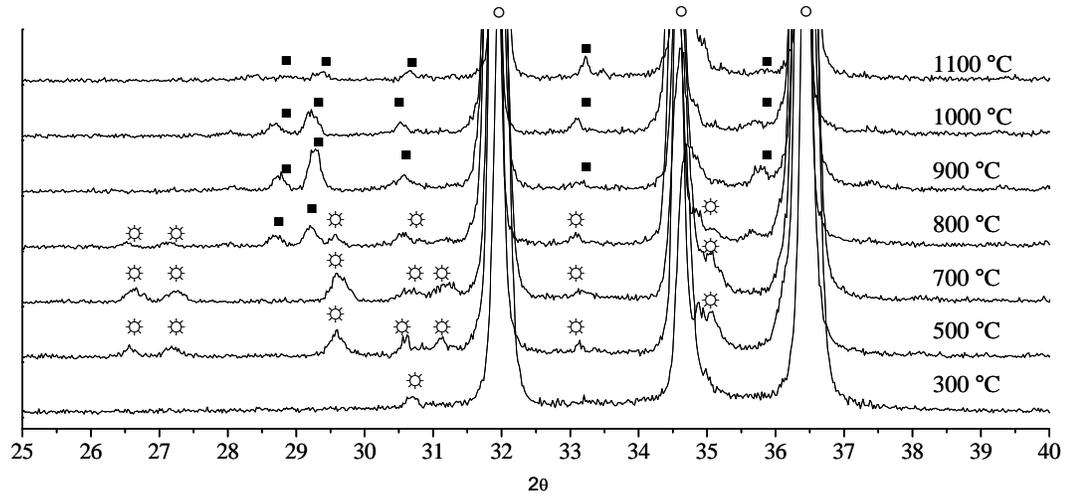


Figura 41. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 5% de V_2O_5 a diferentes temperaturas. .
 Compuestos: \circ ZnO, \star $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ y \blacksquare $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

3.3.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

La superficie de las partículas de ZnO dopadas con 0.5 % de V_2O_5 presenta partículas con diferentes tamaños que van desde 1 a 5 μm hasta 10 a 20 μm , con una abundancia de 50% cada una (Figura 42 A). A una concentración de 5% V_2O_5 en peso se puede observar una homogeneidad en el tamaño de las partículas, el tamaño es de entre 6 a 10 μm , la abundancia es de 60 y 40% respectivamente (Figura 42 B). Además se puede ver un efecto similar al caso de dopado con V_2O_3 : la presencia filamentos de 1 μm de anchos por 12 a 20 μm los cuales están enriquecidos en vanadio (Figura 42 C).

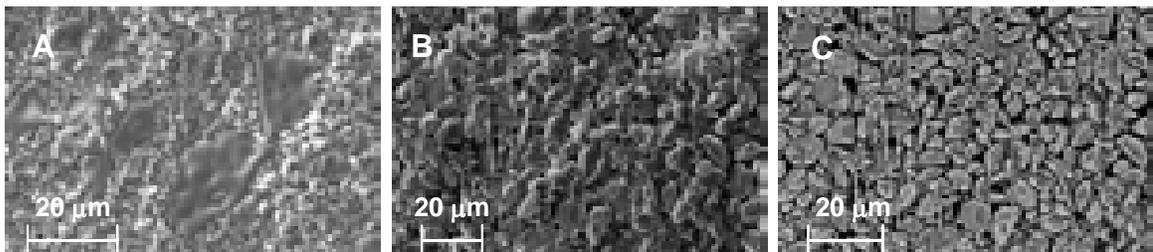


Figura 42. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB). A) Imagen en electrones secundarios del ZnO dopado con 0.5% de V_2O_5 . B) Imagen en electrones secundarios del ZnO dopado con 5% de V_2O_5 y C) Imagen en electrones retrodispersos del ZnO dopado con 5% de V_2O_5 .

3.3.2.2 Pastillas de ZnO dopadas con V₂O₅ con enfriamiento lento.

La síntesis de las pastillas fue la misma que en los casos anteriores, solamente que aquí las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente dentro de la mufla. En este apartado se presentan los resultados de DRX y MEB de las muestras dopadas con V₂O₅ en concentraciones de 3 y 5% en peso.

3.3.2.2.1 Difracción de rayos X.

Para el caso de la pastilla dopada con 3% de V₂O₅ solamente se puede observar la presencia del Zn₄V₂O₉ y del α -Zn₃(VO₄)₂. Este resultado es diferente al observado en el caso de enfriamiento rápido (Figura 43).

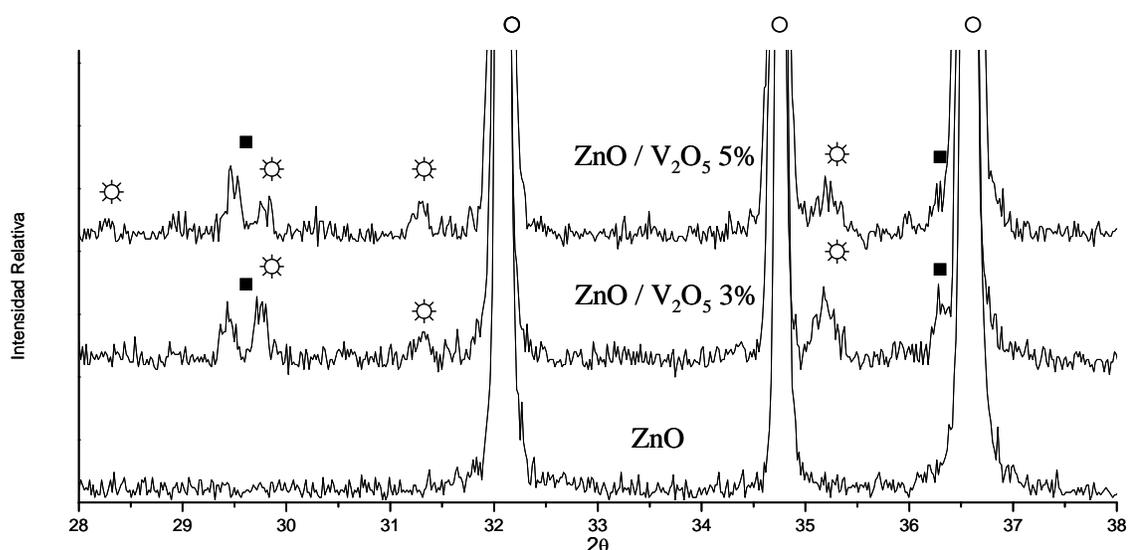


Figura 43. Difractograma de rayos X del ZnO dopado con 3 y 5% de V₂O₅ (enfriamiento lento).

Compuestos: ○ ZnO, ☼ α -Zn₃(VO₄)₂ y ■ Zn₄V₂O₉.

3.3.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.

La superficie de las pastillas de ZnO dopadas con 3 % de V₂O₅ presenta partículas con diferentes tamaños que van de 1 a 2 μ m hasta 8 a 22 μ m, con abundancia de 30 y 40 % respectivamente (Figura 44 A y B). También se puede observar la presencia de filamentos en la superficie de las pastillas al igual que en el caso de dopado con V₂O₃.

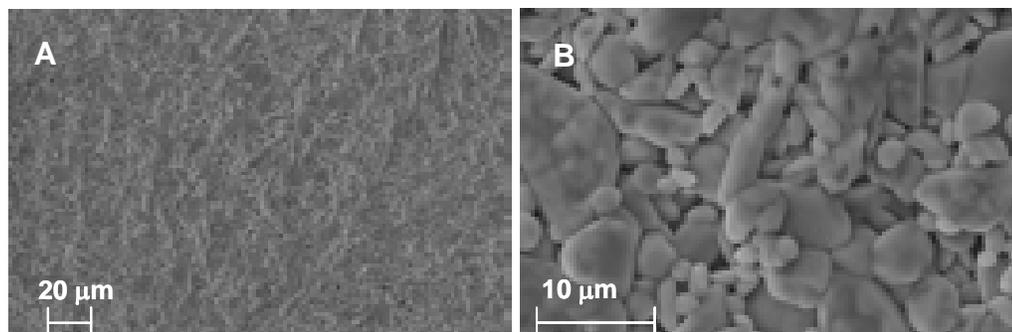


Figura 44. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB).

A) Imagen a 2kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 3% de V_2O_5 y

B) Imagen a 10kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 3% de V_2O_5 .

A una concentración de 5% de V_2O_5 se puede observar que existen partículas de entre 1 y 4 μm y entre 8 y 12 μm (Figura 45 A y B). También se pueden observar filamentos, aunque la abundancia de éstos es menor como en el caso del dopado con 3% de V_2O_3 .

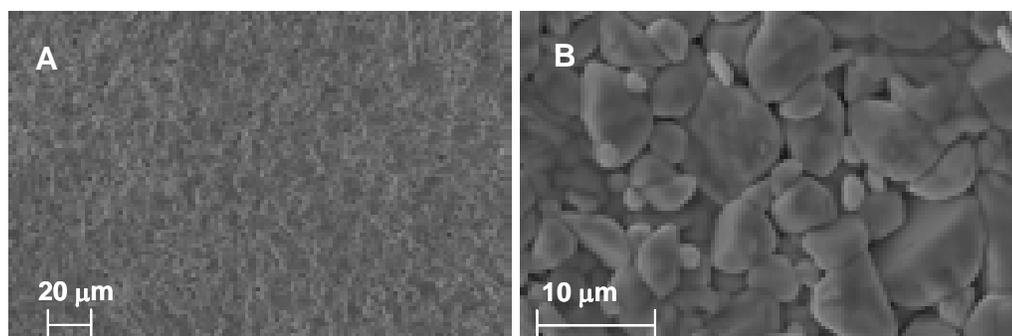


Figura 45. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB).

A) Imagen 2kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 5% de V_2O_5 y

B) Imagen 10kX en electrones secundarios del ZnO dopado con 5% de V_2O_5 .

3.3.3 Espectroscopía de corriente alterna de las pastillas dopadas con V_2O_3 y V_2O_5 con enfriamiento lento.

En este apartado se presentan los resultados de espectroscopía de corriente alterna realizada a las pastillas dopadas con V_2O_3 y V_2O_5 , a concentraciones de 3 y 5%, con enfriamiento lento. Esto debido a que el vanadio se encuentra más homogeneizado en la superficie de las pastillas.

3.3.3.1 Espectroscopía de las pastillas de ZnO dopadas con V₂O₃.

La pastilla dopada con 3% de V₂O₃ presentó una resistencia de 80 KOhm a 193 °C, mucho menor en comparación con los dopantes anteriores. A menos de 217 °C, en la curva de impedancia se observan 2 semicírculos. No fue posible ajustar a dos semicírculos (Figura 46).

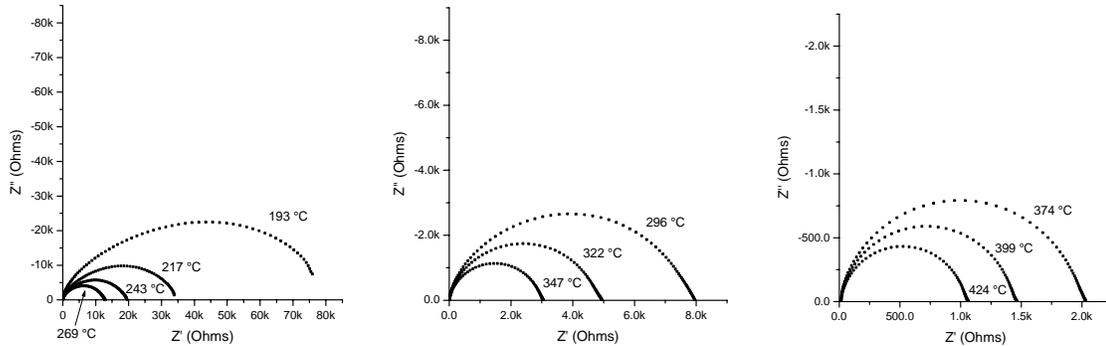


Figura 46. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
Pastilla de ZnO dopada con 3% de V₂O₃ a diferentes temperaturas.

Los valores calculados de la capacitancia muestran que a bajas temperaturas la respuesta eléctrica proviene de la frontera de grano y al aumentar la temperatura los granos comienzan a aportar una contribución en la conductividad (Tabla 11).

Temperatura	ω_{max}	Frontera	
		R (Ohms)	C (Faraday)
193	5911.1	8.67E+04	1.95E-09
217	15510	3.61E+04	1.79E-09
243	37177	1.98E+04	1.36E-09
269	76305	1.28E+04	1.02E-09
296	1.51E+05	7926	8.34E-10
322	2.97E+05	4913	6.86E-10
347	5.42E+05	3033	6.08E-10
374	9.22E+05	2024	5.36E-10
399	1.65E+06	1458	4.15E-10
424	6.67E+06	1062	1.41E-10

Tabla 11. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 3% de V₂O₃.

La energía de activación para esta muestra dopada con 3% presenta tres cambios al aumentar la temperatura (Figura 47).

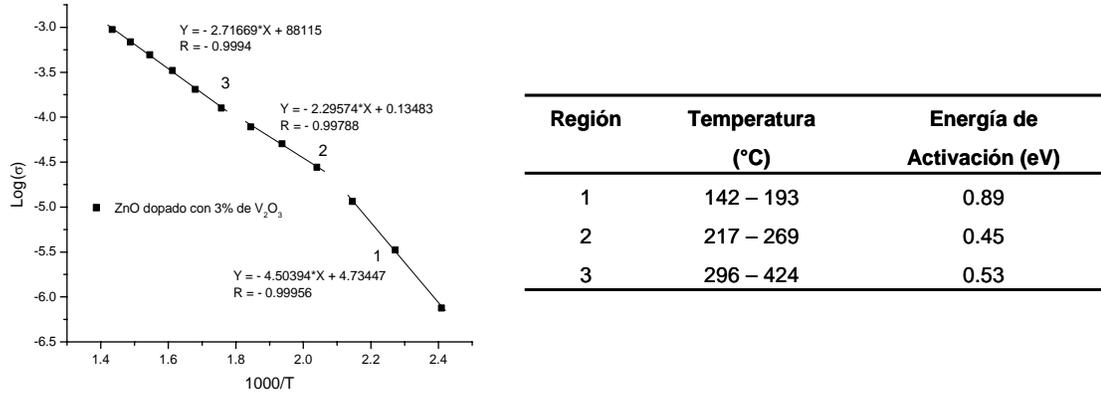


Figura 47. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 3% de V₂O₃.

La pastilla dopada con 5% de V₂O₃ presentó una menor resistencia comparada con la muestra que contenía 3%. Las curvas a temperaturas menores a 400 °C presentan una gran deformación (Figura 48).

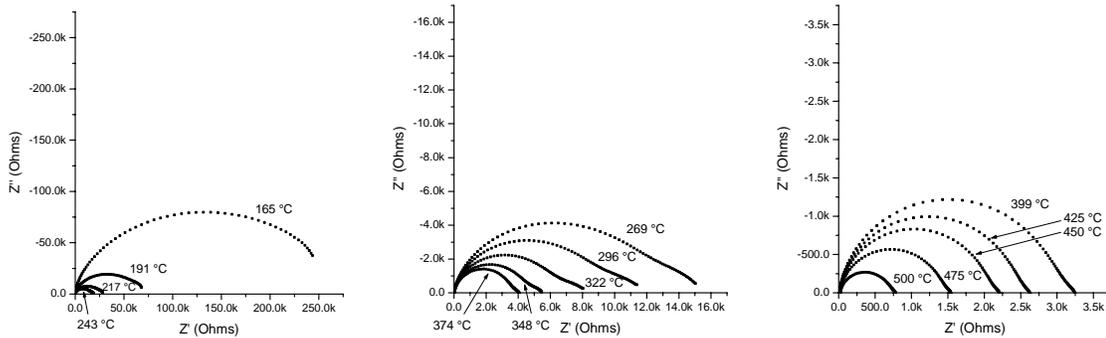


Figura 48. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
Pastilla de ZnO dopado con 5% de V₂O₃ a diferentes temperaturas.

El bajo valor de la capacitancia sugiere que las respuestas eléctricas se deben a la frontera de grano y a la interface electrodo material. No se encontró una respuesta eléctrica correspondiente a los granos de ZnO (Tabla 12).

Temperatura	Frontera			Grano		
	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
191				1.51E+04	7.31E+04	9.08E-10
217				3.83E+04	2.94E+04	8.89E-10
243	21019	3.05E+03	1.56E-08	8.32E+04	1.65E+04	7.26E-10
269	15806	3.47E+03	1.82E-08	1.19E+05	1.23E+04	6.81E-10
296	11865	2710	3.11E-08	1.75E+05	9.16E+03	6.25E-10
322	8447.5	1742	6.80E-08	2.53E+05	6705	5.89E-10
348	5581.9	827	2.17E-07	4.14E+05	4754	5.08E-10
374	4051.2	344	7.18E-07	5.80E+05	3707	4.65E-10
399				7.62E+05	3092	4.25E-10
425				9.73E+05	2527	4.07E-10
450				1.19E+06	2121	3.97E-10
475				2.08E+06	1490	3.22E-10

Tabla 12. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 5% de V₂O₃.

La energía de activación presentó tres cambios en el intervalo de temperaturas mayores que los reportados en la muestra con 3% de V₂O₃ (Figura 49).

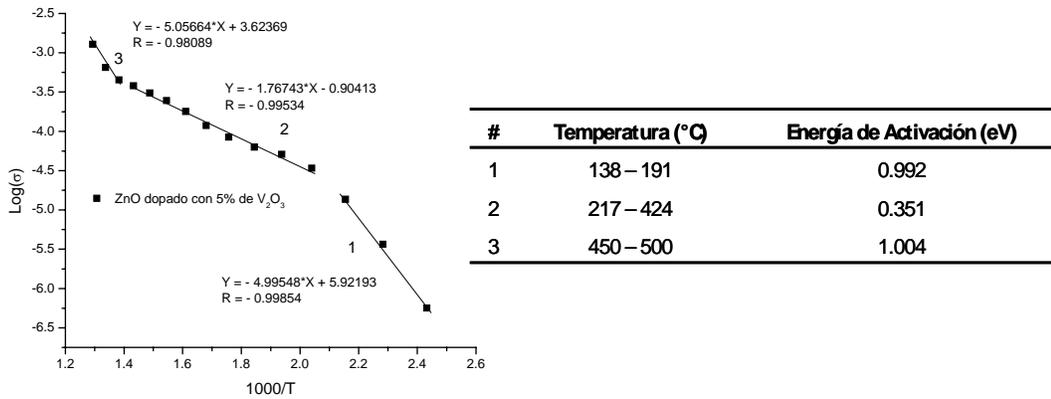


Figura 49. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 5% de V₂O₃.

3.3.3.2 Espectroscopía de las pastillas de ZnO dopadas con V₂O₅.

La muestra con 3% de V₂O₅ presentó una resistencia del mismo orden de magnitud que la muestra dopada con 3% de V₂O₃. Se puede observar que en las curvas no hay sólo un semicírculo lo cual sugiere la idea de que hay más de un mecanismo de transporte (Figura 50). En esta muestra existe una diferencia con respecto a todas las muestras, incluso a las dopadas por otros óxidos: cobre o manganeso. A temperaturas menores a 323 °C la

resistencia del material disminuye, tal como venía registrándose en las demás muestras. En el intervalo de 323 a 374 °C aumenta la resistencia del material, lo cual indica que se activa otro proceso que contribuye al comportamiento eléctrico del material. Finalmente a temperaturas superiores a 374 °C la resistencia disminuye hasta llegar al orden de los 500 Ohm.

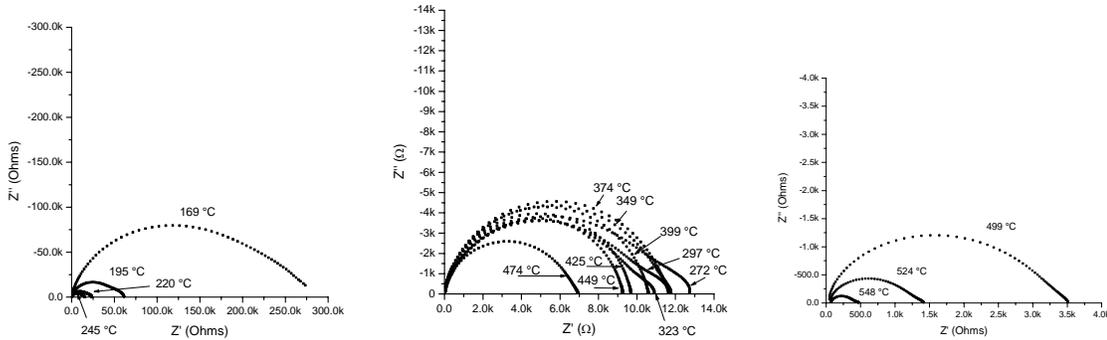


Figura 50. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'').
Pastilla de ZnO dopada con 3% de V_2O_5 a diferentes temperaturas.

Los valores de la capacitancia sugieren que la respuesta eléctrica proviene de la frontera de grano. Sin embargo este resultado no fue determinante ya que los valores de la capacitancia no difieren en su magnitud (Tabla 13).

Temperatura	Frontera			Grano		
	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
169				1.66E+04	2.68E+05	2.26E-10
195	17637	6.28E+04	9.03E-10	1.19E+05	4.80E+04	1.75E-10
220	12064	2.39E+04	3.46E-09	1.86E+05	2.10E+04	2.56E-10
245	12165	1.53E+04	5.36E-09	2.86E+05	1.41E+04	2.48E-10
272	10042	12762	7.80E-09	4.29E+05	1.22E+04	1.92E-10
297	14593	11664	5.88E-09	5.63E+05	10857	1.64E-10
323	20143	10928	4.54E-09	6.78E+05	10235	1.44E-10
349				7.13E+05	11778	1.19E-10
374				6.75E+05	11659	1.27E-10
399				7.30E+05	10609	1.29E-10
425				7.82E+05	9702	1.32E-10
449				8.07E+05	9280	1.34E-10
474				1.45E+06	6945	9.9302E-11

Tabla 13. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 3% de V_2O_5 .

La energía de activación también tuvo cambios en comparación con las muestras de otros dopantes. En el intervalo de temperaturas de 145 – 220 °C la energía de activación fue de 1.02 eV, posteriormente, en un intervalo de temperaturas de 245 – 425 °C la energía de activación decae a 0.06 eV y finalmente, de 449 – 499 la energía de activación aumenta a 0.92 eV (Figura 51).

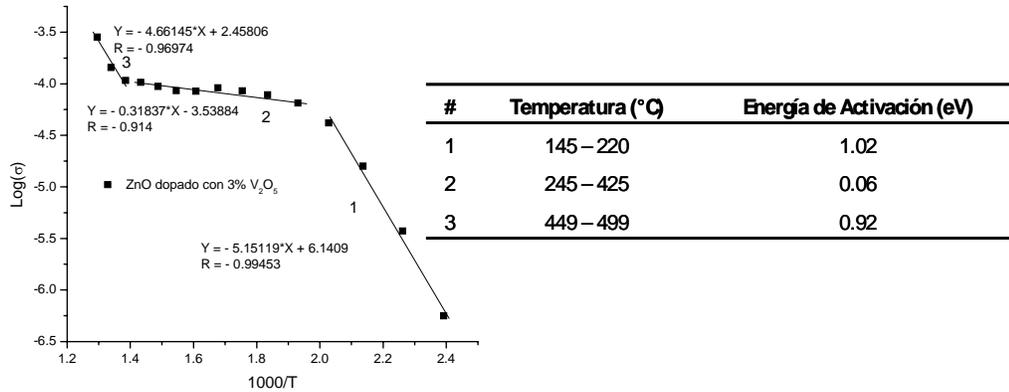


Figura 51. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 3% de V₂O₅.

La pastilla dopada con 5% de V₂O₅ presentó una disminución de la resistencia al aumentar la temperatura, la magnitud de la resistencia fue similar a la muestra dopada con 3% de V₂O₅. En esta muestra se evidencia la presencia de más de una contribución a la transferencia de energía en todas las temperaturas (Figura 52).

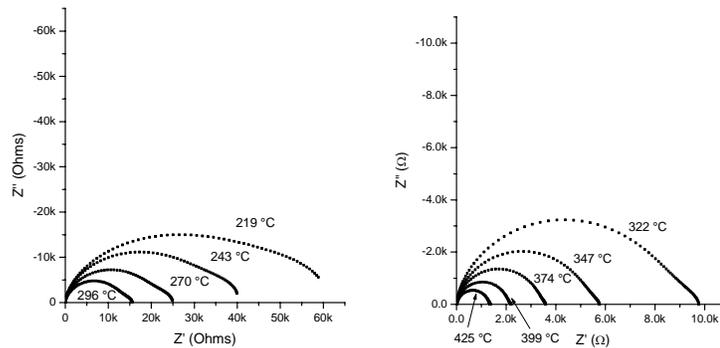


Figura 52. Gráficas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z''). Pastilla de ZnO dopado con 5% de V₂O₅ a diferentes temperaturas.

A pesar de que se observan más de un semicírculo en las curvas de impedancia para cada temperatura, sólo se logró obtener un valor de capacitancia para cada curva (Tabla 14). El valor no indica con certeza cuál es la respuesta eléctrica que describe el material. La presencia de dichos valores de capacitancia sugiere que la frontera de grano juega un papel importante en la transferencia de carga en el material.

Temperatura	Grano		
	ω_{max}	R (Ohms)	C (Faraday)
219	1.45E+04	6.33E+04	1.09E-09
243	3.37E+04	4.13E+04	7.19E-10
270	8.30E+04	2.16E+04	5.59E-10
296	1.19E+05	1.37E+04	6.15E-10
322	2.28E+05	8.98E+03	4.88E-10
347	3.88E+05	5495	4.69E-10
374	6.43E+05	3476	4.47E-10
399	1.10E+06	2131	4.26E-10
425	2.35E+06	1340	3.17E-10

Tabla 14. Valores de capacitancia C calculados para el ZnO dopado con 5% de V₂O₅.

La energía de activación de esta muestra aumentó con la temperatura (Figura 53).

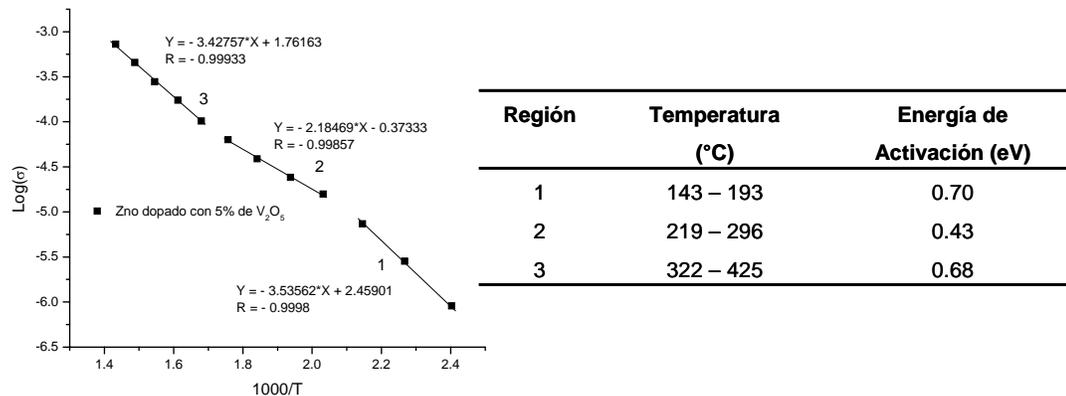


Figura 53. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnO dopado con 5% de V₂O₅.

Las pastillas de ZnO dopadas con diferentes óxidos de vanadio muestran que existen diferencias en los compuestos generados por cada óxido. Además, influye

considerablemente la velocidad de enfriamiento, debido a que el vanadio tiende a segregarse a altas temperaturas.

Utilizando un enfriamiento rápido y al V_2O_3 como dopante, solamente se genera el compuesto $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$. A bajas concentraciones de dopante (≤ 0.5) el tamaño de las partículas es de 1 a 5 μm y de 15 a 20 μm .

Al aumentar la concentración de dopante (5%), el tamaño en las partículas de ZnO es de 6 a 10 μm . A esta misma concentración hay otras partículas tipo filamentos de 1 μm de anchos por 12 – 20 μm de largo. El análisis elemental realizado en los filamentos, indican una alta concentración de vanadio, esta composición se relacionó con el $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$.

Un estudio del efecto de la temperatura revela que el $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ se forma a menos de 800 °C y por arriba de esta temperatura se forma el $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

Al utilizar un enfriamiento lento la microestructura cambia. Por una parte, el compuesto presente a concentraciones menores a 3% es el $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ y a concentraciones mayores al 5% el $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ y $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ están presentes. El tamaño de las partículas tiende a ser homogéneo conforme se añade dopante y la cantidad de filamentos presentes en la superficie de las pastillas disminuye considerablemente, principalmente dependiendo del tipo de enfriamiento.

En la muestra dopada con V_2O_5 y con enfriamiento rápido, se presentan cambios en la microestructura del material. Los resultados de difracción de rayos X muestran que el compuesto $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ se forma a concentraciones menores al 3%. Por arriba de esta concentración se forma el $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

Las muestras dopadas con 0.5% de V_2O_3 presentan tamaño de partícula que van desde 1 a 5 μm , y hasta 10 a 20 μm . Al aumentar la concentración de dopante a 3 o 5%, el tamaño de las partículas tiende a ser homogéneo. Además, se observa la presencia de otras

partículas en forma de filamentos de $1\mu\text{m}$ de anchos por $12 - 20\mu\text{m}$ en la superficie de las pastillas.

Se realizó un estudio a diferentes temperaturas para conocer el comportamiento en la formación de los compuestos presentes en las pastillas de ZnO dopadas con V_2O_3 . Se observó que a temperaturas menores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ se forma el compuesto $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$; a $800\text{ }^\circ\text{C}$ existen los compuestos $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ y $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Aparentemente, el $\alpha\text{-Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ es compuesto de transición y por arriba de esta temperatura sólo hay $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

Con el fin de conocer los efectos en las propiedades eléctricas del material se utilizaron las muestras de 3 y 5% de V_2O_3 y de V_2O_5 en las cuales la cantidad óxidos mixtos de vanadio y zinc segregados fue mínima. En la muestra dopada con 3% de V_2O_3 las curvas de impedancia presentan solamente un semicírculo en todo el intervalo de temperaturas estudiado, los valores de capacitancia no indican con certeza el mecanismo de transferencia de carga que interviene. La curva de Arrhenius revela tres intervalos de temperatura en la que la energía de activación cambia.

Por otra parte, la muestra dopada con 5% de V_2O_3 muestra más de un semicírculo para cada curva de impedancia, lo cual revela más de una contribución en el comportamiento eléctrico. La energía de activación cambia presentando 3 intervalos de temperaturas. Los valores de la capacitancia no son claros para diferenciar las señales del comportamiento eléctrico entre los granos y las fronteras de grano.

La muestra dopada con 3% de V_2O_5 presentó un cambio significativo en su comportamiento eléctrico, a temperaturas menores a $323\text{ }^\circ\text{C}$ la resistencia del material disminuyó de manera similar a las otras muestras, pero en el intervalo de 323 a $374\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta la resistencia del material lo cual indica que se activa otro proceso que contribuye al comportamiento eléctrico del material y finalmente a temperaturas superiores a $374\text{ }^\circ\text{C}$ la resistencia disminuye. Los valores de capacitancia sugieren una contribución de las fronteras de grano. La curva de Arrhenius muestra tres energías de activación distintas: una en la cual la energía de activación es muy grande (1.02 eV), una energía de activación muy

baja (0.06 eV) y finalmente la energía de activación aumenta (0.92 eV). Esto puede sugerir un comportamiento tipo varistor. Recordemos que el varistor se distingue por presentar tres zonas características: una muy resistente a voltajes bajos, una muy conductora que brinda la protección a otros circuitos y finalmente una tercera zona de gran resistencia.

En la muestra dopada con 5% de V_2O_5 se observó la presencia de más de un semicírculo en las curvas de impedancia, pero debido a la baja resolución sólo se obtuvieron resultados de capacitancia para un semicírculo. La curva de Arrhenius presentó 3 intervalos de temperaturas en la cual la energía de activación cambia aunque no tan drásticamente como en el caso de dopado con 3% de V_2O_5 .

Haciendo una recapitulación de toda la información obtenida se tiene que se observaron cambios en la microestructura debida al tipo y la cantidad de dopante, y que, cada uno de ellos afecta el comportamiento eléctrico del material.

El cobre al ser un átomo con radio iónico muy similar al del ZnO no forma soluciones sólidas con éste. En lugar de esto, de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, el CuO presenta un ordenamiento de tipo monoclinico a concentraciones superiores a 3%. Todas las muestras presentan un tamaño de partículas homogéneo con promedio de 0.5 a 2 μm . Aparentemente, el CuO inhibe la sinterización de los granos de ZnO a altas concentraciones, por tal motivo las pastillas con 3 y 5% de CuO fueron muy frágiles. El análisis por espectroscopía muestra que la energía de activación no cambia en todo el intervalo de temperaturas, por lo que se puede asumir que tiene el mismo comportamiento eléctrico en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Contrario a los resultados de la adición de CuO, el manganeso, al presentar tres estados de oxidación diferentes, forma soluciones sólidas en la estructura del ZnO⁴⁸. Al mismo tiempo puede formar óxidos mixtos de manganeso y zinc (una de éstas tiene una estructura de tipo espinela). Se obtuvieron los mismos compuestos en todas las pastillas dopadas con manganeso. Los resultados de microscopía de barrido revelan que en todas las muestras el tamaño de las partículas fue de entre 0.5 y 2 μm por lo que se puede decir que

el manganeso inhibe el crecimiento de los granos de ZnO. No se observó una diferencia de contraste en las partículas de la superficie que pudiera indicar la segregación compuestos de manganeso detectados por DRX. Por espectroscopía se observó que existen diferencias entre las muestras dopadas con un estado de oxidación diferente. Las diferencias cualitativas y cuantitativas vistas en las curvas de impedancias y en el valor de la energía de activación de cada muestra respectivamente, fueron atribuidas a la cantidad de dopante presente y por tanto a la cantidad de óxidos de manganeso generados, lo cual indica que sin duda, estos óxidos juegan un papel importante en el comportamiento eléctrico de estos materiales.

Finalmente, para el caso de las pastillas de ZnO dopadas con óxidos de vanadio en diferentes concentraciones se observó que existen diferencias en la generación de óxidos mixtos de vanadio y zinc por cada tipo de óxido dopante. La velocidad de enfriamiento influye considerablemente, ya que el vanadio tiende a segregarse a altas temperaturas en forma de filamentos. Los resultados de microscopía indican que el vanadio genera un desorden en el tamaño de las partículas del ZnO a bajas concentraciones. Al aumentar la cantidad de dopante el tamaño de las partículas de ZnO tienden a homogeneizarse. Los filamentos vistos en la superficie presentan una alta concentración de vanadio, un análisis elemental evidencia el hecho de que los filamentos tienen una composición que concuerda con el α - $Zn_3(VO_4)_2$ ^{66 y 67}.

Las propiedades eléctricas de los materiales mostraron diferencias cualitativas en la energía de activación para cada muestra. En la muestra con 3% de V₂O₅, los valores en la energía de activación estuvieron marcados significativamente. En el intervalo de 145 a 220 °C el valor fue de 1.02 eV y al aumentar la temperatura el valor cambia a 0.06 eV en el intervalo de 245 a 425 °C. Posteriormente, la muestra presenta un nuevo aumento en la energía de activación: 1.34 eV en el intervalo de 449 a 499 °C. Este resultado podría relacionarse con un comportamiento de tipo varistor en el cual al inicio existe una región muy resistiva, subsecuentemente hay otra región muy conductora y al final una región con propiedades altamente resistivas.

3.4 Caracterización del ZnMn_2O_4 y del $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Los varistores comerciales se fabrican principalmente con ZnO dopados con óxidos metálicos tales como: bismuto, praseodimio, vanadio, cobalto, manganeso y cobre entre otros. Algunos de estos metales pueden formar solución sólida con el ZnO y/o formar óxidos mixtos en forma de fases secundarias, algunas de estos compuestos tienen estructura tipo espinela. Entre los metales que producen este tipo de compuestos están el manganeso, el estaño y el antimonio. La importancia de las espinelas radica en el hecho de que, a manera de inclusión en los bordes de granos del ZnO, impiden su crecimiento en el momento de la síntesis¹⁰. Autores como Qing *et al.* responsabilizan a estas espinelas por afectar el comportamiento eléctrico debido a la incorporación de oxígenos en la interface de los granos del material⁶⁵.

Dada la gran importancia de los óxidos mixtos presentes en las pastillas de ZnO, se optó por caracterizar una de estos compuestos como una contribución extra al trabajo de tesis realizado. La elección del manganato de zinc a caracterizar no fue aleatoria, con el fin de disminuir el tiempo de síntesis de las muestras y su caracterización se optó por elegir al manganato de zinc (ZnMn_2O_4) ya que los datos estructurales se encuentran en la tesis de licenciatura de este mismo autor⁶⁸.

3.4.1 Estructura y morfología del ZnMn_2O_4 y del $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

A manera de resumen en esta tesis se reporta la síntesis por el método de descomposición térmica y la caracterización estructural del ZnMn_2O_4 así como de sus soluciones solidas con el cobre ($\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$). Estos manganatos presentan una estructura de tipo espinela (AB_2O_4). La celda unitaria contiene 56 átomos en total, de los cuales, los cationes A con carga 2+ están localizados en posiciones tetraédricas y los cationes B con carga 3+ están localizados en posiciones octaédricas. Además, los 32 átomos de oxígeno presentan un empaquetamiento aproximadamente cúbico, a este arreglo de átomos se le denomina espinela normal. Existe la posibilidad de que todos los átomos A intercambien posiciones dentro de la red cristalina con los átomos B, cuando esto es así, se

obtienen espinelas inversas. Existe también la posibilidad de tener espinelas parcialmente inversas^{2 y 69}.

Los manganatos fueron caracterizados en forma de polvos por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La espinela de zinc ($ZnMn_2O_4$), presenta un sistema cristalino tetragonal con parámetros de red de $a = 5.731 \text{ \AA}$ y $c = 9.235 \text{ \AA}$. Los resultados de la síntesis de la solución sólida del Cu en la espinela de zinc ($Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$) presenta parámetros de red de $a = 5.738 \text{ \AA}$ y $c = 9.284 \text{ \AA}$. Esta misma cantidad de Cu en la espinela de zinc, representa el límite de solubilidad se resumen en la tabla 15.

Muestra	Cantidad de Zinc	Parámetro a	Parámetro c
$ZnMn_2O_4$	1	5.731	9.235
$Cu_{0.2}Zn_{0.8}Mn_2O_4$	0.8	5.738	9.284

Tabla 15. Parámetros de red del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$.

Por microscopía electrónica de barrido se observó que en todos los casos el manganeso, el cobre y el zinc, están distribuidos de manera uniforme. Un mapeo a la superficie de las muestras, mostró que la mezcla de los elementos se presenta a nivel intergranular (Figura 54). El tamaño promedio de partículas fue de $10 \mu\text{m}$ a $1.5 \mu\text{m}$.

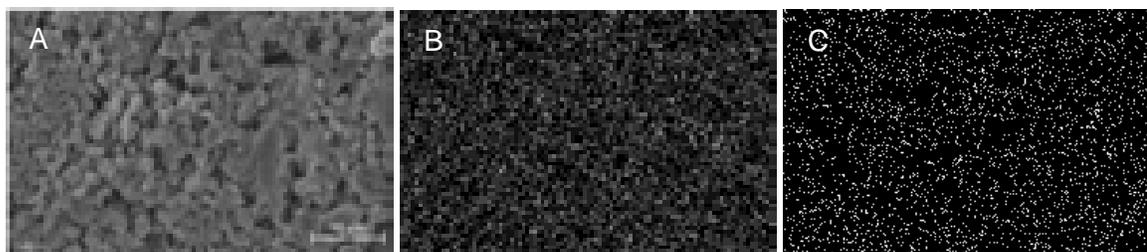


Figura 54. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión. A) Imagen del $ZnMn_2O_4$ con electrones secundarios, B) Mapeo: distribución del Manganeso y C) Mapeo: distribución del Zinc.

En los varistores comerciales, además de la adición del óxido de manganeso también se añade óxido de cobre. Aunque la adición de dopante es baja, es posible que el cobre

forme soluciones sólidas en la espinela de zinc y, por tal motivo, también se optó por hacer un análisis de estabilidad térmica y caracterizar eléctricamente la espinela $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$.

3.4.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$.

Se realizó un estudio de estabilidad térmica del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$. Se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) y un análisis térmico diferencial (ATD) en forma de polvos a dos tipos de muestras: muestras 1, sin tratamiento térmico antes de la síntesis y muestra 2, con tratamiento térmico antes de la síntesis.

Todas las muestras fueron nombradas de acuerdo con su composición nominal. Posteriormente con las muestras precalcadas se hicieron pastillas y se calcinaron a 900 °C/28 hrs a las cuales se les colocaron electrodos de plata en la superficie y se les realizó un análisis de espectroscopía de impedancias.

Es necesario explicar que la metodología de síntesis empleada fue por descomposición térmica y se realizó por evaporación de disolvente, es decir, que en el vaso de precipitados se disolvieron los nitratos en agua y posteriormente, se comenzó a evaporar el disolvente. Por consiguiente, la solución se saturó precipitando los reactivos. La parrilla de calentamiento en la cual se precipitaron los polvos, tenía un controlador de temperatura según el cual la temperatura alcanzada fue de 150 °C aproximadamente. De esta forma, al evaporarse el disolvente, comenzó a evaporarse algo de agua de cristalización y gases ricos en HNO_3 . Por tal motivo, no fue posible hacer un cálculo cuantitativo pues no se conocía con certeza la proporción de cada una de las especies presentes en los polvos de precipitados. Sin embargo, se realizó un análisis cualitativo de los termogramas basándonos en la literatura reportada.

La muestra sin calcinar del $ZnMn_2O_4$ presentó una pérdida de peso considerable desde temperatura ambiente hasta los 500 °C (Figura 55), De acuerdo con la literatura, dicha pérdida corresponde a la eliminación de agua adsorbida, agua de cristalización y eliminación de NO_x . En este intervalo de temperaturas también se reporta la formación del

ZnO y el MnO_2 ⁷⁰⁻⁷³. Posteriormente, entre 500 y 550 °C el MnO_2 se oxida para producir Mn_2O_3 . Y finalmente, a temperaturas mayores a 800 °C se forma el $ZnMn_2O_4$. La curva del ATD muestra un máximo entre 500 y 600 °C lo cual corresponde con la descomposición del MnO_2 a Mn_2O_3 .

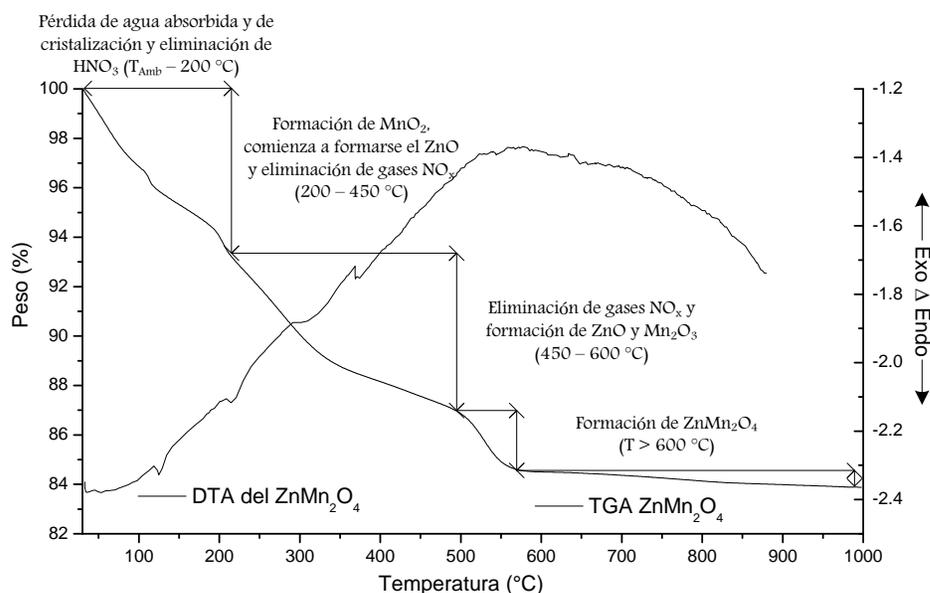
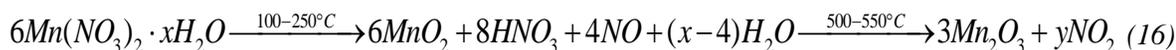
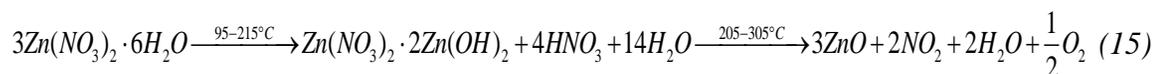
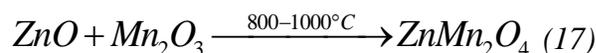


Figura 55. Termograma de descomposición de polvos sin precalcinado hasta la formación del $ZnMn_2O_4$.

A continuación se presenta una posible ruta de descomposición para cada nitrato:



Es evidente que en este caso no se conocen las proporciones ni las especies al inicio del análisis dinámico. Sin embargo, con base en estas reacciones químicas se pueden ajustar muy bien los termogramas. A temperaturas mayores a 800 °C se puede favorecer la formación del $ZnMn_2O_4$ tal como se puede observar en la siguiente reacción.



La muestra precalcina del ZnMn_2O_4 presenta una pérdida de peso desde la temperatura ambiente y hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ésta pérdida corresponde al agua adsorbida y al agua de cristalización. La pérdida de peso no fue tan grande como en el caso anterior debido al pretratamiento térmico. De acuerdo con la literatura, los nitratos pierden gran parte de agua por evaporación, por tanto no se ven en los termogramas una pérdida considerable de masa en los primeros $200\text{ }^\circ\text{C}$. Consecutivamente entre 200 y $400\text{ }^\circ\text{C}$ hay otra pérdida de peso correspondiente a la formación del MnO_2 y al desprendimiento de NO_x por descomposición de los nitratos de manganeso y zinc. Posteriormente, entre 400 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ se forma el ZnO y el Mn_2O_3 . La pérdida de peso es debida a una cantidad de NO_x desprendidos. A temperaturas mayores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se forma el ZnMn_2O_4 (Figura 56). En el intervalo de 650 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ hay un máximo en la curva del análisis diferencial, esto podría atribuirse a la formación de la espinela de zinc, este incremento en la curva del ADT no se había observado en la muestra sin tratamiento térmico.

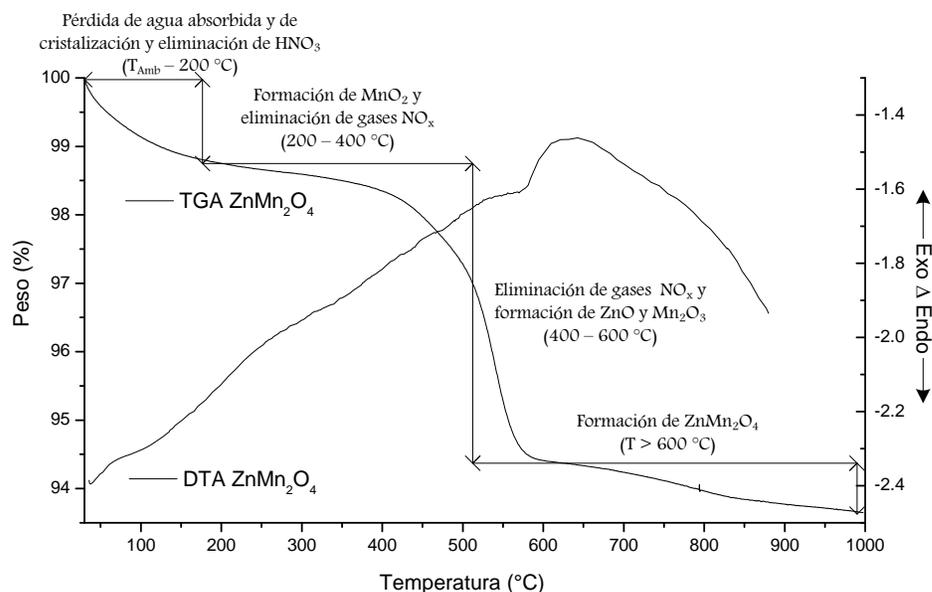


Figura 56. Termograma de descomposición de polvos precalcina hasta la formación del ZnMn_2O_4 .

En el termograma del $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sin calcinar se observa un comportamiento similar al ZnMn_2O_4 sin tratamiento térmico. Existe una gran pérdida de peso desde la temperatura ambiente hasta los $500\text{ }^\circ\text{C}$ producida por la eliminación de agua y la emisión de NO_x . La formación del CuO ⁷⁴, ZnO y del MnO_2 también se lleva a cabo a esta

temperatura. Consecutivamente se forma el Mn_2O_3 y se eliminan gases ricos en NO_x . Finalmente se forma el $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$ (Figura 57). En la curva del análisis diferencial se puede observar un pico entre 500 y 550 °C correspondiente a la descomposición del MnO_2 a Mn_2O_3 y otro entre 650 y 800 °C, el cual se encuentra en el intervalo de temperatura a la cual ocurre la formación de la espinela, este termograma evidencia la existencia de este pico que se había observado en la muestra del $ZnMn_2O_4$ sin calcinar.

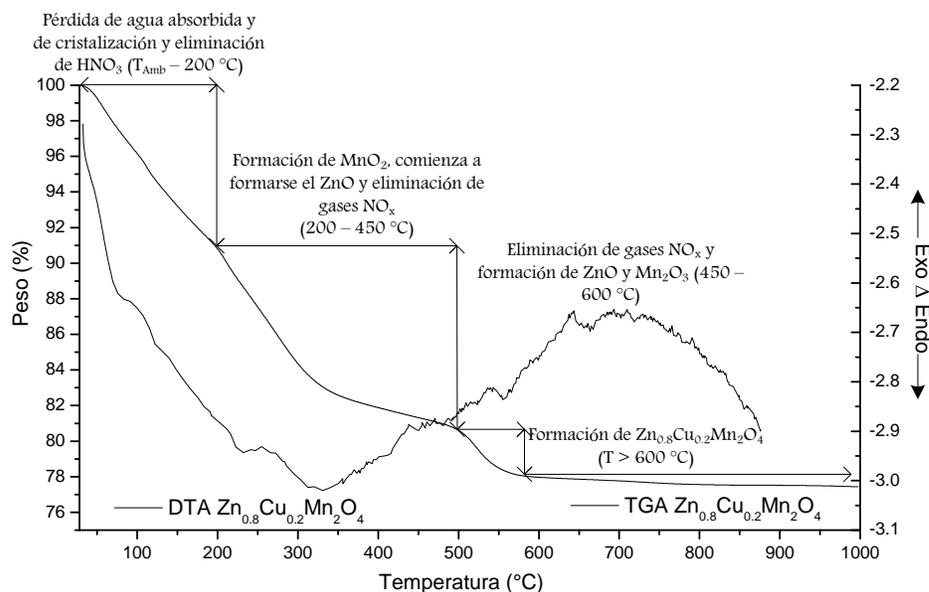
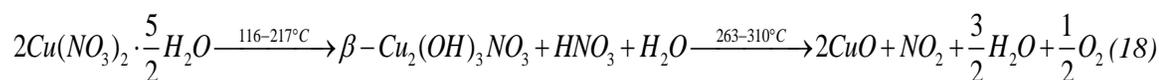


Figura 57. Termograma de descomposición de polvos sin precalcinado hasta la formación del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$.

De acuerdo con la literatura, también se presenta una posible ruta de descomposición del nitrato de cobre:



Por último, la muestra precalcinaada del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$ presenta una pérdida de peso desde temperatura ambiente hasta 200 °C. Esta pérdida es correspondiente al agua adsorbida y agua de cristalización (Figura 58). La pérdida de peso no fue tan grande como en el caso anterior debido al pretratamiento térmico. Consecutivamente entre 200 y 400 °C hay otra pérdida de peso correspondiente a la formación del MnO_2 y al desprendimiento de

gases de NO_x de los nitratos. Posteriormente, entre 400 y 600 °C se forma el CuO , el ZnO y el Mn_2O_3 y la pérdida de peso es debida a la mayor cantidad de gases NO_x desprendidos. Finalmente a temperaturas mayores a 800 °C se forma el $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$. La curva del análisis diferencial muestra un pico antes de los 100 °C, esto puede ser debido a que no fue suficiente el tiempo en el que estuvo la muestra en el vaso de precipitados y quizás haya quedado un remanente de algún nitrato. El pico, puede ser el indicativo de dicho remanente. Por otra parte al igual que en el caso anterior el máximo de la curva del ADT coincide con la formación del Mn_2O_3 y existe otro pico entre 650 y 800 °C el cual se encuentra en el intervalo de temperatura a la cual ocurre la formación de la espinela.

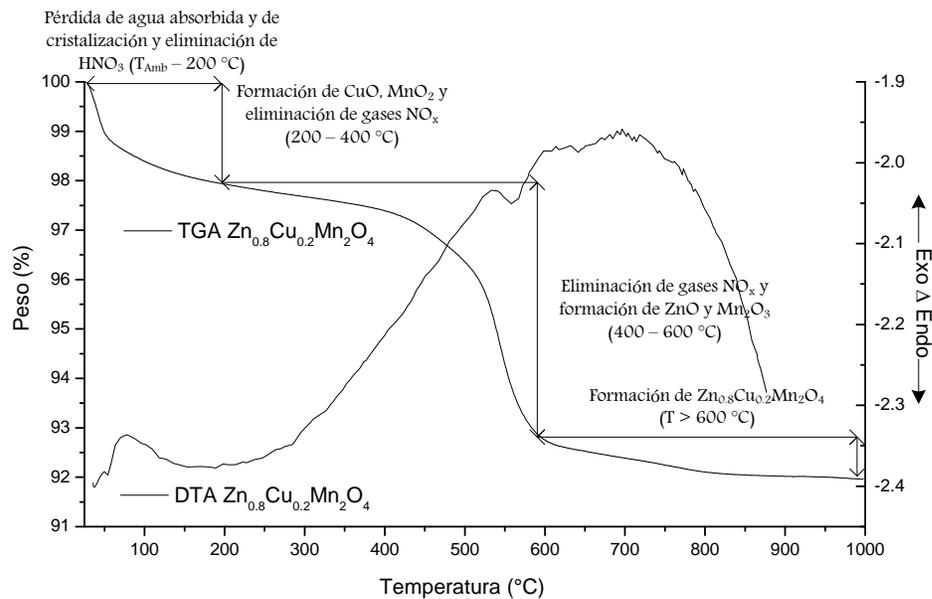


Figura 58. Termograma de descomposición de polvos precalcinados hasta la formación del $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Las curvas de los termogramas de las muestras calcinadas y precalcinadas presentan un comportamiento similar, respectivamente. Los datos de descomposición de cada nitrato ayudaron para ajustar las curvas de los termogramas. Por otro lado, la adición de cobre en la espinela de zinc no afectó los intervalos en los cuales ocurren las reacciones de composición y descomposición.

3.4.3 Caracterización eléctrica del $ZnMn_2O_4$ y del $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$.

Se realizó un análisis de espectroscopía de impedancias a las muestras de $ZnMn_2O_4$ y de $Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn_2O_4$, se utilizaron las mismas condiciones que en las pastillas de ZnO dopadas con óxidos metálicos.

El análisis por espectroscopía de impedancias del $ZnMn_2O_4$ a 26 °C presenta una resistencia en el material del orden de 12 MΩ (Figura 59), al aumentar la temperatura hasta 167 °C la muestra disminuye su resistencia hasta 50 KΩ, lo cual indica que a temperatura ambiente su resistencia es muy grande pero el aumento de la temperatura disminuye rápidamente su resistencia.

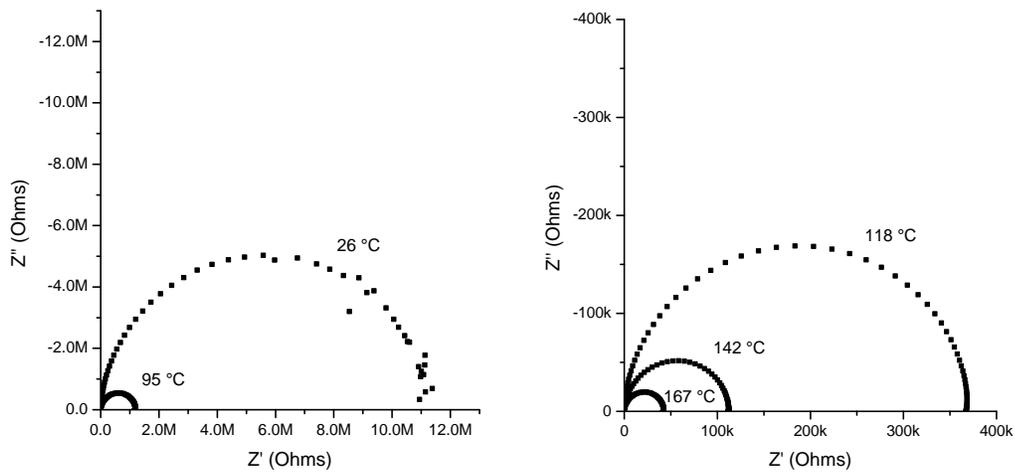


Figura 59. Curvas de espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'') del $ZnMn_2O_4$ a diferentes temperaturas.

Al hacer el cálculo de la energía de activación a través de un gráfico de Arrhenius se puede observar que a bajas temperaturas (entre T_{Amb} y 95°C) presenta una alta conductividad lo cual concuerda con el gráfico de impedancias. Posteriormente, disminuye la conductividad. Aquí lo importante es resaltar que la energía de activación es baja, apenas de 0.31 eV desde la temperatura ambiente hasta 95 °C, lo cual propicia que la conductividad sea alta. Esto puede incurrir en un aumento de la corriente de fuga, la cual propicia un flujo de corriente cuando el varistor está inactivo e involucra una pérdida de energía (Figura 60).

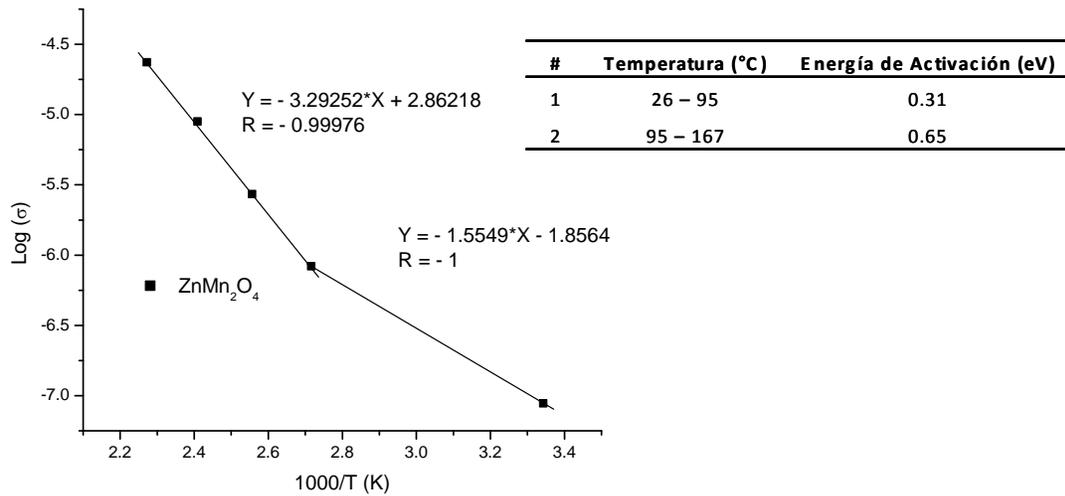


Figura 60. Comportamiento de Arrhenius para todas las temperaturas del ZnMn₂O₄.

Por otro lado, el Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn₂O₄ presenta una resistencia muy baja en comparación con el ZnMn₂O₄ a temperatura ambiente. Esto indica que el cobre influye considerablemente en la resistencia del material (Figura 61).

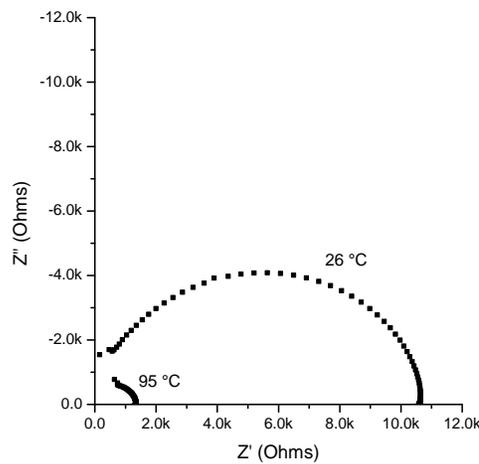


Figura 61. Curvas espectroscopía de impedancia (Z' vs Z'') del Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn₂O₄ a diferentes temperaturas.

Las espinelas ZnMn₂O₄ y Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn₂O₄ se comportan térmicamente de manera similar, presentan una gran pérdida de peso desde la temperatura ambiente hasta los 500 °C debido a la eliminación de agua y emisión de gases ricos en NO_x, lo cual origina la formación del CuO, ZnO y del MnO₂, posteriormente, se forma el Mn₂O₃ por

descomposición del MnO_2 y existe una eliminación de gases de NO_x , finalmente se forma el $\text{Zn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Las curvas del ATD muestran un pico entre 500 a 550 °C correspondiente a la descomposición del MnO_2 a Mn_2O_3 y otro entre 650 y 800 °C el cual se encuentra en el intervalo de temperatura a la cual ocurre la formación de la espinela.

Estos resultados son de gran importancia ya que en los varistores de ZnO dopados con bismuto la síntesis muestra la aparición de un líquido eutéctico hacia los 740 °C^{75 y 76}, este líquido propicia una alta movilidad de materia que favorece la densificación del cerámico pero también provoca un crecimiento desmesurado y descontrolado de los granos de ZnO⁷⁷. Para controlar este crecimiento se añade otro dopante de entre los cuales, el más efectivo resulta ser el óxido de antimonio Sb_2O_3 , debido a que produce compuestos con estructura de tipo espinela que a manera de inclusiones situadas en los bordes de grano, impiden el movimiento de estos y con ello su crecimiento⁷⁸.

La formación del ZnMn_2O_4 con estructura de tipo espinela está entre 650 y 800 °C y en este mismo intervalo, está el líquido eutéctico de los varistores dopados con bismuto. Al dopar las pastillas de ZnO con óxidos de manganeso no se observó un aumento en el crecimiento de los granos del óxido de zinc. Es posible que la adición de óxidos de manganeso en el ZnO contribuya a inhibir el crecimiento de los granos de ZnO tal como el sistema ZnO – Bi_2O_3 .

Por otra parte, la espinela ZnMn_2O_4 presentó una alta resistencia a temperatura ambiente, sin embargo, ésta disminuyó rápidamente al aumentar la temperatura. Se evaluó la energía de activación y esta presentó un valor de 0.31 eV desde el intervalo de temperatura ambiente hasta 95 °C y posteriormente disminuyó a 0.65 eV de 95 a 267 °C. Al adicionar cobre sustituyendo al zinc dentro de la espinela se generan cambios en la resistencia del material, ésta disminuyó en tres órdenes de magnitud en comparación con la espinela de zinc sin dopar con una resistencia de 10.5 KOhms, menor que para el ZnMn_2O_4 .

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.

La adición de cobre al ZnO inhibe la sinterización de las partículas de ZnO, por lo que las pastillas presentaron alta fragilidad. El comportamiento eléctrico fue el mismo para todo el intervalo de temperaturas y se ajusta a un comportamiento de tipo Arrhenius. Dadas las técnicas utilizadas y la ambigüedad en los mecanismos de conducción en los varistores no fue posible determinar los portadores de carga, sin embargo es evidente que el cobre afecta la resistencia de los granos del ZnO. Esto se corroboró con los datos de capacitancia de cada muestra.

Para el caso de las muestras dopadas con manganeso se encontró que la microestructura fue similar en todos los casos. La adición de los tres óxidos de manganeso favoreció la formación de las mismas fases secundarias en cada concentración. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran tamaños de partículas homogéneo de entre 0.5 y 2 μm en promedio y no se observó una diferencia en el contraste en las imágenes de las partículas de la superficie de las pastillas que pudiera indicar la segregación de fases secundarias detectadas por rayos X.

La técnica de espectroscopia de corriente alterna mostró diferencias cuantitativas entre las muestras dopadas con un óxido de manganeso con estado de oxidación diferente. Aunque las muestras presentaron diferentes comportamientos eléctricos, todas presentaron resistencias del mismo orden de magnitud. Las diferencias cualitativas y cuantitativas vistas en las curvas de impedancias y en el valor de la energía de activación de cada muestra respectivamente, fueron atribuidas a la cantidad de dopante presente y por tanto a la cantidad de fases secundarias generada, esto indica que las fases secundarias juegan un papel importante en el comportamiento eléctrico de estos materiales.

Las pastillas de ZnO dopadas con diferentes óxidos de vanadio presentaron diferencias entre las fases secundarias generadas por los óxidos. La velocidad de enfriamiento influyó considerablemente, debido a que el vanadio tiende a segregarse a altas temperaturas. En todos los casos a concentraciones bajas de dopante (≤ 0.5) existe un

desorden en el tamaño de las partículas. Al aumentar la concentración de dopante el tamaño en las partículas del ZnO se hace homogéneo. También se observaron partículas de tipo filamentos en la superficie de las pastillas con una alta concentración de vanadio relacionada con el α -Zn₃(VO₄)₂. La abundancia de estos filamentos guarda una relación con la velocidad de enfriamiento; un enfriamiento lento genera menos filamentos.

Las curvas de espectroscopia muestran diferentes mecanismos de transferencia de carga en el material. En la muestra dopada con 3% de V₂O₅ se presentó un comportamiento particular, a temperaturas menores a 323 °C la resistencia del material disminuye tal como venía registrándose en las demás muestras, pero en el intervalo de 323 a 374 °C aumenta la resistencia del material lo cual indica que se activa otro proceso que contribuye al comportamiento eléctrico del material y finalmente a temperaturas superiores de 374 °C la resistencia disminuye. Esta particularidad sugiere un comportamiento tipo varistor.

Finalmente se caracterizaron dos fases secundarias una de ellas detectada por DRX: ZnMn₂O₄ y el Zn_{0.8}Cu_{0.2}Mn₂O₄. Un estudio de estabilidad térmica indica que todas las muestras presentan un comportamiento similar. Los datos de descomposición de cada nitrato ayudaron para explicar el comportamiento de los termogramas. La espinela ZnMn₂O₄ presentó una alta resistencia eléctrica a temperatura ambiente, sin embargo, ésta disminuyó rápidamente al aumentar la temperatura. La espinela de cobre presentó una resistencia mucho menor en comparación con la espinela de zinc.

Debido a los cambios en la resistencia eléctrica a bajas temperaturas, la presencia de la espinela de zinc podría contribuir a la corriente de fuga. Contrario a esto, la espinela de zinc podría inhibir el crecimiento de las partículas del ZnO.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Stanhouse L., *La investigación como base de la enseñanza*, Edit. Marat, S. L. 4ta. ed. (2000) Madrid.
2. Shackelford J. F., *Ciencia de materiales para ingenieros*, Edit. Prentice Hall, 3ra. ed. (1995) México.
3. Smith W. F., *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, Edit. Mc Graw – Hill, 2da. ed. (1994) México.
4. Levinson L. M. and Philipp H. R., *IEEE Transactions on parts, hybrids and packaging.*, [13] 4 (1977) 338.
5. Matsuoka M., Masuyama T. and Iida Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, [8] (1969) 1275.
6. Matsuoka M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, [6] 10 (1971) 736.
7. Matsuoka M., *American ceramic society*, [3] (1989) 3.
8. Levinson L. M. and Philipp, H. R. *Ceramic bulletin* [65] 4 (1986) 639.
9. Gupta T. K., *J. Am. Ceram. Soc.* [73] 7 (1990) 1817.
10. Peiteado M., *Bol. Soc. Esp. Ceram* [44] 2 (2005) 77.
11. Alvarez F. O., Chávez J. A., Aguilar H. y Díaz H. M. *Elaboración y caracterización de varistores cerámicos. Superficies y Vacío* 3 (1991) 73.
12. Bui A., *J. Phys. D.*, [28] (1995) 774.
13. Bartkowiak M., *J. Appl. Phys.* [79] 1 (1996) 273.
14. Asokan T., *J. Am. Ceram. Soc.* [70] 9 (1987) 643.
15. Chen Y., *J. Mater. Sci.* [27] (1992) 1397.
16. Zhang J., Cao S., Zhang R., Yu L. and Jing C., *Current applied physics* [5] (2005) 381.
17. Durán P., Tartaj J. and Moure C., *J. Am. Ceram. Soc.* [86] 8 (2003) 1326.
18. Clarke D. R., *J. Am. Ceram. Soc.* [82] 3 (1999) 485.
19. Bai S. and Tseng T., *J. Am. Ceramic. Soc.* [78] 10 (1995) 2685.
20. F. Greuter., *Solid state ionics.* [75] (1995) 67.
21. Villegas M., *Introducción a la electrocerámica*. Edit. J. F. Fernández y J. de Frutos. (2003) Madrid.
22. Fernández H. D., *Tesis doctoral*. UPM (2004) Madrid.

23. Pike G. E., *Materials science and technology*. [11] Edit. M. V. Swain., (1994) Alemania.
24. Eda K., *J. Appl. Phys.* [49] (1978) 2964.
25. Greuter F., Blatter G., Stucki F. and Rossinelli M., *Ceramic transactions*. [3] (1989) Estados Unidos de América.
26. Hozer L., *Metal – Oxide varistors*. Edit Polish Scientific Publishers. (1994) Polonia.
27. Blatter G. and Greuter F., *Semicond. Sci. Technol.* [5] 1 (1990) 111.
28. Litton C. W., Look D. C., Claflin B. B., Reynolds D. C., Cantwell G, Eason D. B. and Worley R. D., *IEEE* (2004) 0-7803-8614-0/04/S20.00.
29. Razeghi M., *Fundamentals of solid state engineering*. Edit. Springer 2da. Ed. (2006) Estados Unidos de América.
30. Giraldo E., Miranda G. L. y Abad P., *Revista escuela de ingeniería en Antioquia ISSN 1794-1237*. [6] pp 69 (2006) Colombia
31. Williams P., Krivanek O. L. and Thomas G., *J. Appl. Phys.* [51] 7 (1980) 3930.
32. Han J., Mantas P. Q. and Senos A. M. R., *J. Europ. Ceram. Soc.*, [21] (2001) 1883.
33. Kuo C. T., Chen C. S. and Lin I. N., *J. Am. Ceram. Soc.*, [81] (1998) 2949.
34. Han J., Mantas P. Q. and Senos A. M. R., *J. Europ. Ceram. Soc.*, [22] (2002) 49.
35. Pfeiffer H. and Knowles K. M., *J. Europ. Ceram. Soc.*, [24] (2004) 1199.
36. West R. A., *Solid state chemistry and its applications* Edit. Library of Congress Cataloging in Publication (1987) Gran Bretaña.
37. Ropp R. C., *Solid state chemistry*. Edit. Elsevier (2003) Holanda.
38. Cullity B. D., *Elements of X – ray diffraction*. Addison Wesley Publishing Company Inc. (1976) Estados Unidos de América.
39. Huanosta A., *Apuntes del curso difracción*. IIM, UNAM (2006) México.
40. Vera M. A., *Tesis facultad de química, UNAM*, (1997) México.
41. Arshad M., *Tesis doctoral facultad de ciencias*, (2000) México.
42. Skoog D. A., *Principios de análisis instrumental*. Edit. Mc Graw – Hill 5ta. ed. (2001) España.
43. Brown M. E., *Introduction to thermal analysis. Techniques and applications*. Edit. Kluwer Academic Publishers. (2001) Estados Unidos de América.

-
44. Wesley WM. W., *Thermal analysis*. Edit. John Wiley & Sons. 3er. ed. (1985) Estados Unidos de América.
 45. Valenzuela R., *Revista cubana de física*. [19] 2 (2002) 81.
 46. Perea E., Bedolla E. A., Toyomoto y Huanosta A. T., “*Espectroscopía de impedancias*”. *Ciencias*. [46] (1995) 183.
 47. Macdonald R., *J. impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*. Edit. Wiley & Sons (1987) Estados Unidos de América.
 48. White W. B. and McIlvried K. W., *Trnas. Brit. Ceram. Soc.* [64] 10 (1965) 521.
 49. White W. B. and McIlvried K. W., *Trnas. Brit. Ceram. Soc.*, [64] 10 (1965) 526.
 50. Bruce P. G. and West A. R., *J. Electrochem.Soc.* [130] 3 (1983) 662.
 51. Verges M A. West and A. R., *J. of Electrocer.* [2] (1997) 125.
 52. Chiou B. S. and Chung M. C., *J. of Electronic Materials*. [20] (1991) 885.
 53. Lee J., Hwang J.H., Mashek I.J., Mason T.O., Miller A.E. and Siegel R.W., *J. Mater. Res.* [10] (1995) 2295.
 54. Matsuura M. and Yamaoki H., *Jpn. J. Appl. Phys.* [16] (1977) 1261.
 55. Al Abdullah K., Bui A. and Lonbiere A., *J. Appl. Phys.* [69] (1991) 4046.
 56. Irvine J., Sinclair D. C and West A. R., *Adv. Mater.* [2] (1990) 132.
 57. Miller P. H., *Phys. Rev.* [60] (1941) 890.
 58. Mahan G. D., *J. Appl. Phys.* [54] 7 (1983) 3825.
 59. Alim M. A., Li S., Liu F. and Cheng P., *Phys. stat. sol.* [203] 2 (2006) 410.
 60. Nohman A. K. H., Ismail H. M. and Hussein G. A. M., *Journal of analytical and applied pyrolysis* [34] 2 (1995) 265.
 61. De Bruijn T. J. W., De Jong W. A. and Van Den Berg P. J., *Thermochimica acta*. Volume 45, Issue 3 (1981) 265.
 62. De Bruijn T. J. W., De Jong W. A. and Van Den Berg P. J., *Thermochimica acta* Volume 45, Issue 3 (1981) 279.
 63. Gallagher P. K., Schrey F. and Prescott B., *Thermochimica acta*. Volume 2, Issue 5 (1971) 405.
 64. Pelovski J., Matova O. and Shoumkov St., *Thermochimica acta* Volume 196, Issue 2 (1992) 503.

-
65. Qing Z. and Zhongyan M., *Electronic components and thecnology conference*. 42nd ed. digital object identifier 10.1109/ECTC.1992.204225. (1992) 311.
66. Méndez M. F., Venegas M. J. and Pfeiffer H.. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* [4] 6 (2007) 564.
67. Méndez M. F. y Pfeiffer P. H., *Materiales avanzados*. No. 9 (2007) 33.
68. Méndez M. F., Tesis de licenciatura FES-Zaragoza, UNAM, (2006) México.
69. Wells A. F., *Química inorgánica estructural*. Edit. Reverté 5ta. ed. (1999) España.
70. Nikolic R., Zec S., Maksimovic V. and Mentus S., *J. Therm. Anal. Cal.* [86] 2 (2006) 423.
71. Małecka B., Gajerski R., Małecki A., Wierzbicka M. and Olszewski P., *Thermochimica acta* 404 (2003) 125.
72. Lima F. H. B., Calegaro M. L. and Ticianelli E. A., *Electrochimica acta* 52 (2007) 3732.
73. Shaheen W. M. and Hong K. S., *Thermochimica acta* 381 (2002) 153.
74. Morozov I.V., Znamenkov K.O., Korenev Y. M. and Shlyakhtin O. A., *Thermochimica acta* 403 (2003) 173.
75. Hwang J. H., Mason T. O. and Dravid V. P., *J. Am. Ceram. Soc.* [77] 6 (1994) 1499.
76. Guha J. P., Kunej S. and Suvorov D., *J. Mater. Sci.* [39] 3 (2004) 911.
77. Dey D. and Bradt R. C., *J. Am. Ceram. Soc.* [75] 9 (1992) 2529.
78. Kim J., Kimura T. and Yamaguchi T., *J. Am. Ceram. Soc.* [72] 8 (1989) 1390.
79. Hozer L., “*Metal-oxide varistors*”. *Polish Scientific Publishers*. (1994) Polonia.
80. Ramírez M.A., Bueno P. R., Valera J. A. and Márquez M. A., *Ceramic Bulletin* [45] 5 (2006) 346.