



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E  
INGENIERÍA

---

---

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE  $\text{Nb}^{5+}$  SOBRE LAS  
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL  $\text{BaTiO}_3$

TESIS  
DOCTORAL

P R E S E N T A:

M. en C. FRANCISCO RAÚL BARRIENTOS HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. EDGAR CARDOSO LEGORRETA



Diciembre 2010



# Índice

|  | Página |
|--|--------|
| Resumen.....   | v      |
| Abstract.....  | vii    |
| Lista de Figuras.....  | ix     |
| Lista de Tablas.....   | xiv    |
| Lista de Símbolos.....   | xv     |
| Introducción.....  | 1      |
| Justificación.....   | 3      |
| Objetivo General.....  | 3      |
| Objetivos Particulares.....  | 3      |
| Capítulo 1 Revisión Bibliográfica.....                             | 4      |
| 1 Conceptos básicos y fundamentos del fenómeno ferroeléctrico..... | 4      |
| 1.1 Polarización.....  | 4      |
| 1.1.1 Mecanismos de Polarización.....                              | 5      |
| 1.1.1.1 Polarización Electrónica.....                              | 6      |
| 1.1.1.2 Polarización Iónica.....                                   | 6      |
| 1.1.1.3 Polarización Molecular.....                                | 6      |
| 1.1.1.4 Polarización Interfacial.....                              | 7      |
| 1.2 Materiales Dieléctricos.....                                   | 7      |
| 1.2.1 Clases de Dieléctricos.....                                  | 8      |
| 1.2.2 Constante Dieléctrica o Permitividad Relativa ( $k'$ ).....  | 9      |
| 1.2.3 Resistencia Dieléctrica.....                                 | 12     |
| 1.2.3.1 Daños Intrínsecos.....                                     | 12     |
| 1.2.3.2 Daños Térmicos.....  | 13     |
| 1.2.3.3 Daños por Descarga o Ionización.....                       | 13     |
| 1.3 Materiales Ferroeléctricos.....                                | 13     |
| 1.3.1 Clasificación de los Cristales Ferroeléctricos.....          | 13     |
| 1.3.1.1 Sal de Rochelle.....                                       | 13     |
| 1.3.1.2 Fosfato Dihidrogenado de Potasio.....                      | 14     |
| 1.3.1.3 Titanato de Bario.....                                     | 15     |
| 1.3.2 Diagrama Binario BaO-TiO <sub>2</sub> .....                  | 16     |
| 1.3.3 Estructura Tipo Perovskita.....                              | 17     |
| 1.3.4 Perovskitas Ferroeléctricas.....                             | 19     |

---

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1.3.5   | Dominios Ferroeléctricos.....                           | 20 |
| 1.3.6   | Curvas de Histéresis.....                               | 22 |
| 1.3.6.1 | Curvas de Histéresis dependiendo de la temperatura..... | 23 |
| 1.3.7   | Notación Kröger-Vink.....                               | 24 |
| 1.3.8   | Influencia de substitutos y dopantes.....               | 24 |
| 1.3.8.1 | Dopantes aceptores y donadores.....                     | 25 |
| 1.4     | Soluciones Sólidas.....                                 | 27 |
| 1.4.1   | Soluciones Sólidas Substitucionales.....                | 27 |
| 1.4.2   | Soluciones Sólidas Intersticiales.....                  | 28 |
| 1.4.3   | Mecanismos de Solución Sólida Compleja.....             | 28 |
| 1.4.3.1 | Creación de Vacancias Catiónicas.....                   | 28 |
| 1.4.3.2 | Creación de Aniones Intersticiales.....                 | 29 |
| 1.4.3.3 | Creación de Vacancias Aniónicas.....                    | 29 |
| 1.4.3.4 | Creación de Cationes Intersticiales.....                | 29 |
| 1.4.3.5 | Doble Substitución.....                                 | 29 |
| 1.4.4   | Mecanismos de Compensación Electrónica.....             | 29 |
| 1.5     | Procesos de sinterización.....                          | 30 |
| 1.5.1   | Variables de Sinterización.....                         | 30 |
| 1.5.2   | Mecanismos de Sinterización.....                        | 31 |
| 1.5.3   | Etapas de la Sinterización.....                         | 32 |
| 1.6     | Métodos de Procesamiento de Cerámicos.....              | 33 |
| 1.6.1   | Proceso Sol-Gel.....                                    | 34 |
| 1.6.2   | Reacciones Químicas entre sólidos.....                  | 35 |
| 1.6.3   | Síntesis por Combustión.....                            | 36 |
| 1.6.4   | Síntesis Polyol.....                                    | 38 |
| 1.7     | Capacitores.....  | 40 |
| 1.7.1   | Origen de los Capacitores.....                          | 40 |
| 1.7.2   | Funciones de un Capacitor.....                          | 40 |
| 1.7.3   | Forma y Fabricación.....                                | 41 |
| 1.7.3.1 | Discos y Tubos.....                                     | 41 |
| 1.7.4   | Tipos de Capacitores.....                               | 42 |
| 1.7.4.1 | Capacitores de Mica.....                                | 42 |
| 1.7.4.2 | Capacitores Cerámicos.....                              | 42 |
| 1.7.4.3 | Capacitores de Papel.....                               | 43 |
| 1.7.4.4 | Capacitores Plásticos.....                              | 43 |
| 1.7.4.5 | Capacitores Electrolíticos.....                         | 43 |

---

---

|  |    |
|--|----|
| 1.8 Síntesis de BaTiO <sub>3</sub> .....   | 44 |
| 1.8.1 Reacción en estado sólido.....   | 44 |
| 1.8.2 Antecedentes de procesamiento de BaTiO <sub>3</sub> .....  | 44 |
| Capítulo 2 Desarrollo Experimental.....  | 50 |
| 2.1 Introducción.....  | 50 |
| 2.2 Reactivos.....   | 50 |
| 2.3 Molienda de Polvos Precursores.....  | 51 |
| 2.4 Sinterización de Polvos.....   | 51 |
| 2.5 Compactación de Polvos.....  | 52 |
| 2.6 Sinterización de Probetas.....   | 52 |
| 2.7 Técnicas Experimentales.....   | 52 |
| 2.7.1 Análisis de Tamaño de Partícula.....   | 52 |
| 2.7.2 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 53 |
| 2.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....  | 54 |
| 2.7.4 Espectroscopia Raman.....  | 54 |
| 2.7.5 Capacitancia y Permitividad Relativa.....  | 55 |
| 2.7.6 Espectroscopia de Impedancia.....  | 55 |
| Capítulo 3 Resultados y Discusión Vacancias de Ti (BaTi <sub>1-5x</sub> Nb <sub>4x</sub> O <sub>3</sub> ).....                       | 60 |
| 3.1 Vacancias de Titanio por Ruta de Titanato de Bario.....  | 60 |
| 3.1.1 Resumen.....   | 60 |
| 3.1.2 Tamaño de Partícula y Morfología de Polvos Precursores.....  | 60 |
| 3.1.3 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 62 |
| 3.1.4 Caracterización Morfológica (MEB).....   | 63 |
| 3.1.5 Espectroscopia Raman.....  | 66 |
| 3.1.6 Capacitancia.....  | 67 |
| 3.1.7 Permitividad Relativa.....   | 68 |
| 3.2 Vacancias de Titanio por Ruta en Estado Sólido.....  | 70 |
| 3.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 70 |
| 3.2.2 Caracterización Morfológica (MEB).....   | 71 |
| 3.2.3 Espectroscopia Raman.....  | 74 |
| 3.2.4 Capacitancia.....  | 75 |
| 3.2.5 Permitividad Relativa.....   | 76 |
| Capítulo 4 Resultados y Discusión Vacancias de Bario<br>(Ba <sub>1-x/2</sub> Ti <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> )..... | 79 |

---

---

|  |     |
|--|-----|
| 4.1 Vacancias de Bario por Ruta de Titanato de Bario.....  | 79  |
| 4.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 79  |
| 4.1.2 Caracterización Morfológica (MEB).....   | 80  |
| 4.1.3 Espectroscopia Raman.....  | 82  |
| 4.1.4 Capacitancia.....  | 83  |
| 4.1.5 Permitividad Relativa.....   | 83  |
| 4.2 Vacancias de Bario por Ruta en Estado Sólido.....  | 85  |
| 4.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 85  |
| 4.2.2 Caracterización Morfológica (MEB).....   | 86  |
| 4.2.3 Espectroscopia Raman.....  | 89  |
| 4.2.4 Capacitancia.....  | 90  |
| 4.2.5 Permitividad Relativa.....   | 90  |
| Capítulo 5 Resultados y Discusión Compensación Electrónica<br>(BaTi <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> )..... | 93  |
| 5.1 Compensación Electrónica por Ruta de Titanato de Bario.....  | 93  |
| 5.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 93  |
| 5.1.2 Caracterización Morfológica (MEB).....   | 94  |
| 5.1.3 Espectroscopia Raman.....  | 96  |
| 5.1.4 Capacitancia.....  | 97  |
| 5.1.5 Permitividad Relativa.....   | 98  |
| 5.2 Compensación Electrónica por Ruta en Estado Sólido.....  | 100 |
| 5.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....   | 100 |
| 5.2.2 Caracterización Morfológica (MEB).....   | 101 |
| 5.2.3 Espectroscopia Raman.....  | 103 |
| 5.2.4 Capacitancia.....  | 103 |
| 5.2.5 Permitividad Relativa.....   | 104 |
| Conclusiones.....  | 107 |
| Trabajo Futuro.....  | 108 |
| Referencias.....   | 109 |

# Resumen

En el presente trabajo se estudió la síntesis y caracterización eléctrica de composiciones basadas en  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con  $\text{Nb}^{5+}$ . El principal objetivo fue estudiar el efecto de la adición de  $\text{Nb}^{5+}$  sobre las propiedades eléctricas del titanato de bario; se estudiaron los mecanismos de vacancias de titanio ( $V_{\text{Ti}}$ ) ( $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ ) por la ruta de titanato de bario (BTR-por sus siglas en inglés) y la reacción en estado sólido (SSR-por sus siglas en inglés), ambos con  $x= 0.00025, 0.00075, 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.0625$  y  $0.075$  de  $\text{Nb}^{5+}$ . Vacancias de bario ( $V_{\text{Ba}}$ ) ( $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) con  $x= 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  de  $\text{Nb}^{5+}$  por la ruta de titanato de bario; y  $x= 0.001, 0.003, 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  de  $\text{Nb}^{5+}$  por la reacción en estado sólido. Así como también el mecanismo de compensación electrónica ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) con  $x= 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  de  $\text{Nb}^{5+}$  por BTR; y  $x= 0.001, 0.003, 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  de  $\text{Nb}^{5+}$ , por SSR. Las composiciones se prepararon con  $\text{BaCO}_3+\text{BaTiO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$  para la ruta de titanato de bario, y  $\text{BaCO}_3+\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$  para la reacción en estado sólido. Todas las composiciones se molieron en recipientes de PET con una capacidad de 0.5 litros con bola de alúmina como medio molturador durante 3 horas, y acetona como agente de control, se prepararon un total de 46 composiciones de aproximadamente 6 gramos cada una. Los polvos resultantes se recuperaron mediante filtrado dejando evaporar la acetona. Posteriormente se decarbonataron a  $1000^\circ\text{C}$  durante 5 horas seguido de una doble sinterización a temperaturas desde  $1100^\circ\text{C}$  hasta  $1500^\circ\text{C}$  tomando muestra a cada temperatura. Los polvos sinterizados se caracterizaron mediante Espectroscopía de Raman, a continuación se conformaron pellets mediante compactado uniaxial en frío con los polvos sinterizados a la máxima temperatura, caracterizándose por DRX y MEB. Con los pellets se fabricaron capacitores aplicando una capa de pasta de Ag-Pt y colocando electrodos de platino por ambas caras. A los dispositivos se les realizó mediciones de capacitancia a 1kHz; con estos valores se calculó la permitividad relativa.

La presente tesis contiene cinco capítulos, en el apartado de introducción se presenta un breve bosquejo de los materiales cerámicos, así como también la justificación y objetivos del trabajo; en el capítulo 1 se presenta una revisión bibliográfica general sobre las principales características del  $\text{BaTiO}_3$  y los materiales ferroeléctricos; en el capítulo 2 se

muestran los principales datos y pormenores de la síntesis, así como las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización. En el capítulo 3 se tienen los resultados y discusión correspondientes al mecanismo de vacancias de titanio ( $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ ); los difractogramas de la ruta de titanato de bario demostraron que a bajas concentraciones de  $\text{Nb}^{5+}$  ( $<0.00075$ ) y sinterizando los pellets a  $1500^\circ\text{C}$  durante 5 horas se tiene la fase de  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal, esto al presentarse un doblete característico de ésta fase en aproximadamente  $45^\circ$ ; al ir aumentando el % de  $\text{Nb}^{5+}$  ( $>0.00075$  y  $<0.0625$ ) se observa la fase cúbica; mientras que a  $x=0.075$  se observa una fase secundaria identificada como  $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$  la cual tiene una estructura hexagonal teniendo aplicaciones en microondas. Todos los picos tienen la tendencia de moverse hacia la izquierda, esto debido al ensanchamiento de la red en el eje c para la fase tetragonal, y en a para la fase cúbica. Los resultados y discusión obtenidos por vacancias de bario ( $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) se muestran en el capítulo 4, en las micrografías de MEB correspondientes a este mecanismo por SSR y de las composiciones con  $x=0.001$  y  $0.003$  se observan surcos debido al crecimiento de los límites de grano. En la muestra  $x=0.005$  se observan dos áreas bien definidas, una fase en el centro del pellet formada por granos semiesféricos con tamaños de  $\approx 5\mu\text{m}$ ; y alrededor se tiene una fase de sinterización en fase líquida. El capítulo 5 contiene los resultados y discusión del mecanismo de compensación electrónica ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ); en la micrografía con  $x=0.20$   $\text{Nb}^{5+}$  por BTR se observa una microestructura compuesta por granos de forma hexagonal con tamaños de  $\approx 10\mu\text{m}$ ; y que de acuerdo con la teoría de sinterización los granos menores de 6 lados tenderán a encogerse, mientras que los mayores de seis crecerán a expensas de los más pequeños. Por otro lado los que tengan seis lados tenderán a ser planares y la estructura metaestable. Finalmente, se presentan las conclusiones, trabajo futuro y referencias utilizadas en el trabajo de tesis.

# Abstract

In this work, the synthesis and electrical characterization of compositions based on Nb<sup>5+</sup> doped BaTiO<sub>3</sub> was studied. The main objective was to study the effect of the addition of Nb<sup>5+</sup> on the electrical properties of barium titanate, were studied mechanisms vacancies titanium ( $V_{Ti}$ ) ( $BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O_3$ ) with  $x= 0.00025, 0.00075, 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.0625$  and  $0.075$  of Nb<sup>5+</sup> by the barium titanate route (BTR) and the solid state reaction (SSR). Barium vacancies ( $V_{Ba}$ ) ( $Ba_{1-x/2}Ti_{1-x}Nb_xO_3$ ) with  $x= 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  and  $0.25$  of Nb<sup>5+</sup> by the barium titanate route, and  $x= 0.001, 0.003, 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  and  $0.25$  de Nb<sup>5+</sup> by the solid state reaction. As well as the compensation mechanism electronics ( $BaTi_{1-x}Nb_xO_3$ ) with  $x= 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  and  $0.25$  of Nb<sup>5+</sup> by BTR, and  $x= 0.001, 0.003, 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  and  $0.25$  of Nb<sup>5+</sup> by SSR. The compositions were prepared with BaCO<sub>3</sub> + BaTiO<sub>3</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to barium titanate route, and with BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for the solid state reaction. All compositions were ground in PET containers with a capacity of 0.5 liter with alumina ball as a milling means for 3 hours and acetone as a control agent, a total of 46 compositions of about 6 grams each were prepared. The resulting powders were recovered by filtering evaporating acetone. Later were carried out a complete decarbonation at 1000 °C for 5 hours, followed by a double sintering temperature from 1100 °C to 1500 °C, taking sample at each temperature. The sintered powders were characterized by Raman and next pellets were formed by uniaxial cold-compacted powder sintered at high temperature, then characterized by XRD and SEM. With the pellets capacitors were made by placing a layer paste welded Ag-Pt and platinum electrodes on both sides. To the above device capacitance measurements at 1 kHz was performed, with these values relative permittivity were calculated.

The thesis contains five chapters, in the introduction section a brief outline of the ceramic materials, the justification and objectives of the work are present, Chapter 1 presents a general literature review on the main characteristics of BaTiO<sub>3</sub> and materials ferroelectrics, Chapter 2 shows the main data and details of the synthesis as well as the experimental techniques used for characterization. Chapter 3 covers the results and discussion for the mechanism of vacancies in titanium ( $BaTi_{1-5x}Nb_{4x}O_3$ ), the diffractograms of the barium titanate route showed that low concentrations of Nb<sup>5+</sup> (<0.00075) and pellets sintering at

---

1500 ° C for 5 hours results in a tetragonal phase of BaTiO<sub>3</sub>, this by presenting a double peak of this phase at approximately 45 degrees, by gradually increasing the % of Nb<sup>5+</sup> (> 0.00075 and < 0.0625) cubic phase is found, while for x = 0.075 a secondary phase is observed, identified as Ba<sub>8</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>24</sub>, which has a hexagonal structure having applications in microwave. All peaks have a tendency to move to the left, this behaviour is due to widening the crystalline cell in the c-axis for the tetragonal phase, and a for the cubic phase. The results and discussion of barium vacancies (Ba<sub>1-x/2</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) are shown in Chapter 4, SEM micrographs corresponding to this mechanism by SSR and compositions with x = 0.001 and 0.003 grooves are observed due to of the grain boundaries growth. In the sample with x = 0.005 there are two well-defined areas, a stage in the center of pellet formed by hemispherical grains with sizes of ≈ 5μm, having around a sintering phase in liquid stage. Chapter 5 contains the results and discussion of the compensation electronic mechanism (BaTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>), in the micrograph with x= 0.20 Nb<sup>5+</sup> by BTR shows a microstructure consisting of hexagons with ≈ 10μm, with according to sintering theory those grains under six sides tend to shrink, while those over six sides grow at the expense of smaller ones. On the other hand grains having six sides tend to be planar and with metastable structure. Finally, conclusions are present, also future work and references used in the thesis.

# Lista de Figuras

| No.               | Leyenda  | Página |
|-------------------|--|--------|
| <b>Figura 1.</b>  | Clasificación de los 32 grupos puntuales de simetría.....  | 4      |
| <b>Figura 2.</b>  | Alineación de los dipolos en un campo eléctrico.....   | 5      |
| <b>Figura 3.</b>  | Polarización Electrónica.....  | 6      |
| <b>Figura 4.</b>  | Polarización Atómica o Iónica.....   | 6      |
| <b>Figura 5.</b>  | Polarización por orientación o de alta frecuencia bipolar (presente en los ferroeléctricos).....   | 7      |
| <b>Figura 6.</b>  | Polarización Interfacial.....  | 7      |
| <b>Figura 7.</b>  | Esquema de la definición de constante dieléctrica relativa (K').....   | 9      |
| <b>Figura 8.</b>  | Dependencia de la temperatura sobre la constante dieléctrica del BaTiO <sub>3</sub> .....  | 10     |
| <b>Figura 9.</b>  | (a) En el vacío, puede almacenarse carga en placas conductoras<br>(b) Colocando un material dieléctrico entre las placas se polariza y almacena carga adicional..... | 10     |
| <b>Figura 10.</b> | Gráfica de temperatura contra polarización de la sal de Rochelle.....  | 14     |
| <b>Figura 11.</b> | Polarización con respecto a la temperatura del KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .....   | 14     |
| <b>Figura 12.</b> | Polarización con respecto a la temperatura del BaTiO <sub>3</sub> .....  | 15     |
| <b>Figura 13.</b> | Diagrama binario BaO-TiO <sub>2</sub> .....  | 16     |
| <b>Figura 14.</b> | (a) Posición de los iones en una estructura perovskita cúbica ideal<br>(b) Coordinación octaédrica de los iones de Ti <sup>4+</sup> y O <sup>2-</sup> .....          | 18     |
| <b>Figura 15.</b> | Estructura no centro-simétrica del BaTiO <sub>3</sub> .....  | 19     |
| <b>Figura 16.</b> | Fases del BaTiO <sub>3</sub> , las flechas indican la dirección de polarización.....   | 20     |
| <b>Figura 17.</b> | Constante dieléctrica de cerámicos base BaTiO <sub>3</sub> .....   | 20     |
| <b>Figura 18.</b> | Reducción de la desviación de energía de campo eléctrico mediante la formación de dominios.....  | 21     |
| <b>Figura 19.</b> | Esquema de un patrón de dominios en (a) un grano fino de BaTiO <sub>3</sub> , y en (b) un grano grueso de BaTiO <sub>3</sub> .....                                   | 21     |
| <b>Figura 20.</b> | Vectores de polarización en dominios ferroeléctricos de 180° y sin orientación a 90°.....  | 22     |

---

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| <b>Figura 21.</b> | Curva ferroeléctrica de histéresis.....   | 23 |
| <b>Figura 22.</b> | Curvas típicas de histéresis dependiendo de la temperatura (a) $T \ll T_c$ , (b) $T < T_c$ y (c) $T \geq T_c$ .....   | 23 |
| <b>Figura 23.</b> | Seis distintos mecanismos de sinterización de una masa de partículas cristalinas consolidadas.....  | 31 |
| <b>Figura 24.</b> | Etapas del proceso de sinterización.....  | 32 |
| <b>Figura 25.</b> | Sección de un sólido policristalino sinterizado mostrando granos con diferente número de lados, y curvatura en el límite de grano.....  | 33 |
| <b>Figura 26.</b> | Diagrama de la estructura de (a) gel particulado formado a partir de una suspensión de partículas finas y (b) gel polimérico a partir de una solución.....  | 34 |
| <b>Figura 27.</b> | Diagrama ilustrando el enorme encogimiento que acompaña al secado mediante la evaporación del líquido y el sinterizado de un gel polimérico.....  | 35 |
| <b>Figura 28.</b> | Esquema de la reacción en estado sólido en polvos mezclados.....  | 35 |
| <b>Figura 29.</b> | Representación esquemática de una curva temperatura-tiempo durante una reacción de SHS.....   | 36 |
| <b>Figura 30.</b> | Ilustración detallando los pasos que involucrados en la formación de nanoesferas monocristalinas de Pt y nanofilamentos mediante el método polyol.....  | 39 |
| <b>Figura 31.</b> | (a) Construcción básica de un capacitor cerámico, (b) Etapas de fabricación (1) Pellet sinterizado, (2) colocación de pasta de Ag/Pt, (3) sueldado de electrodos de Pt y (4) recubrimiento con resina fenólica..... | 43 |
| <b>Figura 32.</b> | Ciclo de calentamiento de la calcinación de las diferentes composiciones.....   | 52 |
| <b>Figura 33.</b> | Impedancia (Z) graficada en un vector planar usando coordenadas rectangulares y polares.....  | 56 |
| <b>Figura 34.</b> | Gráfica típica de impedancia y su circuito equivalente.....   | 57 |
| <b>Figura 35.</b> | Gráfica típica de módulo.....   | 58 |
| <b>Figura 36.</b> | Gráfica espectroscópica combinada $-Z''$ , $M''$ .....  | 59 |
| <b>Figura 37.</b> | Tamaño de partícula de los polvos precursores.....  | 61 |
| <b>Figura 38.</b> | Morfología de polvos precursores.....   | 61 |

---

|                   |  |    |
|-------------------|--|----|
| <b>Figura 39.</b> | Patrones de difracción mediante el mecanismo de $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ por la ruta de titanato de bario.....   | 62 |
| <b>Figura 40.</b> | Acercamiento de los patrones de difracción de la figura 39.....  | 63 |
| <b>Figura 41.</b> | Micrografías de superficies de fractura de los pellets obtenidos mediante el mecanismo de $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ por la ruta de $\text{BaTiO}_3$ ..... | 65 |
| <b>Figura 42.</b> | Curvas de Raman de polvos sinterizados a $1400^\circ\text{C}$ , (T) Tetragonal, (C) Cúbica (H) Hexagonal.....  | 66 |
| <b>Figura 43.</b> | Curvas de capacitancia de las muestras preparadas mediante el mecanismo de vacancias de titanio medidas a 1 kHz.....   | 67 |
| <b>Figura 44.</b> | Curvas de permitividad contra temperatura mediante el mecanismo de $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ por BTR a 1kHz.....  | 68 |
| <b>Figura 45.</b> | Cambio de coloración con el aumento de $\text{Nb}^{5+}$ .....  | 69 |
| <b>Figura 46.</b> | Patrones de difracción mediante el mecanismo de $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ por la ruta al estado sólido.....   | 70 |
| <b>Figura 47.</b> | Acercamiento de los patrones de difracción de la figura 46.....  | 71 |
| <b>Figura 48.</b> | Micrografías de la superficie de los pellets sinterizados a $1500^\circ\text{C}$ .....   | 73 |
| <b>Figura 49.</b> | Curvas de Raman de polvos preparados por VTi y SSR sinterizados a $1400^\circ\text{C}$ . (T) Tetragonal, (C) Cúbica (H) Hexagonal.....                                       | 74 |
| <b>Figura 50.</b> | Curvas de capacitancia contra temperatura de las muestras con $x=0$ hasta $30.0$ , obtenidas a 1 KHz.....  | 75 |
| <b>Figura 51.</b> | Curva de capacitancia contra temperatura de la muestra con $x=0.3$ , y en el inserto $x=8.0$ hasta $30.0$ ; medidas a 1KHz.....  | 76 |
| <b>Figura 52.</b> | Curvas de Permitividad contra Temperatura de los capacitores preparados mediante VTi y SSR, a 1kHz.....  | 77 |
| <b>Figura 53.</b> | Ampliación de la Figura 52 observándose los valores de permitividad de $x=8.0$ a $30.0\%$ .....  | 77 |
| <b>Figura 54.</b> | Cambio de coloración de los pellets al aumentar el contenido de $\text{Nb}^{5+}$ .....   | 78 |
| <b>Figura 55.</b> | Patrones de difracción con $x=0.5$ hasta $25.0$ .....  | 79 |
| <b>Figura 56.</b> | Ampliación de la figura 55 desde $\approx 40$ hasta $55^\circ$ .....   | 80 |
| <b>Figura 57.</b> | Micrografías de MEB con $x=0.5$ hasta $25.0\%$ .....   | 81 |
| <b>Figura 58.</b> | Curvas de Raman con $x=0$ hasta $25.0\%$ $\text{Nb}^{5+}$ . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.....   | 82 |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Figura 59.</b> | Curvas de capacitancia por el mecanismo de vacancias de Ba-BTR a 1kHz.....  | 83  |
| <b>Figura 60.</b> | Gráfica de permitividad de los capacitores con x=0 hasta 20.0%.....   | 84  |
| <b>Figura 61.</b> | Variación de color de los pellets con la adición de dopante.....  | 84  |
| <b>Figura 62.</b> | Patrones de difracción con x=0.1 hasta 25.0%, mediante VBa por SSR.....   | 85  |
| <b>Figura 63.</b> | Ampliación de la Figura 62 observándose el desplazamiento de picos hacia la izquierda.....  | 86  |
| <b>Figura 64.</b> | Micrografías de superficie de fractura de pellets con x=0.1 hasta 25.0%.....  | 88  |
| <b>Figura 65.</b> | Curvas de Raman con x=0 hasta 25.0% Nb <sup>5+</sup> . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.....   | 89  |
| <b>Figura 66.</b> | Curvas de capacitancia del mecanismo de vacancias de Bario por SSR.....   | 90  |
| <b>Figura 67.</b> | Curvas de permitividad contra temperatura de x=0 hasta 4.0%.....  | 91  |
| <b>Figura 68.</b> | Curvas de permitividad de la Figura 67 observando a detalle las muestras con x=8.0, 20.0 y 25.0%.....   | 91  |
| <b>Figura 69.</b> | Variación de coloración de los pellets debido a la adición de Nb <sup>5+</sup> ...  | 92  |
| <b>Figura 70.</b> | Patrones de difracción de x=0.5 hasta 25.0% de los pellets obtenidos por Compensación Electrónica y BTR.....                                      | 93  |
| <b>Figura 71.</b> | Ampliación de los patrones de difracción de la Figura 70.....   | 94  |
| <b>Figura 72.</b> | Micrografías de los pellets obtenidos por Compensación Electrónica y BTR.....   | 96  |
| <b>Figura 73.</b> | Curvas de Raman con x=0 hasta 25.0% Nb <sup>5+</sup> . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.....   | 97  |
| <b>Figura 74.</b> | Curvas de capacitancia de los capacitores obtenidos por (BaTi <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> ) y la ruta de titanato de bario..... | 97  |
| <b>Figura 75.</b> | Gráficas de permitividad relativa contra temperatura de los pellets con x=0 hasta 25.0%.....  | 98  |
| <b>Figura 76.</b> | Ampliación de la Figura 75 mostrando x=8.0, 20.0 y 25.0%.....   | 99  |
| <b>Figura 77.</b> | Variación en la coloración de los pellets debido a la adición de dopante.....   | 99  |
| <b>Figura 78.</b> | DRX de los pellets obtenidos por BaTi <sub>1-x</sub> Nb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> y SSR.....  | 100 |

---

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Figura 79.</b> | Ampliación de la Figura 78 mostrando los patrones de DRX de los pellets obtenidos por $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ y SSR.....   | 101 |
| <b>Figura 80.</b> | Micrografías de MEB observándose la superficie de los pellets obtenidos por compensación electrónica y BTR.....   | 103 |
| <b>Figura 81.</b> | Curvas de Raman con $x=0$ hasta 25.0% $\text{Nb}^{5+}$ . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.....   | 104 |
| <b>Figura 82.</b> | Curvas de capacitancia contra temperatura de las composiciones $x=0$ hasta 25.0%.....   | 104 |
| <b>Figura 83.</b> | Gráfica de permitividad relativa de los capacitores dopados con $x=0.3$ hasta 25.0% $\text{Nb}^{5+}$ .....  | 105 |
| <b>Figura 84.</b> | Curvas de permitividad de las composiciones $x=8.0, 20.0$ y 25.0% $\text{Nb}^{5+}$ .....  | 105 |
| <b>Figura 85.</b> | Cambio en la coloración de los pellets debido a la adición de $\text{Nb}^{5+}$ mediante el mecanismo de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ por reacción en estado sólido..... | 106 |

# Lista de Tablas

| No.                | Leyenda   | Página |
|--------------------|---|--------|
| <b>Tabla I.</b>    | Constante dieléctrica para varios materiales a temperatura ambiente.....  | 9      |
| <b>Tabla II.</b>   | Valores típicos de $\xi$ para varios materiales cerámicos.....  | 12     |
| <b>Tabla III.</b>  | Ejemplos de la Notación Kröger-Vink.....  | 24     |
| <b>Tabla IV.</b>   | Códigos de rango de temperaturas y variación de capacitancia para capacitores tipo II y III.....  | 25     |
| <b>Tabla V.</b>    | Composiciones obtenidas mediante los tres mecanismos estudiados, y temperaturas a la cual fueron sinterizados. *1500 °C/5h.....                         | 51     |
| <b>Tabla VI.</b>   | Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VTi y BTR. (*) No detectable.....                               | 69     |
| <b>Tabla VII.</b>  | Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VTi y SSR. (*) No detectable (x) se averió el capacitor.....    | 78     |
| <b>Tabla VIII.</b> | Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VBa y BTR (*) No detectable.....                                | 84     |
| <b>Tabla IX.</b>   | Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VBa y SSR. (*) No detectable.....                               | 92     |
| <b>Tabla X.</b>    | Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por Compensación Electrónica y BTR. (*) No detectable.....          | 99     |
| <b>Tabla XI.</b>   | Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por Compensación Electrónica y SSR. (x) se averió el capacitor..... | 106    |

# Lista de Símbolos

|               |   |
|---------------|---|
| BTR           | Ruta de Titanato de Bario                               |
| SSR           | Reacción en Estado Sólido o ruta cerámica               |
| $k'$          | Permitividad Relativa o Constante Dieléctrica           |
| $\epsilon_0$  | Permitividad en el vacío ( $8.854 \times 10^{-12}$ F/m) |
| C             | Capacitancia  |
| $\tan \delta$ | Pérdida dieléctrica                                     |
| $T_c$         | Temperatura de Curie                                    |
| F             | Faradios  |
| P             | Polarización  |
| $\xi$         | Resistencia Dieléctrica                                 |
| Z             | Impedancia  |
| R             | Resistencia   |
| M             | Módulo Eléctrico  |

# Introducción

Los materiales cerámicos son aquellos materiales químicamente definidos como inorgánicos y no metálicos, sin embargo, esta definición engloba a las rocas y a muchos minerales que se encuentran en la naturaleza que no son considerados como cerámicos. Etimológicamente, cerámica es un término que viene del griego *keramos*, cuyo significado puede traducirse como hacer alfarería. El término cerámica se utilizaba en el pasado para referirse al arte de producir artículos mediante la técnica de la alfarería. Las cerámicas tradicionales son materiales dedicados en general a la construcción (arcillas, cemento, gres...) y a usos aplicados en el hogar y la industria (loza, porcelana...). En la actualidad se incluye dentro de los materiales cerámicos a los óxidos, carburos, nitruros, boruros y compuestos de ellos. Mientras que las cerámicas tradicionales tienen más de 3000 años de antigüedad, la existencia de los materiales cerámicos avanzados es mucho más reciente, sin que en muchos casos supere los 40 años. En general, se consideran únicamente como materiales cerámicos aquellos que han sido producidos por el hombre de forma artificial. El término avanzado que se añade al de cerámico, se refiere a una nueva generación de materiales en los que se ha logrado una mejora sustancial en alguna de sus propiedades: ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas. Los cerámicos avanzados se han desarrollado modificando, mediante nuevas técnicas de producción, alguno de los diferentes niveles de la estructura del material, desde el nivel atómico y la microestructura hasta la forma definitiva del componente<sup>[1,2,3]</sup>.

Dentro de los cerámicos avanzados, en las últimas décadas, ha existido un gran interés en los materiales electrocerámicos debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas; ya que éstas son de vital importancia en las industrias de la comunicación, energía, electrónica, óptica y automatización, entre muchas otras. Dentro de los electrocerámicos, se presentan los cerámicos ferroeléctricos, éstos aprovechan propiedades que son consecuencia de la ferroelectricidad, tal como propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas y electro-ópticas. La ferroelectricidad es un fenómeno el cual fue descubierto por Valasek en 1921<sup>[4,5,6]</sup>, a este fenómeno también se le ha llamado electricidad de Seignette o Sal de Rochelle (tartrato de sodio y potasio) esta

---

sal fue el primer material en el que se descubrieron las propiedades ferroeléctricas, tal como una polarización espontánea por debajo del punto de Curie, la presencia de dominios ferroeléctricos los cuales provocan la polarización y curvas de histéresis.

Los dieléctricos son un tipo de materiales aislantes usados en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas; algunos ejemplos de sus propiedades y aplicaciones relevantes incluyen el efecto piezoeléctrico para transductores, actuadores y sistemas microelectromecánicos (MEMS), el efecto electroóptico para comunicaciones mediante fibra óptica, la constante dieléctrica y polarización remanente para dispositivos de memorias microelectrónicas, moduladores de campo eléctrico a frecuencias de microondas para aplicaciones en radares y dispositivos de microondas; y el efecto piroeléctrico para imágenes infrarrojas. Muchas de estas propiedades se encuentran estrechamente correlacionadas. Por ejemplo, un material con una alta constante dieléctrica tendrá un alto coeficiente piezoeléctrico y modulación dieléctrica. La alta modulación se asocia la mayoría de las veces con un gran coeficiente electroóptico<sup>[7]</sup>.

Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad hasta nuestros días han existido un gran número de investigaciones a nivel mundial en el campo de los materiales dieléctricos y ferroeléctricos<sup>[8,9,10,11,12]</sup>. Se sabe que pequeñas modificaciones en los materiales pueden provocar cambios drásticos en sus propiedades. Soluciones sólidas de compuestos tipo perovskita con diferencias en su estructura cristalina pueden dar composiciones con límites de fase morfotrópicos (MPB's)<sup>[13]</sup>, esto es, un abrupto cambio en la estructura de una solución sólida con variación en la composición (límites de fase entre las regiones tetragonal y romboédrica en un ferroeléctrico); éstas composiciones MPB's usualmente presentan coeficientes piezoeléctricos, constantes dieléctricas y otras propiedades relacionadas a la ferroelectricidad mejoradas. Otro tipo de modificación de materiales involucra la adición de pequeñas cantidades de elementos o compuestos dopantes; con la adición de éstos, propiedades anteriormente comentadas pueden mejorarse. Por ejemplo, titanatos tales como  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) presentan defectos en su estructura, por lo que la introducción de dopantes puede influenciar fuertemente su comportamiento aislante<sup>[7]</sup>.

## Justificación

El BaTiO<sub>3</sub> es el principal cerámico piezoeléctrico comercial; fue descubierto de manera independiente por investigadores en Estados Unidos, Japón y Rusia al comienzo de 1940. Hoy en día es usado en la fabricación de componentes para muchas aplicaciones incluyendo termistores, actuadores, sensores y transductores. El BaTiO<sub>3</sub> es popular no solamente por sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, sino también por su estabilidad mecánica como química. Más aún interesante es la flexibilidad de la estructura a diferentes cambios de composición lo cual modifica las propiedades eléctricas del titanato de bario. Además, con la adición de elementos tanto donadores como aceptores existen una amplia variedad de diversificar sus aplicaciones. En la actualidad, no está descrito un mecanismo específico que gobierne completamente la difusión de Nb<sup>5+</sup> en la estructura tipo perovskita del BaTiO<sub>3</sub> por lo que se decidió trabajar con tres mecanismos y diferentes niveles de dopaje para la evaluación de sus propiedades eléctricas, para su posible aplicación en capacitores.

## Objetivo General:

- El objetivo general de este trabajo es estudiar el efecto del dopaje con Nb<sup>5+</sup> sobre las temperaturas de transición de fases y las propiedades dieléctricas del BaTiO<sub>3</sub> de acuerdo a los mecanismos de VTi, VBa y compensación electrónica; lo que se espera encontrar es básicamente disminuir la Temperatura de Curie hasta el ambiente, y aumentar la permitividad.

## Objetivos Particulares:

- Obtención de fases puras de BaTiO<sub>3</sub> para la fabricación de un material semiconductor o aislante.
- Estudiar la difusión del Nb<sup>5+</sup> en el BaTiO<sub>3</sub>.
- Estudiar el efecto del Nb<sup>5+</sup> sobre el BaTiO<sub>3</sub> para aplicaciones en microondas.
- Comparar el método de reacción en estado sólido y por vía de titanato de bario.

# Capítulo 1

## Revisión Bibliográfica

### 1. Conceptos básicos y fundamentos del fenómeno ferroeléctrico

#### 1.1 Polarización

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que presentan polarización permanente en la ausencia de un campo eléctrico. Esto es debido a la localización asimétrica de cargas positivas y negativas dentro de la celda unitaria. El fenómeno de la ferroelectricidad se encuentra restringido totalmente a la simetría cristalina; en la Figura 1 se muestra un esquema general de los materiales dieléctricos los cuales pueden clasificarse en 32 grupos puntuales de simetría<sup>[14,15]</sup>, 21 son no centrosimétricos; de éstos, 20 son piezoeléctricos, es decir inducen una polarización o cambio de ésta mediante la aplicación de un esfuerzo externo. Sin embargo, solamente 10 de los no centrosimétricos son polares en ausencia de un esfuerzo aplicado. Estas 10 clases de cristales polares son también piroeléctricos, es decir las diferencias de temperatura provoca cambios en la polarización debido a la expansión térmica<sup>[16]</sup>.



Figura 1. Clasificación de los 32 grupos puntuales de simetría<sup>[17,18]</sup>.

Sobre la base de lo anterior, si un cristal es polar y la dirección de polarización es reversible entonces es ferroeléctrico, las características que deben cumplir los cristales ferroeléctricos son:

1. No poseer centro de simetría o ser no centrosimétricos.
2. Presentar polarización espontánea.
3. Invertir su polarización ante un campo eléctrico externo<sup>[19]</sup>.

Todos los materiales contienen partículas cargadas eléctricamente, en los materiales dieléctricos las cargas se encuentran con movilidad limitada, y éstas se moverán solamente cuando exista una energía lo suficientemente grande para superar su inercia. Cuando un dieléctrico recibe una carga, éste retiene la carga, confinándola a una región localizada; a diferencia de los dieléctricos los materiales conductores aceptan cargas las cuales fluyen libremente y se distribuyen dentro del material; esta diferencia entre las movilidades de carga es una característica entre los materiales conductores y no conductores<sup>[20]</sup>. Aún cuando éstos materiales no conducen corriente eléctrica cuando es aplicado un campo eléctrico, no son inertes a este campo; éste provoca un ligero cambio en el balance de cargas dentro del material para formar un dipolo eléctrico<sup>[21]</sup>. El término dipolo es usado para nombrar átomos o grupos de átomos que presentan una carga positiva y una negativa separada por una distancia dada, tal y como se observa en la Figura 2; los dipolos pueden ser permanentes debido a una distribución desigual de cargas en una molécula, o inducida como consecuencia de un campo eléctrico aplicado.

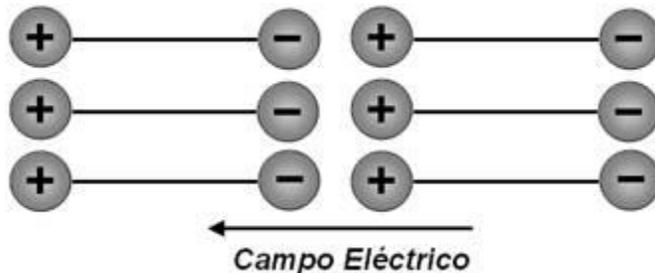


Figura 2. Alineación de los dipolos en un campo eléctrico<sup>[22,23]</sup>.

Cuando se aplica el campo eléctrico los dipolos tenderán a alinearse con la dirección del campo. Cuando los dipolos se alinean se dice que el material se encuentra polarizado<sup>[24,25]</sup>.

### 1.1.1 Mecanismos de polarización

Existen cuatro mecanismos mediante los cuales la polarización puede ser producida en un material dieléctrico:

#### 1.1.1.1 Polarización electrónica

Cuando se aplica un campo eléctrico a un átomo el arreglo de los electrones en órbita alrededor del núcleo es distorsionado con los electrones más concentrados de un lado del núcleo (Figura 3). El resultado es un dipolo temporal, el efecto desaparece cuando el campo eléctrico es removido<sup>[22,25,26]</sup>.

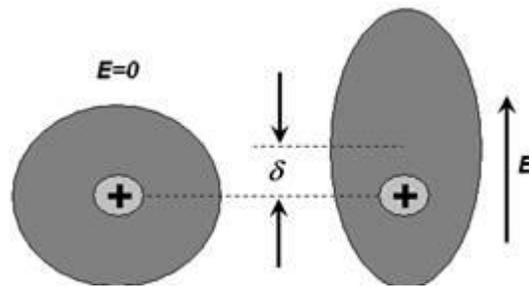


Figura 3. Polarización Electrónica<sup>[20,25,27]</sup>.

#### 1.1.1.2 Polarización iónica

Un material con enlace iónico, tal como el NaCl, presenta una formación ordenada de iones positivos y negativos, y ya que su arreglo es completamente simétrico no existen dipolos. Sin embargo, cuando un material con enlace iónico se coloca en un campo eléctrico las fuerzas actúan sobre los iones, atrayendo los iones positivos en una dirección y los negativos en la dirección opuesta (Figura 4). Obteniéndose así dipolos temporales, el efecto desaparece cuando el campo eléctrico es removido<sup>[22,25,26]</sup>.

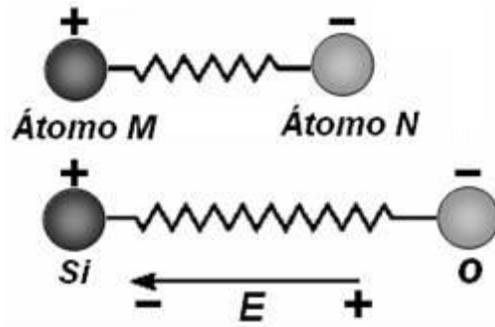


Figura 4. Polarización Atómica o Iónica<sup>[20,21,25]</sup>.

### 1.1.1.3 Polarización molecular

Algunas moléculas presentan un arreglo no simétrico de electrones, produciendo dipolos permanentes, como por ejemplo el agua. Generalmente las direcciones de los dipolos son aleatorias sin la presencia de un campo eléctrico (Figura 5). La aplicación de un campo eléctrico alinea estos dipolos permanentes<sup>[22,25,26]</sup>.

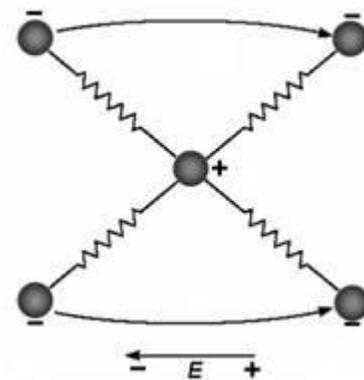


Figura 5. Polarización por orientación o de alta frecuencia bipolar<sup>[1,28,29,30]</sup>.

### 1.1.1.4 Polarización interfacial

En materiales dieléctricos, el arreglo de átomos, iones o moléculas no es perfecto, existiendo algunos huecos e impurezas en la estructura (Figura 6), además de algunos electrones libres; cuando un campo eléctrico es aplicado éstos se mueven a través del

material hasta la superficie. El resultado es que la superficie del material más cercana a la placa positiva adquiere una carga negativa y la superficie más cercana a la placa negativa adquiere una carga positiva<sup>[22,25,26]</sup>.

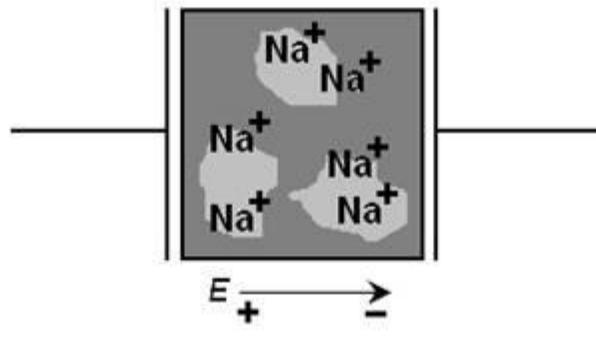


Figura 6. Polarización Interfacial<sup>[1,28,30]</sup>.

## 1.2 Materiales Dieléctricos

Los dieléctricos y aislantes se definen como aquellos materiales que presentan altas resistividades eléctricas. Éstos materiales cumplen funciones en los circuitos para lo cual sus valores de permitividad ( $k$ ) y factor de disipación ( $\tan\delta$ ) son de primordial importancia. Los aislantes son usados principalmente para sostener elementos conductores en posición y prevenir el contacto de uno con otro. Un buen dieléctrico es, un buen aislante, pero lo contrario no es verdad, ya que un material dieléctrico es un aislante eléctrico que puede ser polarizado mediante un campo eléctrico aplicado, mientras que un material aislante no puede polarizarse, y por lo tanto no puede retener cargas eléctricas<sup>[31]</sup>.

Los materiales dieléctricos presentan una conductividad eléctrica cero, y son usados como capacitores, substratos y aislantes eléctricos en una gran variedad de aplicaciones. Éstos materiales poseen una alta resistencia dieléctrica, es decir, son capaces de resistir altos voltajes sin sufrir degradación, y baja pérdida dieléctrica, (pérdida de energía eléctrica en forma de calor en un campo eléctrico alternante)<sup>[32]</sup>.

### 1.2.1 Clases de dieléctricos

---

Los cerámicos dieléctricos y aislantes cubren un amplio rango de propiedades, desde la esteatita ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) con una permitividad relativa de 6 hasta composiciones ferroeléctricas complejas que exceden valores de permitividad por arriba de 20000. Éstos materiales se clasifican de la siguiente manera:<sup>[31]</sup>

### **Clase I**

Dieléctricos, incluidos cerámicos con permitividades bajas y medias, con un factor de disipación menor que 0.003, las permitividades medias cubren un rango de  $\epsilon_r$  de 15-500 con coeficientes de permitividades a temperatura estable de +10 a -2000  $\text{mk}^{-1}$ .

### **Clase II**

Dieléctricos con altas permitividades basados en cerámicos ferroeléctricos; presentan valores de  $\epsilon_r$  de 2000 a 20000, y propiedades que varían con la temperatura más que los de la clase I. su factor de disipación es generalmente menor que 0.03.

### **Clase III**

Dieléctricos que presentan fases conductoras las cuales reducen de manera efectiva el espesor de los materiales dieléctricos en capacitores, sus voltajes de trabajo oscilan entre 2 y 25 V.

#### **1.2.2 Constante dieléctrica o permitividad relativa ( $k'$ )**

El grado de polarizabilidad o capacidad de almacenamiento de carga de un material se conoce como constante dieléctrica o permitividad relativa ( $K'$ ). El concepto de  $K'$  se ilustra en la Figura 7, donde un campo eléctrico es aplicado a dos placas tal que una de las placas se convierte en positiva y la otra en negativa.

$$K' = \frac{K_{Material}}{K_{Vacío}} = \frac{E}{E_0} =$$

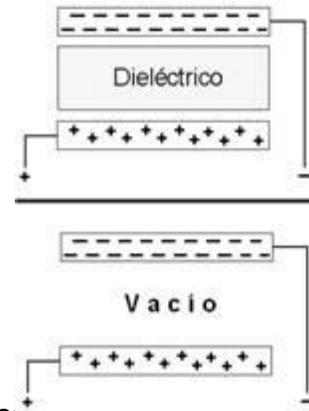


Figura 7. Esquema de la definición de constante dieléctrica relativa ( $K'$ )<sup>[21]</sup>.

El campo eléctrico provoca que el material se polarice en el espacio entre las placas conductoras; la constante dieléctrica relativa compara la polarización o capacidad de almacenamiento de cargas del material con el vacío entre las placas. En la Tabla I se presentan valores de la constante dieléctrica relativa para varios materiales.

Tabla I. Constante dieléctrica para varios materiales a temperatura ambiente<sup>[21]</sup>.

| Material                                | $k'$    |
|---|---------|
| NaCl                                    | 5.9     |
| Mica                                    | 2.5-7.3 |
| BaO                                     | 34      |
| Mullita- $Al_6Si_2O_{13}$               | 6.6     |
| Esteatita- $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$       | 5.5-7.5 |
| $BaTiO_3$                               | 1600    |
| $BaTiO_3 + 10\% CaZrO_3 + 1\% MgZrO_3$  | 5000    |
| $BaTiO_3 + 10\% CaZrO_3 + 10\% SrTiO_3$ | 9500    |

La constante dieléctrica de un material ferroeléctrico es dependiente de la temperatura, la Figura 8 muestra la variación de la constante dieléctrica del  $BaTiO_3$  cerca de la temperatura de Curie ( $T_c$ ); este cambio es debido principalmente a las transformaciones de fase que experimenta el  $BaTiO_3$ <sup>[33,34,35]</sup>.

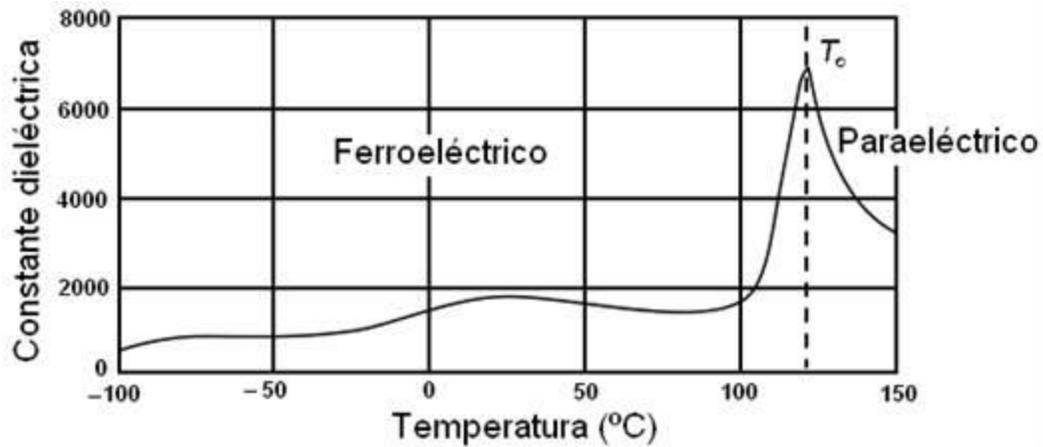


Figura 8. Dependencia de la temperatura sobre la constante dieléctrica del BaTiO<sub>3</sub><sup>[36,37]</sup>.

Al aplicar una diferencia de potencial a través de las placas de un capacitor con vacío entre éstas, la carga se acumula sobre las placas (Figura 9a). La cantidad de carga  $Q_0$  se determina por la diferencia de potencial  $V$ :<sup>[21,22]</sup>

$$Q_0 = C_0 V$$

ecuación 1

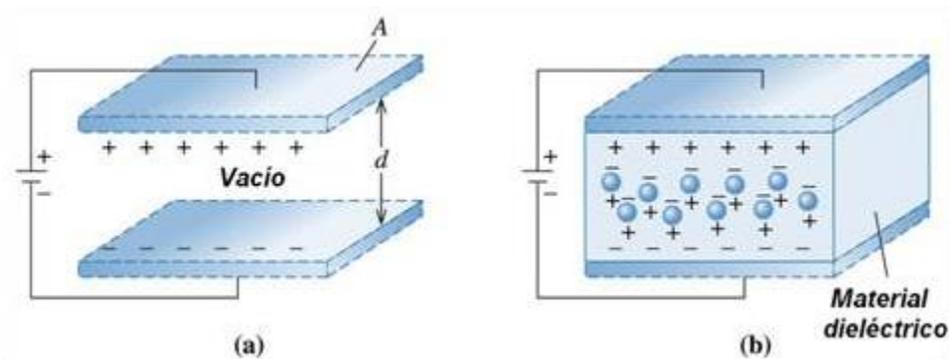


Figura 9. (a) En el vacío, puede almacenarse carga en placas conductoras (b) Colocando un material dieléctrico entre las placas se polariza y almacena carga adicional<sup>[30]</sup>.

Donde  $C_0$  es la capacitancia en el vacío. Sin embargo, cuando se coloca un material dieléctrico entre las placas (Figura 9b) el dieléctrico se polariza, esto significa que una parte de la carga sobre las placas se cancela por la carga de los dipolos adyacentes a las placas. Esta pequeña carga  $Q$  sobre las placas de la misma diferencia de potencial  $V$  significa que la presencia del dieléctrico ha incrementado la capacitancia a  $C$ :<sup>[21,22]</sup>

$$Q = CV \quad \text{ecuación} \quad 2$$

El factor por el cuál se incrementa la capacitancia es llamado permitividad relativa ( $k$ ):

$$C = k' C_0 \quad \text{ecuación} \quad 3$$

Existiendo vacío entre las placas del capacitor de placas en paralelo la densidad de flujo  $D$  entre ellas cuando existe un campo eléctrico  $E$ , esta dada por:

$$D = \varepsilon_0 E \quad \text{ecuación} \quad 4$$

Donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío, teniendo el valor de  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m. Sin embargo si existe un material dieléctrico entre las placas la densidad de flujo se incrementa como consecuencia del alineamiento de los dipolos con respecto del campo eléctrico aplicado. Esto se puede representar mediante la anterior ecuación adicionando el término  $P$ :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad \text{ecuación} \quad 5$$

$P$  es conocida como polarización y tiene unidades de C/m<sup>2</sup>. Esto representa los efectos combinados de un número considerable de pequeños dipolos alineados con el campo eléctrico. Considerando un material dieléctrico:<sup>[21,22]</sup>

$$D = k' \varepsilon_0 E \quad \text{ecuación} \quad 6$$

Donde  $k'$  es la permitividad relativa del dieléctrico, entonces:

$$K \varepsilon_0 E = \varepsilon_0 E + P \quad \text{ecuación} \quad 7$$

$$P = \varepsilon_0 E (k' - 1) \quad \text{ecuación} \quad 8$$

### 1.2.3 Resistencia dieléctrica, $\xi$

La resistencia dieléctrica  $\xi$  de un material dieléctrico se define como el mínimo campo eléctrico necesario para causar daños a nuestro dispositivo. La resistencia dieléctrica depende del material, grosor, forma y tamaño de los conductores entre el cual el material dieléctrico es colocado, el contenido de humedad del material, temperatura y presión<sup>[22,31,34,38,39]</sup>. En la Tabla II se presentan valores típicos de resistencia dieléctrica para varios materiales cerámicos.

$$\text{Resistencia Dieléctrica} = \xi_{max} = (V/d)_{max} \quad \text{ecuación} \quad 9$$

Tabla II. Valores típicos de  $\xi$  para varios materiales cerámicos<sup>[20]</sup>.

| Material   | Resistencia Dieléctrica<br>(MV/cm a 25 °C) |
|--|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.5%)                                       | 0.18                                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (94.0%)                                       | 0.26                                       |
| Esteatita- Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> | 0.10                                       |
| Vidrio de borosilicato   | 5.8  |
| Cuarzo fundido   | 6.6  |
| Cristal de cuarzo  | 6.0  |
| NaCl [100], [101], [110]   | 2.5, 2.2, 2.0                              |
| Mica (moscovita)   | 10.1                                       |

Existen tres causas principales para causar este tipo de averías, estas son:

#### 1.2.3.1 Daños Intrínsecos

Este tipo de daño ocurre a través del dieléctrico bajo la aplicación de altos voltajes (alrededor de 100MV/m). Electrones expulsados desde los electrodos o generados en la banda de valencia son acelerados a través del cristal, algunos interactúan con fonones y producen calor; otros interactúan con iones o átomos y producen nuevos electrones, esto da como resultado una avalancha de electrones conductores provocando los daños<sup>[31,34,38,39]</sup>.

### 1.2.3.2 Daños Térmicos

Estos daños pueden ocurrir bajo condiciones de calentamiento localizado; el aumento de temperatura puede eventualmente causar fusión o evaporación; así como también los esfuerzos térmicos pueden causar la falla del material. Un incremento exponencial en la conducción provoca daños, un tiempo típico para provocar daños son  $10^{-8}$  s a frecuencias por arriba de  $10^8$  Hz<sup>[31,34,38,39]</sup>.

### 1.2.3.3 Daños por Descarga o Ionización

Discontinuidades tales como poros pueden ionizar gases de manera localizada, provocando generación de calor y eventualmente una condición similar a los daños térmicos. Generalmente, la resistencia dieléctrica de los materiales decrece conforme se incrementa la porosidad<sup>[31,34,38,39]</sup>.

## 1.3 Materiales Ferroeléctricos

En los materiales dieléctricos, cuando se les aplica un campo eléctrico éstos se polarizan y los dipolos comienzan a alinearse con el campo. Cuando éste es removido, incluso cuando el material tiene dipolos permanentes, la polarización generalmente desaparece; esto es porque los dipolos comienzan a orientarse al azar y los efectos de los dipolos se cancelan unos con otros. Existen sin embargo, un grupo de materiales dieléctricos llamados ferroeléctricos<sup>[1,22,40,41,42]</sup> los cuales no presentan este comportamiento. Cuando el campo eléctrico es removido los dipolos y la polarización se mantienen.

### 1.3.1 Clasificación de los Cristales Ferroeléctricos

Los cristales ferroeléctricos se clasifican en tres grupos, llamados:

#### 1.3.1.1 Sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Se comporta como un material ferroeléctrico en un rango de temperatura de  $-18^\circ$  a  $23^\circ\text{C}$ , posee dos temperaturas de transición (Temperatura de Curie); la estructura cristalina es ortorrómbica por arriba de  $T_c$ , por debajo de esta temperatura el cristal es monoclinico, en la Figura 10 se observa una gráfica de temperatura contra polarización de este material<sup>[43]</sup>.

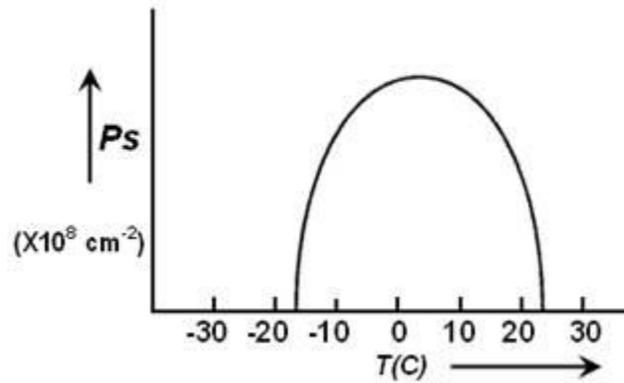


Figura 10. Gráfica de polarización contra temperatura de la sal de Rochelle<sup>[43]</sup>.

### 1.3.1.2 Fosfato Dihidrogenado de Potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

La variación de polarización con respecto a la temperatura se presenta en la Figura 11<sup>[43]</sup>. Presenta una Temperatura de Curie a  $-150^{\circ}\text{C}$ , con propiedades ferroeléctricas por debajo de esta temperatura. Por arriba de  $T_c$  su estructura cristalina es tetragonal, por debajo de  $T_c$  es ortorrómbica. Otros cristales ferroeléctricos que pertenecen a esta familia incluyen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ .

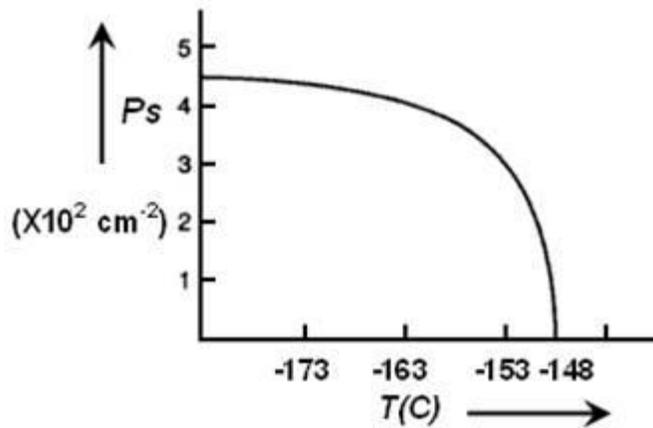


Figura 11. Polarización con respecto a la temperatura del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ <sup>[43]</sup>.

### 1.3.1.3 Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ )

Este cristal exhibe tres diferentes fases ferroeléctricas, las temperaturas de transición del  $\text{BaTiO}_3$  son  $0^{\circ}$ ,  $-90^{\circ}$  y  $120^{\circ}\text{C}$ . La estructura del  $\text{BaTiO}_3$  es cúbica por encima de  $120^{\circ}\text{C}$ , ortorrómbica entre  $0$  y  $-90^{\circ}\text{C}$ ; y romboédrica por debajo de  $-90^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 12 se observa la polarización con respecto a la temperatura del  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[43]</sup>.

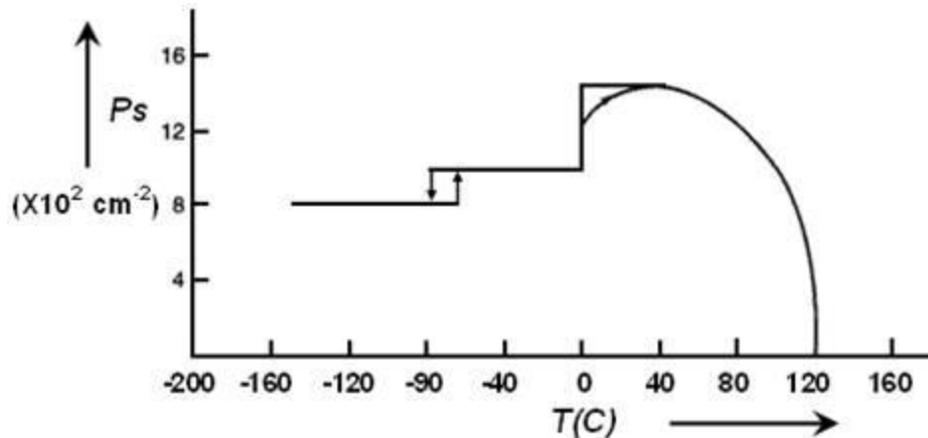


Figura 12. Polarización con respecto a la temperatura del BaTiO<sub>3</sub><sup>[43]</sup>.

El BaTiO<sub>3</sub> es el material ferroeléctrico más conocido<sup>[20,24,31,44]</sup>, y desde su descubrimiento en 1941 hasta la fecha ha sido el cerámico dieléctrico multicapas más usado; este material fue descubierto durante la segunda guerra mundial en Estados Unidos, Rusia y Japón; en un principio se utilizaba mica (silicato de aluminio) en capacitores, pero debido a la falta de abastecimiento de este mineral proveniente de América del Sur por motivos de la guerra, se comenzó a investigar otros materiales que presentaran las mismas propiedades. Las primeras mezclas de óxidos las llevaron a cabo Thurnauer y Deaderick en la American Lava Co. a principios de 1941, reportando en la patente No. 2429588 el dopaje de TiO<sub>2</sub> con BaO<sub>2</sub> lo cual producía materiales cerámicos con permitividades por arriba de 1000, mientras que cerámicos conocidos en ese tiempo, como por ejemplo el TiO<sub>2</sub> presentaban valores de apenas una décima parte. Mas adelante, se reportaron estudios más precisos realizados por Wainer y Solomon en los Estados Unidos, Ogawa y Waku en Japón, y Wul y Goldman en Rusia. Posteriormente, en 1945 y 1946 Von Hippel (Estados Unidos), y Wul y Goldman (Rusia) demostraron los cambios ferroeléctricos en los cerámicos. La primera descripción detallada de la estructura cristalina del BaTiO<sub>3</sub> en la fase ferroeléctrica a alta temperatura fue propuesta por Helen D. Megaw en 1945 en Inglaterra, y confirmada en 1946 por Miyake y Ueda. Posteriormente, Kay y Vousden (1949) mostraron que el BaTiO<sub>3</sub> presenta una serie de transiciones ferroeléctricas a diferentes temperaturas. Un mejor

entendimiento sobre la naturaleza de las transiciones de fase vino con el crecimiento de cristales de  $\text{BaTiO}_3$ ; los primeros cristales fueron producidos en 1947, sin embargo, estos eran muy pequeños; en 1954 Remeika produjo cristales más grandes haciendo posible una mejor comprensión de los dominios, propiedades electro-ópticas y electromecánicas de ferroeléctricos base  $\text{BaTiO}_3$ . En 1949 Merz reportó datos de polarización y permitividad muchas veces usados en libros de texto para ilustrar la anisotropía dieléctrica en las fases ferroeléctricas del  $\text{BaTiO}_3$ . En esos años estas observaciones fueron hechas con microscopios ópticos, Kay (1948), Matthias y Von Hippel (1948) y Blattner, Kanzig y Merz (1949). En años posteriores las observaciones de los dominios se realizaron mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y actualmente con microscopía de fuerza atómica. Antes del descubrimiento del  $\text{BaTiO}_3$ , los materiales cerámicos raramente se usaban en capacitores; las únicas aplicaciones eran como aislantes en condensadores de mica y en capacitores de alto voltaje<sup>[45]</sup>.

### **1.3.2 Diagrama Binario BaO-TiO<sub>2</sub>**

En apoyo del procesamiento de cerámicos para aplicaciones en capacitores, Rase y Roy investigaron el diagrama de fases BaO-TiO<sub>2</sub> (Figura 13); identificaron regiones importantes

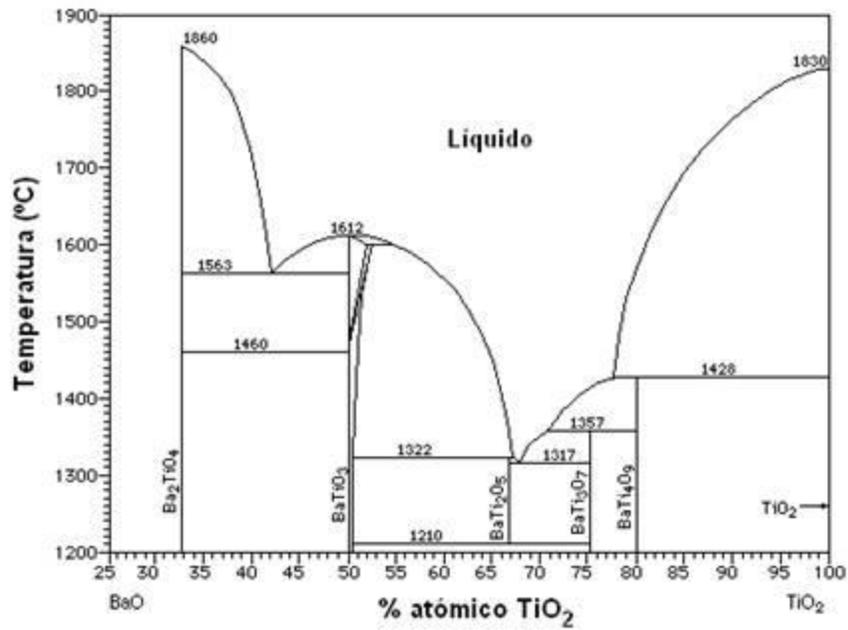


Figura 13. Diagrama binario BaO-TiO<sub>2</sub><sup>[46]</sup>.

de solubilidad en el diagrama de fases del lado rico en Ti, con temperaturas de transición entre las fases cúbica y hexagonal de la perovskita y una temperatura eutéctica a  $\approx 1320$  °C del lado rico en Ti del diagrama de fases. Años después, se realizaron investigaciones más detalladas con precursores químicos para refinar el diagrama de fases; a partir del estudio del diagrama de fases se descubrieron nuevos dieléctricos para aplicación en microondas, tal como la fase Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub><sup>[46]</sup>.

En base al diagrama binario, los investigadores han sido capaces de entender el desarrollo microestructural y de fases de cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> para aplicaciones en transductores y capacitores. Con el uso de cerámicos base BaTiO<sub>3</sub> aplicados a capacitores multicapas se tuvo la necesidad de estudiar la composición, defectos y procesamiento de polvos de BaTiO<sub>3</sub><sup>[45]</sup>.

### 1.3.3 Estructura tipo Perovskita

El  $\text{BaTiO}_3$  pertenece a la familia de estructuras cerámicas tipo perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ), en donde A y B son metales. La carga total de los iones positivos A y B debe ser +6, y ser de diferente tamaño; el ion más pequeño con la carga más grande debe ser un metal de transición. Para el  $\text{BaTiO}_3$  el Ti es un elemento de transición 3d y tiene el orbital d para electrones formando un enlace de tipo covalente con sus vecinos. En el año de 1992, R. E. Cohen<sup>[47]</sup> reportó resultados de perovskitas ferroeléctricas, para el  $\text{BaTiO}_3$  demostró que la hibridación entre el titanio 3d y el oxígeno 2p es esencial para el fenómeno de la ferroelectricidad. El radio del ion  $\text{Ti}^{4+}$  es aproximadamente 0.68 Å, y el del  $\text{Ba}^{2+}$  es de 1.35 Å. A temperaturas mayores de  $T_c$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  permanece en la celda moviéndose alrededor para hacer que la celda unitaria mantenga una estructura cúbica simétrica<sup>[48]</sup>.

En la Figura 14(a) se observa la celda unitaria cúbica del  $\text{BaTiO}_3$ , la cual consiste de 8 iones de bario colocados en los vértices del cubo, 6 iones de oxígeno ubicados en el centro de las caras del cubo y un ion de titanio en el centro de la celda. En la Figura 14(b) se observa el ion de  $\text{Ti}^{4+}$  rodeado por seis iones de  $\text{O}^{2-}$  en una configuración octaédrica, cada oxígeno está entonces acoplado con dos iones de titanio lo que da la posibilidad de un acoplamiento efectivo de los momentos dipolares en la celda unitaria.

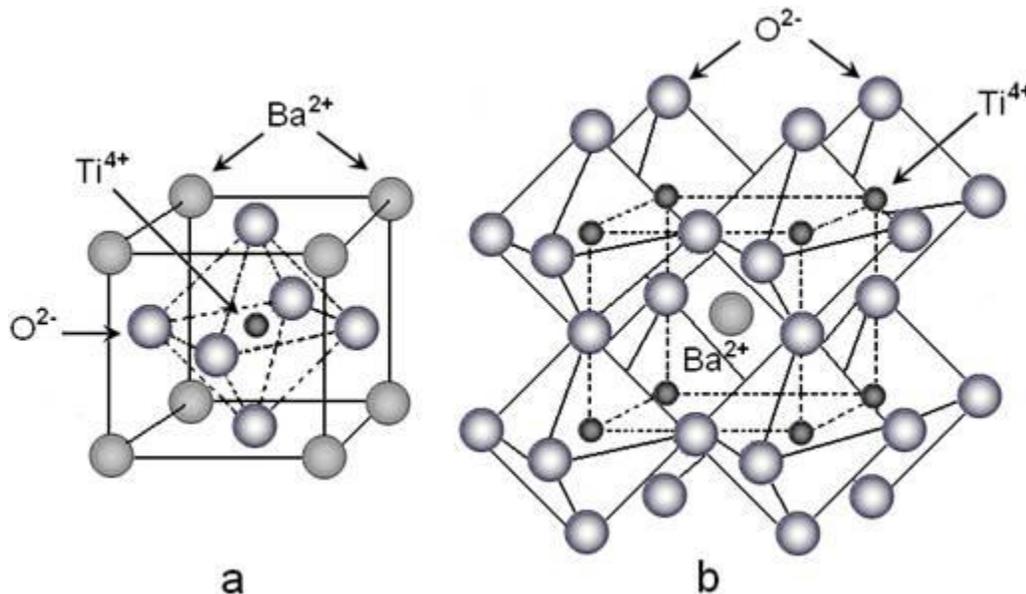


Figura 14. (a) Posición de los iones en una estructura perovskita cúbica ideal.  
(b) Coordinación octaédrica de los iones de  $Ti^{4+}$  y  $O^{2-}$ [1,16,21].

Por otro lado, los iones de oxígeno en esta estructura son relativamente grandes por lo que el intersticio central también es grande, con respecto al tamaño del átomo de titanio que se aloja en este espacio. Esto permite que el ion de titanio pueda moverse, es decir, el ion puede colocarse en una posición fuera del centro de la celda creando así un dipolo eléctrico. Esto sucede cuando la estructura cristalina del titanato de bario se transforma de cúbica a tetragonal debajo de la temperatura de transición o temperatura crítica de 120 °C. A temperaturas arriba de la temperatura crítica, la energía térmica es suficientemente grande para que el ion de titanio se mueva dentro del espacio intersticial central, así que se destruye la asimetría y con ello la posibilidad de un momento dipolar permanente<sup>[49]</sup>.

En el  $BaTiO_3$ , el oxígeno octaédrico coordinado con el  $Ti^{4+}$  es más grande de lo necesario, siendo expandido por el  $Ba^{2+}$  grande más cercano a sus vecinos. Esto causa que el ion  $Ti^{4+}$  sea un poco inestable de acuerdo a la primera regla de Pauling. Debido al movimiento de cascabeleo del  $Ti^{4+}$  este ión es fácilmente desplazado de su posición centrada, lo que provoca un cambio en la simetría del cristal. En la Figura 15 se observa la estructura del  $BaTiO_3$  la cual es tetragonal a temperatura ambiente, con el  $Ti^{4+}$  en el centro ocupando una posición de mínima energía, entonces es desplazado por  $\approx 0.12$  ángstroms desde el centro hacia una de las caras de la celda unitaria, dándonos una estructura no centro-simétrica la cual es una condicionante para los cristales ferroeléctricos<sup>[16]</sup>. El hecho más importante de esta transformación espontánea es el resultado de un dipolo eléctrico permanente. Originando un alineamiento de dipolos adyacentes lo que produce una polarización de la red, fenómeno que se extiende a otras celdas unitarias<sup>[16]</sup>.

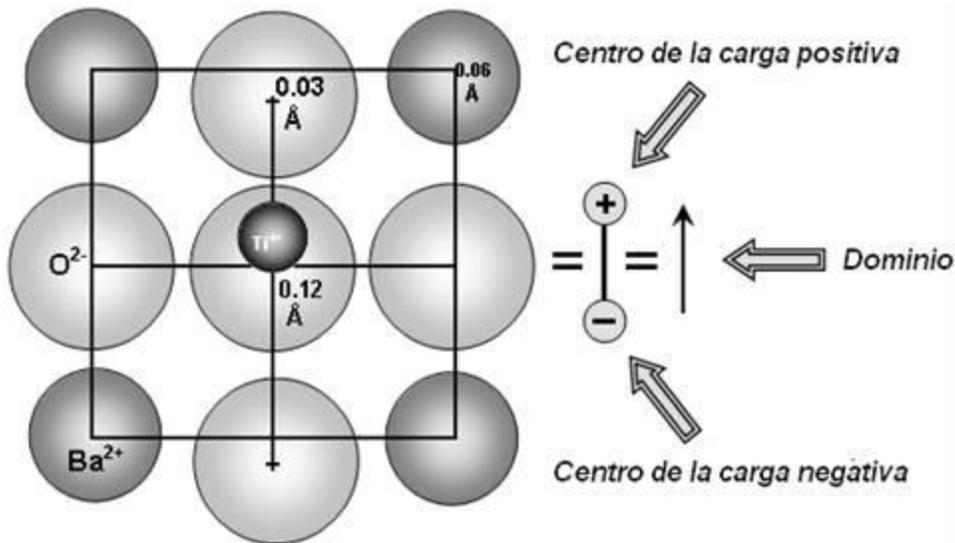


Figura 15. Estructura no centro-simétrica del  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[1,16,21]</sup>.

### 1.3.4 Perovskitas ferroeléctricas

El  $\text{BaTiO}_3$  es el material ferroeléctrico más utilizado en los últimos años, el cual cristaliza con una estructura tipo perovskita, y es usado como material dieléctrico en capacitores. La familia de las perovskitas incluye muchos titanatos usados como ferroeléctricos, tales como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$  etc. En el  $\text{BaTiO}_3$  la ferroelectricidad existe a temperatura ambiente sin dopar y presenta una Temperatura de Curie ( $T_C$ ) a  $120^\circ\text{C}$ .

En la Figura 16 observamos las transformaciones de fase de este material, la estructura es cúbica (paraeléctrica) por encima de  $T_C$  y tetragonal (ferroeléctrico) por debajo de esta temperatura. Existen dos transiciones a temperaturas más bajas, de ortorrómbico a  $0^\circ\text{C}$  a romboédrico por debajo de  $-90^\circ\text{C}$ <sup>[4,16,20,50,51]</sup>.

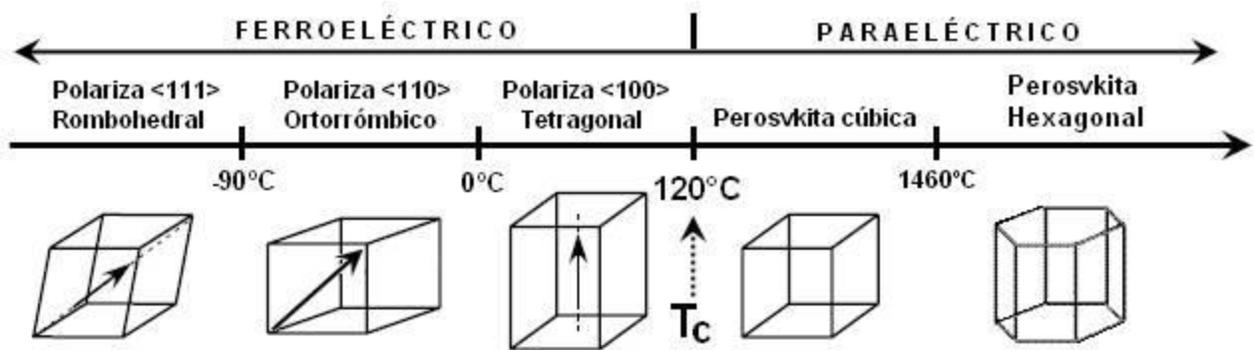


Figura 16. Fases del BaTiO<sub>3</sub>, las flechas indican la dirección de polarización<sup>[52]</sup>.

En la Figura 17 se presenta una curva de temperatura contra constante dieléctrica o permitividad relativa del BaTiO<sub>3</sub>, el cual presenta valores de alrededor de 2000 a temperatura ambiente, con un incremento de hasta 8000 a la T<sub>c</sub>, que para este material se presenta a aproximadamente 120° C<sup>[22]</sup>.

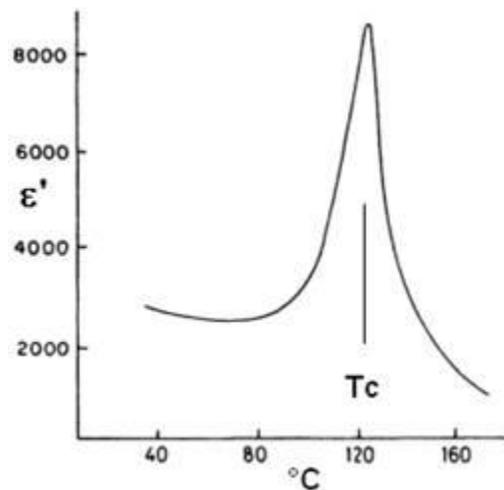


Figura 17. Constante dieléctrica de cerámicos base BaTiO<sub>3</sub><sup>[22,32]</sup>.

### 1.3.5 Dominios ferroeléctricos

El alineamiento espontáneo de dipolos de muchas celdas unitarias nos da como resultado la formación de una entidad microestructural conocido como dominio ferroeléctrico, esto sucede al enfriarse un cristal ferroeléctrico por debajo de su temperatura de transición la desviación de energía de campo eléctrico causada por las cargas polarizadas no compensadas es reducida mediante la formación de estos dominios, como se observa en la figura 18<sup>[53]</sup>.

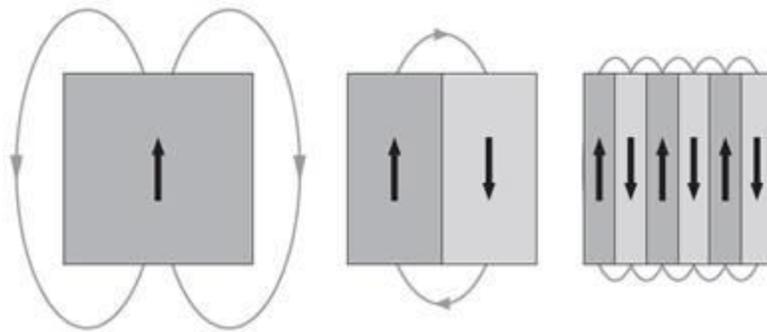


Figura 18. Reducción de la desviación de energía de campo eléctrico mediante la formación de dominios<sup>[53]</sup>.

El aumento de paredes de dominios, esfuerzos elásticos así como también portadores de cargas libres contrarrestan la formación de dominios, además existe la influencia de vacancias, dislocaciones y dopantes. En cerámicos policristalinos el patrón de dominios es muy diferente, ya que la estructura del dominio de cada grano es formada bajo condiciones sujetas a sus vecinos cercanos, mientras que un monocristal es libre de estas condiciones. Existen dos tipos de patrones de dominios en granos de  $\text{BaTiO}_3$ , llamados patrón herring bone (hueso de arenque) y patrón de red cuadrada; el primero de ellos es más común en cerámicos no polarizados, como se presenta en la Figura 19 disminuyendo el tamaño de grano el patrón del dominio cambia de una estructura de bandas a una laminar<sup>[53]</sup>.

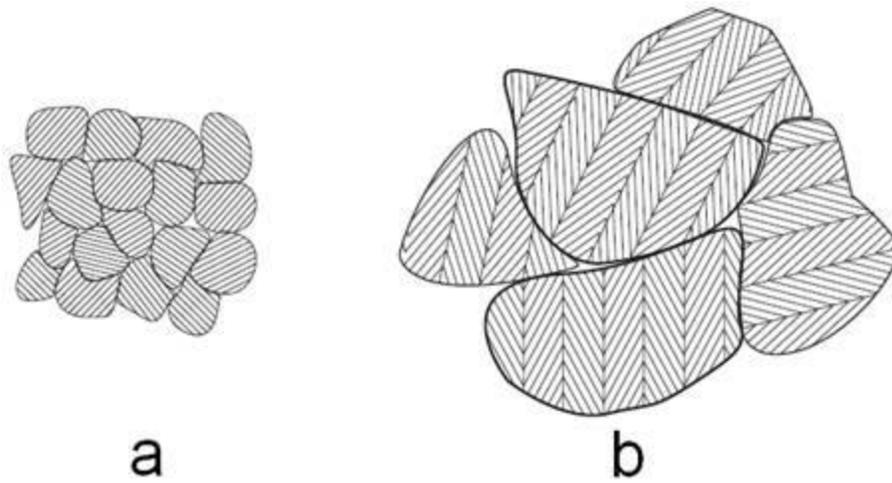


Figura 19. Esquema de un patrón de dominios en (a) un grano fino de BaTiO<sub>3</sub>, y en (b) un grano grueso de BaTiO<sub>3</sub><sup>[53]</sup>.

En el BaTiO<sub>3</sub> tetragonal dominios adyacentes pueden tener sus vectores de polarización en direcciones antiparalelas o en ángulos rectos uno con respecto a otro, los límites entre estos dominios son conocidos como paredes de dominios a 180° o 90°; lo anterior se presenta en la Figura 20. Estas paredes de dominios son aproximadamente una celda unitaria de espesor y tienen una energía positiva pequeña (2-4 ergs/cm<sup>2</sup> para paredes de 90°, 7-10 ergs/cm<sup>2</sup> para paredes de 180°). En el BaTiO<sub>3</sub> los dominios ferroeléctricos forman laminillas de unos cuantos décimos de micras a una micra de espesor<sup>[16]</sup>.

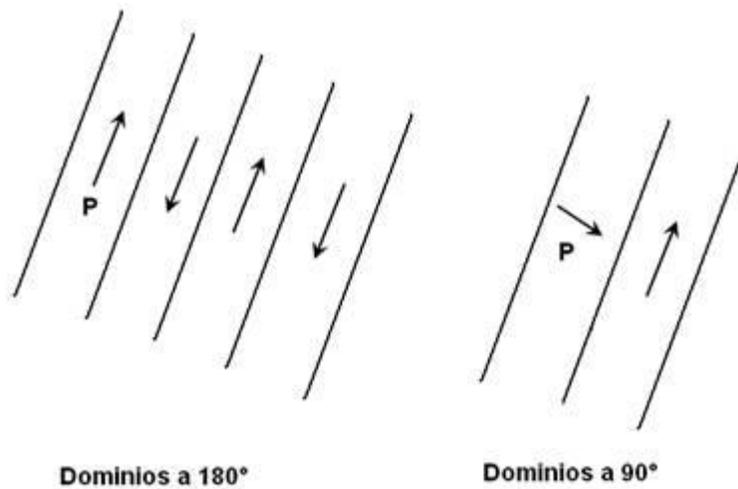


Figura 20. Vectores de polarización en dominios ferroeléctricos de  $180^\circ$  y sin orientación a  $90^\circ$ <sup>[16]</sup>.

### 1.3.6 Curvas de Histéresis

Una consecuencia de la resistencia del dominio a cambiar su polarización en un material ferroeléctrico es la histéresis; en la Figura 21 se muestra que sucede con un material ferroeléctrico cuando se le aplica un campo eléctrico externo; inicialmente, cuando se incrementa el campo eléctrico, desde el punto 0, la polarización se incrementa y los dipolos se alinean. Eventualmente, el campo es lo suficientemente alto para lograr la saturación, lo cual ocurre cuando todos los dipolos se encuentran alineados con el campo. Cuando el campo decrece, la polarización también decrece pero no llega a cero, esto cuando el valor del campo es cero, llegando al punto de la polarización remanente. Cuando se invierte la dirección del campo eléctrico, esta polarización remanente decrece hasta el valor de campo coercitivo en donde la polarización llega a ser cero. A partir de aquí un incremento en el campo en esta dirección invertida hace posible el alcanzar un punto de saturación; el resultado es una curva ferroeléctrica de histéresis<sup>[16,36,54,55]</sup>.

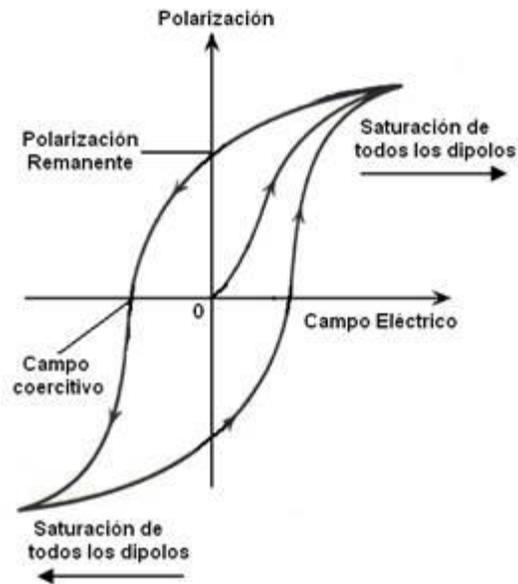


Figura 21. Curva ferroeléctrica de histéresis<sup>[56,57]</sup>.

### 1.3.6.1 Curvas de Histéresis dependiendo de la temperatura

Un rasgo importante de los materiales ferroeléctricos es que muchas de sus propiedades son dependientes de la temperatura; por ejemplo la curva de histéresis, la constante dieléctrica y la estructura cristalina de un material ferroeléctrico cambian con la temperatura. La Figura 22 muestra un ejemplo de la dependencia de la temperatura sobre las curvas de histéresis de un material ferroeléctrico.

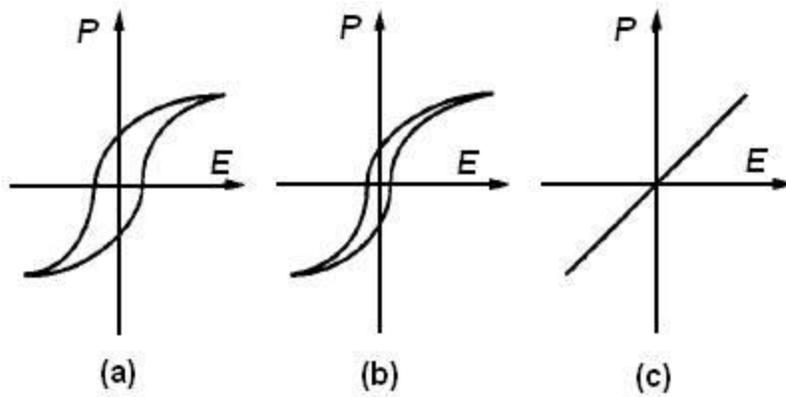


Figura 22. Curvas típicas de histéresis dependiendo de la temperatura (a)  $T \ll T_c$ , (b)  $T < T_c$  y (c)  $T \geq T_c$ <sup>[36]</sup>.

A bajas temperaturas la curva de histéresis es relativamente ancha, esto es porque a bajas temperaturas la energía de movimiento térmico es menor y se requiere un campo mayor para orientar los dominios. Cuando la temperatura se incrementa, el campo coercitivo correspondiente requerido para la polarización cero decrece, resultando en una curva de histéresis angosta y con valores más pequeños de polarización remanente. Si la temperatura se incrementa por arriba de  $T_c$  (temperatura a la cual el material cambia de ferroeléctrico a paraeléctrico) la curva de histéresis desaparece<sup>[36]</sup>.

### 1.3.7 Notación Kröger-Vink

Una notación estándar usada para describir defectos en materiales iónicos es la notación Kröger-Vink, en la cual un defecto es descrito por tres símbolos; el símbolo del átomo involucrado, o  $V$  si el sitio es una vacancia. Un superíndice indicando la carga neta;  $\bullet$  para carga +1,  $x$  para carga neta cero y  $'$  para carga -1; y un subíndice que indica la naturaleza del sitio en un cristal ideal,  $i$  para un sitio intersticial y  $s$  para un sitio superficial. En la Tabla III se presentan algunos ejemplos de la notación Kröger-Vink<sup>[32]</sup>.

Tabla III. Ejemplos de la Notación Kröger-Vink<sup>[32]</sup>.

|           |  |
|-----------|--|
| $V_{Na}$  | Vacancia del ión Na (por ejemplo en el NaCl), carga -1 |
| $V'_{Cl}$ | Vacancia del ion Cl (por ejemplo en el NaCl), carga +1 |

|  |  |
|--|--|
| $\text{Na}^x_{\text{Na}}, \text{Cl}^x_{\text{Cl}}$ | Iones de Na y Cl en sitios regulares de la red, carga cero       |
| $\text{Cd}^+_{\text{Na}}$                          | Un ion sustitucional de Cd en un sitio de Na, carga +1           |
| $\text{Ag}^+_i$                                    | Un ion intersticial de $\text{Ag}^+$ en AgCl, carga +1           |
| $\text{F}^-_i$                                     | Un ion intersticial de $\text{F}^-$ en $\text{CaF}_2$ , carga -1 |

### 1.3.8 Influencia de substitutos y dopantes

La composición de la mayoría de materiales dieléctricos usados para capacitores cerámicos están basados en  $\text{BaTiO}_3$  ferroeléctrico. La permitividad de perovskitas ferroeléctricas muestra marcados cambios con la temperatura, de manera particular cerca de las transiciones de fase. Para la aplicación en un dispositivo, se requiere de una alta permitividad dieléctrica con propiedades estables sobre un amplio rango de temperatura. Existen varias especificaciones las cuales deben ser satisfechas, por ejemplo X7R:  $\Delta C/C$  ( $T=25^\circ\text{C}$ )  $< \pm 15\%$  en un rango entre  $-55$  y  $+125^\circ\text{C}$  (Tabla IV). Mediante la substitución o dopaje es posible ajustar los materiales ferroeléctricos a diferentes propiedades. Si un ion de la estructura perovskitas  $\text{ABO}_3$  es reemplazado por un ion diferente de la misma valencia, se presenta el dopaje isovalente; por ejemplo en el sitio  $\text{A}^{2+}$   $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ ; o en el sitio  $\text{B}^{4+}$   $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ . El dopaje aliovalente existe con donadores tal como el  $\text{La}^{3+}$  sobre el sitio A o  $\text{Nb}^{5+}$  sobre el sitio B, también cuando aceptores como  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{3+}$  son incorporados sobre el sitio B del cristal. Por lo menos la ocupancia del sitio es determinada por el tamaño y la valencia del dopante, por ejemplo,  $\text{Ca}^{2+}$  puede ser isovalente en el sitio A o aceptor en sitio B<sup>[53]</sup>.

Tabla IV. Códigos de rango de temperaturas y variación de capacitancia para capacitores tipo II y III<sup>[31]</sup>.

| Código EIA | Rango de Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) | Código EIA | Variación de Capacitancia (%) |
|------------|---|------------|-------------------------------|
| X5         | -55 a +85                                 | D          | $\pm 3.3$                     |
| X7         | -55 a +125                                | E          | $\pm 4.7$                     |
| X8         | -55 a +150                                | F          | $\pm 7.5$                     |
| Y5         | -30 a +85                                 | P          | $\pm 10$                      |
| Z5         | +10 a +85                                 | R          | $\pm 15$                      |
|            |   | S          | $\pm 22$                      |
|            |   | T          | +22 a -33                     |

|  |  |   |           |
|--|--|---|-----------|
|  |  | U | +22 a -56 |
|  |  | V | +22 a -82 |

Por ejemplo, se requiere un capacitor en el cual los cambios de capacitancia a 25°C no sean más de  $\pm 7.5\%$  en el rango de temperatura -30 a +85; el código EIA (Electronics Industries Association) será: Y5F. Códigos EIA D-R, clase II. Códigos EIA S-V, clase III.

### 1.3.8.1 Dopantes aceptores y donadores

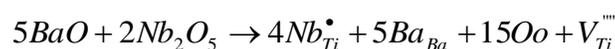
Los efectos de la introducción de iones extraños son de gran importancia para los electrocerámicos; cuando una pequeña cantidad (<0.5% catión) de  $\text{La}_2\text{O}_3$  es adicionado al  $\text{BaTiO}_3$  y sinterizado bajo condiciones oxidantes, los iones  $\text{La}^{3+}$  sustituyen los  $\text{Ba}^{2+}$  y el defecto  $\text{La}'_{\text{Ba}}$  es compensado por un electrón de la banda de conducción derivado del estado 3d del Ti.  $\text{La}'_{\text{Ba}}$  y, en general, cualquier ion sustituyente con una carga positiva más alta que la del ion que reemplaza es denominado donador. En algunas circunstancias  $\text{La}'_{\text{Ba}}$  puede ser compensado por especies  $\text{V}''_{\text{Ba}}$ , dos iones dopantes para cada vacancia, o un  $\text{V}''''_{\text{Ti}}$  para cada cuatro  $\text{La}'_{\text{Ba}}$ . Un ion de carga más baja que la del ion que reemplaza es llamado aceptor, por ejemplo  $\text{Ga}^{3+}$  en el sitio del  $\text{Ti}^{4+}$ .  $\text{Ga}'_{\text{Ti}}$  tendrá una carga efectiva negativa, la cual puede ser compensada por una vacancia de oxígeno cargada positivamente, o un catión intersticial cargado positivamente o un hueco en la banda de valencia<sup>[31]</sup>.

Los siguientes modelos representan algunas de las maneras de compensación para el elemento donante, de forma que el material resultante presente una sola fase:

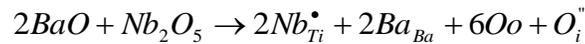
(a) Modelo de vacancias de Bario: En este caso, la concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de vacancias de bario; es decir,  $[\text{Nb}'_{\text{Ti}}] = 2[\text{V}''_{\text{Ba}}]$ . El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sustituye a 2  $\text{TiO}_2$ .



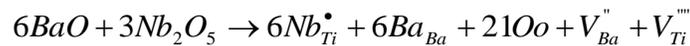
(b) Modelo de vacancias de Titanio: De la misma manera, la concentración de iones sustitucionales debe ser igual a cuatro veces la concentración de vacancias de titanio; es decir,  $[\text{Nb}'_{\text{Ti}}] = 4[\text{V}''''_{\text{Ti}}]$ . El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sustituye a  $2\frac{1}{2}$   $\text{TiO}_2$ .



(c) Modelo de oxígeno intersticial: La concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de oxígenos intersticiales; es decir,  $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 2[O_i^{\bullet}]$ . El  $Nb_2O_5$  sustituye a 2  $TiO_2$ .



(d) Igual número de  $V_{Ba}^{\prime\prime}$  y  $V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$ : La concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de vacancias de bario más cuatro veces la concentración de vacancias de titanio; es decir,  $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$ . El  $Nb_2O_5$  sustituye a 2  $TiO_2$ .



Consecuentemente, si el porcentaje de los iones de  $Nb^{5+}$  en los sitios de  $Ti^{4+}$  se incrementan, entonces la concentración de vacancias catiónicas de incrementa y, por consiguiente, la concentración de vacancias de oxígeno disminuye.

#### 1.4 Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable, cuando se dopan cristales se pueden formar soluciones sólidas de dos tipos: soluciones sólidas sustitucionales, en la cual el átomo o ión introducido reemplaza directamente un átomo o ión de la misma carga en la estructura huésped. En las soluciones sólidas intersticiales, las especies introducidas ocupan un sitio normalmente vacío, por lo que no hay iones o átomos desplazados [32]. Para que se lleve a cabo por completo una mezcla de soluciones sólidas, los dos elementos deben ser muy similares, tal como lo establecen las reglas de Hume – Rothery:

1. Menos de aproximadamente 15% de diferencia en el radio atómico.
2. La misma estructura cristalina.
3. Similar electronegatividad (habilidad del átomo para atraer un electrón).
4. Misma valencia.

Si no se cumple una o más de estas reglas sólo es posible una solubilidad parcial. Cuando el tamaño de los átomos difiere en gran medida, la sustitución del átomo más pequeño

en un sitio de la estructura del cristal podría ser inestable desde el punto de vista energético. En este caso es más estable para el átomo pequeño acomodarse en alguno de los espacios (intersticios) que existen entre átomos adyacentes de la estructura del cristal. Algunas propiedades de los materiales tales como eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas y térmicas son modificadas por cambios, de aquí la importancia de comprender el concepto de solución sólida. [3,5]

#### **1.4.1 Soluciones sólidas sustitucionales**

Un ejemplo de solución sólida sustitucional son la serie de óxidos formados mediante la reacción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas, ambos presentan la estructura de corundo (los iones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  ocupan dos terceras partes de los sitios octaédricos). La solución sólida puede ser formulada como  $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$  :  $0 \leq x \leq 2$ . Los iones de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentran distribuidos al azar en los sitios octaédricos ocupados por el  $\text{Al}^{3+}$  en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La solución sólida  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  nos brinda un ejemplo de cómo las propiedades pueden cambiar mediante el dopaje o formación de una solución sólida. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un sólido aislante de color blanco, con pequeñas cantidades (<1%) de  $\text{Cr}^{3+}$  sustituyendo al  $\text{Al}^{3+}$  el color cambia a rojo brillante; esta es la composición del rubí, éste material fue en el cual se demostró el principio del láser. El color rojo y la acción láser se pierden si se adiciona cantidades mayores de  $\text{Cr}^{3+}$ , entonces la solución sólida toma el color verde del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### **1.4.2 Soluciones sólidas intersticiales**

Algunos metales forman soluciones sólidas intersticiales en los cuales átomos pequeños, especialmente H, C, B, y N se alojan en sitios intersticiales vacíos en la estructura del metal huésped. El Pd y el H forman la solución sólida intersticial  $\text{PdH}_x$  :  $0 \leq x \leq 0.7$ , en la cual los átomos de H ocupan los sitios intersticiales dentro de la estructura fcc del Pd.

#### **1.4.3 Mecanismos de solución sólida compleja: sustitución aliovalente**

Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos: las que involucran una sustitución homovalente, y las que incluyen sustituciones heterovalentes o aliovalentes. En las soluciones sólidas aliovalentes, los iones son substituidos por otros iones de diferente

carga. Por lo que la adición de cargas involucra la creación de vacancias o intersticios (compensación iónica) o electrones o huecos (compensación electrónica). Para la compensación iónica existen cuatro posibilidades de sustitución del catión.

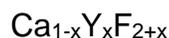
#### 1.4.3.1 Creación de vacancias catiónicas

Este se da cuando el catión que va a ser reemplazado tiene una carga más baja que el catión que lo va a reemplazar, de esta forma se generan cambios que son esenciales en la conservación del equilibrio o preservar la electronegatividad. Una forma es crear vacancias catiónicas sacando cationes de la estructura huésped. Por ejemplo, NaCl puede disolver pequeñas cantidades de  $\text{CaCl}_2$  y el mecanismo involucra el reemplazamiento de dos iones de  $\text{Na}^+$  por un ión de  $\text{Ca}^{2+}$  dejando un sitio de  $\text{Na}^+$  vacante. La fórmula de esta solución sólida es:



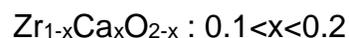
#### 1.4.3.2 Creación de aniones intersticiales

En este tipo de mecanismo el catión que va a ser sustituido tiene una carga más baja que el que lo va a sustituir creando de esta forma aniones intersticiales. Este mecanismo no es común, ya que la mayoría de las estructuras no tienen los sitios intersticiales lo suficientemente grandes para acomodar aniones extra. El  $\text{CaF}_2$  puede disolver pequeñas cantidades de  $\text{YF}_3$ . Para mantener el balance de cargas se crean aniones intersticiales para dar:



#### 1.4.3.3 Creación de vacancias aniónicas

Este mecanismo ocurre cuando el ión que va a ser reemplazado tiene una carga mayor que el que reemplaza, para mantener el balance se tienen que crear vacancias aniónicas o cationes intersticiales. El ejemplo mejor conocido de vacancias aniónicas ocurre con la estructura fluorita en óxidos tales como  $\text{ZrO}_2$ . Las vacancias aniónicas ocurren en  $\text{ZrO}_2$  estabilizada con CaO de fórmula:



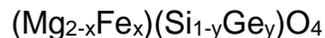
#### 1.4.3.4 Creación de cationes intersticiales

Este caso se presenta cuando a la estructura que contiene sitios intersticiales tiende a acomodar cationes extra. Esto se presenta en los aluminosilicatos en los cuales la

estructura de uno de los tres polimorfos de sílice, cuarzo, tridimita o cristobalita son modificados por reemplazamiento parcial de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ .

#### 1.4.3.5 Doble sustitución

En tales procesos, toman lugar dos sustituciones de manera simultánea. Por ejemplo, en olivinos sintéticos, el  $\text{Mg}^{2+}$  puede ser reemplazado por  $\text{Fe}^{2+}$ ; al mismo tiempo el  $\text{Si}^{4+}$  es reemplazado por  $\text{Ge}^{4+}$  para dar soluciones sólidas:



#### 1.4.4 Mecanismos de compensación electrónica

Estos se presentan en metales, semiconductores y superconductores, las soluciones sólidas formadas por sustitución aliovalentes son esenciales para este mecanismo y se necesita una compensación de carga. Se involucran ejemplos de este mecanismo que pueden presentar eventos como:

- a) Vacancias Catiónicas.
- b) Creación de vacancias de cationes.
- c) Doble sustitución.

Un ejemplo típico de este mecanismo es:  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+} + e^-$ , es por vía electrones o por vía huecos es:  $h^+ + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ .

### 1.5 Procesos de Sinterización

La sinterización es una técnica de procesamiento usada para producir materiales con una densidad controlada a partir de polvos cerámicos y/o metálicos mediante la aplicación de energía térmica. Básicamente, los procesos de sinterización pueden dividirse en dos tipos: sinterización en estado sólido y en estado líquido. La primera de éstas ocurre cuando los polvos compactados densifican completamente en un estado sólido a la temperatura de sinterización, mientras que la sinterización en el estado líquido ocurre cuando una fase líquida esta presente en el polvo compactado durante la sinterización.

#### 1.5.1 Variables de Sinterización

Las variables que determinan la sinterabilidad y la microestructura sinterizada de un polvo compacto pueden dividirse en dos categorías: variables del material y variables del proceso. Las variables relacionadas con los materiales precursores incluyen composición química del polvo, impurezas, forma, tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, grado de aglomeración del polvo. Las variables relacionadas con las condiciones del proceso son la temperatura, tiempo, presión, tipo de atmósfera, velocidad de calentamiento y enfriamiento etc. Estas variables influyen en la compresibilidad y sinterabilidad (densificación y crecimiento de grano). En particular, para compactos conteniendo más de dos tipos de polvo, la homogeneidad de la mezcla de polvos es de suma importancia; además de otras variables involucradas en la sinterización, tales como temperatura, tiempo, tipo de atmósfera, velocidad de calentamiento y enfriamiento<sup>[58]</sup>.

### **1.5.2 Mecanismos de Sinterización**

La sinterización de materiales policristalinos la cual ocurre mediante transporte difusional de materia a lo largo de rutas establecidas definen los mecanismos de sinterización. Existen 6 diferentes mecanismos de sinterización en materiales policristalinos tal como se muestra en la Figura 23 para un sistema de 3 partículas sinterizadas.

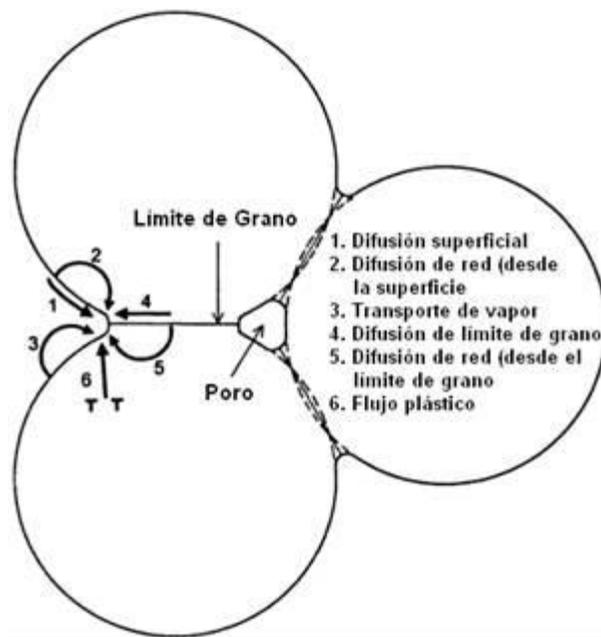


Figura 23. Seis distintos mecanismos de sinterización de una masa de partículas cristalinas consolidadas<sup>[3]</sup>.

Estos mecanismos producen enlazamiento y crecimiento de cuellos entre las partículas, por lo que la resistencia del polvo compactado se incrementa durante la sinterización. Sin embargo, solamente algunos mecanismos producen encogimiento o densificación, diferenciándose estos entre mecanismos de densificación y no densificación.

Difusión superficial, difusión de red desde la superficie de la partícula hacia el cuello, y el transporte de vapor (mecanismos 1, 2 y 3) producen crecimiento de grano sin densificación, conociéndose como mecanismos de no densificación. La difusión en límite de grano y la difusión de red desde el límite de grano hacia el poro (mecanismos 4 y 5) son los mecanismos más importantes de densificación en cerámicos policristalinos. La difusión desde límite de grano hacia el poro permite el crecimiento del cuello y la densificación. El flujo plástico mediante movimiento de dislocaciones (mecanismo 6)

también provoca crecimiento de cuello y densificación, pero es más común en la sinterización de polvos metálicos<sup>[3]</sup>.

### 1.5.3 Etapas de la sinterización

La sinterización se divide convencionalmente en tres etapas. Modelos clásicos asumen que los cambios geométricos progresivos y las distribuciones en el tamaño de poro son constantes en cada etapa. La etapa inicial se caracteriza por la existencia de un contacto tangencial y crecimiento de cuello involucrando procesos de difusión y/o flujo plástico, además de una reorganización de partículas (Figura 24a y b). El encogimiento puede ocurrir dependiendo de los mecanismos activos. En la etapa intermedia, aparecen poros remanentes interconectados y cuellos relativamente grandes (Figura 24c), una mayor densificación ocurre en la etapa intermedia. La etapa final inicia cuando los poros son cerrados y separados de los límites de grano (Figura 24d). En esta etapa los poros son típicamente esféricos, la velocidad de densificación decrece rápidamente y eventualmente cesa<sup>[34]</sup>.

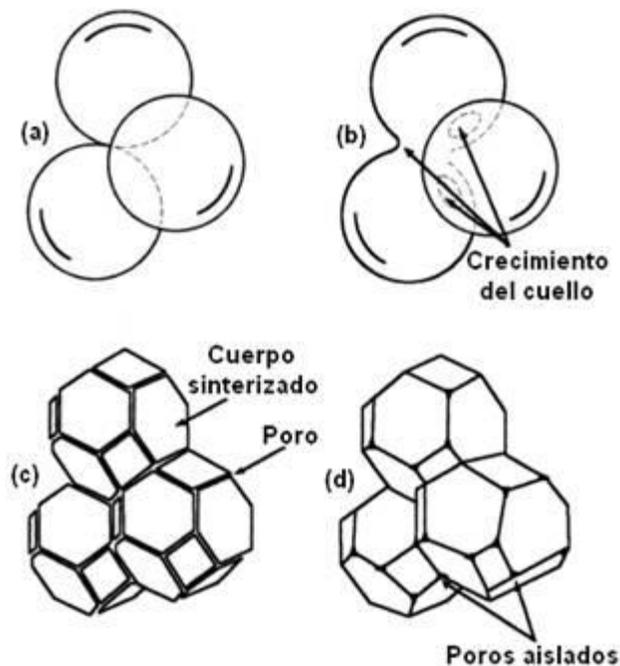
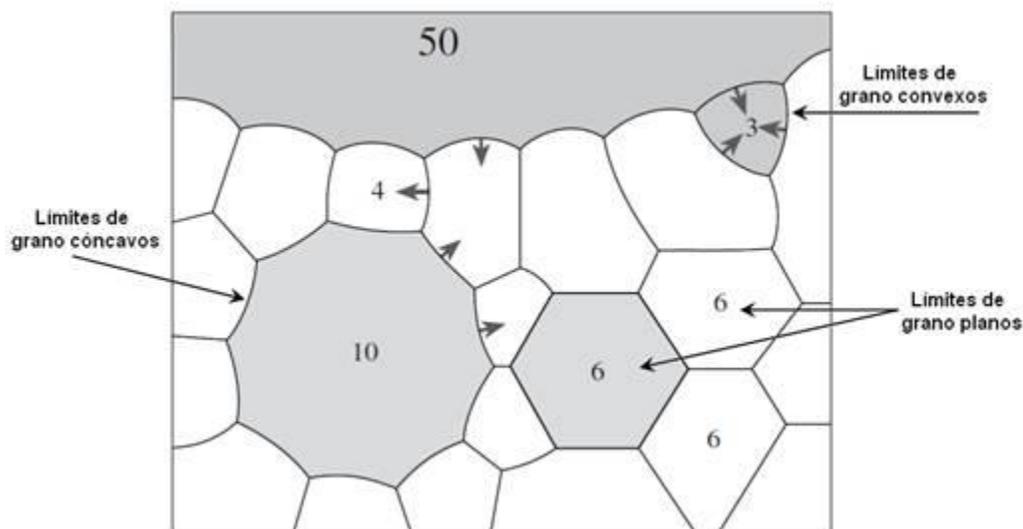


Figura 24. Etapas del proceso de sinterización<sup>[2]</sup>.

En las etapas intermedia y final, el comportamiento de la densificación es dependiente de la asociación de los poros con los límites de grano, la velocidad y modo de crecimiento de grano. La difusión de átomos a través del límite de grano causa que el límite de grano sea desplazado. El calentamiento causa que algunos granos crezcan a expensas de otros los cuales se encogen, y el efecto neto es un incremento en el tamaño de grano medio y una reducción el área del límite de grano total<sup>[59]</sup>. El efecto de la curvatura de los límites de grano en dos dimensiones se muestra en la Figura 25, se asume que la unión de límites de grano en dos dimensiones resulta en ángulos de  $120^\circ$ . Por lo tanto, si un grano tiene seis lados los granos presentarán límites de grano planares, y la estructura metaestable. Sin embargo, si el número total de límites alrededor de un grano es menos de seis, cada límite será convexo, estos granos tenderán a encogerse y eventualmente desaparecerán durante la sinterización. Por otro lado, granos con más de seis lados serán cóncavos y crecerán a expensas de los otros<sup>[20]</sup>.

Figura 25. Sección de un sólido policristalino sinterizado mostrando granos con diferente número de lados, y curvatura en el límite de grano<sup>[41]</sup>.

## 1.6 Métodos de procesamiento de cerámicos

El objetivo de los diferentes métodos de procesamiento de cerámicos es la obtención de un producto sólido con la forma deseada a partir de materiales precursores, tal como una película, fibra o monolito con la microestructura requerida. Los métodos de procesamiento de cerámicos pueden dividirse en tres grupos, dependiendo si los materiales precursores involucran una fase gaseosa, líquida o sólida<sup>[3]</sup>.

A continuación describiremos algunos de los métodos de procesamiento de obtención de cerámicos.

### 1.6.1 Proceso sol-gel

En el proceso sol-gel, una solución de compuestos metálicos o una suspensión de partículas muy finas en un líquido (sol) se convierten en una masa altamente viscosa (gel). Existen dos diferentes procesos sol-gel, dependiendo de si se usa un sol o una solución. Iniciando con un sol, el material gelificado consiste de partículas coloidales que deben unirse mediante fuerzas superficiales para formar una red. Cuando se usa una solución, generalmente una solución de compuestos organometálicos (tal como alcoxidos metálicos), el material gelificado en la mayoría de los casos consiste de una red de cadenas de polímeros formadas mediante reacciones de hidrólisis y condensación, en la Figura 26 se presenta un diagrama de las estructuras formadas a partir de un sol, o una solución<sup>[3]</sup>.

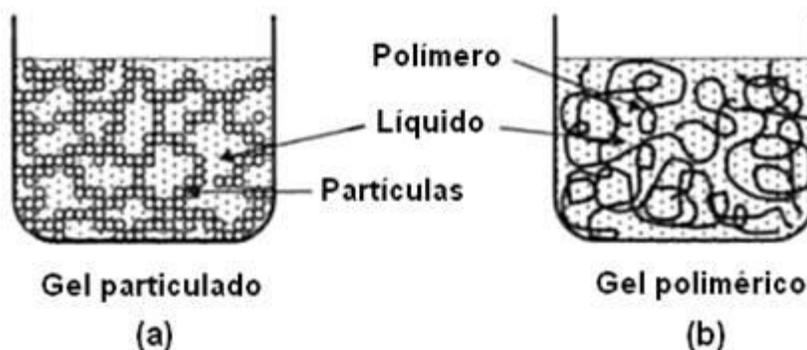


Figura 26. Diagrama de la estructura de (a) gel particulado formado a partir de una suspensión de partículas finas y (b) gel polimérico a partir de una solución<sup>[3]</sup>.

Como una ruta de fabricación de cerámicos, el proceso sol-gel tiene varias ventajas: pueden obtenerse materiales con alta pureza, buena homogeneidad química lo cual es deseable, especialmente en el caso de óxidos complejos. Otra ventaja es la baja temperatura de sinterización. Sin embargo entre las principales desventajas tenemos que los materiales precursores (alkóxidos) son muy caros, así como el enorme porcentaje de encogimiento. La Figura 27 ilustra el porcentaje de encogimiento que puede ocurrir durante el secado y sinterización de un gel conteniendo 5% en volumen de sólidos<sup>[3]</sup>.

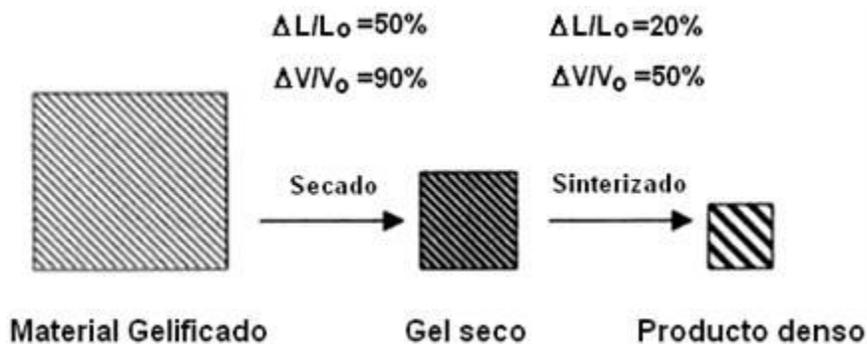


Figura 27. Diagrama ilustrando el enorme encogimiento que acompaña al secado mediante la evaporación del líquido y el sinterizado de un gel polimérico<sup>[3]</sup>.

### 1.6.2 Reacciones químicas entre sólidos

Los sistemas más simples involucran la reacción entre dos fases sólidas, A y B, para producir una solución sólida C. A y B son comúnmente elementos metálicos, mientras que para cerámicos son compuestos cristalinos. Después de iniciada la reacción, A y B son separadas por el producto de reacción sólida C, esto se observa en la Figura 28.

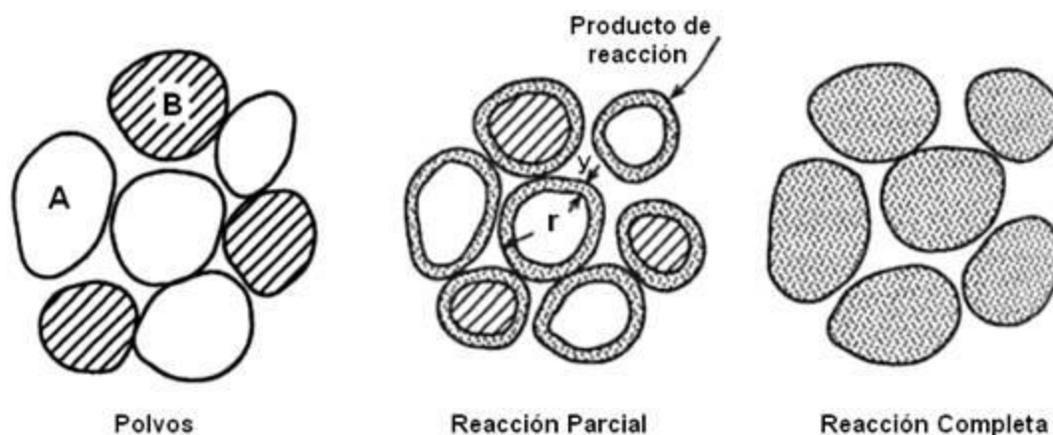


Figura 28. Esquema de la reacción al estado sólido en polvos mezclados<sup>[3]</sup>.

La reacción involucra el transporte de átomos, iones o moléculas mediante varios posibles mecanismos a través de límites de fase y el producto de reacción. Las reacciones entre polvos mezclados son importantes tecnológicamente para la síntesis de polvos cerámicos. Sin embargo, el estudio de los mecanismos de reacción son facilitadas mediante el uso de monocristales, debido a la geometría simplificada y las condiciones de límites. La reacción de formación de la espinela  $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$  es una de las reacciones más estudiadas. Los mecanismos de reacción involucran moléculas de  $O_2$  las cuales son transportadas a través de la fase gaseosa manteniendo su electroneutralidad mediante el transporte de electrones hacia la capa de producto. El segundo mecanismo involucra la difusión de los cationes con los iones de oxígeno remanentes estacionarios, y el tercer mecanismo en los cuales los iones  $O^{2-}$  difunden a través de la capa de producto<sup>[3]</sup>.

El método más común para la obtención de  $BaTiO_3$  es el hacer reaccionar  $BaCO_3$  y  $TiO_2$  (anatasa o rutilo) mediante la reacción en estado sólido. Esta reacción inicia mediante la formación inicial en una atmósfera de aire de  $BaTiO_3$  en los límites de grano  $BaCO_3 - TiO_2$ , después de lo cual, el proceso es controlado mediante difusión. Conforme progresa la reacción,  $BaTiO_3$  y  $BaCO_3$  reaccionan para formar  $Ba_2TiO_4$  hasta que se agota. El  $TiO_2$  remanente reacciona con el  $Ba_2TiO_4$  para formar  $BaTiO_3$ . La formación de  $Ba_2TiO_4$  es inhibida por debajo de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  debido a la presencia de  $CO_2$  de la atmósfera. Aunque la

reacción se completa por debajo de 1200 °C durante varias horas, es recomendable trabajar a 1350 °C<sup>[46]</sup>.

### 1.6.3 Síntesis por Combustión

La síntesis por combustión o SHS (Self-Propagating High Temperature Synthesis) es efectuada mediante el calentamiento de una mezcla reactiva hasta la temperatura de ignición, cuando la reacción exotérmica es iniciada, promoviendo una elevación de la temperatura hasta la llamada temperatura de combustión. En la Figura 29 se presenta un esquema del proceso para una reacción sólido-sólido, donde  $T_{ig}$  es la Temperatura de ignición;  $T_c$  es la Temperatura de combustión y  $T_o$  es la Temperatura inicial.

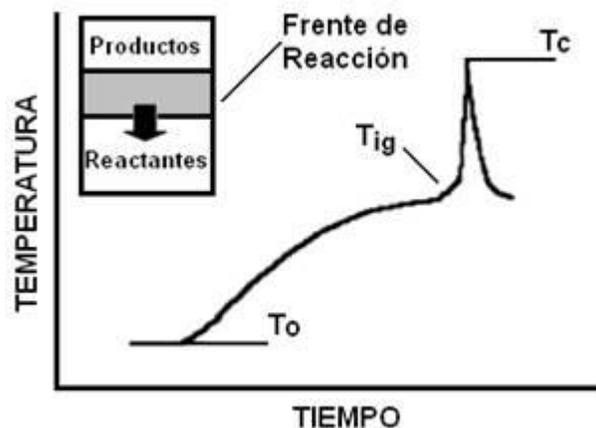


Figura 29. Representación esquemática de una curva temperatura-tiempo durante una reacción de SHS<sup>[60]</sup>.

Ésta Figura muestra una frente de propagación de combustión que avanza por el material (reactivo) dejando atrás del mismo los productos de reacción.<sup>[60]</sup>

Es evidente que estas reacciones deben ser altamente exotérmicas para auto-sustentarse, ellas no se inician sin que se entregue energía externa. La manera por la cual la probeta es calentada determina lo que se denomina modo de combustión. Si el material es calentado localmente en una de sus extremidades, la reacción se inicia en este punto y se propaga en forma de onda en dirección al otro extremo de la probeta, caracterizando el

modo de propagación. En el caso que el material sea calentado de forma uniforme la reacción se da en toda la probeta al mismo tiempo, siendo entonces el llamado modo de combustión simultáneo. El uso del SHS en la preparación de materiales presenta una serie de ventajas en relación a los procesos convencionales. Entre ellos podemos citar: (a) simplicidad del proceso y demanda de energía relativamente baja; (b) alta pureza de los productos debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso (las impurezas volátiles son expulsadas del material durante la reacción); (c) posibilidad de obtener fases complejas y/o metaestables; (d) posibilidad de producir y densificar materiales inorgánicos en apenas un paso del proceso y la posibilidad de soldar materiales. Estas ventajas de la síntesis por combustión han llevado a gran cantidad de investigadores a explorar este proceso en busca de materiales nuevos, o perfeccionados con características mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas o químicas especiales. Algunos de los materiales que pueden ser producidos por SHS y sus aplicaciones son:

- (a) Abrasivos, herramientas de corte y polvo para pulido; TiC, SiC, carburos cementados y carburonitruros.
- (b) Elementos para resistencias de calentamiento; MoSi<sub>2</sub>.
- (c) Aleaciones con memoria; TiNi.
- (d) Compuestos intermetálicos para uso en altas temperaturas; Aluminatos de Níquel (NiAl, Ni<sub>3</sub>Al).
- (e) Electrodo para electrólisis en medios corrosivos, TiN, TiB<sub>2</sub>.
- (f) Materiales con propiedades eléctricas, magnéticas o físicas especiales, BaTiO<sub>3</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub><sup>[60]</sup>.

#### 1.6.4 Síntesis Polyol

Este método de síntesis es llevado a cabo mediante el etilén glicol, y se considera como uno de los métodos más poderosos para preparar nanomateriales. El etilén glicol (EG) ha sido ampliamente utilizado en la síntesis Polyol de nanopartículas metálicas debido a sus propiedades físicas:

- 1) Una constante dieléctrica alta, la cual mejora la solubilidad de sales inorgánicas.

2) Un alto punto de ebullición (195 °C a presión atmosférica), lo cual hace posible la preparación de compuestos inorgánicos a relativamente altas temperaturas.

3) Un fuerte poder reductor.

El proceso Polyol representa una ruta química conveniente para la síntesis de aglomerados metálicos. El método está basado en la reducción alcohólica de un ión metálico a alta temperatura. En la síntesis de aglomerados metálicos, por ejemplo, hidróxido de cobalto II ( $\text{Co(OH)}_2$ ) es reducido a un estado de valencia cero mediante dietilen glicol ( $\text{O(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}$ ), a una temperatura de reflujo; con una baja tendencia de las partículas metálicas a coalescer durante el crecimiento. El metal precursor es ligeramente soluble en el glicol y por lo tanto se involucra una reacción de fase heterogénea. Por ejemplo, con hidróxido de cobalto como precursor en dietilen glicol, la reacción se lleva a cabo de acuerdo con el siguiente esquema:

Etapa I - Disolución:



Etapa II - Reprecipitación:



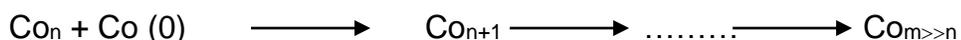
Etapa III - Reducción-



Etapa IV – Nucleación:



Etapa V – Crecimiento:



El tamaño de partícula esta relacionado al tiempo de reacción, de manera que para obtener partículas muy pequeñas se requiere un corto tiempo de reacción. El proceso polyol puede ser usado, por ejemplo, para la síntesis de nanopartículas cristalinas de Pt. La clave para lograr esto es adicionar pequeñas cantidades de  $\text{Fe}^{2+}$  (o  $\text{Fe}^{3+}$ ) para reducir el nivel de supersaturación de átomos de Pt y la velocidad de crecimiento retardando la reacción de reducción. La Figura 30 resume los pasos típicos y cambios que involucra una síntesis polyol típica.

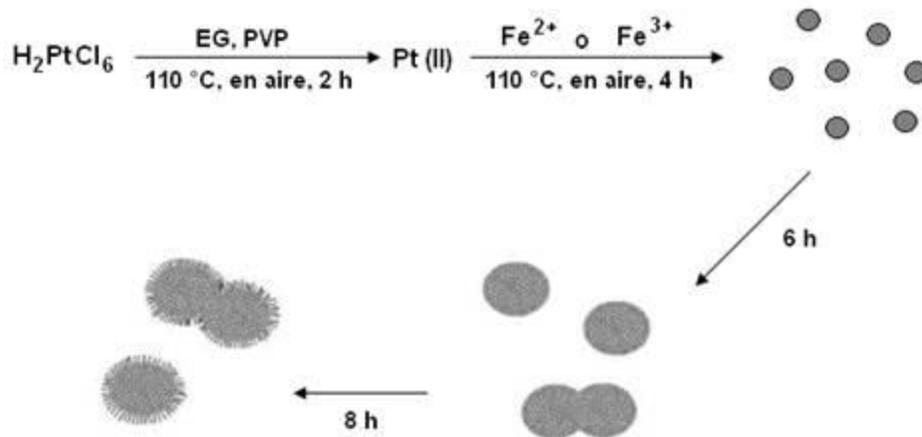


Figura 30. Ilustración detallando los pasos que involucrados en la formación de nanoesferas monocristalinas de Pt y nanofilamentos mediante el método polyol<sup>[61]</sup>.

En este proceso, el EG sirve como agente reductor y solvente. En el primer paso, se obtienen especies de Pt (II) a partir de la reducción con EG de  $H_2PtCl_6$  o  $K_2PtCl_6$  a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de poli(vinil pirrolidona) (PVP). Cuando la reacción continúa en aire a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , las especies de Pt (II) son reducidas lentamente para generar nanopartículas de Pt con un diámetro de  $\sim 5\text{ nm}$ . Si se adiciona una pequeña cantidad de  $FeCl_3$  o  $FeCl_2$ , las nanopartículas de Pt tenderán a agruparse en aglomerados esféricos y estructuras más grandes. Esta aglomeración puede ser atribuida a la destrucción de la capa estabilizadora alrededor de cada nanopartícula de Pt. Las especies de Pt (II) fueron reducidas muy lentamente al final de la reacción, comenzando a nuclear y crecer los átomos de Pt en nanofilamentos sobre la superficie de cada aglomerado<sup>[61]</sup>.

## 1.7 Capacitores

### 1.7.1 Origen de los capacitores

Al inicio del siglo XX los capacitores tenían forma de placas planas con aire, mica o papel entre los electrodos. Una aplicación importante era como condensador variable para sintonizar transmisiones de radio en un receptor. El condensador variable consiste de un capacitor con un electrodo metálico estacionario y un electrodo movable. Al girar la perilla de sintonía del radio cambiaba el área del capacitor permitiendo que funcionara como un filtro de frecuencias. Los materiales dieléctricos disponibles presentaban valores de constante dieléctrica por debajo de 10; materiales con constantes dieléctricas más altas se desarrollaron hasta finales de 1930; en esta etapa se descubrieron algunos cerámicos conteniendo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) con lo cual se obtenían valores de constante dieléctrica de 80 a 100. En 1943 fue descubierto el  $\text{BaTiO}_3$  con una constante dieléctrica de 1200 a 1500. Posterior a este descubrimiento, los investigadores incrementaron este valor de constante dieléctrica mediante substituciones químicas controladas en el cristal. Por ejemplo, adicionando 10% en peso de zirconato de calcio más 1% de zirconato de magnesio también en peso dan como resultado una constante dieléctrica por arriba de 5000. Recientemente, otros cerámicos se han desarrollado con una constante dieléctrica más alta; por ejemplo, niobato de plomo-magnesio y tungstanato de plomo-hierro con valores de  $K'$  de alrededor de 25000. Capacitores de capa límite interna basados en titanato de estroncio presentan valores de  $K'$  de aproximadamente 100000<sup>[21]</sup>.

### 1.7.2 Funciones de un capacitor

Los capacitores son elementos importantes en un circuito eléctrico y pueden ser usados para una gran variedad de funciones: almacenamiento de energía, bloqueo, acoplamiento, desacoplamiento, derivaciones, filtros, supresión de voltaje transitorio y supresión de arco. El almacenamiento de energía involucra la obtención de una gran carga en el capacitor para su liberación en un momento posterior. Un par de aplicaciones comunes son en soldadura y en flashes de cámaras fotográficas. El bloqueo involucra la interacción del capacitor con corrientes directas contra corrientes alterna. La corriente directa da como resultado polarización en el capacitor bloqueando el flujo de corriente.

La corriente alterna produce ciclos de carga y descarga del capacitor en direcciones opuestas durante cada ciclo, lo cual tiene el efecto de permitir el paso de corriente alterna. Ésta característica es usada para acoplar un circuito a otro. En el desacoplamiento, se

utiliza un capacitor para aislar voltajes específicos en diferentes áreas del circuito. Las derivaciones involucran el uso simultáneo de bloqueo y acoplamiento para separar los componentes de corriente directa y alterna de una señal mezclada. En la derivación se coloca un capacitor en paralelo con el circuito del dispositivo; la señal de corriente alterna pasa a través del capacitor, mientras que la señal de corriente directa pasa a través del dispositivo. En los filtros se utiliza un capacitor para separar señales de corriente alterna de diferentes frecuencias<sup>[21]</sup>.

### **1.7.3 Forma y fabricación**

Los capacitores cerámicos deben ser de bajo costo para poder competir con unidades de película de polímero, o poseer cualidades especiales para asegurarles un mercado. La estructura y método de manufactura de un capacitor está gobernado por una combinación de estos requerimientos<sup>[31]</sup>.

#### **1.7.3.1 Discos y tubos**

Los discos pueden ser formados mediante molienda de polvos, calcinados y compactados en seco, con 5-10% en volumen de aglutinante orgánico. De manera alternativa pueden cortarse de cintas extruidas. Las piezas con composiciones conteniendo  $\text{TiO}_2$  son sinterizadas en una atmósfera oxidante. Después de la sinterización se le coloca en ambas caras pintura de plata calentándose a  $200^\circ\text{C}$  durante 1 hora para secar; posteriormente se le sueldan alambres de cobre en ambas caras para realizar la función de electrodos. Esto se logra sueldando los electrodos con pasta de In-Ga para un posterior calentamiento a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Las unidades son recubiertas con resina epóxica para ser probados sus valores de capacitancia y voltaje de ruptura.

Los tubos son fabricados por extrusión, estos presentan la ventaja de ser menos frágiles que las piezas planas, y más adecuados en algunos tipos de circuitos. Después de ser sinterizados son totalmente recubiertos con plata. Máquinas automáticas eliminan la plata de un extremo, para después remover un anillo de plata de la superficie externa cerca del otro extremo; los electrodos son soldados por inmersión en cada extremo. Las formas tubulares y de discos son usadas para todas las clases de dieléctricos ya que son los de menor costo. Usando dieléctricos de clase I se cubre un rango de 0.1-1000 pF, las clases

II/III cubren de 1000-100000 pF y con la clase IV se cubre el rango de 0.1-2  $\mu\text{F}$ . Excepto para la clase IV los voltajes de trabajo seguros se encuentran al menos en 100 V, sin embargo en circuitos electrónicos no se encuentran voltajes de más de 10 V. El espesor de los dieléctricos se encuentra en un rango de entre 50  $\mu\text{m}$  a 2 mm. El rango del diámetro de los discos (o lado) va de 2 a 30 mm, mientras que los tubos se presentan en longitudes de 5 a 60 mm x 1 a 10 mm en diámetro, estas dimensiones de los capacitores son sin encapsular<sup>[31]</sup>.

### **1.7.4 Tipos de capacitores**

Los siguientes son las formas y materiales más comunes de capacitores.

#### **1.7.4.1 Capacitores de mica**

Estos consisten generalmente de delgadas hojas de mica, de aproximadamente 2.5  $\mu\text{m}$  de espesor, cubiertas por ambos lados con Ag. Una forma alternativa son hojas de mica intercaladas entre hojas de plomo o láminas de Al. Los capacitores de mica presentan bajas pérdidas, buenos para radio frecuencias, tienen una buena estabilidad de temperatura y valores por arriba de 1000 pF. Sin embargo tienden a ser muy voluminosos<sup>[21,62,63]</sup>.

#### **1.7.4.2 Capacitores cerámicos**

Estos pueden tener forma de tubo o placas, la forma de construirlo dependerá de los valores de capacitancia requeridos. Los materiales cerámicos tienen altas permitividades relativas, y por lo tanto, los capacitores fabricados con estos materiales suelen ser muy compactos. Estos trabajan a altos voltajes, pueden ser usados a altas frecuencias, y tienen capacitancias de entre 1 y 0.1  $\mu\text{F}$ <sup>[21,62,63]</sup>. La figura 31 muestra la construcción básica de un capacitor cerámico<sup>[24]</sup>.

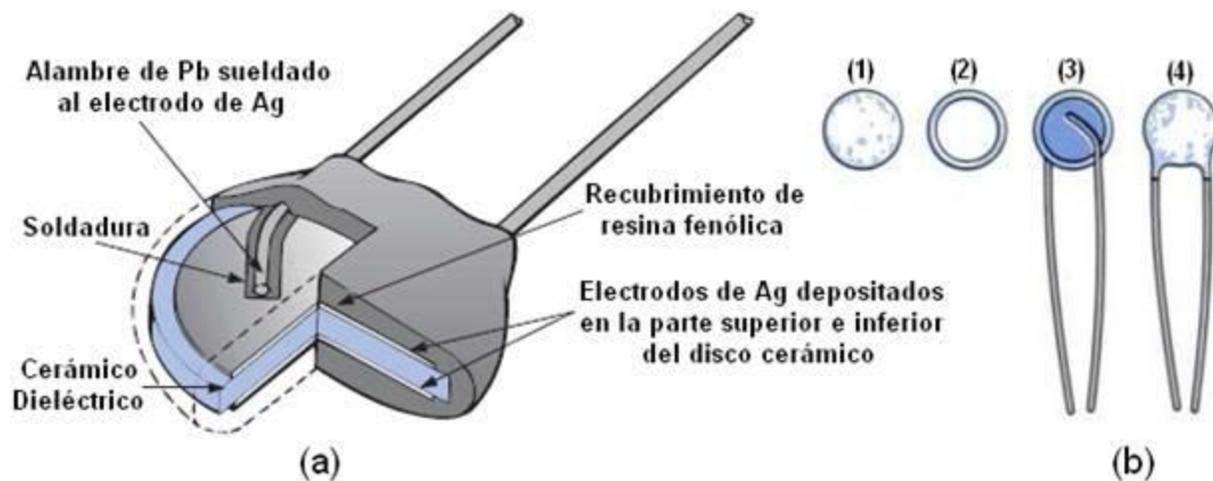


Figura 31. (a) Construcción básica de un capacitor cerámico, (b) Etapas de fabricación (1) Pellet sinterizado, (2) colocación de pasta de Ag/Pt, (3) sueldado de electrodos de Pt y (4) recubrimiento con resina fenólica<sup>[24]</sup>.

#### 1.7.4.3 Capacitores de papel

Estos consisten de capas de papel encerado intercalado entre capas de láminas metálicas. Al estar terminado se enrollaba, tales capacitores tendían a usarse en donde las pérdidas no eran muy importantes, y tenían una capacitancia la cual cambiaba con la temperatura, presentaban una vida útil más corta que otros capacitores y valores de entre 500 y 10 pF. Los voltajes de trabajo estaban por arriba de 150 kV<sup>[21,62,63]</sup>.

#### 1.7.4.4 Capacitores plásticos

Estos presentan una construcción similar a los anteriores, consistiendo de capas de película plástica, como por ejemplo, poliestireno o PTFE entre capas de láminas metálicas. Son capacitores muy confiables, manteniendo sus valores de capacitancia a altas temperaturas por largos periodos de tiempo<sup>[21,62,63]</sup>.

#### 1.7.4.5 Capacitores electrolíticos

Consisten en láminas de Al separadas por un material absorbente grueso, por ejemplo, papel impregnado con un electrolito tal como borato de amonio. La acción electrolítica ocurre cuando se conecta una diferencia de potencial entre las placas, lo que da como resultado una delgada capa de  $Al_2O_3$  formada sobre la placa positiva. Esta delgada capa

---

forma el dieléctrico. Otra forma de capacitor electrolítico usa óxido de tantalio en lugar de aluminio para el material dieléctrico<sup>[21,62,63]</sup>.

## **1.8 Síntesis de BaTiO<sub>3</sub>**

### **1.8.1 Reacción en estado sólido**

Esta ruta es la reacción en estado sólido a temperaturas por encima de 1100°C de una mezcla de BaCO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, junto con modificantes. La calcinación es seguida por una molienda para reducir el tamaño de partícula a aproximadamente 1 micra. Aunque la ruta sigue siendo ampliamente utilizada para la producción a escala comercial, la demanda de los polvos tienden a un estricto control de sus características físicas y químicas, por lo que existe un avance progresivo de la mezcla de óxidos enfocada hacia las rutas químicas<sup>[31]</sup>.

### **1.8.2 Antecedentes de procesamiento de BaTiO<sub>3</sub>**

El BaTiO<sub>3</sub> se ha sintetizado utilizando una gran variedad de métodos, incluyendo la reacción en estado sólido, o también llamada ruta cerámica, métodos hidrotermales y métodos acuosos de baja temperatura (MacLaren y Ponton<sup>[64]</sup>, 2000; Testino et al.<sup>[65]</sup>, 2004; Viviani et al.<sup>[66]</sup>, 2000; Wada et al.<sup>[67]</sup> 2001). Los beneficios de los métodos síntesis químicos incluyen bajas temperaturas de transformación, tamaño de grano más uniforme, mayor pureza y menor riesgo de contaminación por desgaste de medios de molienda. Mientras los procesos de síntesis químicos producen directamente BaTiO<sub>3</sub> de la solución a temperaturas relativamente bajas, hay un reducido riesgo de carbonatación de Bario que no ha reaccionado debido al tratamiento térmico de alta temperatura. Las reacciones de estado sólido normalmente requieren temperaturas de aproximadamente 1000°C (algunos investigadores sugieren 1150°C), con la necesidad de tener temperaturas más altas para dopantes con bajos valores de difusividad. Además, algunos investigadores han notado que los métodos químicos permiten un contenido más alto de dopante sin la formación de fases secundarias en relación a los métodos en estado sólido.

Debido a la limitada solubilidad del TiO<sub>2</sub> y BaO en BaTiO<sub>3</sub> (<0,1% mol) (Suzuki et al.<sup>[68]</sup>, 2008), un exceso de cualquiera de ellos puede dar lugar a la formación de fases

secundarias, tal como  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (Bomlai et al.<sup>[69]</sup>, 2005) o  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ . Un exceso de  $\text{TiO}_2$  puede llevar a un crecimiento anormal de grano, debido a la formación de un eutéctico entre  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  en  $1332^\circ\text{C}$  (Lin y Lu<sup>[70]</sup>, 2002; Ríos et al.<sup>[71]</sup>, 1998) un exceso de  $\text{Ti}^{4+}$  provoca que se incrementen granos facetados (Cho et al.<sup>[72]</sup>, 2004). Se ha encontrado que un ligero exceso de  $\text{TiO}_2$  presenta bajas temperaturas de sinterización en comparación con el  $\text{BaTiO}_3$  puro (Bomlai et al.<sup>[69]</sup>, 2005). Ríos et al.<sup>[71]</sup>, (1998) encontró evidencia experimental que sugiere que el exceso de  $\text{TiO}_2$  suprime el crecimiento de grano normal, permitiendo el crecimiento de grano anormal. El crecimiento normal de grano se observó en muestras con exceso de bario (Cho et al.<sup>[72]</sup>, 2004). Sin embargo, el exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  podría dar lugar a la formación de grandes cantidades de  $\text{BaCO}_3$  calentándolo a  $800^\circ\text{C}$  o la fase ortotitanato de bario ( $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ) rica en  $\text{Ba}^{2+}$  (Hennings et al.<sup>[73]</sup>, 2001).

Urek y Drofenik<sup>[74]</sup>, (1998) compararon el uso de las sales de Bario  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Aunque el uso de  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  dio lugar a muestras con menos  $\text{BaCO}_3$ , los productos de la descomposición de la sal orgánica retrasaron el tiempo de sinterización. Estos productos de descomposición suelen registrar un pico en las curvas de TG-DTA con una pérdida de peso que corresponde aproximadamente a  $150^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Algunos de los productos residuales orgánicos carbonizados que no se pueden remover completamente durante el lavado de los polvos se depositan en la superficie de los granos de  $\text{BaTiO}_3$  y se desintegran durante el calentamiento. El exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  puede formar  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  durante la sinterización que puede inhibir el crecimiento del grano y degradar la microestructura (Proust et al.<sup>[75]</sup>, 1996). Algunos investigadores (Drofenik et al.<sup>[76]</sup>, 2000) han señalado que el crecimiento del grano anormal no es causado por el exceso de  $\text{Ba}^{2+}$  en sí, pero es más pronunciada en la presencia de otros dopantes como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{B}_2\text{O}_3$ . El  $\text{BaTiO}_3$  reacciona con el  $\text{SiO}_2$  para formar una fase líquida,  $\text{BaSiTiO}_5$ , que ayuda al proceso de disolución y ayuda al crecimiento del grano (Ueoka y Yodogawa<sup>[77]</sup>, 1974). Estos granos anormales color oscuro, además de ser más resistentes a la re-oxidación, tienen propiedades semiconductoras, en comparación con los granos color amarillo claro, los cuales tienen un comportamiento aislante. Esto llevó a los autores (Drofenik et al.<sup>[76]</sup>, 2000) a especular que la expulsión de oxígeno durante el crecimiento anormal de grano es responsable de éste comportamiento.

Lee et al.<sup>[78]</sup>, (2003) obtuvieron BaTiO<sub>3</sub> tetragonal utilizando un precursor de citrato polimérico. La presencia de picos vibracionales de Raman indican la presencia de la asimetría en los octaedros TiO<sub>6</sub> fue tomada en el sentido de que el BaTiO<sub>3</sub> fue tetragonal. Sin embargo, esta medición no puede descartar completamente la presencia de fase cúbica, además del BaTiO<sub>3</sub> tetragonal.

Miot y cols.<sup>[79]</sup>, (1995) encontraron que el BaTiO<sub>3</sub> obtenido mediante el método de resina cítrica es una mezcla de fases tetragonal y cúbica, esto de acuerdo a las intensidades relativas de los picos (400). Asumiendo que la fase cúbica se encuentra en la superficie de los granos esféricos tetragonales, calcularon el espesor de la capa cúbica. También encontraron que la cantidad de fase cúbica decrece con el aumento de tamaño de grano. Observaron constantes dieléctricas más altas en muestras con tamaño de grano de 1.6 μm comparadas con muestras de tamaño de grano de 0.7 μm, esto se debió posiblemente a la mayor presencia de la fase cúbica en la muestra 0.7 μm, que no se ve afectado por la transición ferroeléctrica.

Hirata et al.<sup>[80]</sup>, (1996) encontraron que cuando se tienen polvos con tamaños de grano fino sinterizados a 950 y 1100°C el prensado isostático en caliente da lugar a una porosidad más baja (<10%) en comparación a la sinterización convencional (30-40%). Sin embargo, el efecto de esto sobre la constante dieléctrica no es muy claro, ya que muestras con mayor densidad tenían menores valores de constante dieléctrica. Además, los efectos de la porosidad sobre la constante dieléctrica eran casi inexistentes para granos de tamaño submicrométrico. Sin embargo, disminuyendo el nivel de porosidad se encontró que se reducía drásticamente la pérdida dieléctrica. También encontraron que con tamaños de grano inferiores a 0.4 μm se obtenía la fase cúbica. El parámetro C se incrementa al aumentar el tamaño de grano hasta un máximo de aproximadamente 3μm. También observaron un ligero incremento en el parámetro de red del BaTiO<sub>3</sub> cúbico para granos muy finos. Encontraron que la constante dieléctrica es mayormente dominada por el tamaño de grano; con aproximadamente 1.4μm.

En 2001 Morrison et al. estudiaron el mecanismo de compensación de cargas en BaTiO<sub>3</sub> dopado con La<sup>3+</sup>, el diagrama de fases resultante confirmó que el principal mecanismo de

dopaje involucra la compensación iónica a través de la creación de vacancias de titanio. Las muestras sinterizadas en oxígeno a temperaturas de entre 1350-1400°C mostraron un comportamiento como aislantes eléctricos, consistentes con un mecanismo de compensación iónica. Muestras calentadas en aire o atmósferas de baja presión parcial de oxígeno a similares temperaturas pierden una pequeña cantidad de oxígeno y se alcanza un segundo mecanismo de compensación electrónica en adición del primero, como resultado las muestras resultaron en una coloración oscura con un comportamiento semiconductor. El comportamiento de aislante a semiconductor es reversible mediante el cambio de la atmósfera durante el calentamiento<sup>[81]</sup>.

Aparna et al. estudiaron el efecto del dopaje de  $\text{La}^{3+}$  sobre las propiedades eléctricas y ópticas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ . Prepararon composiciones  $x = 0.0005, 0.001$  y  $0.003$  con polvos comerciales de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$  a través de la ruta en estado sólido. Las mezclas fueron molidas en un mortero de ágata en acetona y posteriormente calcinadas a 1100°C durante 2 horas. Posteriormente las muestras fueron compactadas con 2% de alcohol polivinílico como aglutinante bajo una presión de 5 MPa. Después estos pellets fueron sinterizados a 1300°C bajo una atmósfera oxidante de aire. Los resultados indicaron la formación de la fase  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  para  $x = 0.0005, 0.001$  y  $0.003$ . El dopaje con  $\text{La}^{3+}$  condujo a un pequeño cambio en la red, la constante dieléctrica y la temperatura de transición ferroeléctrica aumentaron conforme se incremento el contenido de  $\text{La}^{3+}$ . La muestra con  $x = 0.003$  posee la máxima constante dieléctrica<sup>[82]</sup>.

Morrison et al. investigaron un nuevo mecanismo para la obtención de cerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  con altas permitividades, prepararon composiciones de  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ , los materiales precursores fueron  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  con purezas de ~99.98%; estos polvos se molieron en un mortero de ágata con acetona, se secaron y se sinterizaron en un flujo de oxígeno, los ciclos de calentamiento fueron de 1200°C durante 3 horas, y 1350°C durante 3 días con una remolienda diaria en un molino planetario durante 5 minutos. Se compactaron pellets en frío y se sinterizaron a 1350°C durante toda la noche en oxígeno para las mediciones de impedancia. Este mecanismo que combina el dopaje en el sitio A con la creación de vacancias de Ti ha sido establecido como un método que incrementa la máxima permitividad en cerámicos base  $\text{BaTiO}_3$ . Muestras preparadas con  $\text{La}^{3+}$  de

acuerdo con el mecanismo  $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  y procesadas en oxígeno son eléctricamente aislantes, muestras dopadas tienen permitividades máximas de 20000. La temperatura de Curie decrece linealmente conforme se incrementa el contenido de lantano. El procesamiento en una atmósfera de oxígeno es básico para evitar la reducción del  $Ti^{4+}$  y demostrar que, bajo estas condiciones el lantano no actúa como un dopante donador en el  $BaTiO_3$ , en cambio, el balance de carga se mantiene por la creación de vacancias de titanio<sup>[83]</sup>.

En 2007, X. Zhu, J. Wang y Z. Zhang sintetizaron polvos de  $BaTiO_3$  mediante el método hidrotermal usando como polvos precursores  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  y  $TiO_2$ , además de KOH como mineralizante. Primeramente el KOH fue disuelto en agua destilada caliente para preparar la solución alcalina acuosa, posteriormente se adicionaron 2 g de  $TiO_2$  a la solución de  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  agregándose la solución de KOH mientras se agitaba para lograr un completo mezclado. La mezcla se trasvasó a una autoclave de 50 mL de capacidad ajustándose la concentración de Ba y Ti a 0.5 M y la del KOH a 1.0 M. La reacción hidrotermal se llevó a cabo a 220 °C durante 3 días en un horno. Después de finalizada la reacción la autoclave se retiró del horno y se enfrió a temperatura ambiente. Los polvos de  $BaTiO_3$  se filtraron y lavaron con ácido acético diluido y agua desionizada varias veces con la finalidad de remover impurezas. Finalmente, se secaron a 80 °C en un horno durante 24 h. Los patrones de DRX de los polvos obtenidos mostraron picos característicos de la fase cúbica de  $BaTiO_3$  (JCPDS No. 31-174), así como también un pico intenso en  $2\theta=25^\circ$  y otro de menor intensidad en  $2\theta=27.7^\circ$  correspondientes a  $BaCO_3$  en forma de witherita (JCPDS No. 45-1471). Estas impurezas de  $BaCO_3$  se deben probablemente por la disolución de  $CO_2$  de la atmósfera en la solución alcalina y seguida de la precipitación de  $BaCO_3$  insoluble. La formación de  $BaCO_3$  interfiere con la síntesis de  $BaTiO_3$ , se debe tener cuidado de mantener un ambiente libre de  $CO_2$ , o lavar las muestras con ácido fórmico para remover el  $BaCO_3$ . La morfología y el tamaño de grano de los polvos sintetizados mostraron partículas esféricas de aproximadamente 100 nm. Los resultados de Raman muestran picos en 175 y 305  $cm^{-1}$ , y bandas más anchas en 265, 520 y 720  $cm^{-1}$  correspondientes a la fase de  $BaTiO_3$  tetragonal. Así como también bandas en 148, 400 y 645  $cm^{-1}$  correspondientes a  $TiO_2$  en forma de anatasa sin reaccionar. Estas pequeñas cantidades de  $TiO_2$  sin reaccionar son difíciles de detectar

mediante DRX, pero son fácilmente mostradas mediante Raman por el pico característico en  $150\text{ cm}^{-1}$ . La ausencia de un pico en  $305\text{ cm}^{-1}$  (pico característico de la fase tetragonal) sugiere que la fase tetragonal no es la fase dominante dentro de los nanopolvos sintetizados de BT, por lo que se concluye que la simetría cúbica es la dominante en estos polvos sintetizados mediante la vía hidrotermal<sup>[84]</sup>.

N. Vittayakorn<sup>[85]</sup> investigó las propiedades dieléctricas del cerámico  $\text{Ba}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{TiO}_3$  preparado mediante la ruta de reacción en estado sólido. Resultados de DRX revelaron la formación de perovskita monofásica sin detectar la presencia de fases secundarias. La constante dieléctrica se incrementó conforme aumentó la temperatura de sinterización, mientras que la temperatura de transición permaneció sin cambios.

# Capítulo 2

## Desarrollo Experimental

### 2.1 Introducción

Se investigó el efecto del dopaje de  $\text{Nb}^{5+}$  en el sitio B de la estructura tipo perovskita del  $\text{BaTiO}_3$ . Las diferentes composiciones fueron preparadas mediante la reacción en estado sólido ( $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ), y la ruta de titanato de bario ( $\text{BaCO}_3 + \text{BaTiO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ); los polvos precursores empleados fueron óxidos y carbonatos:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{BaTiO}_3$ ; se estudiaron los mecanismos de vacancias de titanio ( $V_{\text{Ti}}$ ) ( $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ ), con  $x = 0.00025, 0.00075, 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.0625$  y  $0.075$  de  $\text{Nb}^{5+}$ , ambos por BTR y SSR. Vacancias de bario ( $V_{\text{Ba}}$ ) ( $\text{Ba}_{1-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) con  $x = 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  por BTR, y  $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  por SSR; así como también el mecanismo de compensación electrónica ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) con  $x = 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  de  $\text{Nb}^{5+}$  por BTR, y  $x = 0.001, 0.003, 0.005, 0.04, 0.08, 0.20$  y  $0.25$  de  $\text{Nb}^{5+}$  por SSR. Los polvos y pellets preparados mediante estos mecanismos se caracterizaron por análisis de tamaño de partícula, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de Raman y mediciones eléctricas (capacitancia y permitividad). En la Tabla V se muestran las diferentes composiciones y temperaturas máximas a las cuales se sinterizaron.

### 2.2 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron  $\text{BaTiO}_3$  (Merck EINECS No. 234-975-0 99.90%),  $\text{BaCO}_3$  (Sigma-Aldrich cas No. 513-77-9 99.0%),  $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich cas No. 1317-80-2 99.99%) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich cas No. 1313-96-8 99.99%). Los polvos se secaron en una estufa tipo mufla durante 24 horas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a excepción del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  el cual se seco a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas en un horno de alta temperatura con la finalidad de eliminar totalmente la humedad. Posterior al secado, los polvos se pesaron en las cantidades correspondientes a las diferentes estequiometrías de acuerdo a los mecanismos utilizados hasta obtener 6 gramos de polvo; moliéndose durante tres horas en recipientes de PET con acetona grado analítico, y como medio molturador bola de alúmina.

Tabla V. Composiciones obtenidas mediante los tres mecanismos estudiados, y temperaturas a la cual fueron sinterizados. \* 1500 °C/5h

| <b>MECANISMOS</b>                      |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|
| <i>Vacancias de Titanio (VTi)</i>      |  | <i>Vacancias de Bario (VBa)</i>        |  | <i>Compensación Electrónica</i>        |  |
| <i>Ruta de BaTiO<sub>3</sub> (BTR)</i> | <i>Reacción en estado sólido (SSR)</i> | <i>Ruta de BaTiO<sub>3</sub> (BTR)</i> | <i>Reacción en estado sólido (SSR)</i> | <i>Ruta de BaTiO<sub>3</sub> (BTR)</i> | <i>Reacción en estado sólido (SSR)</i> |
| 0.00025 *                              | 0.00025 *                              | -                                      | 0.001 *                                | -                                      | 0.001 *                                |
| 0.00075 *                              | 0.00075 *                              | -                                      | 0.003 *                                | -                                      | 0.003 *                                |
| 0.00125 *                              | 0.00125 *                              | 0.005 *                                | 0.005 *                                | 0.005 *                                | 0.005 *                                |
| 0.0025 *                               | 0.0025 *                               | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      |
| 0.005 *                                | 0.005 *                                | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      |
| 0.01 *                                 | 0.01 *                                 | 0.04 *                                 | 0.04 *                                 | 0.04 *                                 | 0.04 *                                 |
| 0.02 *                                 | 0.02 *                                 | 0.08 *                                 | 0.08 *                                 | 0.08 *                                 | 0.08 *                                 |
| 0.025 *                                | 0.025 *                                | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      |
| 0.05 *                                 | 0.05 *                                 | 0.20<br>1200°C/5h                      | 0.20<br>1200°C/5h                      | 0.20<br>1200°C/5h                      | 0.20<br>1200°C/5h                      |
| 0.0625 *                               | 0.0625<br>1350°C/5h                    | 0.25<br>1350°C/5h                      | 0.25<br>1200°C/5h                      | 0.25<br>1200°C/5h                      | 0.25<br>1200°C/5h                      |
| 0.075 *                                | 0.075<br>1350°C/5h                     | -                                      | -                                      | -                                      | -                                      |

### 2.3 Molienda de polvos precursores

Como se comentó anteriormente, la molienda de los polvos precursores se llevó a cabo en recipientes cilíndricos de PET de 250 mL de capacidad, como medio de molienda se usaron bolas de alúmina de 3 mm de diámetro con una relación material:bolas de 1:15. Muestras de 6 g de la mezcla de los polvos precursores de acuerdo a las estequiometrías de los tres mecanismos y la ruta de BaTiO<sub>3</sub> y la reacción en estado sólido, se molieron en húmedo con 100 mL de acetona durante tres horas. Las mezclas se recuperaron mediante filtración, dejando evaporar la acetona y se secaron en una estufa tipo mufla a 200 °C. Posteriormente, las mezclas se molieron en un mortero de ágata con la finalidad de eliminar los aglomerados y se decarbonataron a 1000 °C durante 5 h para eliminar el CO<sub>2</sub>.

### 2.4 Sinterización de polvos

Los polvos recuperados se sinterizaron en crisoles de platino a 1100, 1200, 1300, 1400, y 1500 °C de acuerdo al ciclo de calentamiento mostrado en la Figura 32. Después de calcinar los polvos de cada composición se molieron nuevamente en mortero de ágata y se tomó muestra de cada temperatura para conformar los pellets.

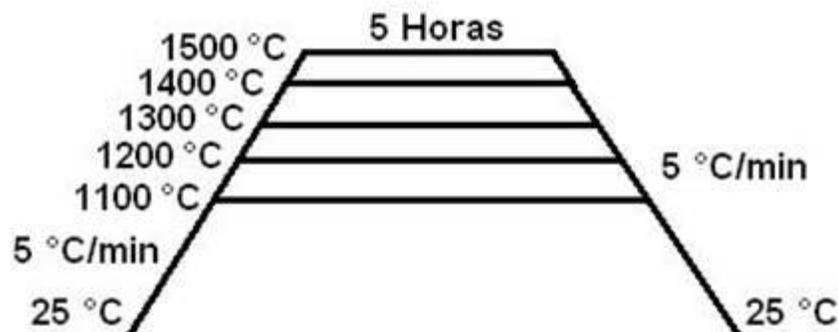


Figura 32. Ciclo de calentamiento de la sinterización de las diferentes composiciones.

## 2.5 Compactación de Polvos

La compactación de los pellets se realizó con un dado de matriz cilíndrica de manera uniaxial en una prensa hidráulica marca Buehler a 3 toneladas de presión sobre el polvo al cual se le agregó de 2 a 3 gotas de acetona como aglutinante; obteniéndose probetas cilíndricas de  $\approx 0.8$  cm de diámetro x 0.15 a 0.4 cm de altura; la determinación de la densidad en verde de las probetas se estimó a partir de sus dimensiones y peso.

## 2.6 Sinterización de Pellets

La sinterización de los pellets se llevó a cabo en un horno tipo mufla marca Thermolyne, modelo 46200 con 8 elementos de calentamiento de superkanthal 33 en aire. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 5 °C/min hasta llegar a la temperatura de sinterización (1100, 1200, 1300, 1400 y 1500 °C), manteniendo una meseta de 5 horas con la finalidad de obtener fases puras evitando la presencia de fases secundarias. Los pellets se colocaron sobre láminas de Pt para evitar el contacto entre la muestra y el refractario del horno.

## 2.7 Técnicas Experimentales

### 2.7.1 Análisis de tamaño de partícula

El análisis de tamaño de partícula se realizó en un equipo Beckman Coulter LS 13320, el cual mide la distribución de tamaños de partículas suspendidas en líquido o en forma de

polvo seco, de acuerdo al principio de difracción de luz láser. El equipo mide la distribución de tamaños de partícula mediante la medición del patrón de luz dispersada por las partículas de la muestra. Este patrón de luz dispersada es comúnmente llamado patrón de dispersión o función de dispersión. Más específicamente, un patrón de dispersión está formado por la intensidad de la luz como una función del ángulo de dispersión. Cada patrón de la partícula es característico de su tamaño. El patrón medido por el equipo es una suma de los patrones dispersados por cada partícula de la muestra<sup>[86]</sup>.

Aproximadamente 200 mg de polvo en 50 mL de hexametáfosfato de sodio como dispersante se agitaron magnéticamente durante 24 h con la finalidad de eliminar los aglomerados, de esta mezcla se tomaron de 4 a 6 gotas para la realización del análisis.

### **2.7.2 Difracción de Rayos-X (DRX)**

La determinación de la estructura cristalina y de las fases presentes en el material sinterizado se realizó con la técnica de difracción de rayos X. Las muestras se estudiaron en forma de pastillas. Para realizar los experimentos se empleó un difractómetro Inel modelo Equinox 2000 con radiación  $K\alpha$  de Cu.

Los rayos-X interactúan con electrones en la materia, cuando un haz de rayos-X choca sobre la superficie de un material éste haz se dispersa en varias direcciones por las nubes de electrones de los átomos. Si la longitud de onda de los rayos-X es comparable a la separación entre los átomos entonces ocurre la interferencia. Para un arreglo ordenado de centros dispersos (tal como átomos o iones en un sólido cristalino), esto puede dar lugar a una interferencia máxima y mínima. Las longitudes de onda de rayos-X usadas en experimentos de DRX están típicamente entre 0.6 y 1.9 Å. Los electrones del haz son creados por calentamiento en vacío de un filamento de tungsteno (emisión termoiónica) y acelerados mediante alto voltaje (típicamente 30000 V) a través del metal objetivo. Los electrones del centro son expulsados del metal objetivo produciéndose rayos-X característicos de este metal. Mediante una ventana de berilio en el tubo el haz de rayos-X escapan del tubo, ya que el berilio por tener un número atómico bajo es transparente a los rayos-X<sup>[87]</sup>. El análisis por difracción de rayos-X es importante ya que es una técnica común para identificar directamente fases cristalinas (y mezcla de fases cristalinas) en

muestras. DRX no puede aplicarse a muestras no cristalinas ya que esta técnica esta basada en las distancias entre los planos ordenados en cristales<sup>[88]</sup>.

### 2.7.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Los pellets se caracterizaron microestructuralmente mediante MEB, estos se prepararon mediante técnicas metalográficas convencionales, recubriéndose con una capa metálica de Au mediante evaporación para su observación; se utilizó un microscopio marca JEOL 6300 con un voltaje de aceleración de 30 kV y una distancia de trabajo de 21 mm.

La microscopía de barrido electrónico (MEB) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies, estructuras, morfologías de materiales precursores y sinterizados; así también se pueden observar superficies de fractura y secciones pulidas con alta resolución. El MEB utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Las ventajas del MEB frente a la microscopía óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 300.000x) y mayor profundidad de campo. En esta técnica, un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utiliza principalmente los electrones secundarios, que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica<sup>[89]</sup>.

### 2.7.4 Espectroscopía de Raman

Para este análisis se usó un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier acoplado a Raman modelo Spectrum Gx marca Perkin-Elmer, con láser de cristal de Neodimio con una longitud de onda de 1064 nm. Se utilizaron aproximadamente 250 mg analizándose en un intervalo de 0 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La espectroscopia Raman provee información acerca de vibraciones moleculares las cuales pueden usarse para identificar y cuantificar muestras. La técnica involucra el brillo de una fuente de luz monocromática (láser) sobre una muestra y detectando la luz dispersada. La mayoría de esta luz es de la misma frecuencia que la de la fuente de excitación; esta es conocida como dispersión

Rayleigh o elástica. Una cantidad muy pequeña de luz dispersada ( $10^{-6}$  veces la intensidad de la luz incidente) es convertida en energía de la frecuencia del láser debido a las interacciones entre las ondas electromagnéticas incidentes y los niveles de energía vibracional de las moléculas en la muestra. El espectro de Raman de la muestra resulta de graficar la intensidad de esta luz contra la frecuencia. En general, los espectros de Raman se representan con respecto a la frecuencia del láser de tal manera que la banda de Rayleigh se encuentra en  $0 \text{ cm}^{-1}$ . En esta escala, la posición de la banda se encuentra en frecuencias que corresponden a los diferentes niveles de energía de las vibraciones de los grupos funcionales<sup>[90]</sup>.

### 2.7.5 Capacitancia y Permitividad

Para las mediciones de capacitancia se utilizó un LCR-meter (medidor de capacitancia, inductancia y resistencia) marca Escort modelo 3132A, ajustando el valor de frecuencia a 1KHz, cubriendo un rango de temperatura de 20 a 200 °C en un horno tubo marca Barnstead International modelo F21100; previamente se fabricaron los capacitores cubriendo ambas caras del pellet con una capa de pasta de Ag-Pt dejándose secar en una mufla a 200 °C durante 20 minutos. Después de secarse completamente se colocaron delgadas láminas de platino como electrodos en ambas caras con pasta de Ag-Pt secándose a 900 °C por 3 horas para endurecer la pasta y fijar los electrodos. Con estos valores de capacitancia se calculó la permitividad relativa también llamada constante dieléctrica con la siguiente relación:

$$\kappa = \frac{Ct}{A\epsilon_0} \quad \text{ecuación 11}$$

Donde  $\kappa$  es la constante dieléctrica del material,  $C$  es la capacitancia del material,  $t$  es el espesor del capacitor,  $A$  es el área del capacitor y  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío ( $8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ ).

### 2.7.6 Espectroscopia de Impedancia

El concepto de impedancia eléctrica fue introducida por Oliver Heaviside alrededor de 1880, desarrollándose rápidamente en términos de diagramas de vectores y representación compleja por A. E. Kenelly, y especialmente por C. P. Steinmetz. La

espectroscopia de impedancia es solo una rama específica del árbol de mediciones eléctricas. La magnitud y dirección de un vector planar en un sistema de ejes ortogonales puede ser expresado mediante la suma vectorial de los componentes a y b a lo largo de los ejes, esto es, mediante el número complejo  $Z=a+jb$ . El número imaginario  $j=\sqrt{-1}=\exp(j\pi/2)$  indica una rotación en sentido contrario a las manecillas del reloj por  $\pi/2$  con relación al eje x. De este modo, la parte real de Z, a, se encuentra en la dirección del eje real x, y la parte imaginaria b, se encuentra a lo largo del eje y. En impedancia  $Z(\omega)=Z'+jZ''$  puede ser graficado en un plano en coordenadas rectangulares o polares, tal como se muestra en la Figura 33<sup>[91]</sup>.

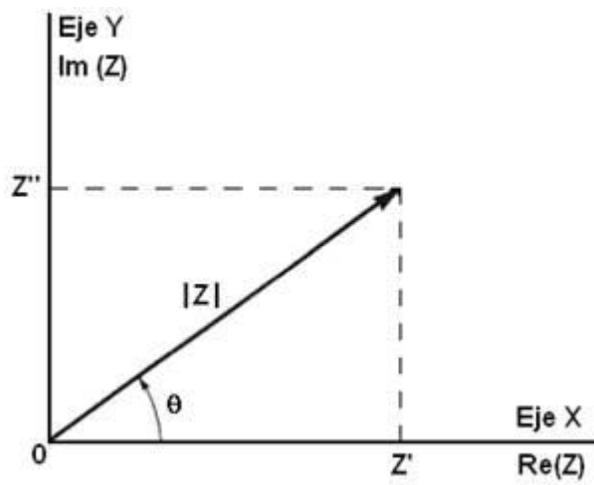


Figura 33. Impedancia (Z) graficada en un vector planar usando coordenadas rectangulares y polares<sup>[91]</sup>.

Se tienen dos valores de coordenadas rectangulares:

$$Re(Z)=Z' = |Z| \cos \theta \quad \text{ecuación} \quad 12$$

$$Im(Z)=Z'' = |Z| \sin \theta \quad \text{ecuación} \quad 13$$

Con la fase angular:

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad \text{ecuación} \quad 14$$

Y el módulo:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad \text{ecuación 15}$$

Existen otras magnitudes o cantidades derivadas relacionadas a la espectroscopía de impedancia; la primera es la admitancia,  $Y=Z^{-1}=Y'+jY''$ . En el dominio complejo donde  $v$ ,  $i$  y  $Z$  son considerados complejos, podemos escribir  $v=Zi$  o alternativamente  $i=Yv$ . Es también usual en espectrometría de impedancia expresar  $Z$  y  $Y$  en términos de componentes de resistividad y capacitancia como  $Z=R_s(\omega)-jX_s(\omega)$  y  $Y=G_p(\omega)+jB_p(\omega)$ , donde la reactancia es igual a  $X_s=[\omega C_s(\omega)]^{-1}$  y la susceptancia  $B_p=\omega C_p(\omega)$ . La notación de  $C_s$  y  $C_p$  corresponde a circuitos en serie y paralelo, respectivamente. Las otras dos cantidades son definidas como función de módulo  $M=j\omega C_c Z=M'+jM''$ , y la constante compleja dieléctrica o permitividad dieléctrica  $\epsilon=M^{-1}=Y/(j\omega C_c)=\epsilon'-j\epsilon''$ .  $C_c=\epsilon_0 A_c/l$  es la capacitancia de una celda vacía de área  $A_c$  y longitud de separación entre electrodos  $l$ . Como se comentó anteriormente, los datos de impedancia pueden ser representados en un plano de impedancia complejo sobre coordenadas cartesianas graficando  $Z''$  contra  $Z'$ , donde la impedancia compleja es  $Z^*=Z'-jZ''$  y  $j=\sqrt{-1}$ . Para obtener y calcular la capacitancia y resistencia de los materiales usando datos de espectroscopia de impedancia, es necesario tener un circuito equivalente para modelar la respuesta eléctrica. Cerámicos base  $BaTiO_3$  consisten en regiones de volumen y límites de grano y el circuito equivalente propuesto para análisis de datos consiste de dos elementos en paralelo resistor-capacitor (RC) conectados en serie tal y como se observa en la Figura 34. Un elemento representa la respuesta en volumen, mientras que la otra representa la respuesta en el límite de grano.

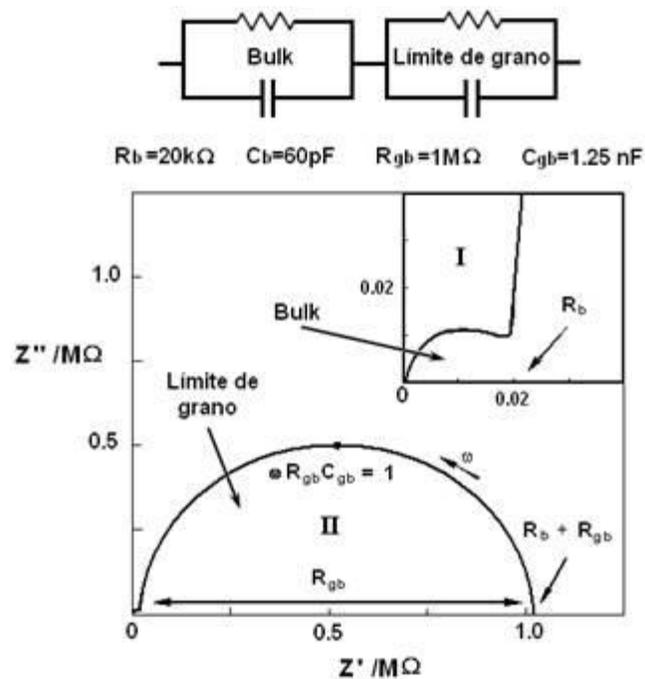


Figura 34. Gráfica típica de impedancia y su circuito equivalente<sup>[91]</sup>.

De la teoría de impedancia puede mostrarse que la respuesta de cada circuito en paralelo RC produce un semicírculo en el plano complejo de impedancia. La intercepción del semicírculo con el eje real nos da el valor de la resistencia, mientras que la capacitancia puede obtenerse con la frecuencia en la parte más alta del arco  $f_{\max}$ , usando la relación  $2\pi f_{\max}RC=1$ . Como se comentó anteriormente, en la Figura 34 el arco I representa la respuesta en volumen y ocurre a altas frecuencias, mientras que el segundo arco (II) se presenta a frecuencias más bajas y corresponde a la respuesta en el límite de grano. Si  $R_{gb}$  es más grande que  $R_b$  entonces es posible que solamente se observe un arco en la gráfica de impedancia. La Figura 35 muestra una gráfica representativa de módulo eléctrico ( $M^*$ ) para un material cerámico base  $BaTiO_3$ , el circuito equivalente se muestra en la Figura 34; cada elemento RC en paralelo produce un semicírculo. Los valores de capacitancia pueden ser calculados a partir de la intercepción con el eje real  $M'$  usando la relación  $M'=\varepsilon/C$ .

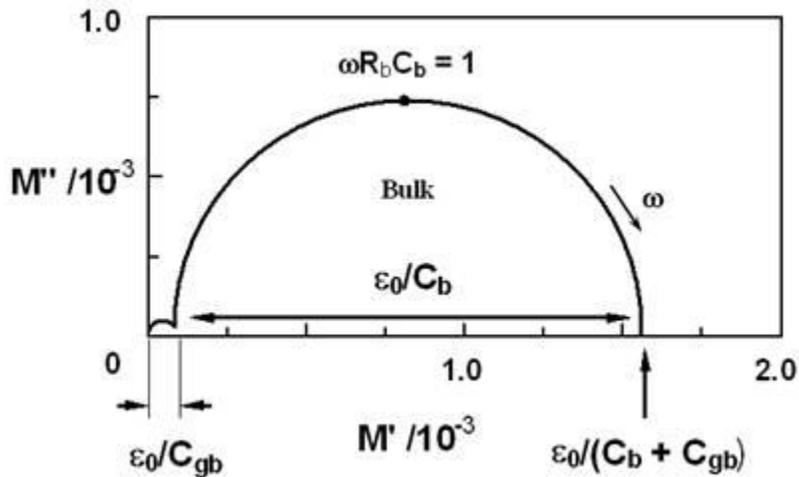


Figura 35. Gráfica típica de módulo<sup>[91]</sup>.

Puesto que el arco máximo en  $Z^*$  y  $M^*$  coinciden con la frecuencia de relajación para un elemento RC en particular, en la Figura 36 tenemos la combinación de gráficas espectroscópicas  $-Z''$  y  $M''$  donde podemos demostrar los valores asignados a R y C cuando mas de un elemento en paralelo RC este presente en el circuito equivalente. Para un pico de impedancia, el valor máximo de  $Z''$  es igual a  $R/2$  y el pico máximo del módulo  $M''$  es igual a  $\epsilon_0/2C$ . Las gráficas espectroscópicas combinadas de  $-Z''$  y  $M''$  son útiles donde la resistencia y capacitancia de los elementos RC difieren en varias órdenes de magnitud, por ejemplo,  $R_{gb} \gg R_b$  y  $C_{gb} \gg C_b$ , dándonos solamente un semicírculo en el plano complejo. Con la combinación de estas tres gráficas es posible separar las diferentes respuestas que ocurren en el cerámico.

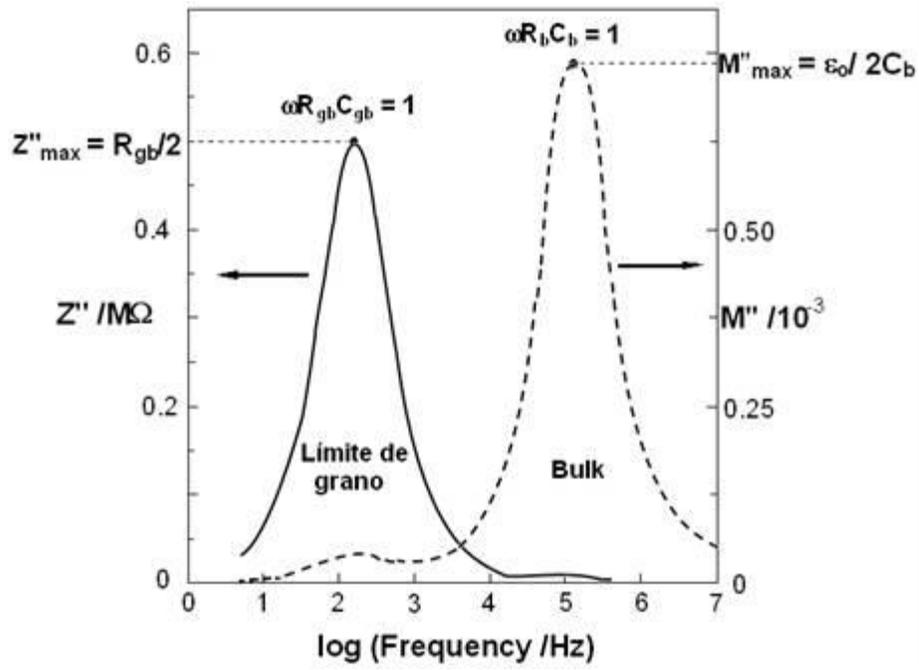


Figura 36. Gráfica espectroscópica combinada  $-Z''$ ,  $M''$  [91].

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1 Vacancias de Titanio ( $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ ) por BTR

#### 3.1.1 Resumen

Se prepararon composiciones mediante el mecanismo  $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$  por la ruta de titanato de bario, con  $x= 0.00025, 0.00075, 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.025, 0.05, 0.0625$  y  $0.075$  de  $\text{Nb}^{5+}$ . Los polvos se mezclaron y molieron durante 3 horas, recuperándose mediante filtrado y sinterizándolos desde  $1100$  hasta  $1500^\circ\text{C}$ . Se conformaron pellets por compactado uniaxial en frío los cuales se sinterizaron a temperaturas de  $1200, 1350$  y  $1500^\circ\text{C}$ , esto dependiendo del contenido de dopante. Los compactos se caracterizaron mediante MEB y DRX. Con los pellets se fabricaron capacitores a los cuales se les midió la capacitancia, con estos datos se calculó la permitividad. Algunas de las gráficas de permitividad mostraron la presencia de  $\text{BaTiO}_3$  remanente, lo cual no fue posible detectar mediante DRX. A todas las muestras en forma de polvo se les realizó una doble sinterización a  $1500^\circ\text{C}$  antes de compactarlos.

#### 3.1.2 Tamaño de partícula y morfología de los polvos precursores

Los resultados del análisis de tamaño de partícula se presentan en la gráfica 37, las muestras de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presentan un comportamiento trimodal, mientras que para el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{BaCO}_3$  se observa un comportamiento bimodal; con tamaños de partícula promedio para el  $\text{BaCO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2$  y  $\text{BaTiO}_3$  de  $8.14, 7.42, 8.94$  y  $2.66 \mu\text{m}$  respectivamente. Cabe señalar que en las micrografías de la Figura 38 se observan un tamaño de partícula menor que el promedio reportado anteriormente, esto se debe a la preparación de la muestra, ya que en una solución de hexametáfosfato de sodio al 2 % como dispersante, se agregó  $0.5 \text{ g}$  de polvo precursor manteniendo en agitación magnética durante 24 horas para eliminar los aglomerados; se colocó una gota de solución sobre el portamuestras para MEB dejándose secar, por lo que en este proceso existe el fenómeno de

sedimentación de partículas, en el cual las más grandes tienden a asentarse más rápidamente, observándose en la parte superior las de menor tamaño.

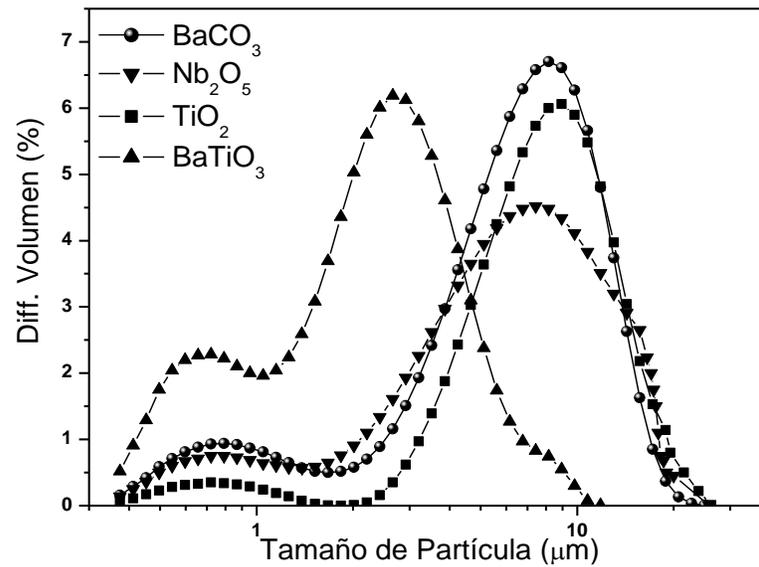
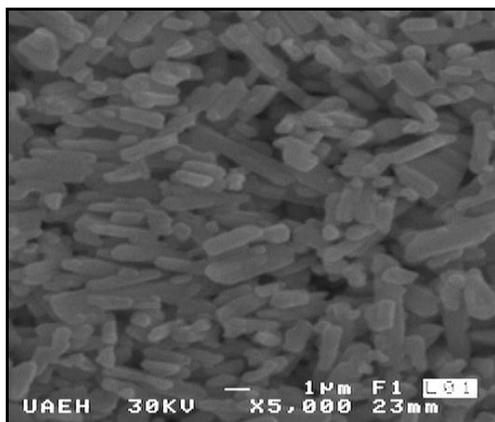
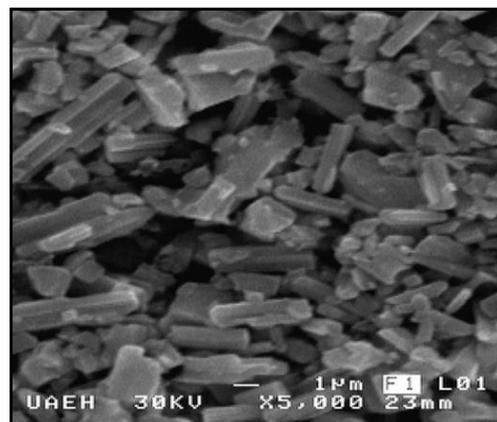


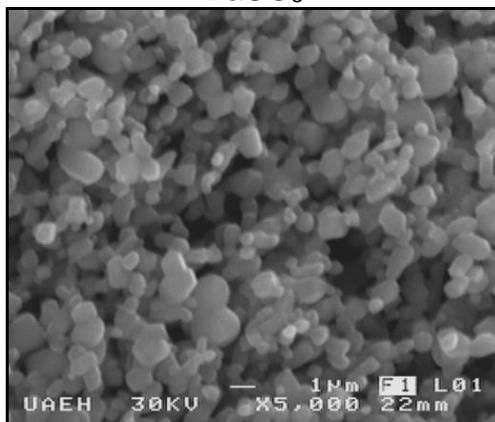
Figura 37. Tamaño de partícula de los polvos precursores.



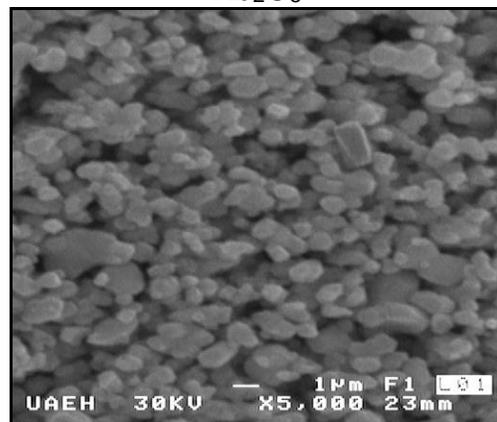
BaCO<sub>3</sub>



Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



TiO<sub>2</sub>



BaTiO<sub>3</sub>

Figura 38. Morfología de polvos precursores.

Los polvos precursores de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  son de morfología acicular con tamaños  $>1\mu\text{m}$  de largo, mientras que para el  $\text{TiO}_2$  las partículas son cuasiesféricas con dimensiones  $>1\mu\text{m}$ , el  $\text{BaTiO}_3$  presenta partículas redondeadas con tamaños  $\geq 1\mu\text{m}$ .

### 3.1.3 Difracción de rayos-X (DRX)

En la Figura 39 se observan los patrones de DRX desde  $x= 0.00025$  hasta  $x= 0.075$  de los pellets sinterizados a  $1500^\circ\text{C}$  durante cinco horas en aire; los difractogramas con  $x= 0.00025$  y  $x= 0.00075$  presentan dos picos en  $2\theta=44.83$ ,  $44.71$  y  $2\theta=45.25$ ,  $45.13$  respectivamente correspondientes al  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal, de acuerdo con la carta JCPDS 050626; mientras que las muestras por arriba de  $0.00075$  se observan los picos característicos al  $\text{BaTiO}_3$  cúbico de acuerdo con la carta JCPDS 310174. La muestra  $x= 0.075$  presenta una mezcla de fase cúbica con la fase secundaria identificada como  $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$  de acuerdo a la carta JCPDS 84-1068, la cual tiene aplicaciones en microondas; para este mecanismo, la fase secundaria aumenta su intensidad al incrementarse el contenido de  $\text{Nb}^{5+}$  sinterizando a  $1500^\circ\text{C}$ .

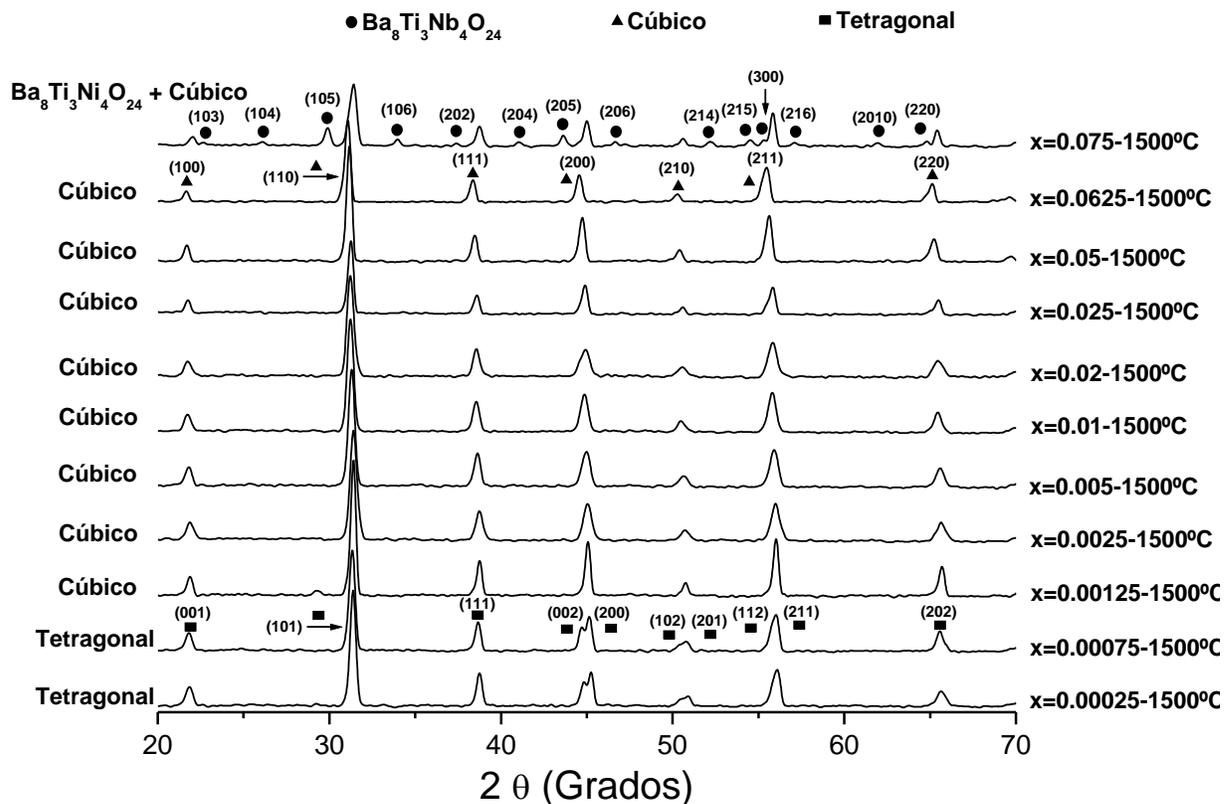


Figura 39. Patrones de difracción mediante el mecanismo de  $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$  por la ruta de titanato de bario.

En la Figura 40 se observa un acercamiento de las gráficas en el rango de  $2\theta \approx 34-52^\circ$  de los patrones de difracción de la Figura 39, en éstos se observa un desplazamiento de los picos hacia la izquierda provocado por el ensanchamiento de la red, en el caso de la fase tetragonal se presenta en el eje c, mientras que para las cúbicas en el eje a.

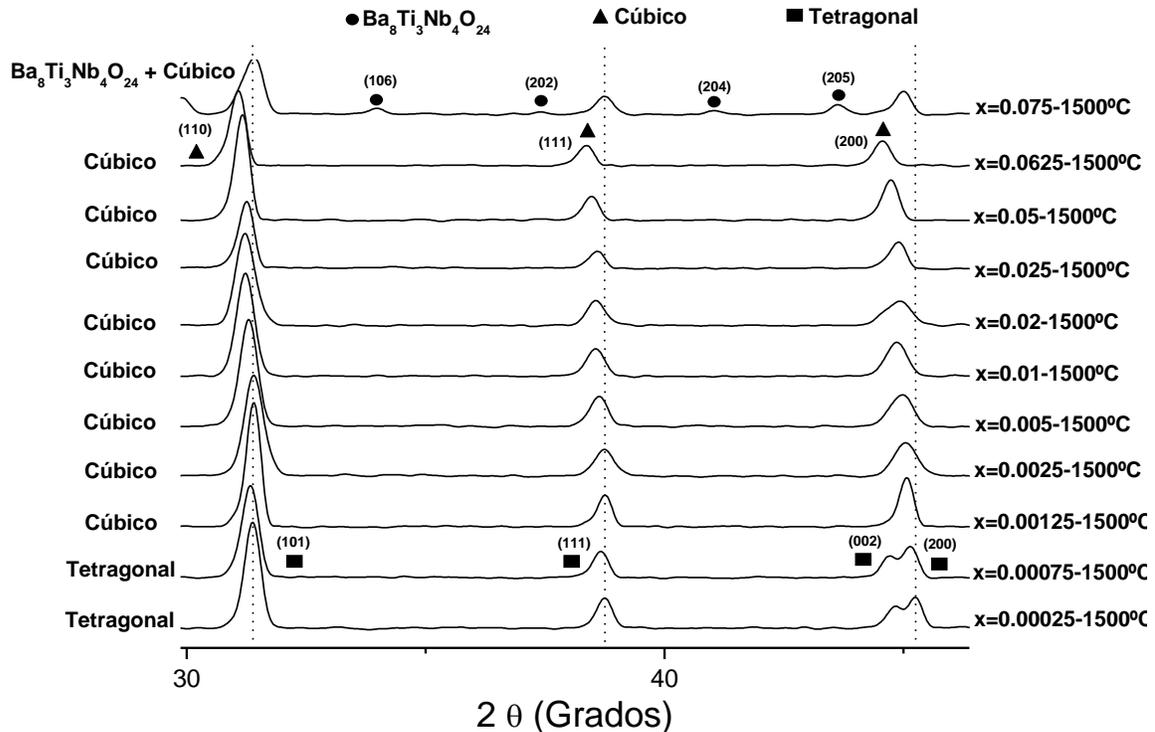
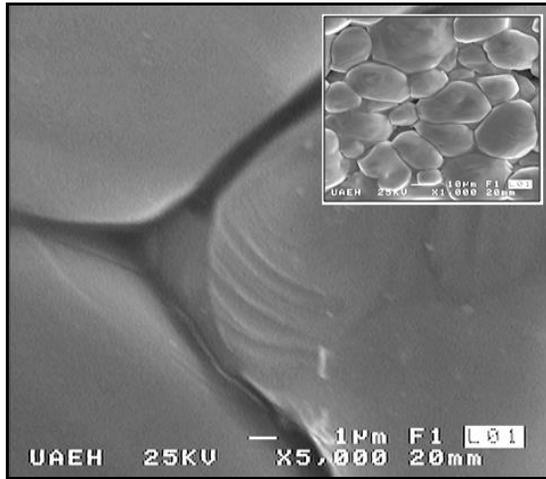
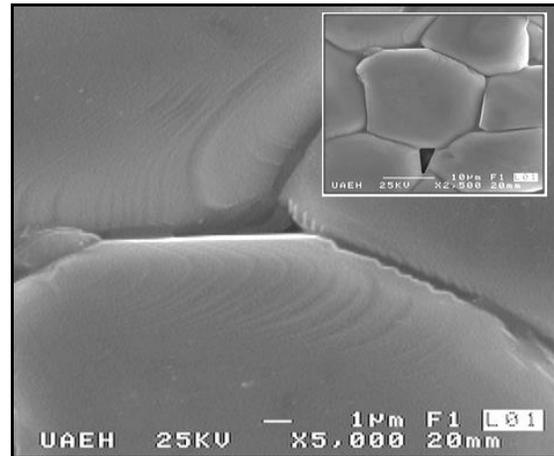
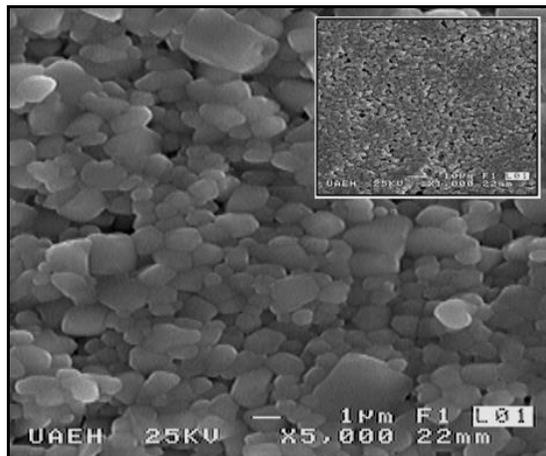
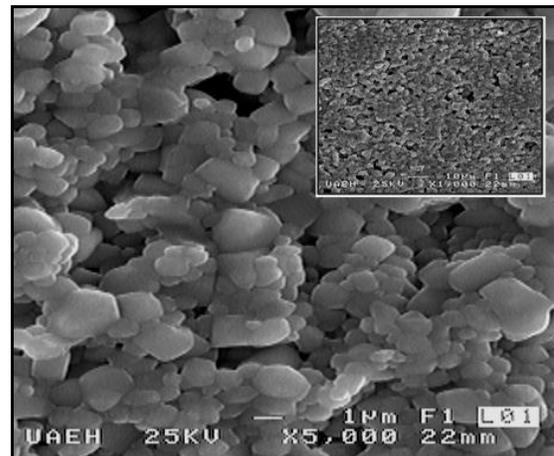
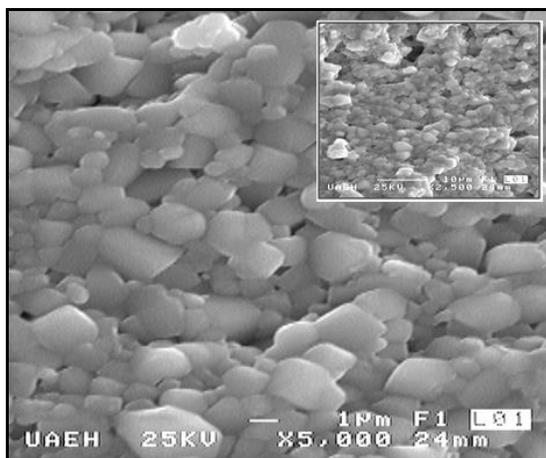
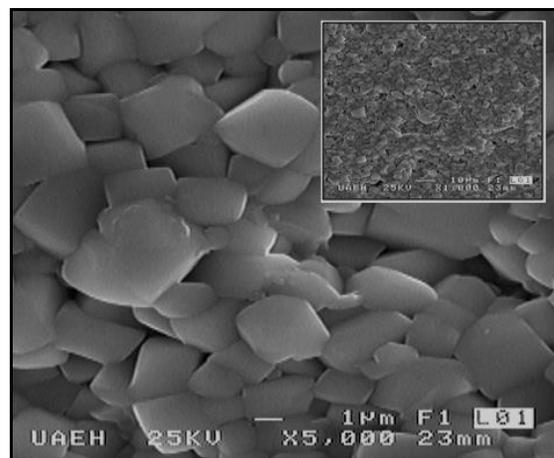


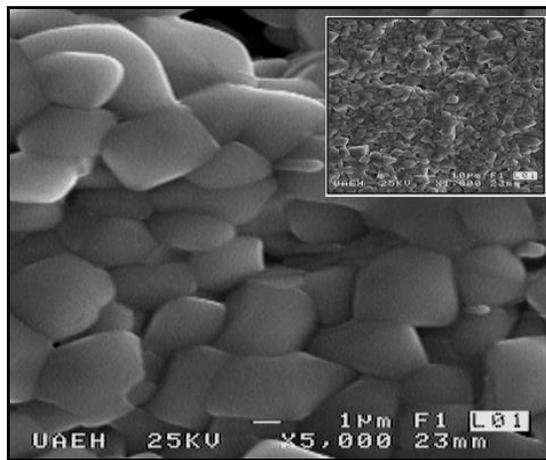
Figura 40. Acercamiento de los patrones de difracción de la figura 39.

### 3.1.4 Caracterización Morfológica (MEB)

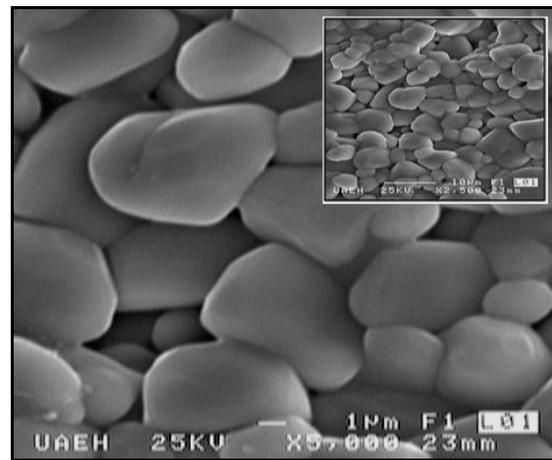
En la Figura 41 se presentan las micrografías de la superficie de fractura de los pellets sinterizados, en las muestras con  $x= 0.00025$  y  $0.00075$  se observan típicas estructuras de uniones triples con crecimiento de límites de grano, con tamaños  $>10\mu\text{m}$ . La micrografías correspondientes a  $x= 0.00125$ ,  $0.0025$  y  $0.005$  presentan una morfología similar con granos redondeados con tamaño de  $\geq 1\mu\text{m}$ , observándose en las micrografías insertadas un bajo porcentaje de porosidad y alta densidad. En las micrografías de  $x= 0.01$ ,  $0.02$  y  $0.025$  se aprecia que al incrementar el contenido de dopante aumenta el tamaño de grano, observándose granos  $\geq 10\mu\text{m}$ . La micrografía  $x= 0.05$  y de acuerdo a la micrografía del recuadro se presentan granos de  $\approx 10\mu\text{m}$  con formas angulosas. Incrementando el porcentaje de dopante hasta  $x= 0.0625$  se observa la sinterización en

fase líquida, la cual es la sinterización de un polvo en la presencia de un líquido, en donde generalmente el líquido solidifica por debajo de la temperatura de sinterización.

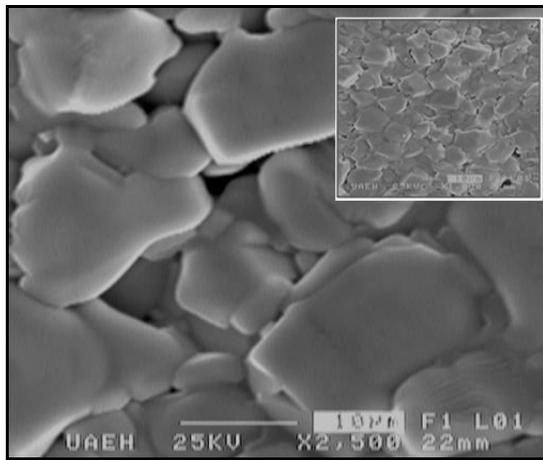
 $x = 0.00025$  $x = 0.00075$  $x = 0.00125$  $x = 0.0025$  $x = 0.005$  $x = 0.01$



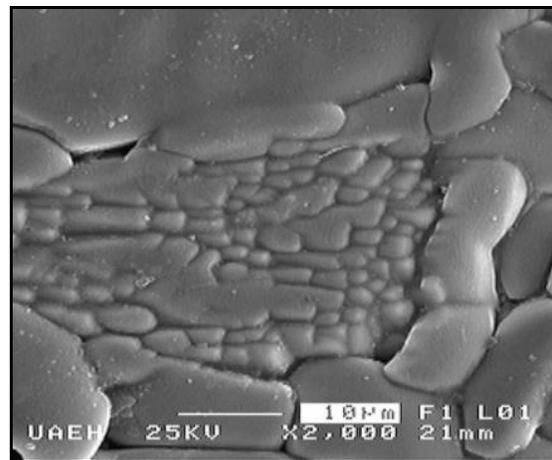
x= 0.02



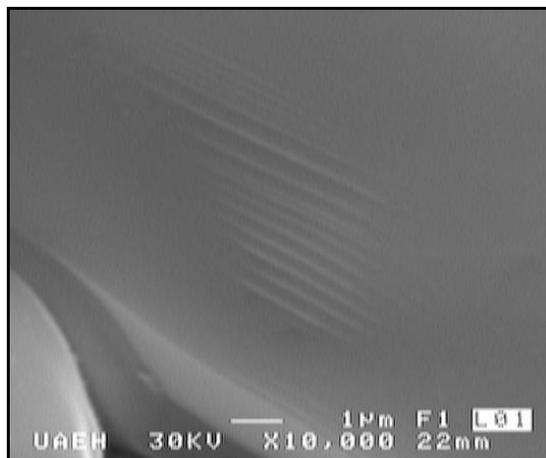
x= 0.025



x= 0.05



x= 0.0625



x= 0.075



Figura 41. Micrográficas de superficies de fractura de los pellets obtenidos mediante el mecanismo de  $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$  por la ruta de titanato de bario.

Finalmente, para la muestra  $x=0.075$  se aprecia un patrón de dominios ferroeléctricos característicos de este material explicado en el Capítulo 1, en la otra micrografía tenemos granos columnares de aproximadamente  $50\ \mu\text{m}$  inmersos en una fase vítrea, en los cuales se presenta cierta transparencia, lo cual permite la posibilidad de continuar otra rama de la investigación con respecto a cristales traslúcidos con aplicaciones en óptica.

### 3.1.5 Espectroscopía de Raman

En la Figura 42 se presentan los resultados de Raman obtenidos en un intervalo de  $100$  a  $1200\ \text{cm}^{-1}$  de los polvos dopados y sinterizados en aire a  $1400^\circ\text{C}$ . En los polvos de  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar ( $x=0$ ) distingue un pequeño pico en  $\approx 205\ \text{cm}^{-1}$ , otro muy ancho en  $\approx 265\ \text{cm}^{-1}$ ,

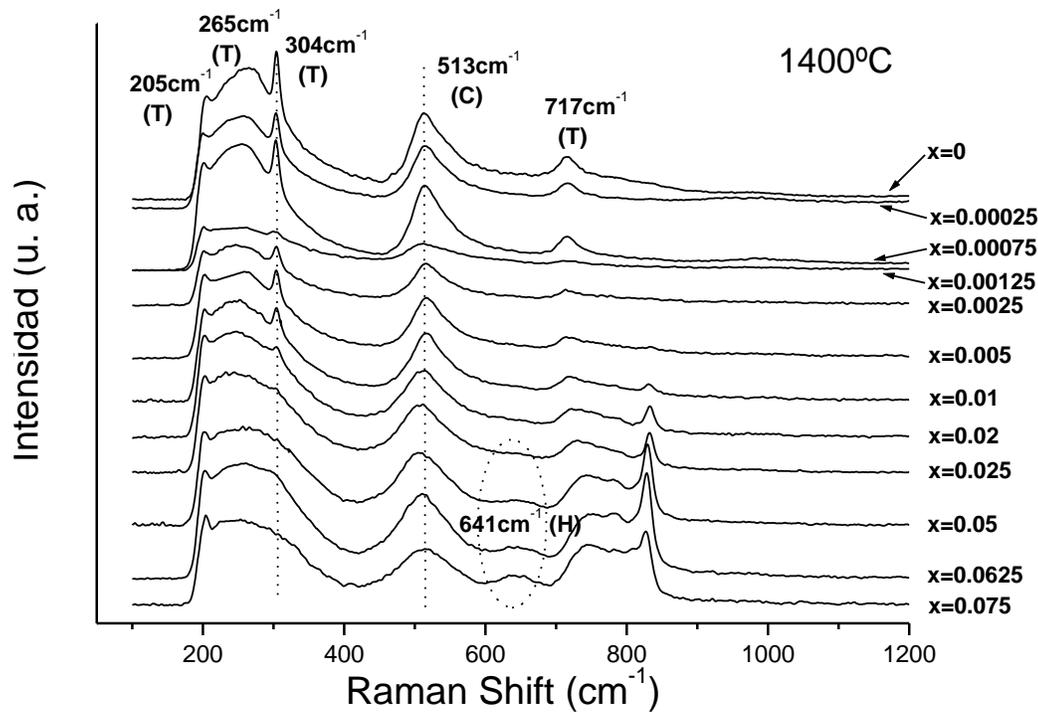


Figura 42. Curvas de Raman de polvos sinterizados a  $1400^\circ\text{C}$ , (T) Tetragonal, (C) Cúbica (H) Hexagonal.

otro más definido en  $\approx 304\ \text{cm}^{-1}$  y uno más en  $\approx 717\ \text{cm}^{-1}$ , los cuales son característicos de una estructura tetragonal; asimismo se presenta otro pico ancho en  $\approx 513\ \text{cm}^{-1}$  correspondiente a la fase cúbica; claramente puede verse el efecto de la adición de  $\text{Nb}^{5+}$  sobre la estructura de perovskita de  $\text{BaTiO}_3$  ya que conforme se aumenta la cantidad de dopante los picos presentan un corrimiento hacia bajos números de onda, esto como consecuencia del ensanchamiento de la red, es decir comienza la distorsión tetragonal de

la red (c/a). Además de las vibraciones características de las fases cúbica y tetragonal mostrados en el  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar, en las muestras con  $x= 0.05, 0.0625$  y  $0.075$  se presenta un pico ancho en  $\approx 641 \text{ cm}^{-1}$  el cual puede ser atribuido a las siguientes posibilidades: (1) la presencia de  $\text{BaCO}_3$  y/o  $\text{TiO}_2$  y (2) presencia de  $\text{BaTiO}_3$  hexagonal. En el patrón de DRX no se observaron especies de carbonato o titanio, además, las especies de carbonato desaparecen a  $\approx 750^\circ\text{C}$ ; por otra parte, en el espectro de Raman no se observó el pico característico de la fase anatasa en  $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$  lo que descarta la primera posibilidad. Razón por lo que este pico puede ser atribuido a una fase hexagonal a alta temperatura coexistiendo con las fases cúbica-tetragonales posiblemente debido al efecto de tamaño.

### 3.1.6 Capacitancia

En las curvas de la Figura 43 presenta los resultados de las mediciones de capacitancia contra temperatura medidas cada  $5^\circ\text{C}$  a  $1 \text{ kHz}$ ; en éstas se observa que tomando como referencia el blanco de  $\text{BaTiO}_3$  las muestras con  $x= 0.00025, 0.00075$  y  $0.00125 \text{ Nb}^{5+}$  su Temperatura de Curie disminuye hasta  $90^\circ\text{C}$ ; al aumentar la cantidad de dopante ( $x= 0.0025$ ) se observa una drástica disminución. El máximo valor de capacitancia se alcanza

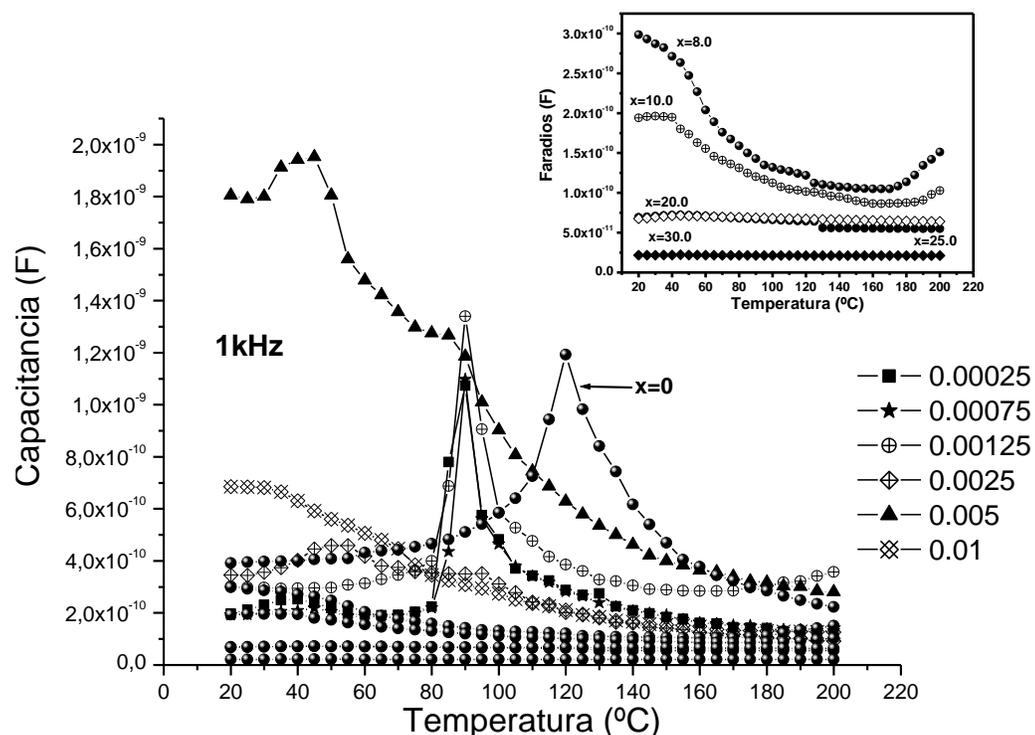


Figura 43. Curvas de capacitancia de las muestras preparadas mediante el mecanismo de vacancias de titanio medidas a  $1 \text{ kHz}$ .

con  $x=0.01$  y una  $T_c$  de  $45^\circ\text{C}$ . Con valores mayores de  $0.02$  ya no es posible visualizar la  $T_c$ , ya que con estas cantidades de dopante tiende a disminuir hasta por debajo de la temperatura ambiente. En algunas de las curvas es posible ver una pequeña inflexión en alrededor de  $\approx 125^\circ\text{C}$  esto es debido a  $\text{BaTiO}_3$  sin reaccionar el cual no puede ser detectado por DRX, pero si mediante las mediciones eléctricas.

### 3.1.7 Permitividad Relativa

La Figura 44 resume los datos de permitividad obtenidos a  $1\text{ kHz}$  de frecuencia para composiciones preparadas en el rango de  $0$  hasta  $0.075\text{ Nb}^{5+}$ . En las muestras con  $x=0.00025, 0.00075$  y  $0.00125$  se observan los valores máximos de permitividad, las tres composiciones presentan la misma  $T_c$  ( $90^\circ\text{C}$ ) pero el valor máximo de  $k'$  lo tiene la muestra  $x=0.00125$  con  $10560$ . Para  $x=0.0025$  y  $0.005$  la Temperatura de Curie disminuye hasta  $50$  y  $45^\circ\text{C}$ , con valores de permitividad de  $4042.1$  y  $6073.7$  respectivamente.

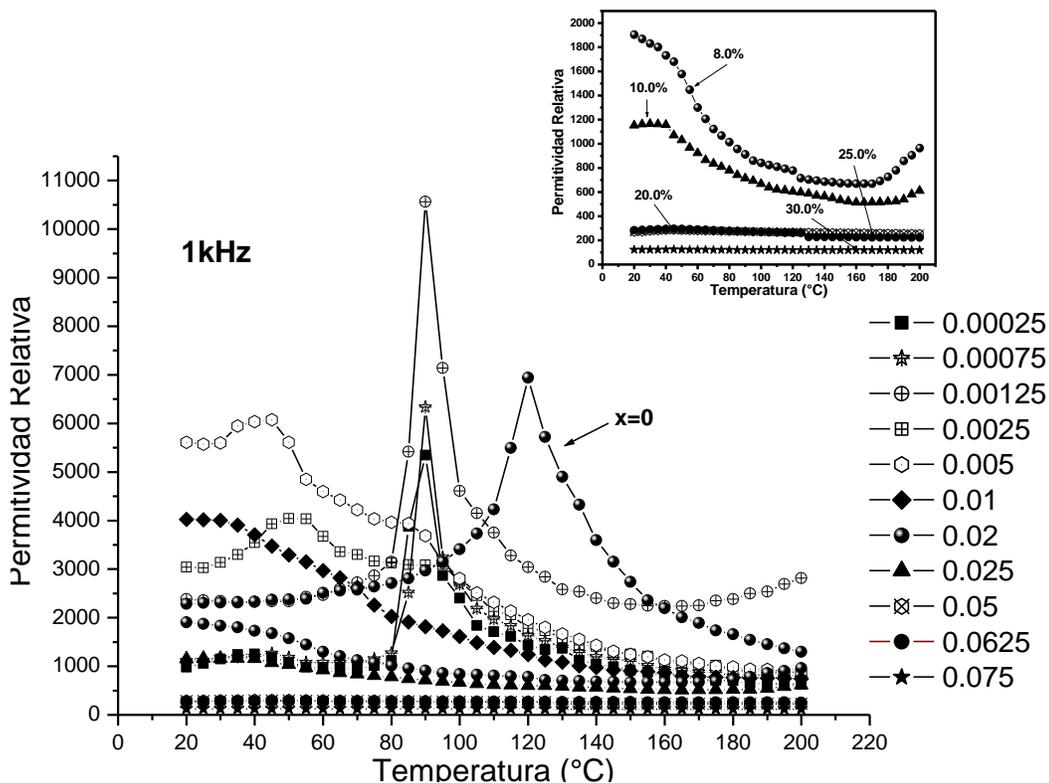


Figura 44. Curvas de permitividad relativa contra temperatura de los capacitores preparados mediante el mecanismo de  $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$  por BTR a  $1\text{ kHz}$ .

En algunos casos, es posible observar una inflexión en  $\approx 120^{\circ}\text{C}$ , lo cual indica la presencia de titanato de bario. Para  $x \geq 0.01$ , el pico de permitividad máxima no se observó, debido a que para estas composiciones la  $T_c$  se desplaza a temperaturas por debajo del ambiente. En el inserto de la gráfica 44 se observó que para  $x = 0.05, 0.0625$  y  $0.075$  la permitividad relativa se mantuvo casi constante a 260 para las dos primeras y 120 para la última; con respecto a la Temperatura de Curie ésta no se pudo detectar. En la Tabla VI se resumen los resultados de permitividad y  $T_c$  para las diferentes muestras.

Tabla VI. Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VTi y BTR. (\*) No detectable.

| $\text{Nb}^{5+}$ | $k'$ (Max)    | $T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------------|---------------|------------------------------|
| 0                | 6943          | 120                          |
| 0.00025          | 5348          | 90                           |
| 0.00075          | 6337          | 90                           |
| 0.00125          | 10560         | 90                           |
| 0.0025           | 4042          | 50                           |
| 0.005            | 6073          | 45                           |
| 0.01             | 4025          | *                            |
| 0.02             | 1904          | *                            |
| 0.025            | 1165          | *                            |
| 0.05             | $\approx 260$ | *                            |
| 0.0625           | $\approx 260$ | *                            |
| 0.075            | $\approx 120$ | *                            |

En la Figura 45 se pueden observar el cambio de color de los pellets con el contenido de  $\text{Nb}^{5+}$ ; esta coloración varía de amarillo oscuro a bajas concentraciones, pasando por gris, amarillo claro y finalmente a altas concentraciones se observa una coloración amarillo verdoso.

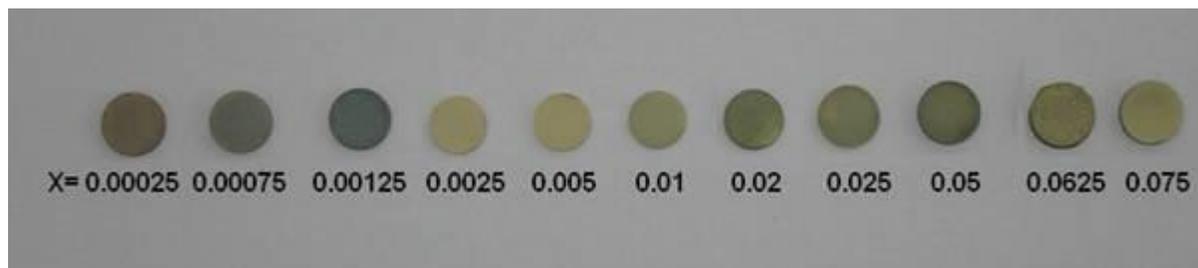


Figura 45. Cambio de coloración con el aumento de  $\text{Nb}^{5+}$ .

## 3.2 Vacancias de Titanio ( $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$ ) por SSR

### 3.2.1 Difracción de rayos-X

Después de sinterizar los pellets con contenidos de  $\text{Nb}^{5+}$  de  $x=0.00125$  hasta  $x=0.0625$  en aire a  $1500^\circ\text{C}/5$  horas, se caracterizaron mediante DRX, los patrones de difracción de la Figura 46 demostraron que se obtiene la fase tetragonal con  $x=0.00125$  y  $x=0.0025$  encontrándose la transición de fases tetragonal/cúbica a partir de  $x=0.005$  y hasta  $x=0.0625$ . Cabe señalar que para  $x=0.0625$  y  $x=0.075$  se sinterizaron a  $1350^\circ\text{C}$  ya que con ésta cantidad de dopante se formaba una fase de bajo punto de fusión (eutéctico) la cual reaccionaba con el platino sobre el cual se introducía al horno. Aún así, sinterizando a  $1350^\circ\text{C}$  con la muestra  $x=0.075$  se obtiene la fase  $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$  hexagonal coexistiendo con la fase cúbica. La Figura 47 muestra un acercamiento de los difractogramas de la figura 46, en éstos se aprecia claramente el desplazamiento de los picos hacia la izquierda provocado al ensanchamiento de la red al incorporar el  $\text{Nb}^{5+}$  a la red tipo perovskita del  $\text{BaTiO}_3$ .

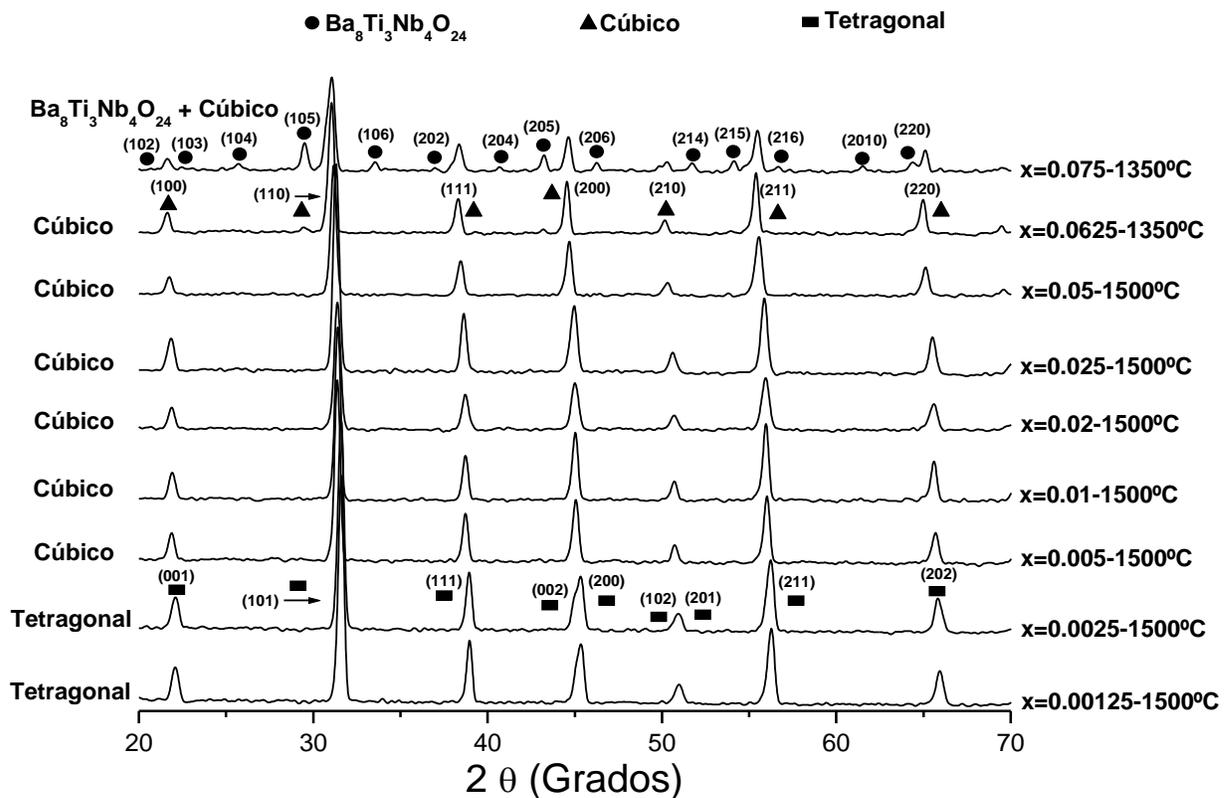


Figura 46. Patrones de difracción mediante el mecanismo de  $\text{BaTi}_{1-5x}\text{Nb}_{4x}\text{O}_3$  por la reacción en estado sólido.

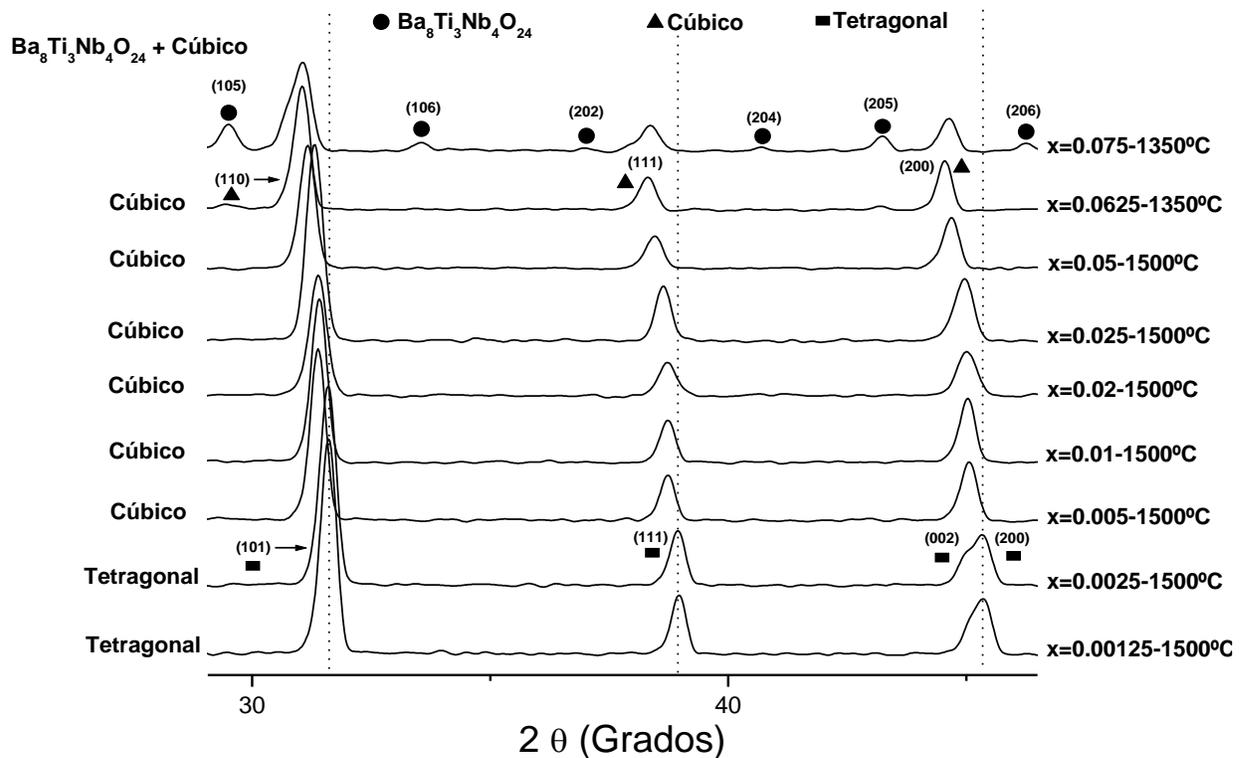
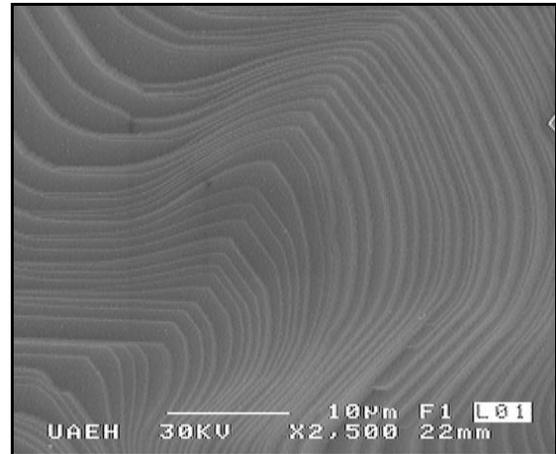
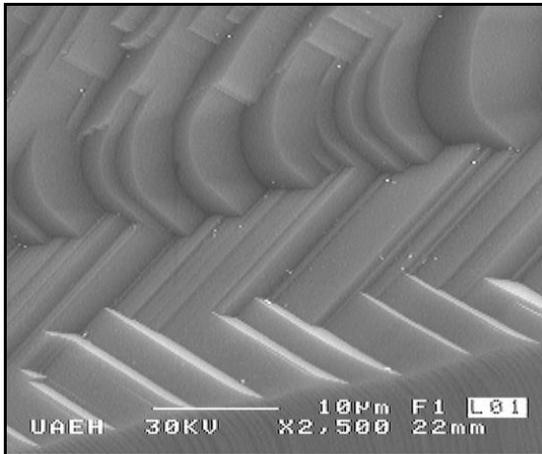


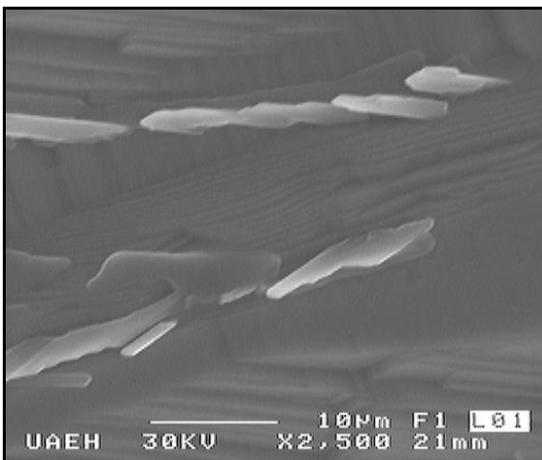
Figura 47. Acercamiento de los patrones de difracción de la figura 46.

### 3.2.2 Caracterización Morfológica (MEB)

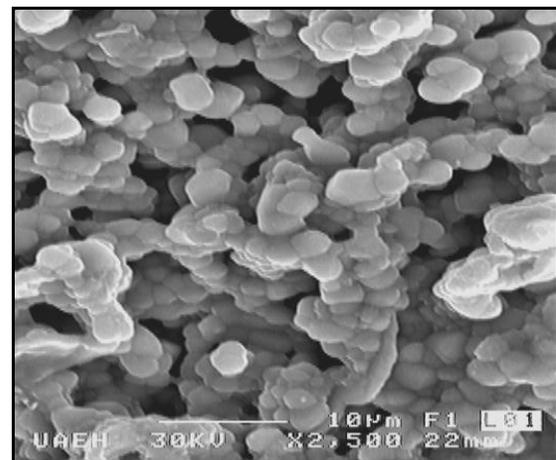
Las micrografías de la Figura 48 muestran el cambio de microestructura al variar el contenido de dopante; en  $x=0.00025$  se observa un típico crecimiento de patrón de dominios conocidos como herring bone (hueso de arenque) característico de granos gruesos de  $\text{BaTiO}_3$  comentado en el capítulo 2; en la otra micrografía con la misma cantidad de dopante, se observan crecimientos típicos de GB's (límites de grano). Se observa un crecimiento de granos columnares de entre los límites de grano para la muestra  $x=0.00075$ , mientras que para  $x=0.00125$  se observan granos los cuales tienden a la esfericidad con tamaños de  $\approx 2\mu\text{m}$ . El  $\text{BaTiO}_3$  es un material que presenta comúnmente un exagerado tamaño de grano, esto se debe a un exceso de  $\text{TiO}_2$ , el cual provoca la formación de la fase secundaria  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , ésta fase forma un eutéctico con el  $\text{BaTiO}_3$  y funde a aproximadamente  $1320^\circ\text{C}$ ; por lo que a temperaturas por debajo de  $1350^\circ\text{C}$  se presenta la sinterización en fase líquida dando como resultado un amplio rango de tamaños de grano, tal y como se observa en la micrografía  $x=0.0025$ , en donde se aprecia un grano de tamaño superior a  $200\mu\text{m}$  inmerso en una matriz de grano fino ( $1-5\mu\text{m}$ ); el líquido resultante induce el crecimiento anormal de grano en el  $\text{BaTiO}_3$  en el cual



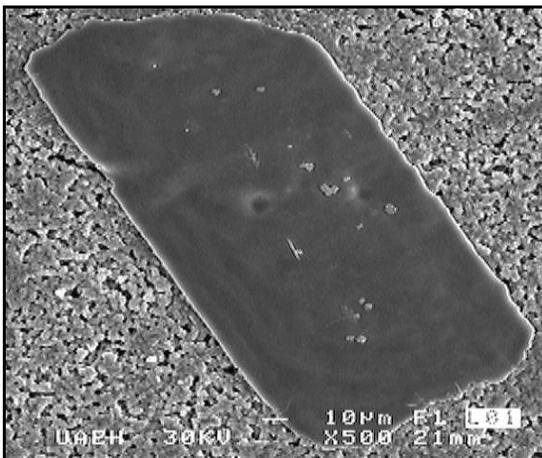
$x = 0.00025$



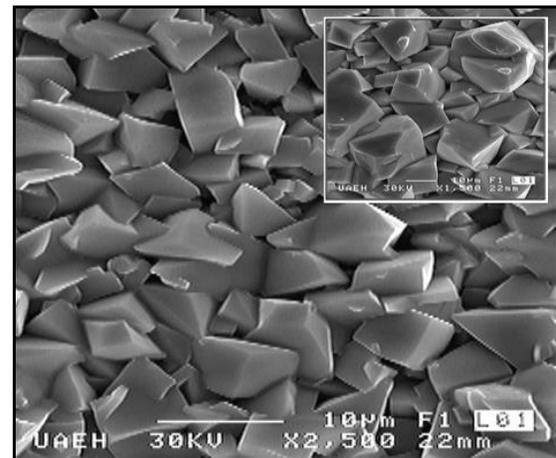
$x = 0.00075$



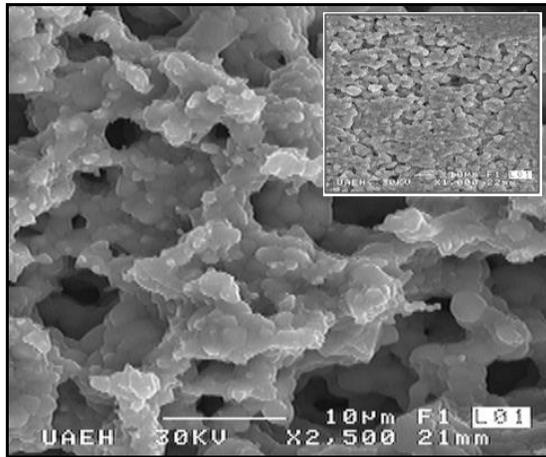
$x = 0.00125$



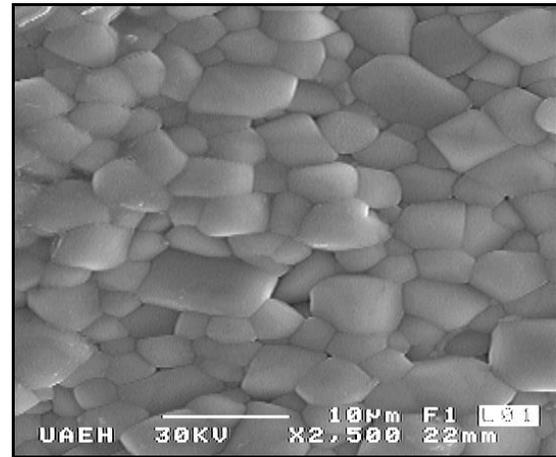
$x = 0.0025$



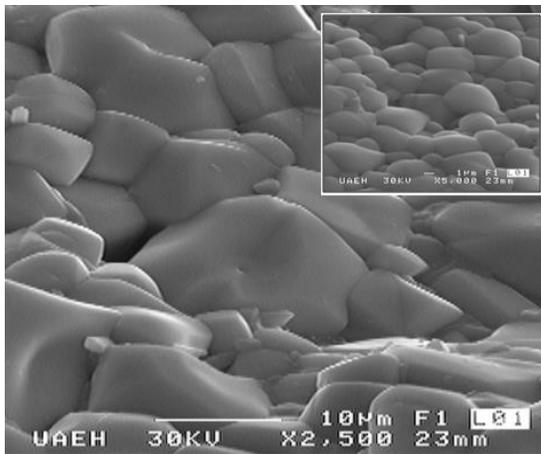
$x = 0.005$



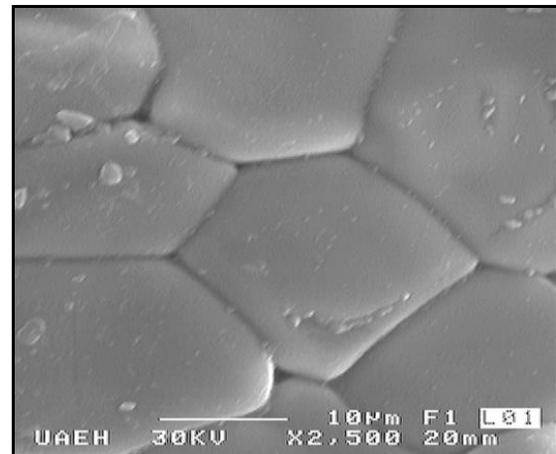
$x = 0.01$



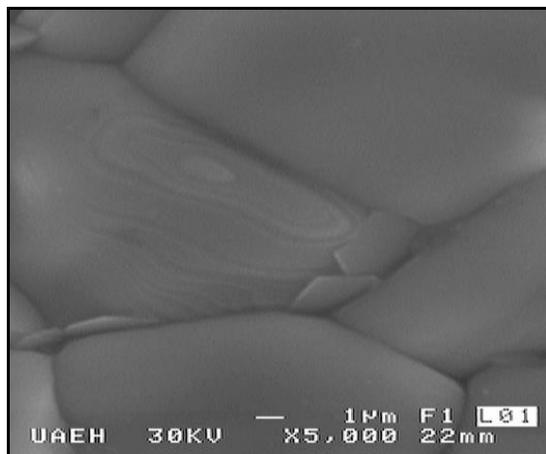
$x = 0.02$



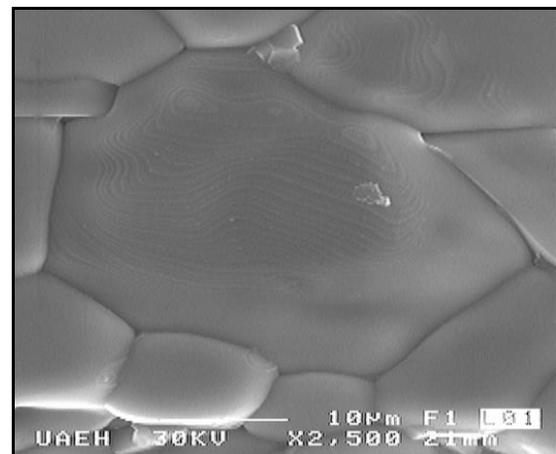
$x = 0.025$



$x = 0.05$



$x = 0.0625$



$x = 0.075$

Figura 48. Micrografías de la superficie de los pellets sinterizados a 1500°C.

se desarrollan algunos granos grandes creciendo rápidamente a expensas de una matriz de granos finos de 2-3 $\mu\text{m}$  tal como se comentó anteriormente. Al aumentar el dopante a  $x=0.005$  se observan granos angulosos con tamaños aproximados de 5 $\mu\text{m}$ . La estructura de la superficie del pellet  $x=0.01$  presenta una red de granos fusionados de aproximadamente 1 $\mu\text{m}$ , observándose alta porosidad. En las micrografías subsecuentes ( $x=0.02, 0.025, 0.05, 0.0625$  y  $0.075$ ) se aprecia la tendencia del aumento del tamaño de grano conforme se incrementa el elemento dopante, estos tamaños van desde aproximadamente 5 $\mu\text{m}$  hasta  $\approx 30\mu\text{m}$ , con un notorio aumento en la densidad.

### 3.2.3 Espectroscopía de Raman

Las curvas de Raman de los polvos con doble sinterización a 1400 $^{\circ}\text{C}$  en aire se muestran en la Figura 49, el comportamiento es muy parecido a los obtenidos mediante BTR, pero

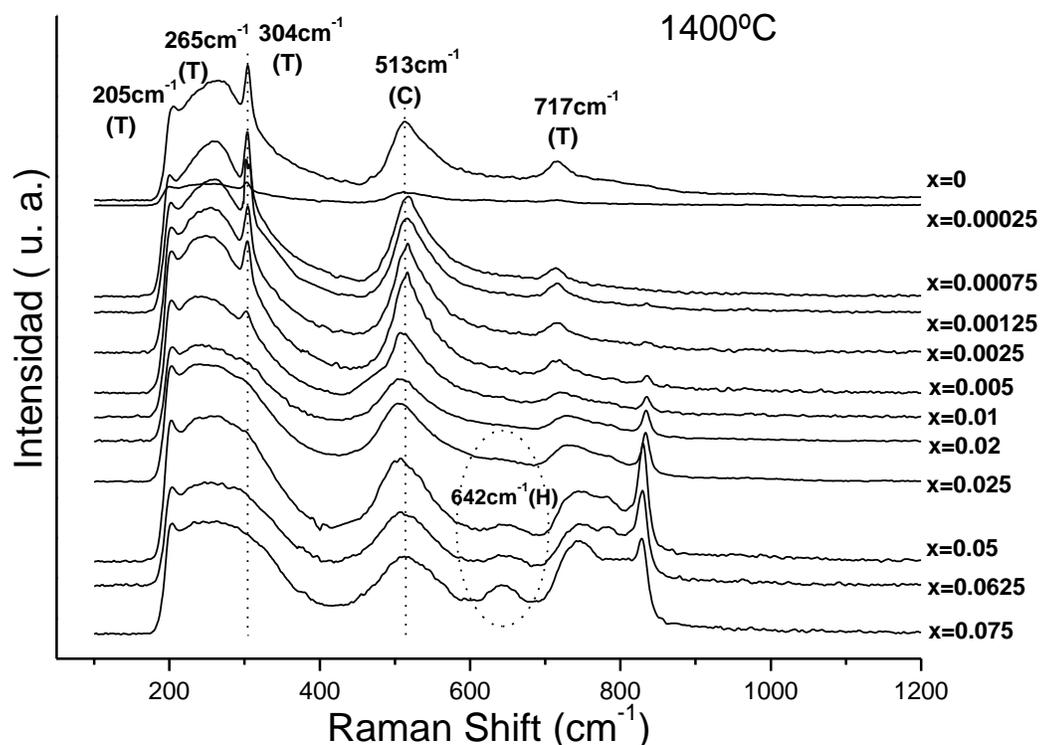


Figura 49. Curvas de Raman de polvos preparados por VTi y SSR sinterizados a 1400 $^{\circ}\text{C}$ . (T) Tetragonal, (C) Cúbica (H) Hexagonal.

mediante esta ruta la transformación del pico en  $\approx 642\text{cm}^{-1}$  comienza a partir de  $x=0.025$ . Asimismo, la vibración correspondiente a la fase tetragonal en  $304\text{cm}^{-1}$  tiende a disminuir

con el aumento de  $\text{Nb}^{5+}$ , desapareciendo completamente la tetragonalidad de esta señal a  $x=0.02$ .

### 3.2.4 Capacitancia

Las curvas de capacitancia contra temperatura se observan en la Figura 50, en el capacitor  $x=0.00125$  se aprecia un incremento en la capacitancia y una disminución en la  $T_c$  hasta  $90^\circ\text{C}$ . Al aumentar el  $\text{Nb}^{5+}$  a  $x=0.0025$  se aprecia una disminución de capacitancia, alcanzando su máximo valor en la muestra  $x=0.02$ . Para las muestras subsecuentes se observa una drástica caída de capacitancia, asimismo la  $T_c$  ya no es detectable debido a que se desplaza a temperaturas menores que el ambiente.

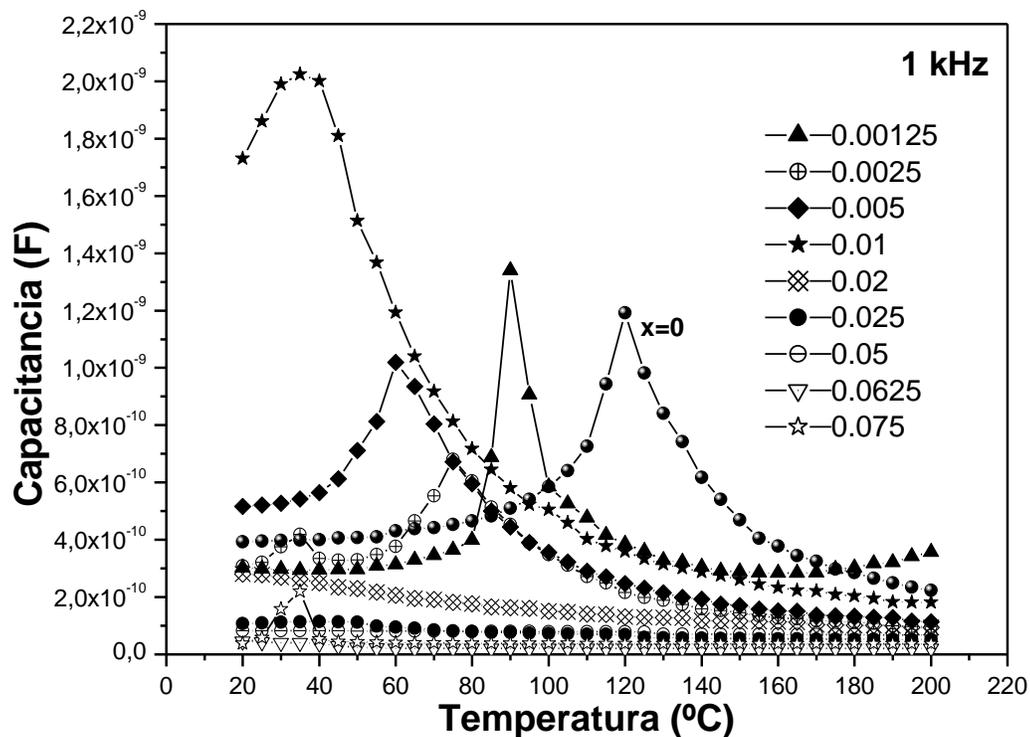


Figura 50. Curvas de capacitancia contra temperatura de las muestras con  $x=0$  hasta  $0.075$ , obtenidas a  $1\text{ KHz}$ .

La curva de  $x=0.00075$  se presenta en la Figura 51, esta tiene el máximo valor de capacitancia de  $4.3 \times 10^{-7}$  faradios con una  $T_c$  de  $100^\circ\text{C}$ ; mientras que en las curvas de la Figura 50 el valor máximo lo presentó  $x=0.02$  con  $2.02 \times 10^{-9}$  faradios. En la gráfica insertada se observa la caída de capacitancia llegando a ser casi lineal para las muestras con mayores niveles de dopaje.

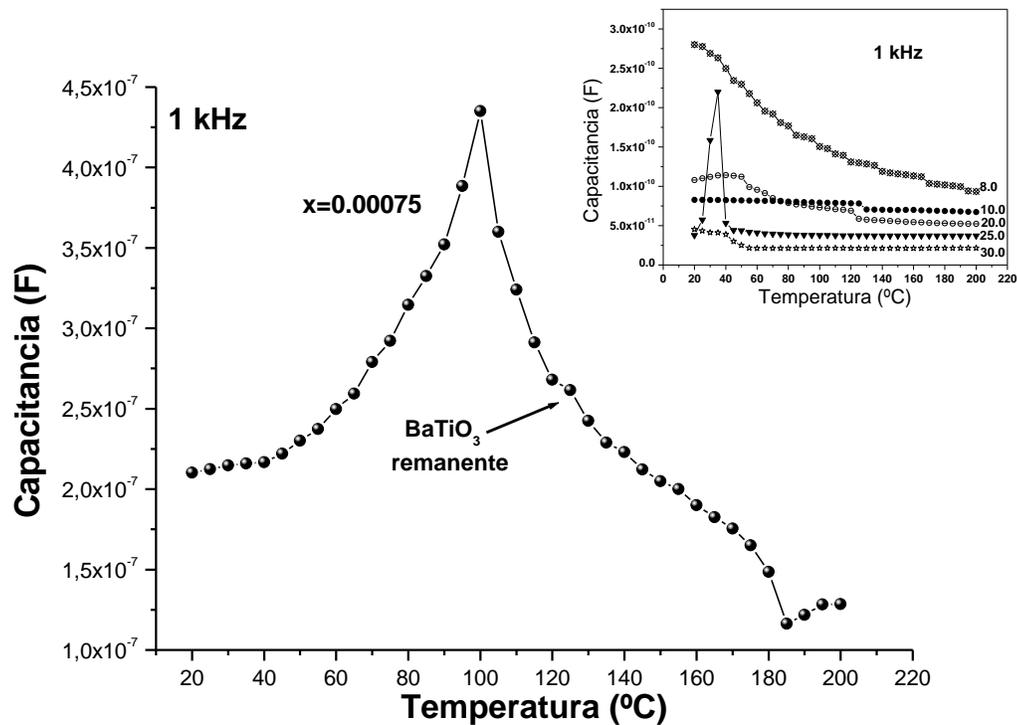


Figura 51. Curva de capacitancia contra temperatura de la muestra con  $x=0.3$ , y en el inserto  $x=8.0$  hasta 30.0; medidas a 1KHz.

### 3.2.5 Permitividad Relativa

Los valores de permitividad mostraron grandes diferencias, principalmente para el capacitor  $x=0.00075$ , ya que presentó valores de  $k'=3063903$ , los cuales están fuera de todo rango reportado en la literatura; este comportamiento se cree es debido a la existencia de electrones libres, así también se observa una inflexión a 125°C por BaTiO<sub>3</sub> remanente; esto se observa en la Figura 52 en donde se aprecia con claridad el efecto de la adición de Nb<sup>5+</sup> ya que para las muestras  $x=0.00125$ , 0.0025, 0.005 y 0.01 el aumento en la cantidad de dopante es directamente proporcional a la permitividad, e inversamente proporcional a la T<sub>c</sub>; el valor máximo lo alcanzó  $x=0.01$  con 8892.4 y 35°C. En la Figura 53 se observan las curvas con los mayores niveles de dopaje  $x=0.02$ , 0.025, 0.05, 0.0625 y 0.075, se aprecia una drástica disminución en la permitividad hasta valores de  $\approx 185$  para  $x=0.075$ . La T<sub>c</sub> no se visualiza ya que es desplazada a temperaturas subambiente. De estas muestras la única en la que observo el pico de permitividad máxima fue  $x=0.0625$  con  $k'=1012.4$  y T<sub>c</sub>=35°C. Los valores máximos de permitividad Temperatura de Curie de los capacitores se resumen en la Tabla VII; al capacitor con  $x=0.00025$  no fue

posible realizarle la medición ya que al colocar la pasta de Ag-Pt en las caras del pellet, el dispositivo absorbió la pasta, por lo que las mediciones fueron erráticas.

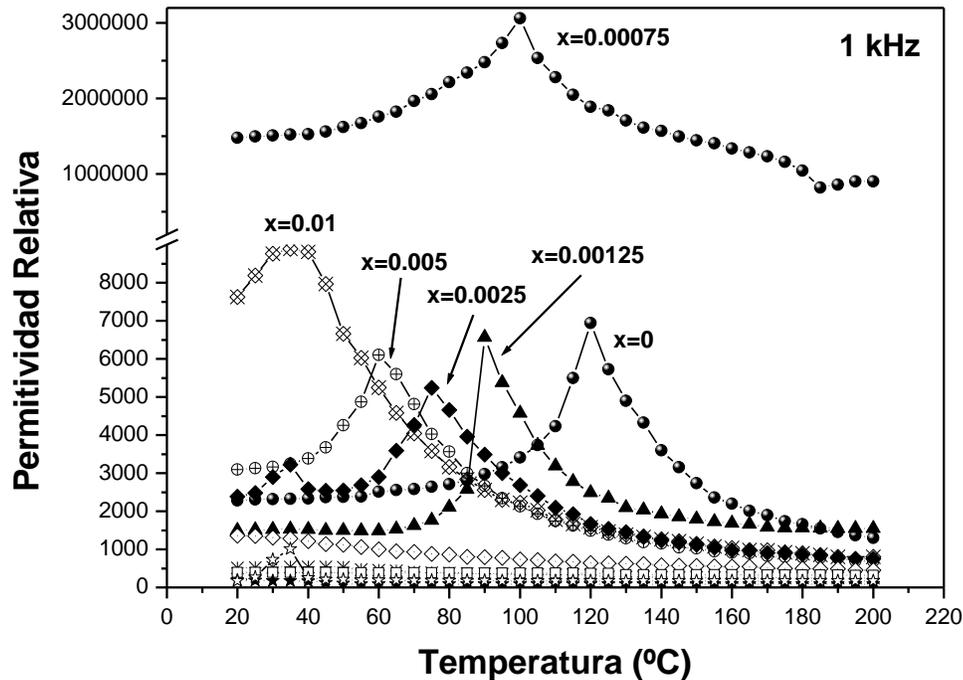


Figura 52. Curvas de Permittividad contra Temperatura de los capacitores preparados mediante VTi y SSR, a 1kHz.

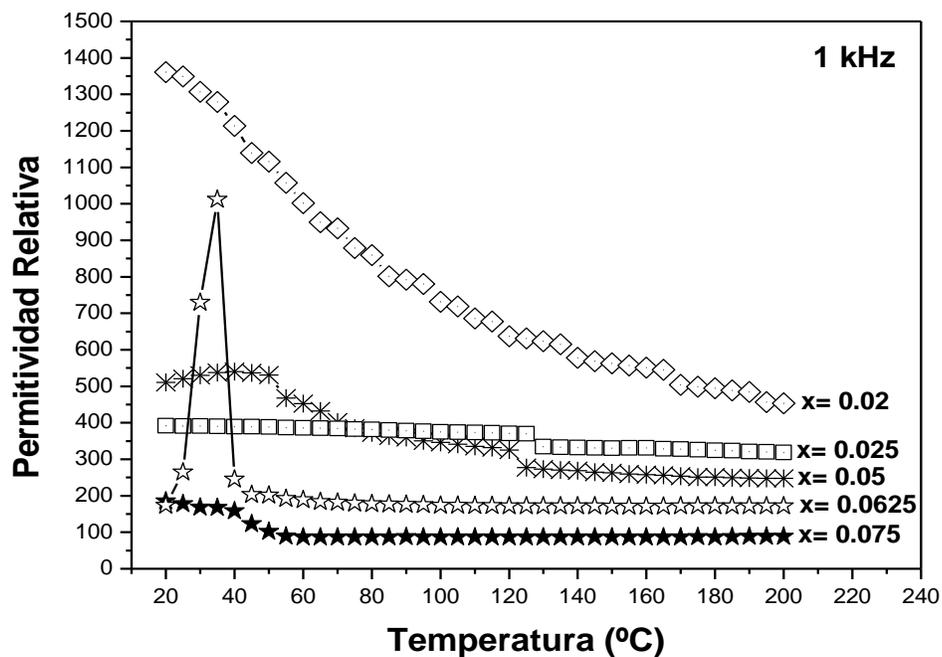


Figura 53. Ampliación de la Figura 52 observándose los valores de permitividad de  $x=0.02$  a  $0.075$ .

Tabla VII. Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VTi y SSR. (\*) No detectable (x) se averió el capacitor.

| $Nb^{5+}$ | $k'$ (Max) | $T_c$ (°C) |
|-----------|------------|------------|
| 0         | 6943.8     | 120        |
| 0.00025   | x          | x          |
| 0.00075   | 3063903    | 100        |
| 0.00125   | 6563.8     | 90         |
| 0.0025    | 5240.6     | 75         |
| 0.005     | 6104.5     | 60         |
| 0.01      | 8892.4     | 35         |
| 0.02      | 1360.5     | *          |
| 0.025     | ≈ 350      | *          |
| 0.05      | 540        | *          |
| 0.0625    | 1012.4     | 35         |
| 0.075     | 185.3      | *          |

En la Figura 54 se aprecia la diferencia de coloración de los pellets sinterizados, en éstos se observa para  $x= 0.00025$  y  $0.00075$  un color negro intenso debido a un comportamiento semiconductor. Con el aumento de  $Nb^{5+}$  el color se torna de amarillo hasta adquirir una mezcla de amarillo-oscuro, sin llegar al color negro de las muestras con bajo nivel de dopaje.

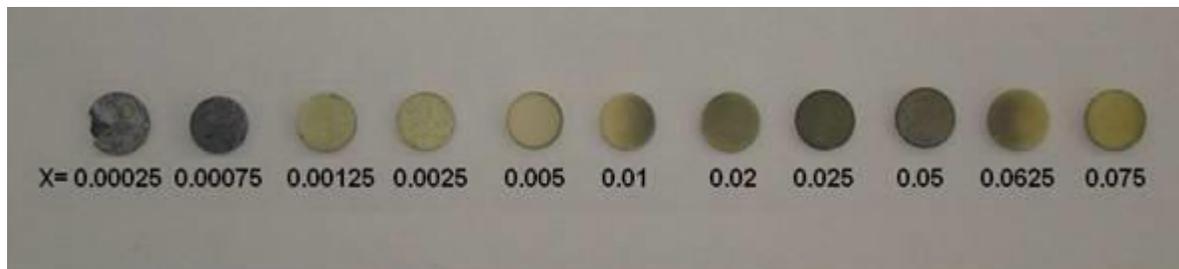


Figura 54. Cambio de coloración de los pellets al aumentar el contenido de  $Nb^{5+}$ .

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1 Vacancias de Bario ( $Ba_{1-x/2}Ti_{1-x}Nb_xO_3$ ) por BTR

#### 4.1.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 55 se presentan los difractogramas obtenidos por VBa y la ruta de BTR, los pellets se sinterizaron a 1500°C para  $x= 0.005, 0.04$  y  $0.08$ ; 1200°C para  $x= 0.02$  y 1350°C para  $x= 0.25$ . Estas diferencias de temperatura se debe a que con altos porcentajes de dopante se forma una fase secundaria, la cual reacciona con el  $BaTiO_3$  formando un eutéctico la cual funde a bajas temperaturas reaccionando con el platino. En el difractograma  $x= 0.005$  se aprecia un doblete en  $\approx 45^\circ$ , para  $x= 0.04$  el doble pico se observa en  $\approx 55^\circ$ , lo que indica la distorsión tetragonal de la celda cúbica. Con  $x \geq 0.08$  y  $0.25$  se obtiene la fase cúbica, aún cuando las dos últimas composiciones se sinterizaron a temperaturas más bajas. La composición  $x= 0.20$  se sinterizó a 1200°C provocando la formación de la fase secundaria hexagonal de  $Ba_8Ti_3Nb_4O_{24}$  junto con la fase cúbica.

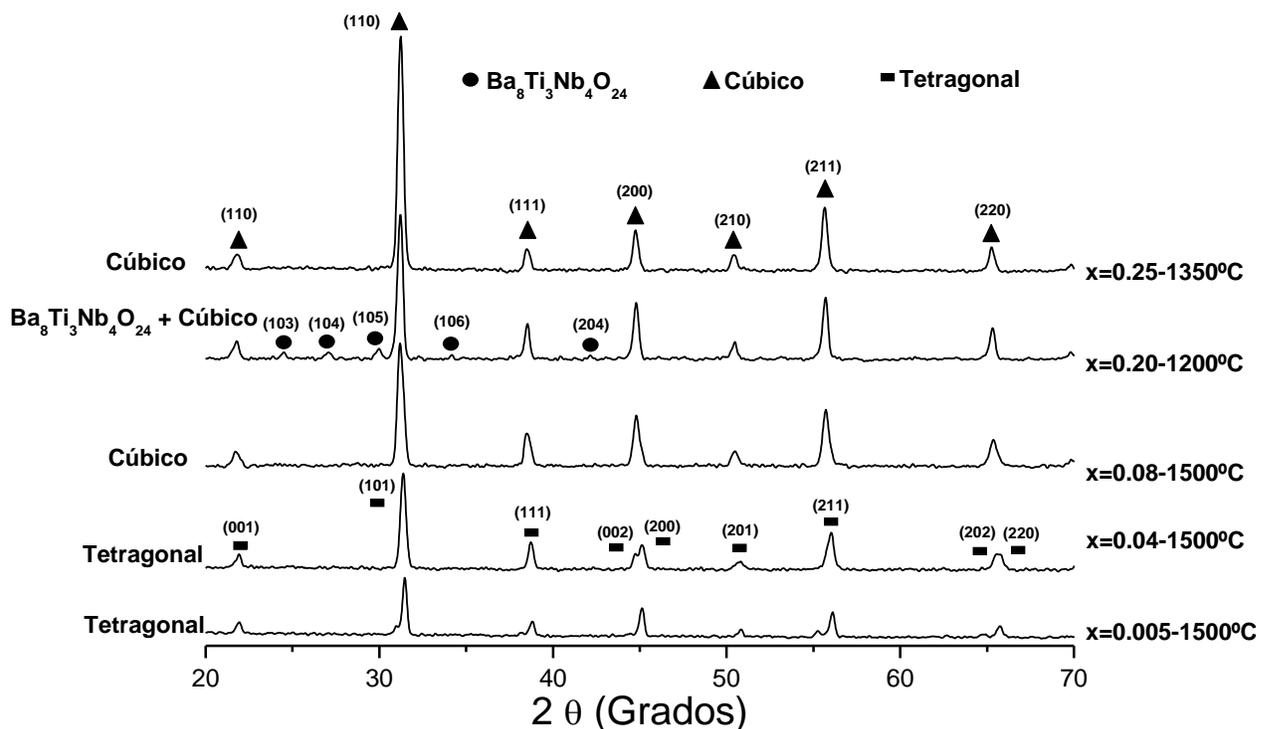
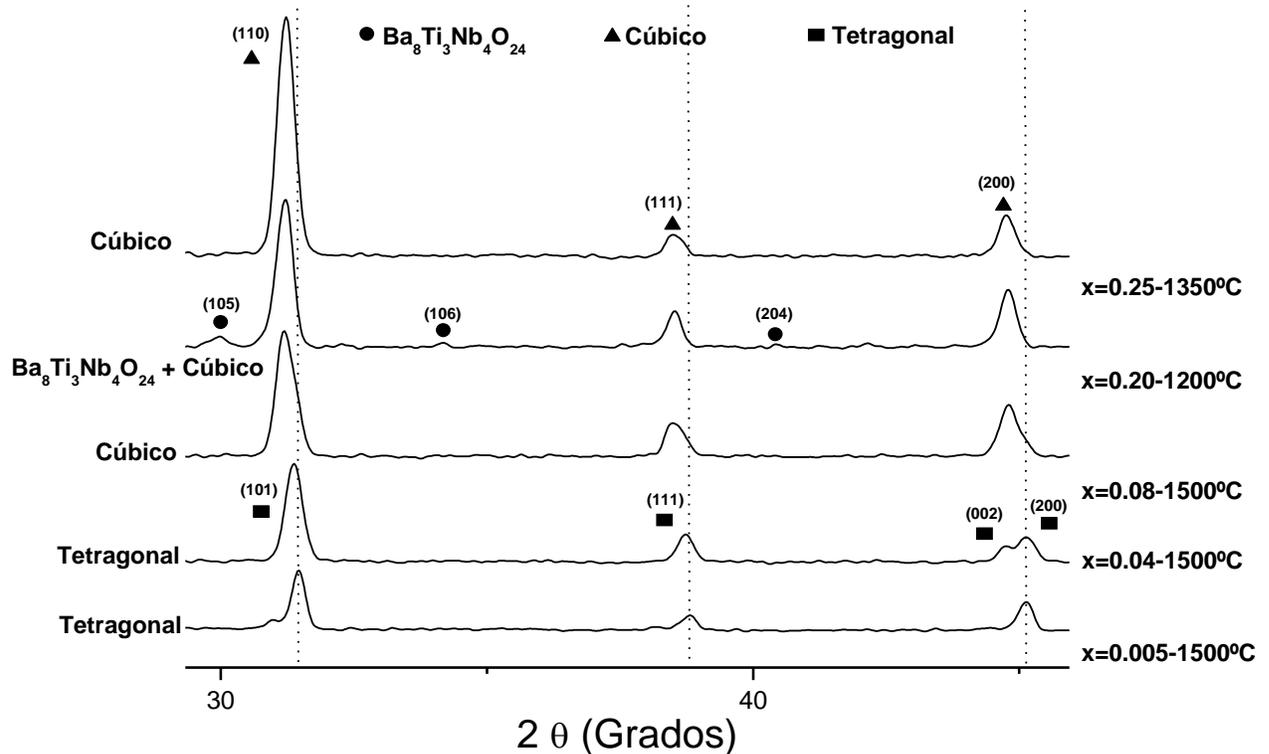


Figura 55. Patrones de difracción con  $x = 0.005$  hasta  $0.25$ .

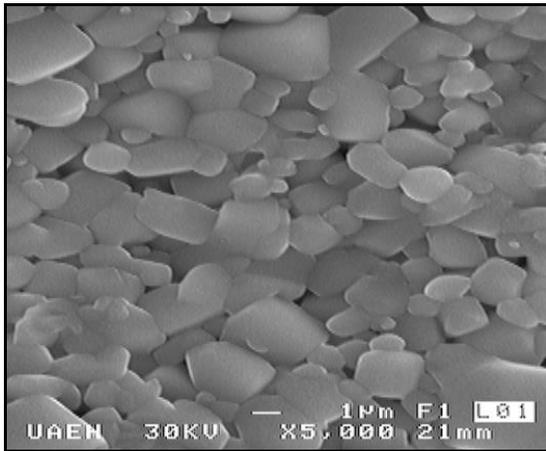
En la Figura 56 se observa una ampliación de la Figura 55 en donde se aprecia el desplazamiento de los picos hacia la izquierda provocado por el ensanchamiento de la red.

Figura 56. Ampliación de la figura 55 desde  $\approx 30$  hasta  $46^\circ$ .

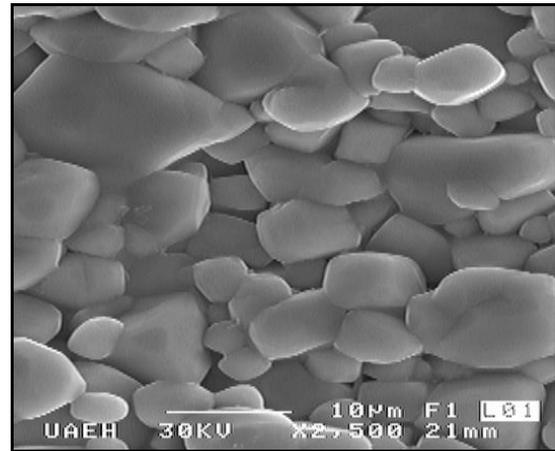
#### 4.1.2 Caracterización Morfológica (MEB)

En las micrográficas de la Figura 57 se aprecian las microestructuras sinterizadas de los pellets obtenidos por el mecanismo de Vacancias de Bario y la ruta de titanato de bario. Cuando se adiciona  $x = 0.005$  se observan granos redondeados con tamaños  $> 1\mu\text{m}$ . las muestras  $x = 0.04$  y  $0.08$  tienen tamaños de grano de  $\approx 5\mu\text{m}$  y baja porosidad; al aumentar el dopante hasta  $x = 0.20$  los granos aumentan de tamaño aproximadamente a  $8\mu\text{m}$  y la porosidad disminuyó considerablemente. Finalmente, con  $x = 0.25$  tenemos granos redondeados con un tamaño de hasta  $\approx 30\mu\text{m}$ . En general, las microestructuras siguen el comportamiento que al aumentar el contenido de  $\text{Nb}^{5+}$  se incrementa el tamaño de grano y disminuye la permitividad. Para cerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  con tamaños de grano por debajo de  $\approx 10\mu\text{m}$ , el tamaño tiene un fuerte efecto sobre la permitividad a bajas

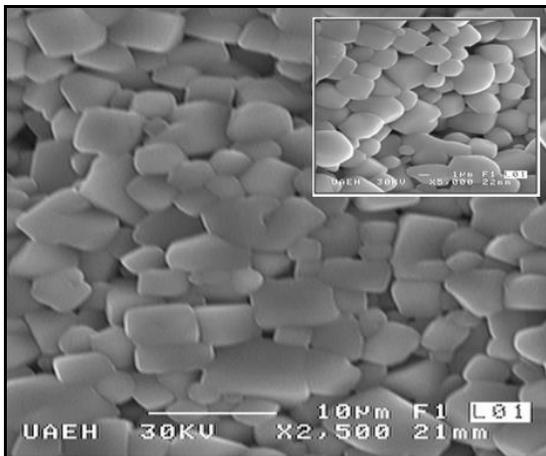
frecuencias; en este caso la permitividad aumenta al disminuir el tamaño de grano hasta un máximo de  $0.7\mu\text{m}$ .



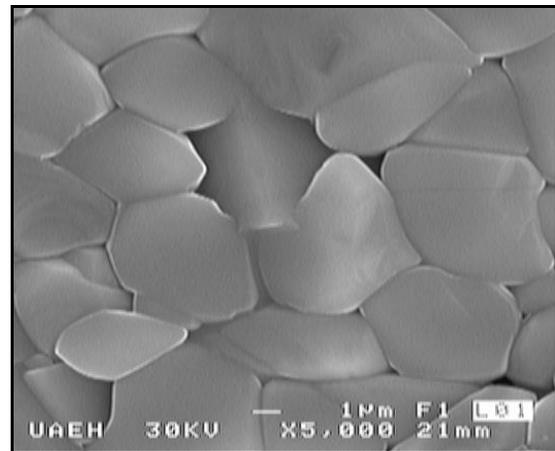
$x=0.005$



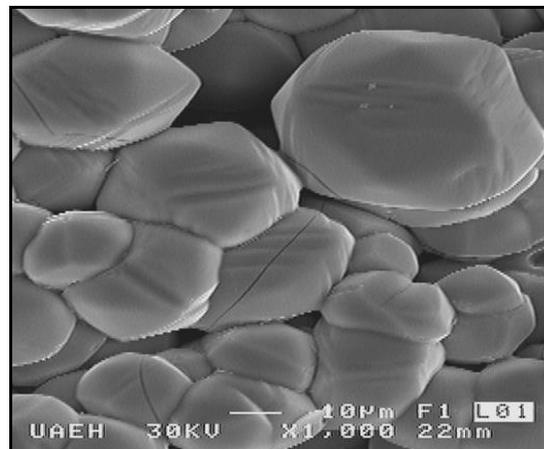
$x=0.04$



$x=0.08$



$x=0.20$



$$x = 0.25$$

Figura 57. Micrografías de MEB con  $x=0.5$  hasta 25.0%.

El aumento de la permitividad podría ser causado por esfuerzos internos, ya que cada grano está sujeto por sus vecinos circundantes o por el aumento del número de paredes de dominio que contribuyen a la constante dieléctrica. Por debajo de este tamaño, disminuye drásticamente la permitividad en conjunto con una reducción de la tetragonalidad y de la polarización remanente. La caída de la permitividad puede ser interpretada por el efecto de una capa interfacial de 0,5 a 2 nm de espesor en los bordes de grano.

#### 4.1.3 Espectroscopía de Raman

Los resultados de Raman se muestran en la Figura 58, en este caso los polvos se sinterizaron a 1300°C en aire, en la muestra  $x = 0.20$  se distingue el crecimiento del pico atribuido a la fase hexagonal; solamente en  $x = 0.25$  se alcanza a apreciar un pequeño pico muy ancho en 645  $\text{cm}^{-1}$  debido a esta fase. Otra característica es la desaparición de la vibración representativa de la fase tetragonal en  $\approx 304 \text{ cm}^{-1}$ .

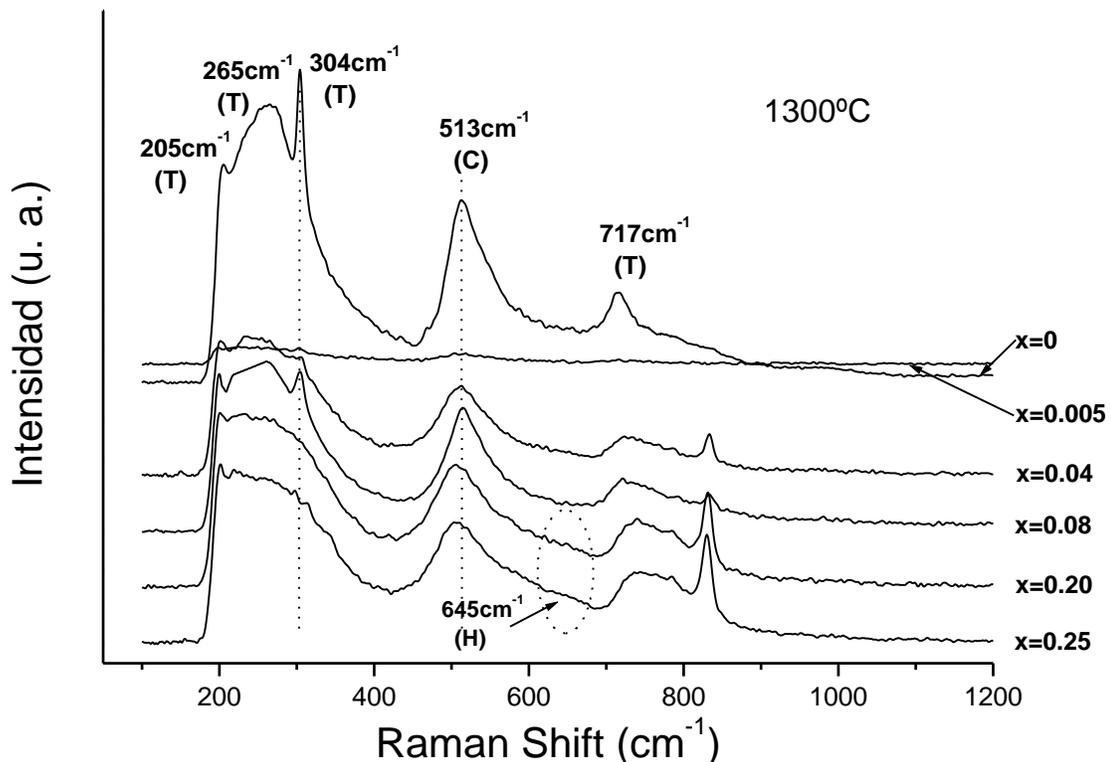


Figura 58. Curvas de Raman con  $x=0$  hasta  $0.25 \text{ Nb}^{5+}$ . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.

#### 4.1.4 Capacitancia

En la Figura 59 se presentan las curvas de capacitancia contra temperatura de los capacitores obtenidos mediante el mecanismo de vacancias de bario y BTR medidos a 1 kHz. La muestra que presenta el valor más alto de capacitancia es  $x=0.005$  con  $1.67 \times 10^{-9}$  faradios; conforme se incrementa el contenido de  $\text{Nb}^{5+}$  el comportamiento de la capacitancia disminuye de manera drástica, hasta que las muestras  $x=0.20$  y  $0.25$  presenta prácticamente un comportamiento lineal.

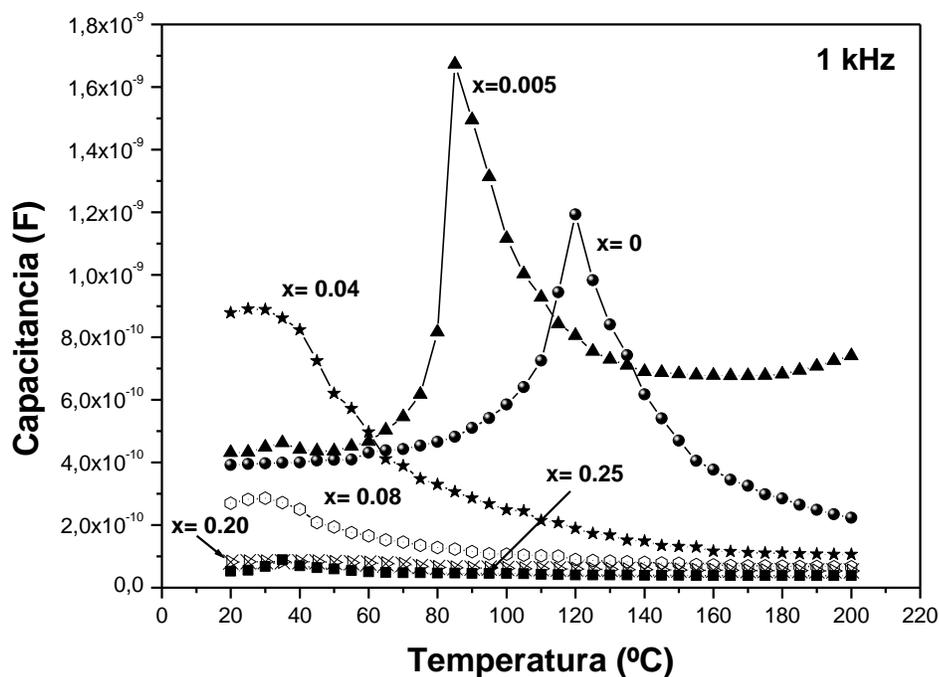


Figura 59. Curvas de capacitancia por el mecanismo de vacancias de Ba-BTR a 1kHz.

#### 4.1.5 Permitividad Relativa

Los resultados de permitividad de las curvas anteriores se presentan en la Figura 60, la muestra  $x=0.005$  tiene un valor de permitividad de 11659.2 con una  $T_c$  de  $85^{\circ}\text{C}$ . Cuando se adiciona 0.04 la permitividad disminuye hasta 7370.2 al igual que la  $T_c$  la cual alcanza un valor de  $25^{\circ}\text{C}$ . Con  $x=0.08$  la permitividad cae de manera drástica hasta 1853.9 con un leve aumento en la  $T_c$  de  $30^{\circ}\text{C}$ . Con las mayores cantidades de dopante  $x=0.20$  y  $0.25$  se aprecia un valor casi lineal para la primera muestra sin que se detecte un máximo en la  $T_c$ , mientras que para la segunda se observa un pequeño pico a  $35^{\circ}\text{C}$  con una permitividad

máxima de 523.3. Lo anterior se resume en la Tabla VIII. En la Figura 61 se presenta una fotografía de los pellets sinterizados, se observa el cambio de coloración debido a la adición de dopante; el color va de oscuro hasta amarillo a altas concentraciones. En el pellet  $x=0.25$  se llega a apreciar una textura brillante debida a la sinterización en estado líquido.

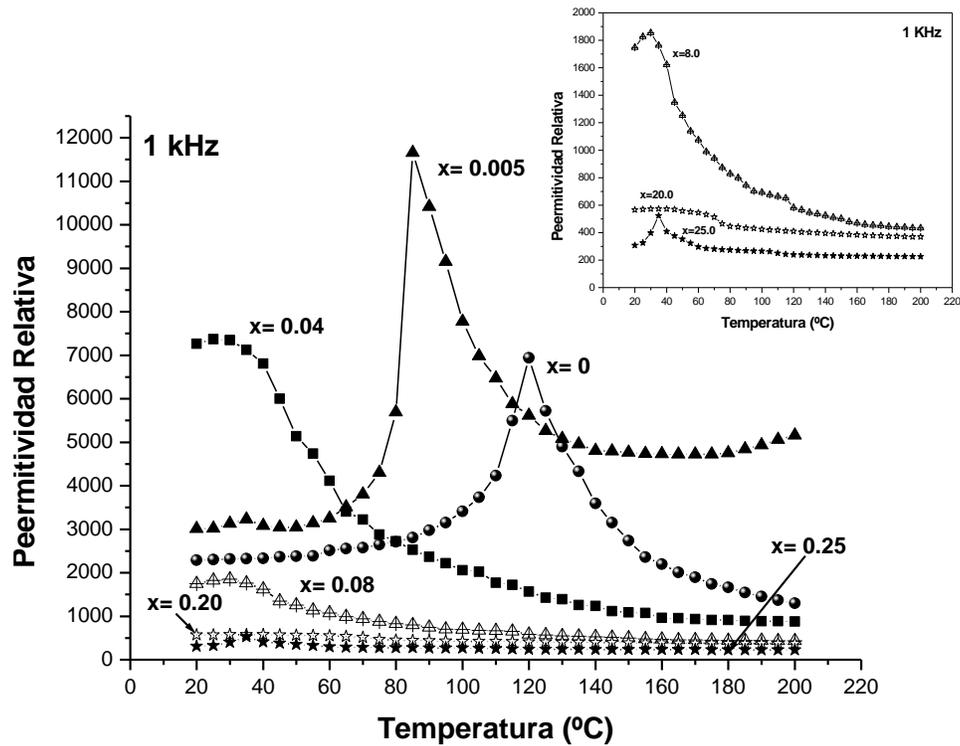


Figura 60. Gráfica de permitividad de los capacitores con  $x=0$  hasta 0.25.

Tabla VIII. Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VBa y BTR. (\*) No detectable

| $\text{Nb}^{5+}$ | $k'$ (Max) | $T_c$ (°C) |
|------------------|------------|------------|
| 0                | 6943.8     | 120        |
| 0.005            | 11659.2    | 85         |
| 0.04             | 7370.2     | 25         |
| 0.08             | 1853.9     | 30         |
| 0.20             | ≈574.3     | *          |
| 0.25             | 523.3      | 35         |

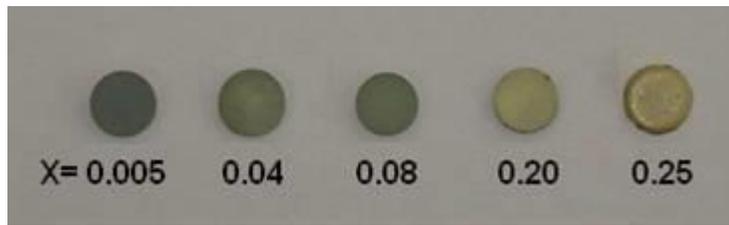


Figura 61. Variación de color de los pellets con la adición de dopante.

## 4.2 Vacancias de Bario ( $Ba_{1-x/2}Ti_{1-x}Nb_xO_3$ ) por SSR

### 4.2.1 Difracción de rayos-X

Los resultados de difracción de rayos-x se reportan en la Figura 62, en éstos las muestras  $x \leq 0.04$  sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  presentan la fase tetragonal; los picos característicos correspondientes a esta fase se aprecian como dobletes en  $\approx 31, 45, 51, 55$  y  $65^\circ$ . La composición  $x = 0.08$  sinterizada también a  $1500^\circ\text{C}$  presenta los picos característicos a la fase cúbica; mientras que en  $x \geq 0.20$  se aprecian una mezcla de fases, la  $Ba_8Ti_3Nb_4O_{24}$  hexagonal y la cúbica.

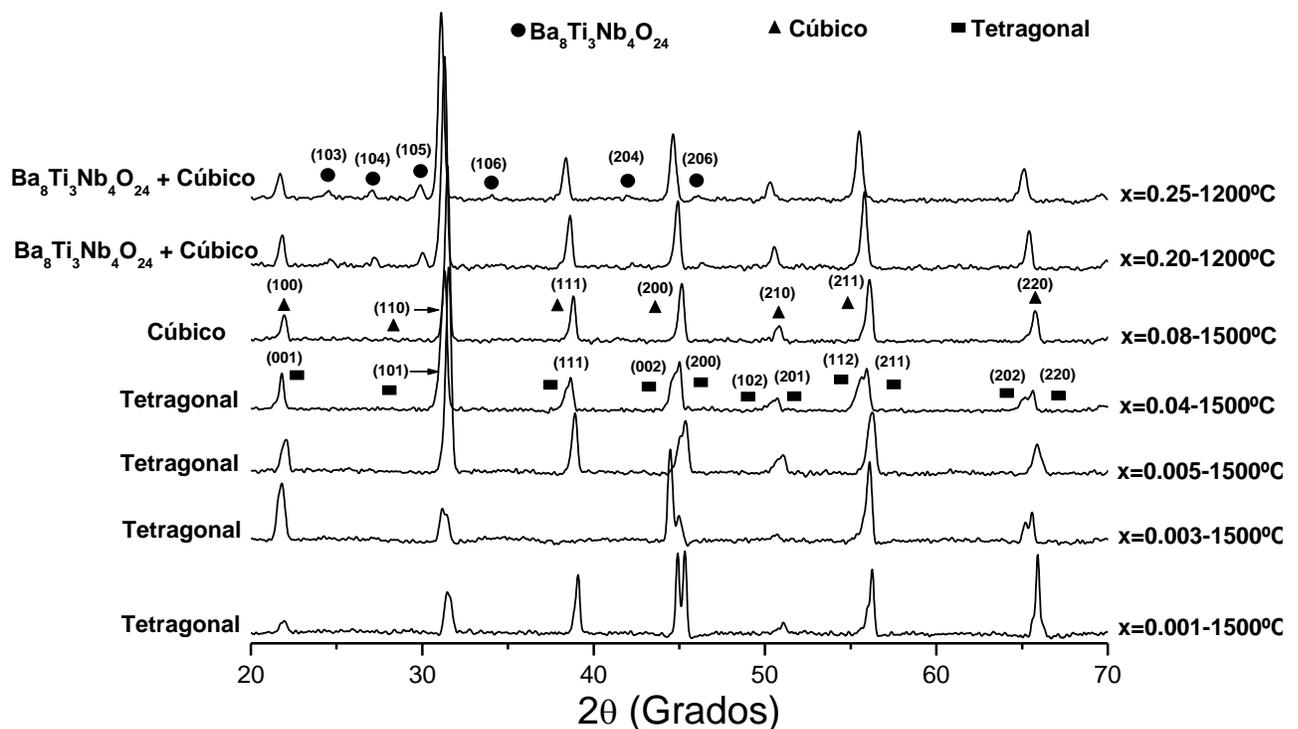


Figura 62. Patrones de difracción con  $x = 0.001$  hasta  $0.25$ , mediante VBa por SSR.

En los difractogramas de la Figura 63 se presenta un acercamiento de la Figura 62, se aprecia el mismo desplazamiento de los picos hacia la izquierda con el incremento de los valores de  $x$ , lo cual indica que los parámetros de la red se incrementan después de la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$ .

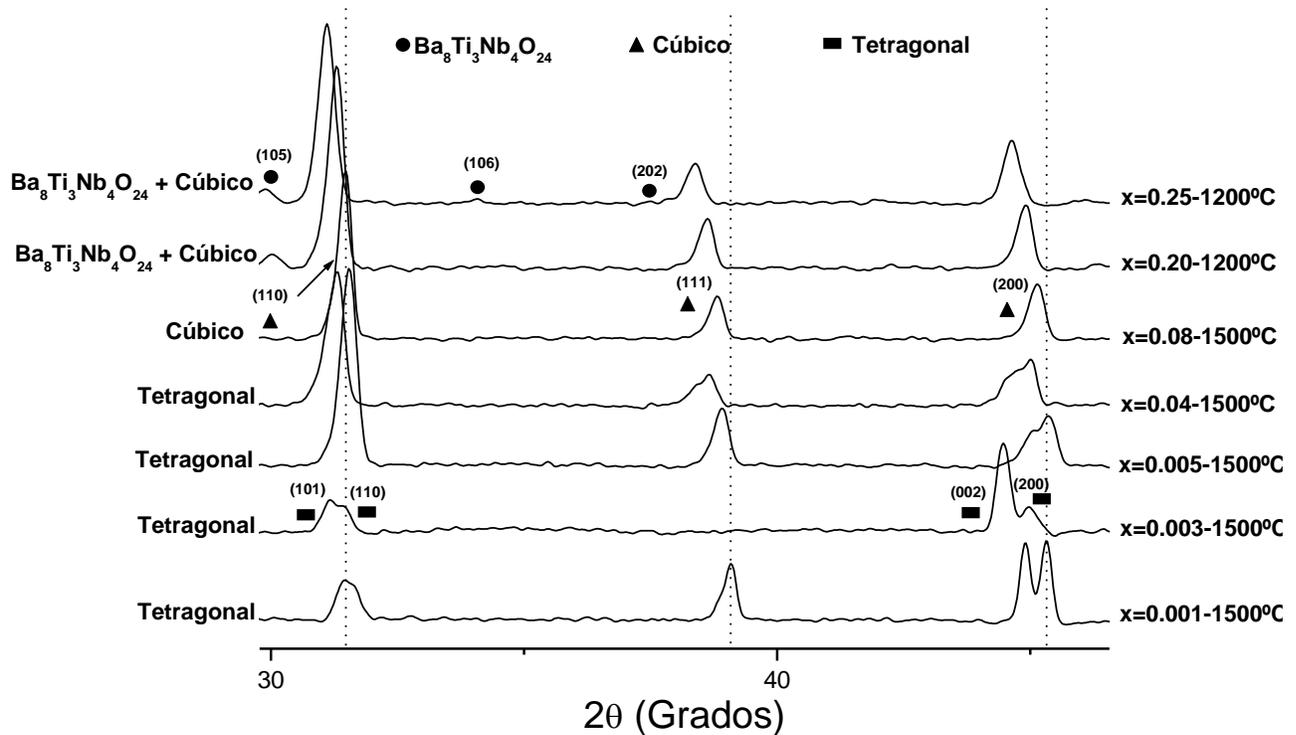
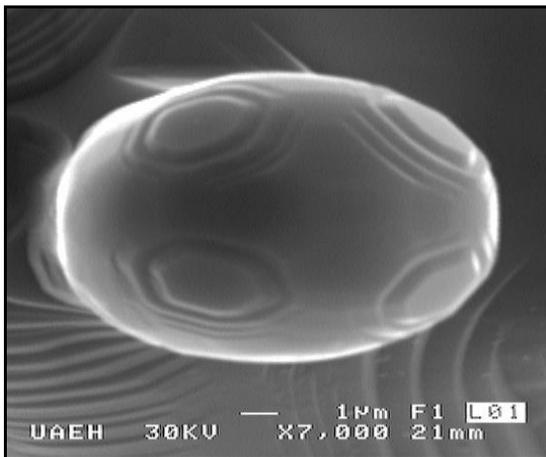


Figura 63. Ampliación de la Figura 62 observándose el desplazamiento de picos hacia la izquierda.

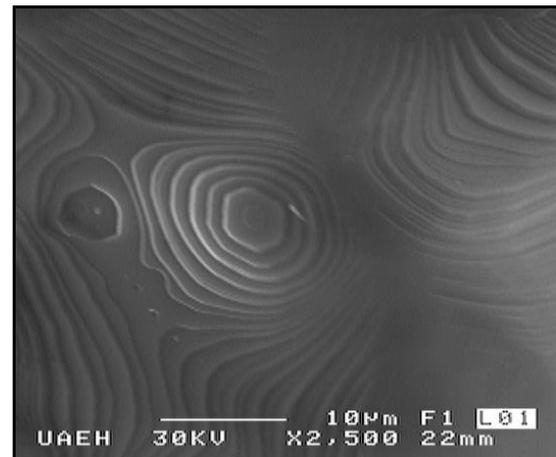
#### 4.2.2 Caracterización Morfológica (MEB)

Las micrografías de la Figura 64 muestran la estructura de los pellets, las composiciones  $\leq 0.08$  se sinterizaron a  $1500^\circ\text{C}$ ; mientras que las de 0.20 y 0.25 se sinterizaron a  $1200^\circ\text{C}$ . En las muestras  $x=0.001$  y  $0.003$  se aprecia un crecimiento de límites de grano con formas hexagonales. Mientras que en  $x=0.005$  se observan dos áreas bien definidas, una fase en el centro del pellet formada por granos semiesféricos con tamaños de  $\approx 5\mu\text{m}$ ; y alrededor se tiene una fase de sinterización en fase líquida, debida posiblemente a un exceso de  $\text{TiO}_2$ . Las muestras de  $x=0.04$  y  $0.08$  presentan un comportamiento parecido, ya que se observan granos semiesféricos de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , con baja porosidad.

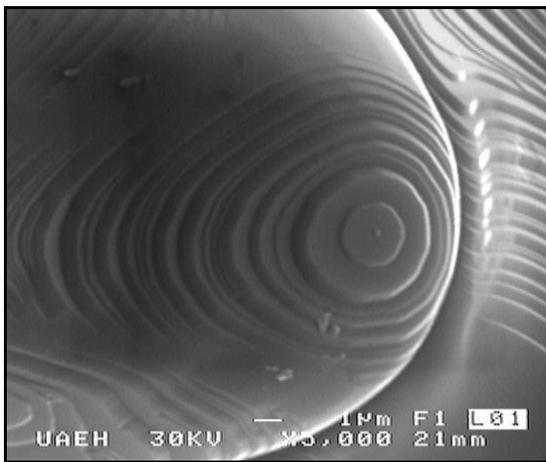
Finalmente,  $x=0.20$  y  $0.25$  presentan la sinterización en fase líquida. Como se había comentado anteriormente, el tamaño de grano tiene gran efecto sobre la permitividad; otra teoría de este fenómeno es que en una muestra policristalina de titanato de bario, la transformación cúbica/tetragonal de granos de diferente orientación desarrolla tensiones internas. La nucleación y el crecimiento de los dominios a  $90^\circ$  ayudan a relajar esas tensiones y reducir la energía elástica inducida. La energía para la creación de pared varía en  $D^2$  si  $D$  es el diámetro promedio de los granos, mientras que la ganancia de energía debido a la relajación de los esfuerzos crece en  $D^3$ . Por tanto, una configuración multi-dominio es estable sólo para tamaños de grano más grande que un tamaño crítico de  $D_c$  de aproximadamente 1 micra. Para tamaños más pequeños, los granos siguen siendo monodominio y bajo tensiones, la relación  $c/a$  de la estructura se acerca más a 1. De esta manera es posible entender la influencia del tamaño de grano sobre la permitividad relativa.



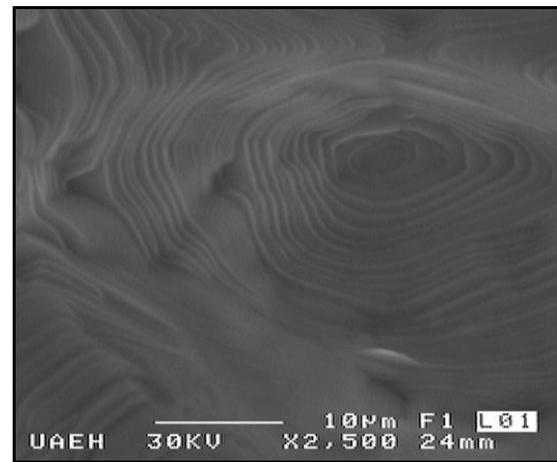
x=0.001



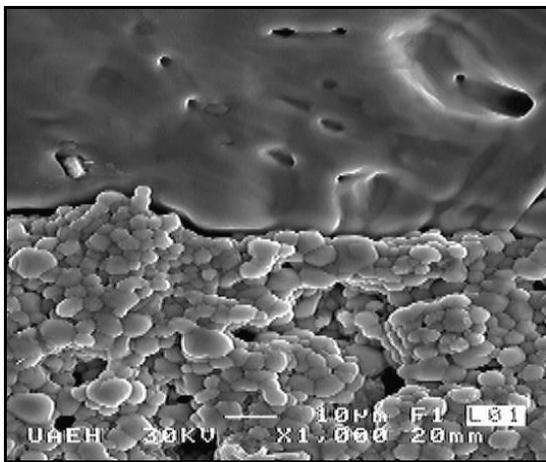
x=0.001



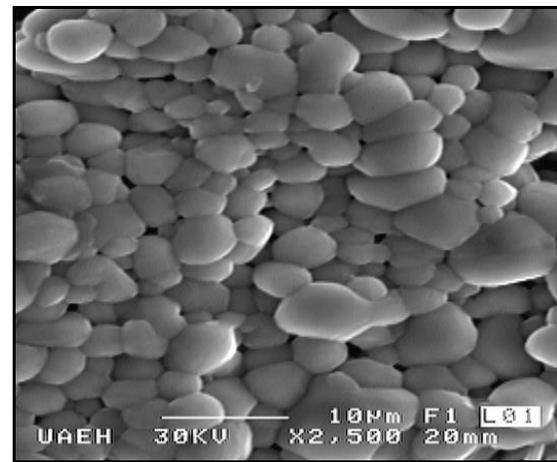
x=0.001



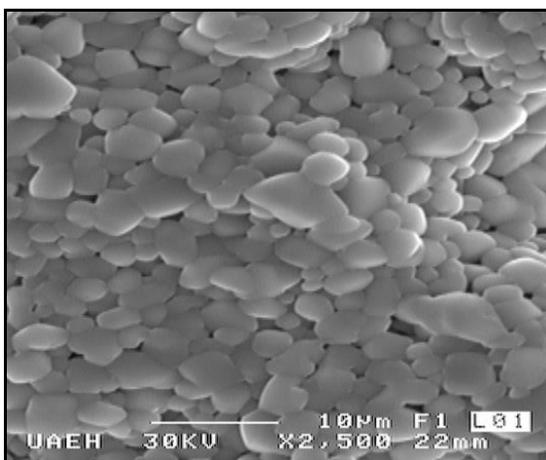
x=0.003



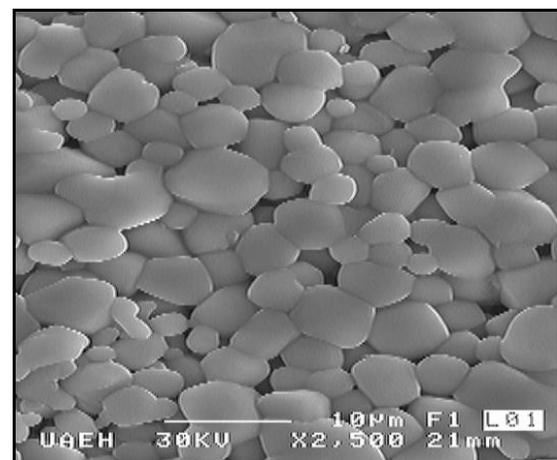
x=0.005



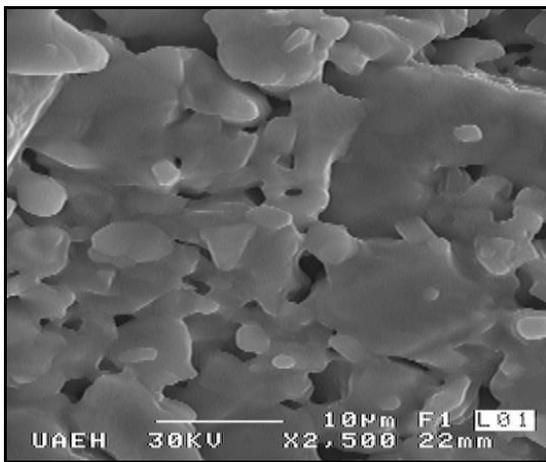
x=0.005



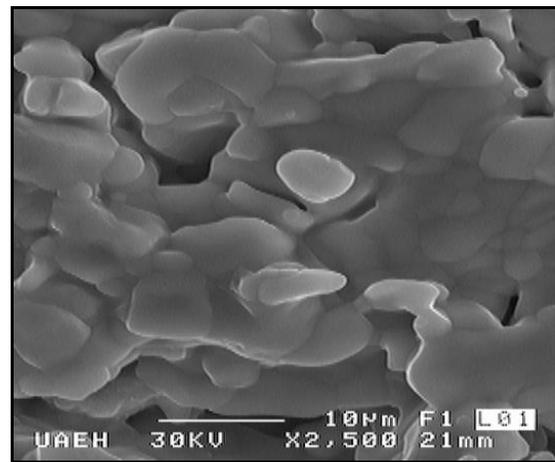
x=0.04



x=0.08



x=0.20



x=0.25

Figura 64. Micrografías de superficie de fractura de pellets con  $x=0.001$  hasta 0.25.

#### 4.2.3 Espectroscopía de Raman

El espectro de Raman obtenido en el rango de 200 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  de los polvos cerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  dopados con  $\text{Nb}^{5+}$  se presentan en la Figura 65, el comportamiento en general es parecido a los anteriores mecanismos; se observan las mismas vibraciones correspondientes a las fases tetragonal, cúbica y hexagonal. En este caso, la vibración de la fase hexagonal comienza a distinguirse a partir de  $x=0.20$ , el pico de Raman alrededor

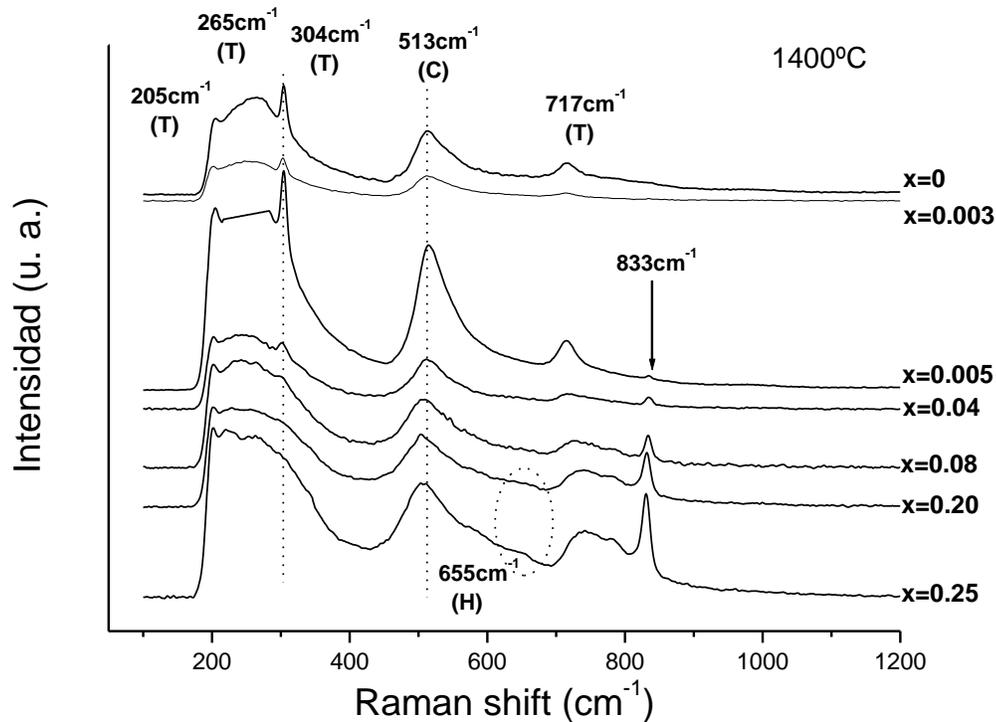


Figura 65. Curvas de Raman con  $x=0$  hasta  $0.25 \text{ Nb}^{5+}$ . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.

de  $304 \text{ cm}^{-1}$  muestra una gran disminución al aumentar la cantidad de dopante  $x \geq 0.08$ . A partir de  $x=0.005$  comienza a apreciarse otra vibración en  $833 \text{ cm}^{-1}$ , no se ha encontrado referencia de este pico en la literatura, se cree que corresponde a la transformación de la fase tetragonal a la fase cúbica. Esto concuerda con los resultados de DRX, ya que al aumentar el contenido de dopante disminuye la tetragonalidad, manteniéndose la vibración de la fase cúbica y apenas apreciándose la fase hexagonal.

#### 4.2.4 Capacitancia

En la Figura 66 se aprecian las curvas de capacitancia contra permitividad medidas a una frecuencia de  $1 \text{ kHz}$ , en estas curvas, las muestras  $x=0.001$  y  $0.003$  tienen valores de capacitancia de  $1.3 \times 10^{-7} \text{ F}$  y  $4.8 \times 10^{-7} \text{ F}$ ; con  $T_c$  de  $1.5$  y  $100^\circ\text{C}$  respectivamente. Con valores mayores de dopante ( $x \geq 0.04$ ), la capacitancia tiende a disminuir, hasta que con  $x=0.20$  y  $0.25$  los valores caen de manera drástica hasta  $\approx 3 \times 10^{-11} \text{ F}$ .

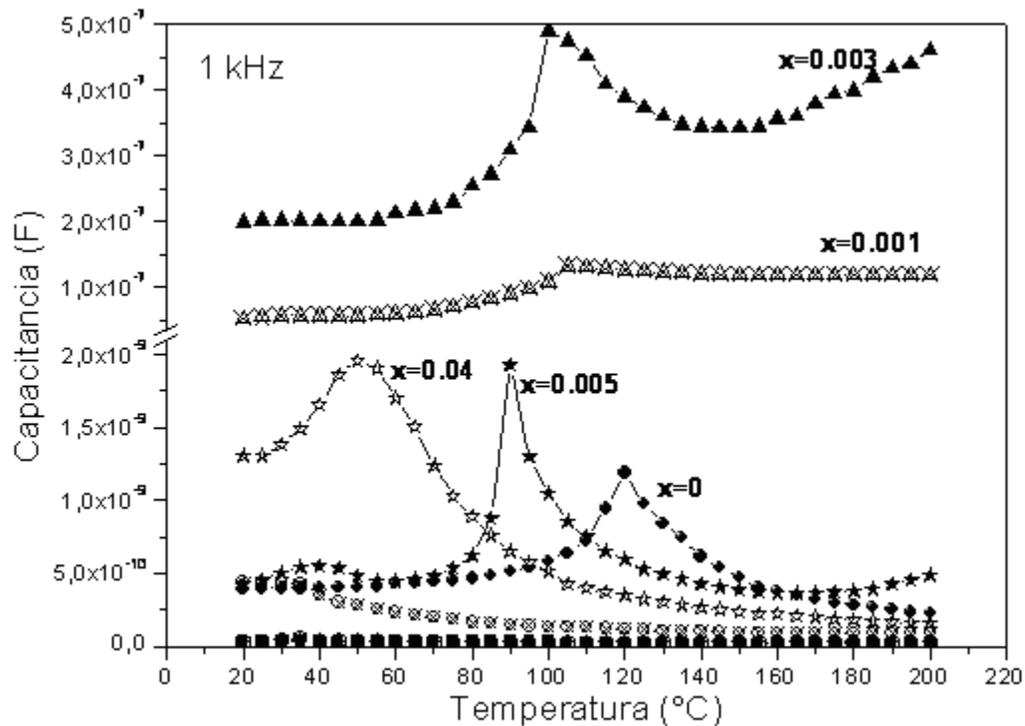


Figura 66. Curvas de capacitancia del mecanismo de vacancias de Bario por SSR.

#### 4.2.5 Permitividad Relativa

En la Figura 67 se muestran las curvas de constante dieléctrica contra temperatura para las muestras dopadas con  $\text{Nb}^{5+}$ . En esta figura, es posible observar un comportamiento Curie–Weiss típico cuando se incorpora el dopante en pequeñas concentraciones ( $\leq 0.005$ ). Las muestras  $\leq 0.003$  presentan valores muy grandes de permitividad lo cual se debe posiblemente a la creación de electrones libres. Con mayores concentraciones de dopante ( $\leq 0.04$ ), se observa una disminución en la temperatura de Curie del material, que se asocia con el reemplazo de iones  $\text{Ba}^{2+}$  por iones  $\text{Nb}^{5+}$ . Esta disminución en la temperatura de Curie también puede estar asociada a la despolarización que sufre el material por la presencia de canales continuos de poros. Finalmente, en la Figura 68 se aprecian las curvas correspondientes a los contenidos más bajos de dopante ( $\leq 0.08$ ) en donde se observa la tendencia del material a un comportamiento aislante, al tener valores de permitividad muy bajos ( $\approx 170$ ).

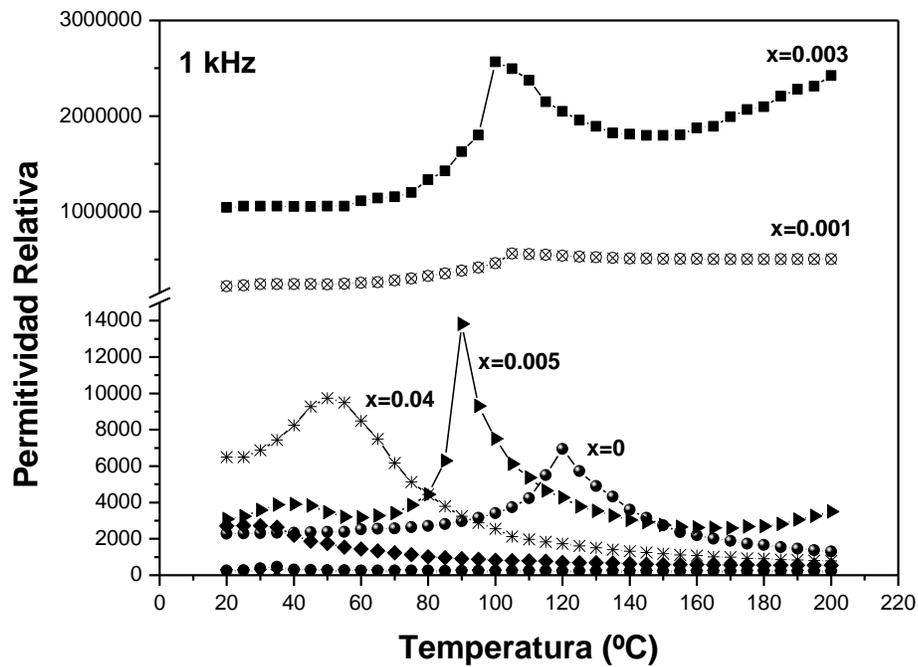


Figura 67. Curvas de permitividad contra temperatura de  $x=0$  hasta 0.04.

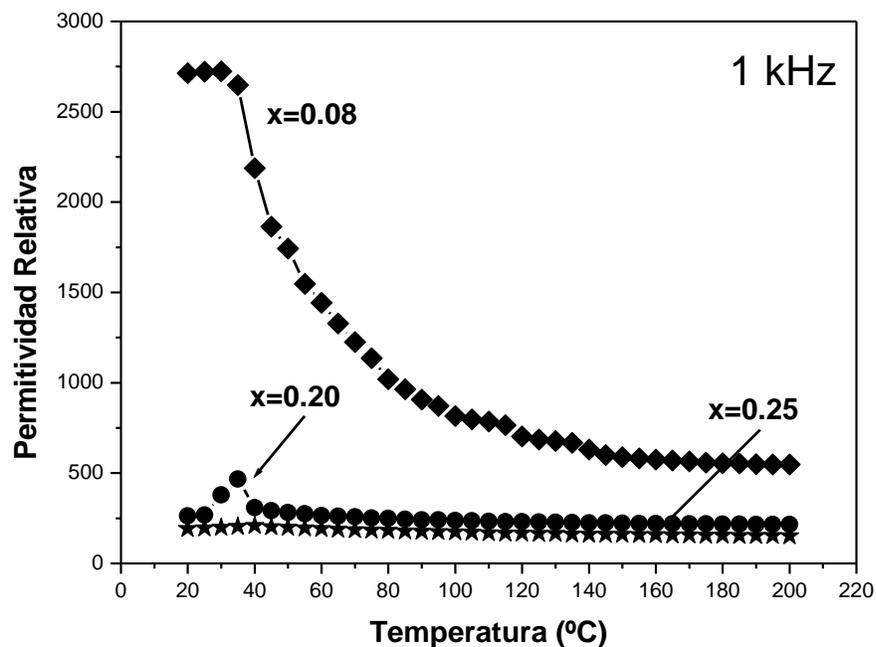


Figura 68. Curvas de permitividad de la figura 67 observando a detalle las muestras con  $x=0.08$ , 0.20 y 0.25.

Los valores de permitividad máxima y temperaturas de Curie para las diferentes cantidades de dopante se resumen en la Tabla IX.

Tabla IX. Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por VBa y SSR. (\*) No detectable.

| $\text{Nb}^{5+}$ | $k'$ (Max)    | $T_c$ (°C) |
|------------------|---------------|------------|
| 0                | 6943.8        | 120        |
| 0.001            | 559473.7      | 105        |
| 0.003            | 2566200.7     | 100        |
| 0.005            | 13815.4       | 90         |
| 0.04             | 9738.6        | 50         |
| 0.08             | 2723.1        | 30         |
| 0.20             | 467.2         | 35         |
| 0.25             | $\approx 170$ | *          |

De acuerdo con Drofenik et al. [76], 2000; la coloración indica el comportamiento del material; en este caso a bajas concentraciones de dopante el material se comporta como semiconductor al tornarse con una coloración negra intensa. Al ir aumentando el  $\text{Nb}^{5+}$  la coloración cambia a amarillo claro que de acuerdo con este autor se comporta como aislante. En las fotografías de la Figura 69 se muestran las coloraciones adquiridas por los pellets causadas por el contenido de  $\text{Nb}^{5+}$ .



Figura 69. Variación de coloración de los pellets debido a la adición de  $\text{Nb}^{5+}$ .

## Capítulo 5

# Resultados y discusión

## 5.1 Compensación Electrónica ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) por BTR

### 5.1.1 Difracción de rayos-X

La Figura 70 muestra los resultados de DRX para los pellets obtenidos mediante el mecanismo de compensación electrónica y la ruta de titanato de bario. En estos difractogramas se observa que la transformación de fases de tetragonal a cúbica se encuentra por arriba de 0.005 de  $\text{Nb}^{5+}$ , la estructura cúbica se mantiene a  $x \geq 0.04$ , mientras que a  $x = 0.20$  y  $0.25$  se aprecia una mezcla de las fases cúbica y  $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$  hexagonal la cual como se comentó anteriormente tiene aplicaciones en materiales para microondas. Cabe señalar que esta fase hexagonal de  $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$  es diferente al  $\text{BaTiO}_3$  hexagonal, el cual se presenta y de acuerdo al diagrama de fases por arriba de  $1460^\circ\text{C}$ .

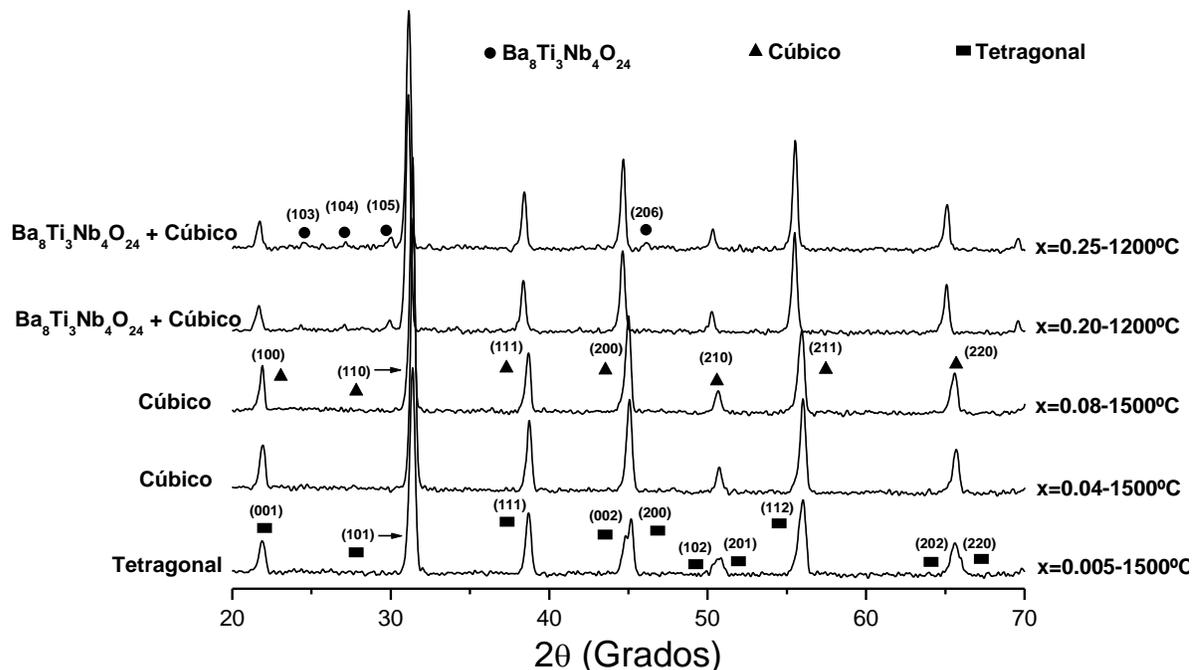


Figura 70. Patrones de difracción de  $x=0.005$  hasta  $0.25$  de los pellets obtenidos por Compensación Electrónica y BTR.

En la Figura 71 se observa un acercamiento de los difractogramas de la Figura 70, en éstos se aprecia claramente el efecto de la adición de  $\text{Nb}^{5+}$  sobre la estructura del  $\text{BaTiO}_3$ ;

el desplazamiento de los picos hacia la izquierda es característico del ensanchamiento de la red.

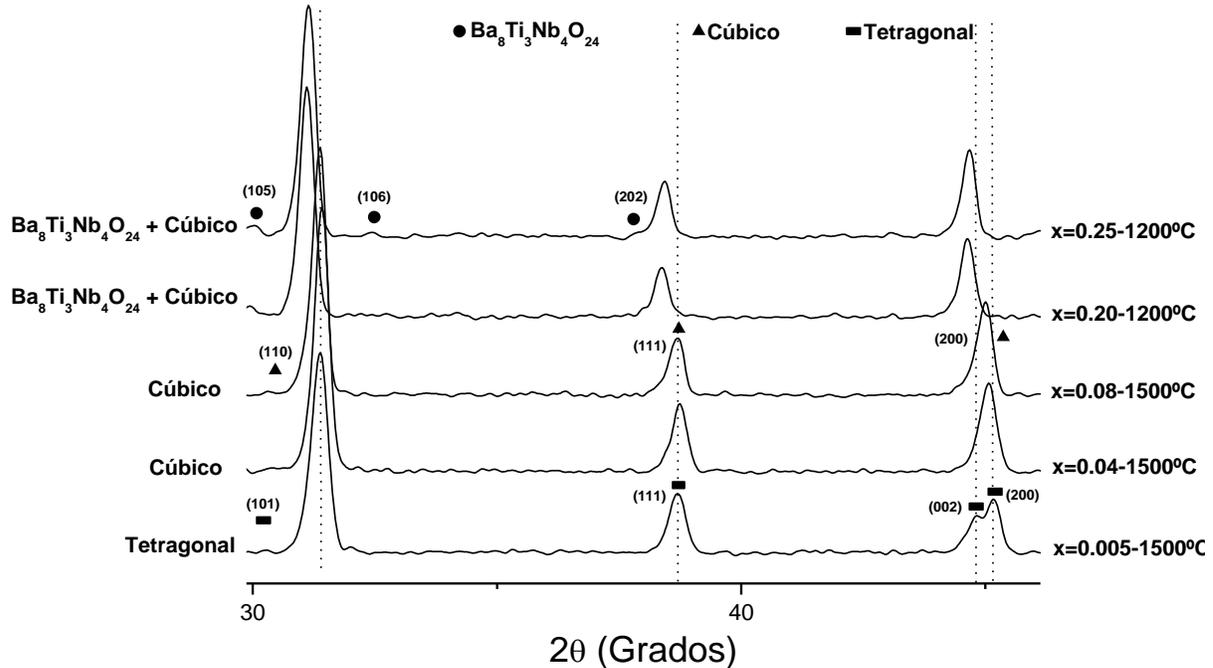
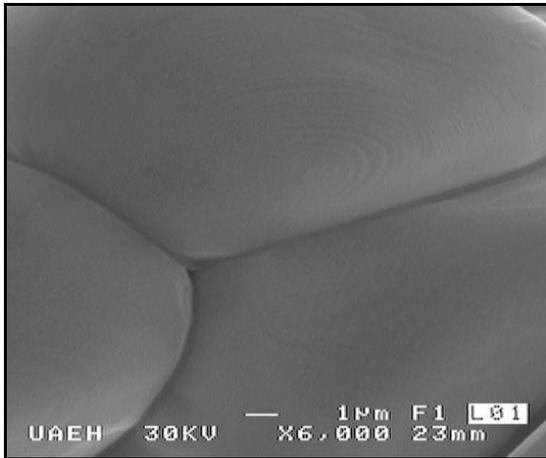
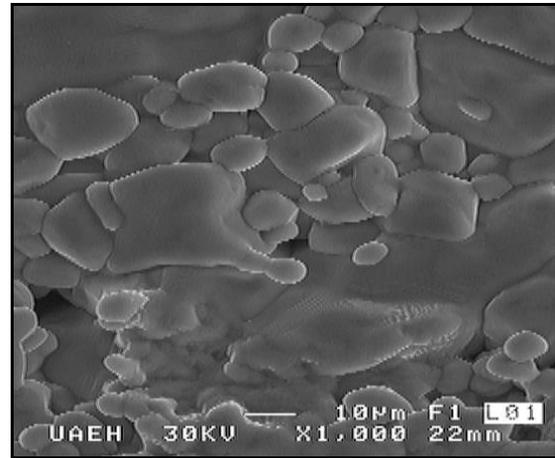
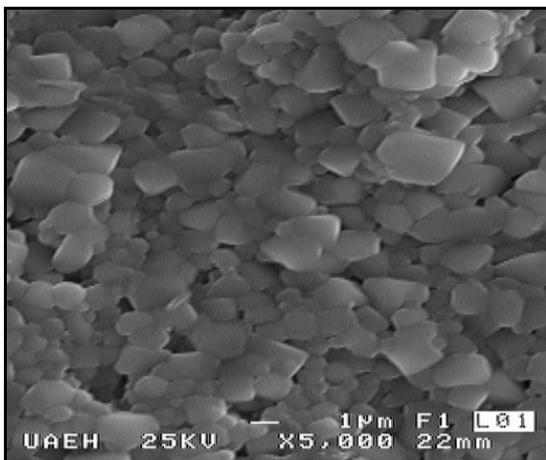
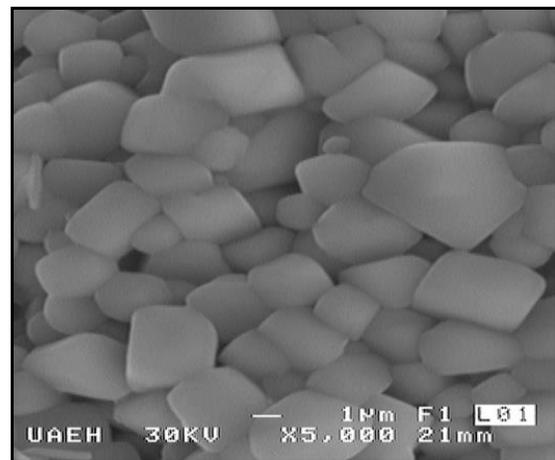


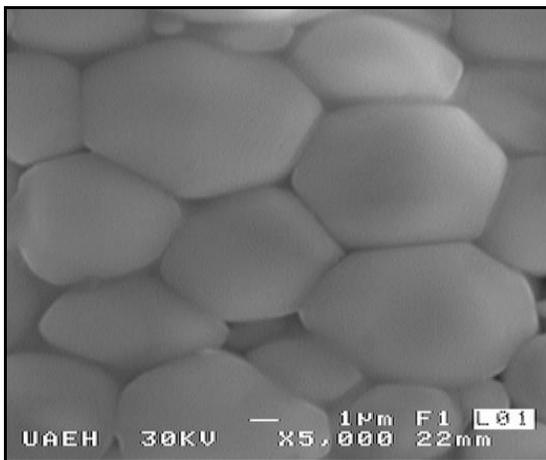
Figura 71. Ampliación de los patrones de difracción de la Figura 70.

### 5.1.2 Caracterización Morfológica (MEB)

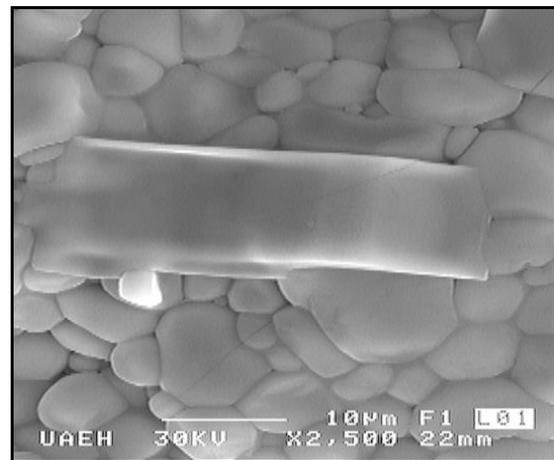
En las micrografías de la Figura 72 se observan las superficies de fractura de los pellets sinterizados a 1500°C ( $x = 0.005, 0.04$  y  $0.08$ ) y 1200°C ( $x = 0.20$  y  $0.25$ ). La micrografía con  $x = 0.005$  muestra una microestructura típica de uniones triples, con granos cuasiesféricos mayores de  $10\mu\text{m}$ . La muestra  $x = 0.04$  presenta un morfología compuesta por granos poco homogéneos de  $\geq 1\mu\text{m}$  con bajo contenido de porosidad. Al duplicar el contenido de dopante a  $x = 0.08$  los granos tienden a crecer hasta  $\approx 30\mu\text{m}$  con morfologías de redondeadas a angulares. En la micrografía con  $x = 0.20$   $\text{Nb}^{5+}$  por BTR se observa una microestructura compuesta por granos de forma hexagonal con tamaños de  $\approx 10\mu\text{m}$ ; y que de acuerdo con la teoría de sinterización los granos menores de 6 lados tenderán a encogerse, mientras que los mayores de 6 crecerán a expensas de los más pequeños. Por otro lado los que tengan seis lados tenderán a presentar lados planares y la estructura tenderá a ser metaestable. En las otras dos micrografías correspondientes a  $x = 0.20$  se aprecian cristales alargados de aproximadamente  $10\text{-}30\mu\text{m}$  de largo inmersos en una matriz de granos semiesféricos con tamaños  $\leq 10\mu\text{m}$ ; estos cristales tienen la peculiaridad

de presentar cierta transparencia. Cristales del mismo tipo se observaron mediante el mecanismo de vacancias de titanio por la ruta de titanato de bario con  $x= 0.075$ . Como se comentó anteriormente, composiciones con este tipo de microestructura tienen aplicación en materiales ópticos. Finalmente, la microestructura de  $x= 0.25$  se aprecia con granos mayores de  $10\mu\text{m}$  inmersos en una fase vítrea.

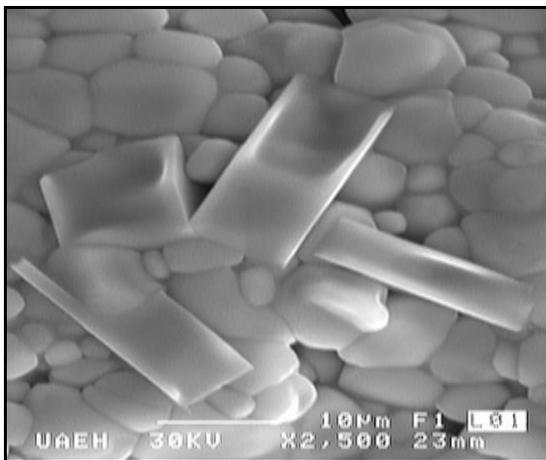
 $x=0.005$  $x=0.005$  $x=0.04$  $x=0.08$



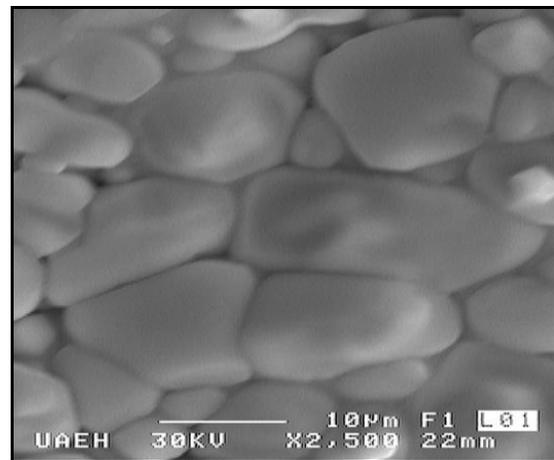
x=0.20



x=0.20



x=0.20



x=0.25

Figura 72. Micrografías de los pellets obtenidos por Compensación Electrónica y BTR.

### 5.1.3 Espectroscopía de Raman

En los espectros de Raman mostrados en la Figura 73 se aprecian tres vibraciones en  $205\text{cm}^{-1}$ ,  $265\text{cm}^{-1}$  y  $304\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la fase tetragonal, de éstas vibraciones las dos últimas tienden a disminuir la tetragonalidad hasta desaparecer en  $x=0.20$ , mientras que la primera mantiene su intensidad. La vibración correspondiente a la fase cúbica en  $513\text{cm}^{-1}$  tiende a ensancharse y moverse hacia la izquierda. A partir de  $x=0.20$  comienza a aparecer la vibración atribuida a la fase hexagonal. Por último, el pico tetragonal en  $717\text{cm}^{-1}$  comienza a ensancharse y moverse hacia la derecha, asimismo, en  $x \geq 0.04$  se definen dos vibraciones en  $723\text{cm}^{-1}$  y  $833\text{cm}^{-1}$  de las cuales no se ha

encontrado información en la literatura; pero se cree que corresponden a la transición de tetragonal a cúbica debido a la adición de dopante.

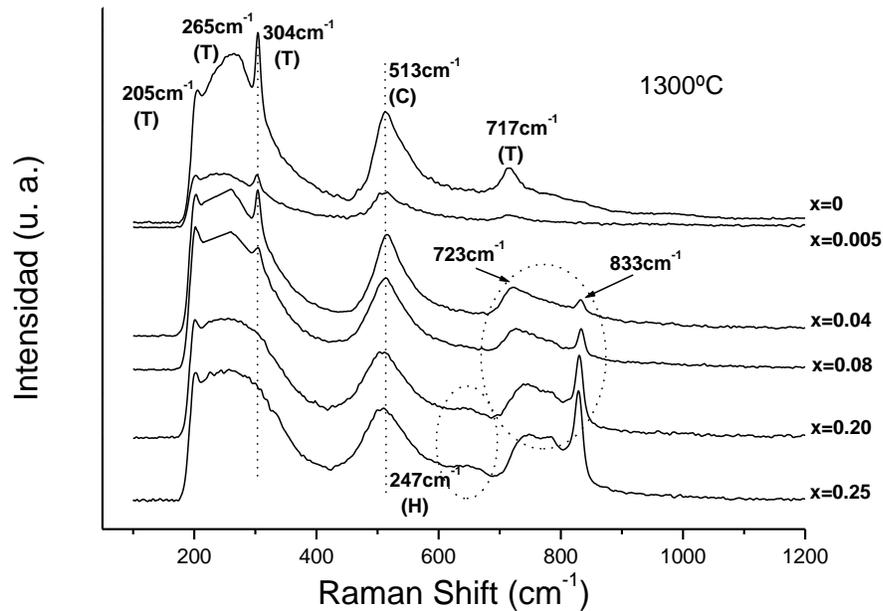


Figura 73. Curvas de Raman con  $x=0$  hasta  $0.25 \text{ Nb}^{5+}$ . (T) Tetragonal (C) Cúbica (H) Hexagonal.

### 5.1.4 Capacitancia

Las gráficas de capacitancia contra temperatura se muestran en la Figura 74, se observa con referencia al blanco de  $\text{BaTiO}_3$  ( $x=0$ ), que al aumentar el contenido de dopante los

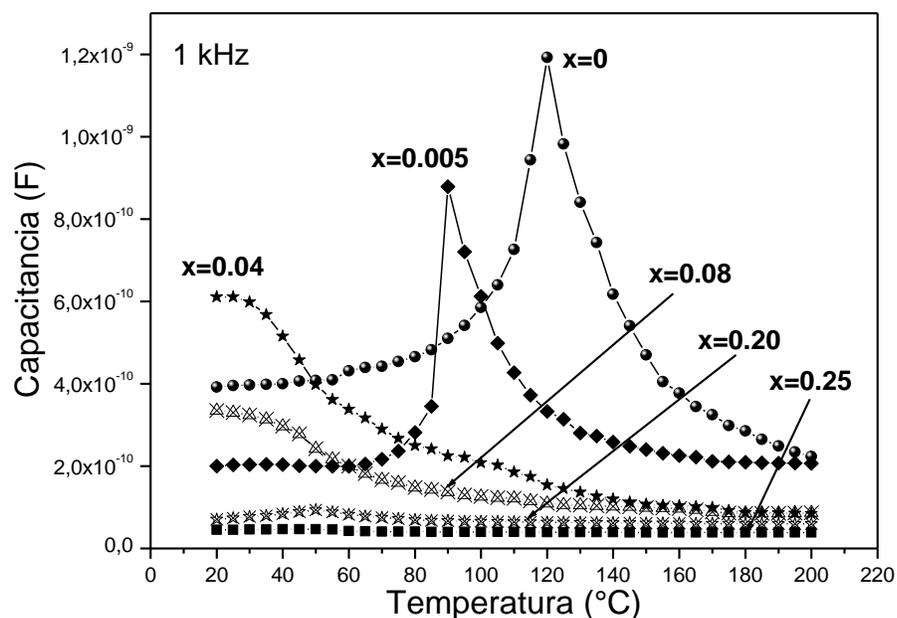


Figura 74. Curvas de capacitancia de los capacitores obtenidos por  $(\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3)$  y la ruta de titanato de bario.

valores de capacitancia y  $T_c$  tienden a disminuir, el  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar presenta un valor de  $1.19 \times 10^{-9}$  F con una  $T_c$  de  $120^\circ\text{C}$ ; estos valores van disminuyendo a  $8.7 \times 10^{-10}$  -  $T_c=90^\circ\text{C}$ ,  $6.11 \times 10^{-10}$  -  $T_c=20^\circ\text{C}$  y  $3.3 \times 10^{-10}$  -  $T_c=20^\circ\text{C}$ , para  $x= 0.005$ ,  $0.04$  y  $0.08$  respectivamente. Con los mayores contenidos de  $\text{Nb}^{5+}$  ( $x= 0.20$  y  $0.25$ ) la capacitancia ya no presenta ningún pico máximo, tendiendo a presentarse como una línea recta.

### 5.1.5 Permitividad Relativa

La Figura 75 presenta las gráficas de permitividad contra temperatura obtenidas a una frecuencia de 1 kHz. El blanco de  $\text{BaTiO}_3$  tiene un valor de permitividad de 6943.8 y una  $T_c$  de  $120^\circ\text{C}$  valores casi exactos con lo reportado en la literatura. Al dopar con  $x= 0.005$  de  $\text{Nb}^{5+}$  la permitividad y la  $T_c$  tienden a una ligera disminución de 6563.8 y  $90^\circ\text{C}$ . En las muestras  $x= 0.04$  y  $0.08$  todavía se alcanza a apreciar el máximo de permitividad 5132.1 -  $20^\circ\text{C}$  y 2288.6 -  $20^\circ\text{C}$  respectivamente.

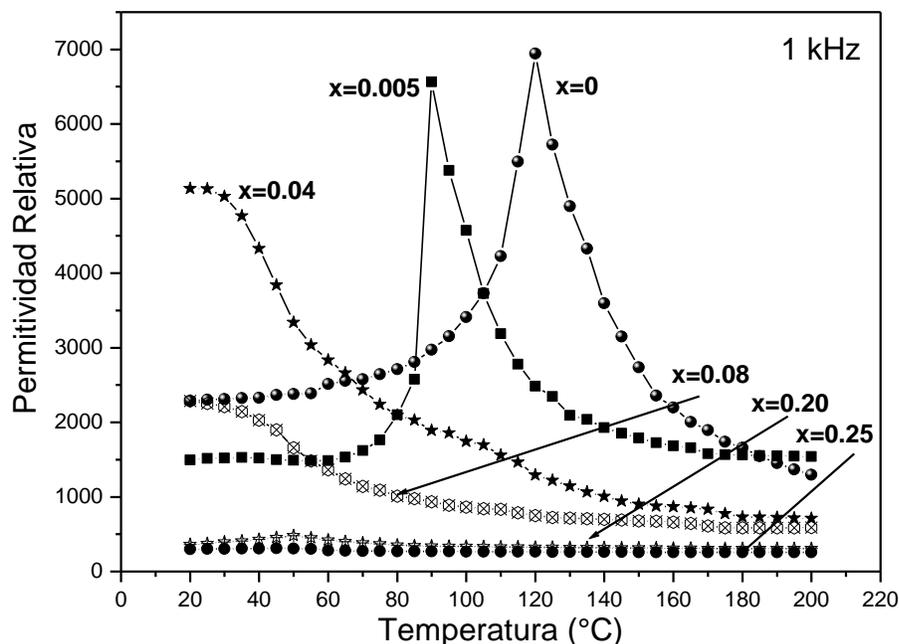


Figura 75. Gráficas de permitividad relativa contra temperatura de los pellets con  $x=0$  hasta 0.25.

En la gráfica de la Figura 76 se observa que cuando  $x= 0.20$  se presenta un pequeño pico de permitividad máxima en 479.1, con un  $T_c$  de  $50^\circ\text{C}$ . Con la máxima cantidad de dopante ( $x= 0.25$ ) la permitividad presenta un valor constante de  $\approx 280$ , sin que se observe la  $T_c$ , con estas concentraciones de  $\text{Nb}^{5+}$  el material tiende a comportarse como aislante.

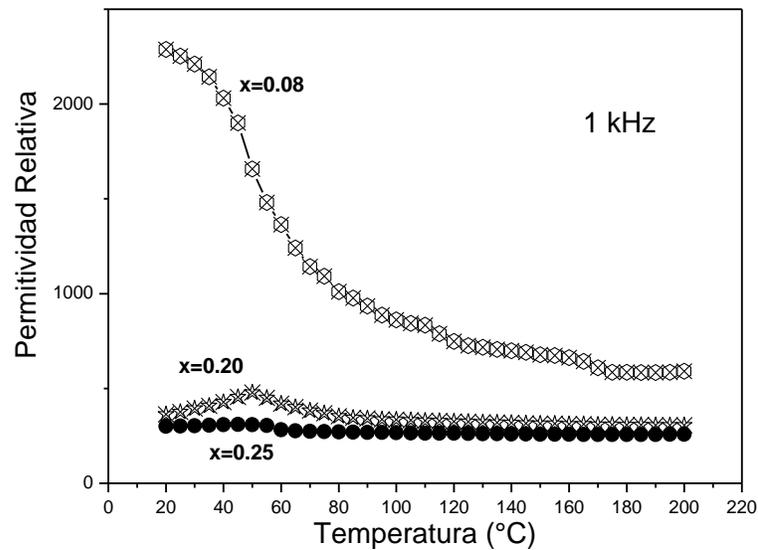


Figura 76. Ampliación de la Figura 75 mostrando  $x=0.08$ ,  $0.20$  y  $0.25$ .

En la Tabla X se presentan los valores de permitividad y Temperatura de Curie para los capacitores, se aprecia que el máximo valor lo tiene  $x=0.005$ . Así también en la Figura 77 tenemos una fotografía de los pellets observándose el cambio de coloración de oscuro con un comportamiento semiconductor a bajas concentraciones de Nb<sup>5+</sup>, hasta amarillo verdoso con la máxima cantidad de dopante y tendiendo a ser un material aislante.

Tabla X. Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por Compensación Electrónica y BTR. (\*) No detectable.

| Nb <sup>5+</sup> | $k'$ (Max) | T <sub>c</sub> (°C) |
|------------------|------------|---------------------|
| 0                | 6943.8     | 120                 |
| 0.005            | 6563.8     | 90                  |
| 0.04             | 5132.2     | 20                  |
| 0.08             | 2288.7     | 20                  |
| 0.20             | 479.1      | 50                  |
| 0.25             | ≈ 280      | *                   |

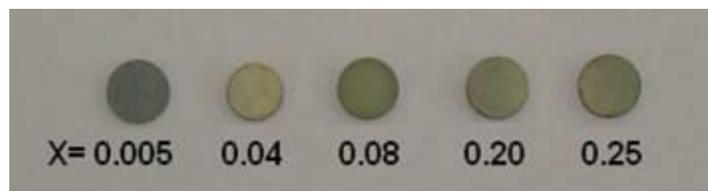


Figura 77. Variación en la coloración de los pellets debido a la adición de dopante.

## 5.2 Compensación Electrónica ( $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) por SSR

### 5.2.1 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de la Figura 78 muestran las fases presentes en los pellets; a bajas concentraciones se tiene la fase tetragonal ésta caracterizada por dos dobles picos en aproximadamente  $45$  y  $50.0^\circ$ .

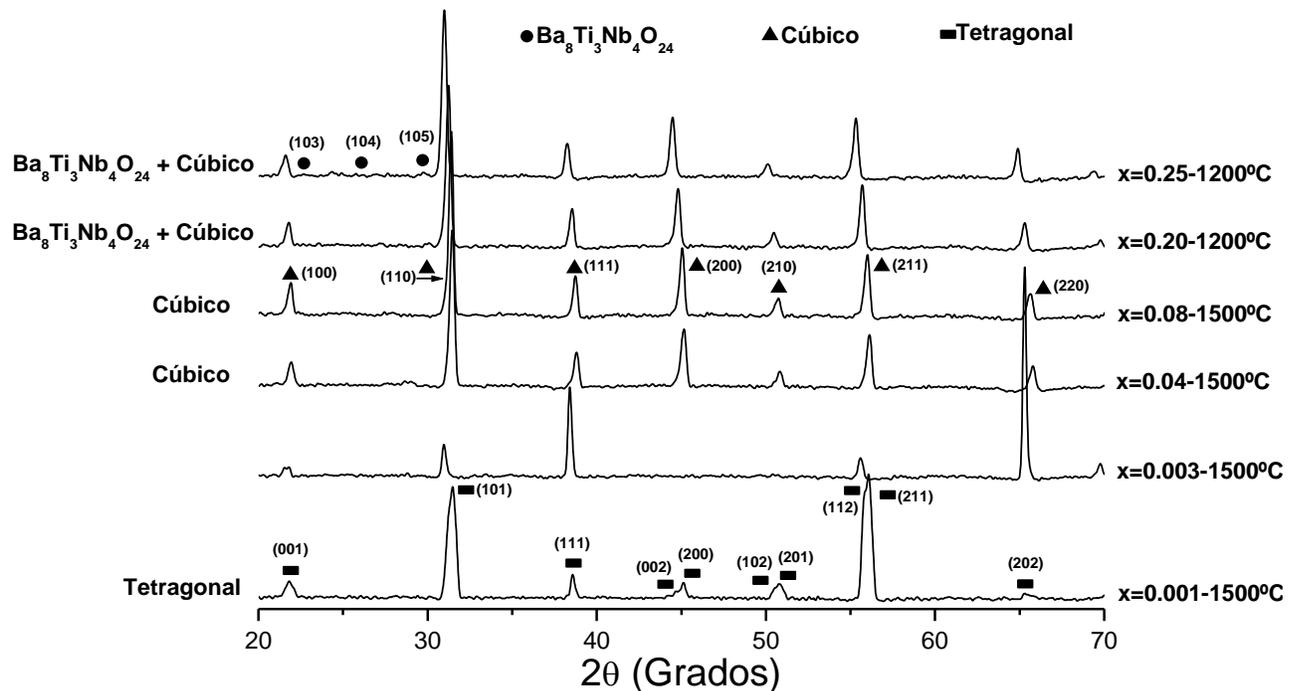


Figura 78. Patrones de DRX de los pellets obtenidos por  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  y SSR.

En la muestra  $x=0.003$  se observa un comportamiento irregular ya que faltan algunos picos que son característicos de  $\text{BaTiO}_3$ , éstos son los que caracterizan a la fase tetragonal comentado en renglones anteriores, esta ausencia de picos posiblemente se deban al equipo. Con  $x=0.04$  y  $0.08$  se tiene la fase cúbica, por último, con las más altas concentraciones ( $x=0.20$  y  $0.25$ ) y sinterizando a  $1200^\circ\text{C}$  aparece la fase secundaria  $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$  coexistiendo con la cúbica. La Figura 79 muestra una ampliación de la Figura 78, se observa el corrimiento de los picos hacia a la izquierda al aumentar el contenido de  $\text{Nb}^{5+}$ , provocando un ensanchamiento de la red.

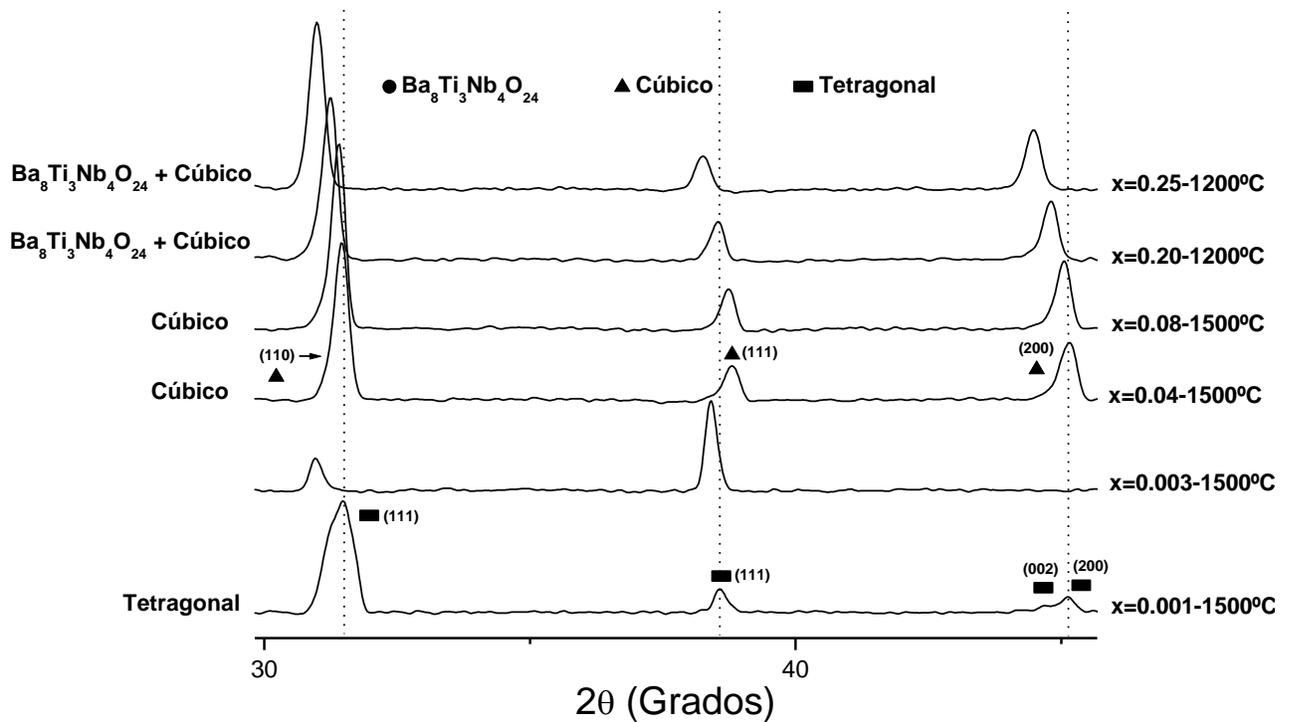
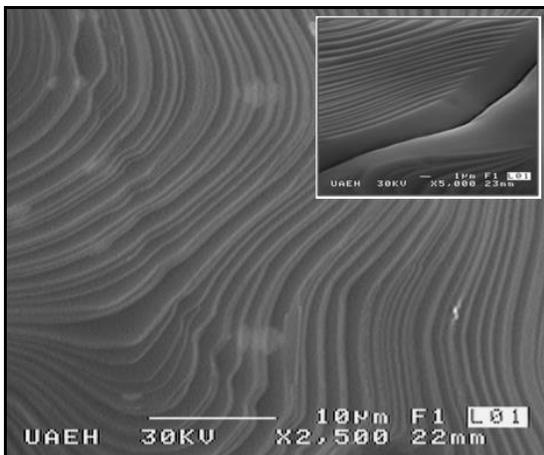


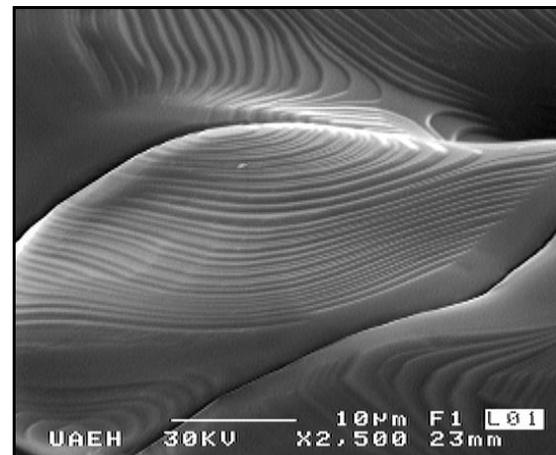
Figura 79. Ampliación de la figura 78 mostrando los patrones de DRX de los pellets obtenidos por  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  y SSR.

### 5.2.2 Caracterización Morfológica (MEB)

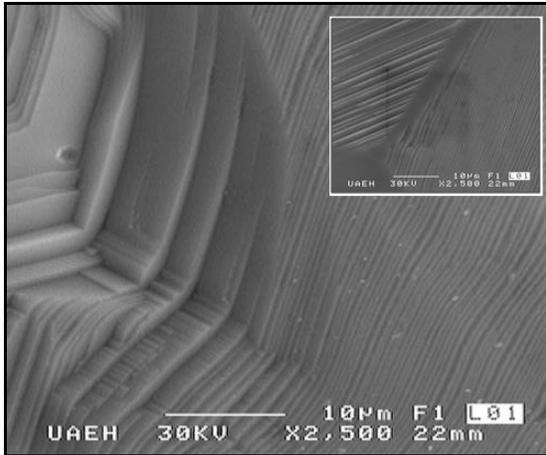
Las micrografías de MEB de la Figura 80 muestran la superficie de los pellets sinterizados en aire. Las muestras  $x=0.001$  y  $0.003$  fueron sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}$  durante 5 horas, se aprecia un crecimiento de límites de grano (GB's). Incrementando el dopante a  $x=0.005$  observamos granos en un rango de 10 y hasta  $200\ \mu\text{m}$  en lo que puede ser una fase líquida. En  $x=0.04$  se distinguen granos de aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$  y partículas alargadas



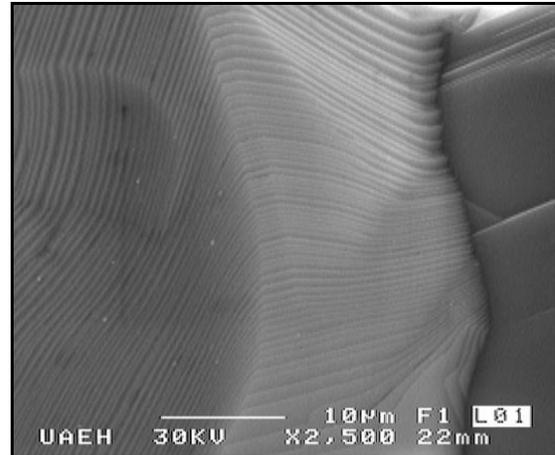
$x=0.001$



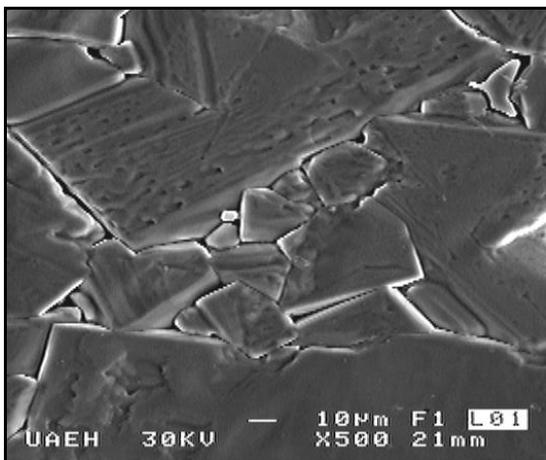
$x=0.001$



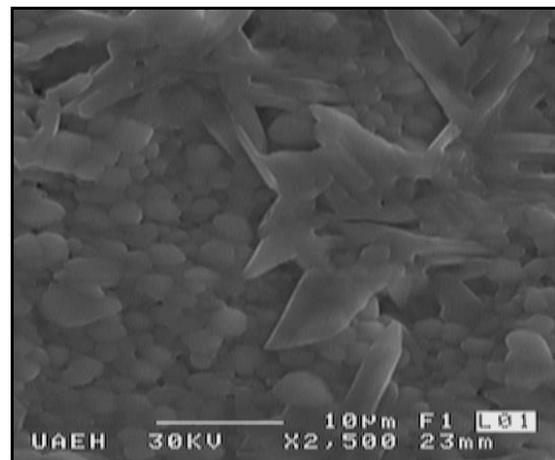
x=0.003



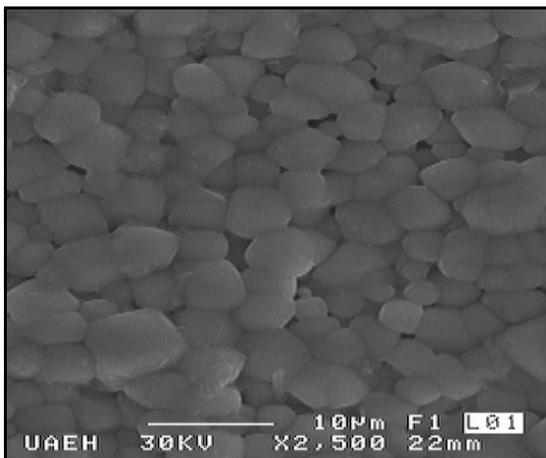
x=0.003



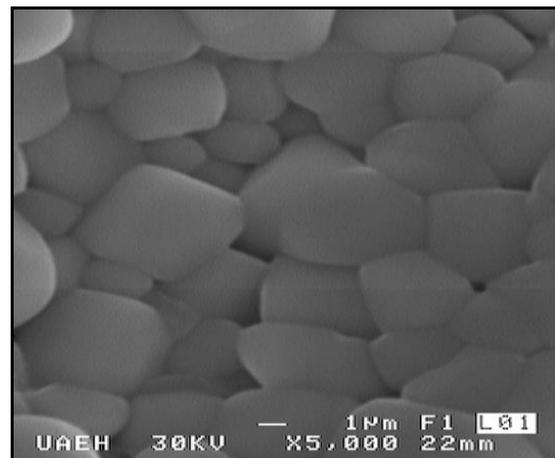
x=0.005



x=0.04



x=0.08



x=0.08

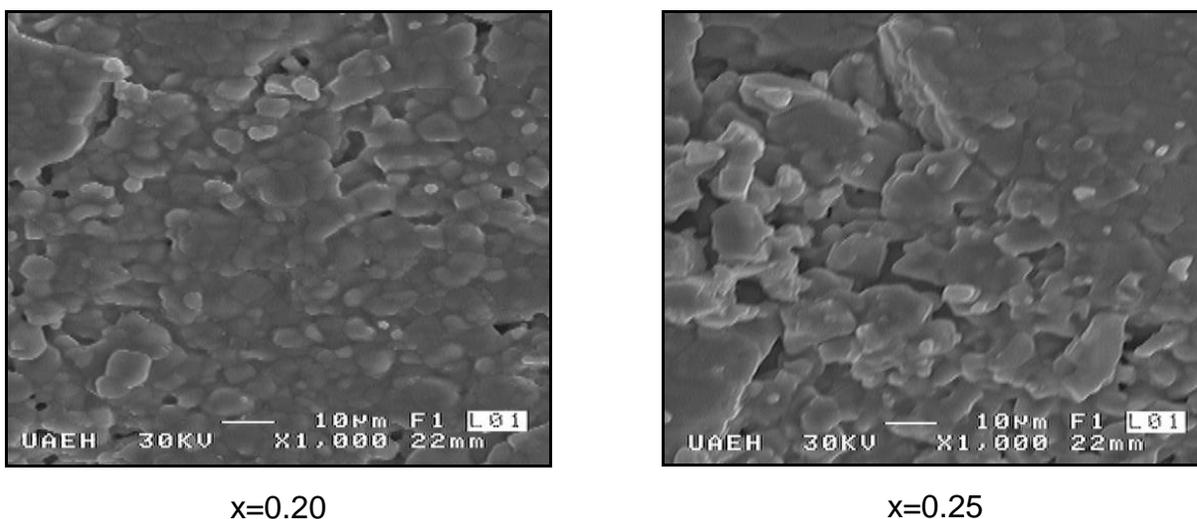


Figura 80. Micrografías de MEB observándose la superficie de los pellets obtenidos por compensación electrónica y BTR.

mayores de  $10\mu\text{m}$  todas inmersas en una fase vítrea. Cuando  $x= 0.08$  tenemos una microestructura más homogénea con granos redondeados de  $\approx 5\mu\text{m}$ . Las muestras de  $x= 0.20$  y  $0.25$  presentan una microestructura similar, se observan granos de  $\geq 3\mu\text{m}$  inmersos en una fase líquida, posiblemente por un exceso de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.2.3 Espectroscopía de Raman

Las curvas de Raman de la Figura 81 muestran que al incrementar el elemento dopante las vibraciones correspondientes a la fase tetragonal tienden a disminuir y desaparecer en algunos casos ( $265\text{cm}^{-1}$  y  $304\text{cm}^{-1}$ ). La fase hexagonal se vislumbra en  $x= 0.20$  y  $0.25$ , pero con menor intensidad que en otros mecanismos. En general, al aumentar el  $\text{Nb}^{5+}$  se reduce la tetragonalidad y aumenta la fase cúbica la cual se cree se aprecia otra vibración en  $835\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.4 Capacitancia

Las curvas de capacitancia se observan en la Figura 82, se distingue un comportamiento diferente para las muestras  $x= 0.003$  y  $0.005$ , ya que presentan valores muy altos los cuales no se han encontrado en la literatura. La muestra  $x= 0.04$  presenta valores de capacitancia de  $1.9 \times 10^{-9}$  F con una  $T_c$  de  $35^\circ\text{C}$ .

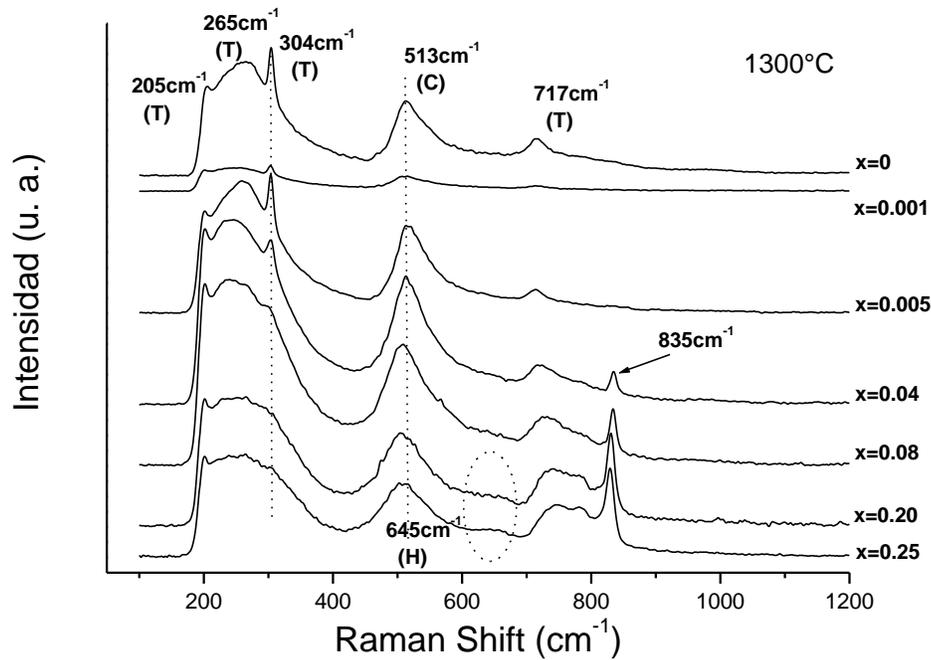


Figura 81. Curvas de Raman con  $x=0$  hasta 0.25 de  $\text{Nb}^{5+}$ . (T) Tetragonal, (C) Cúbica (H) Hexagonal.

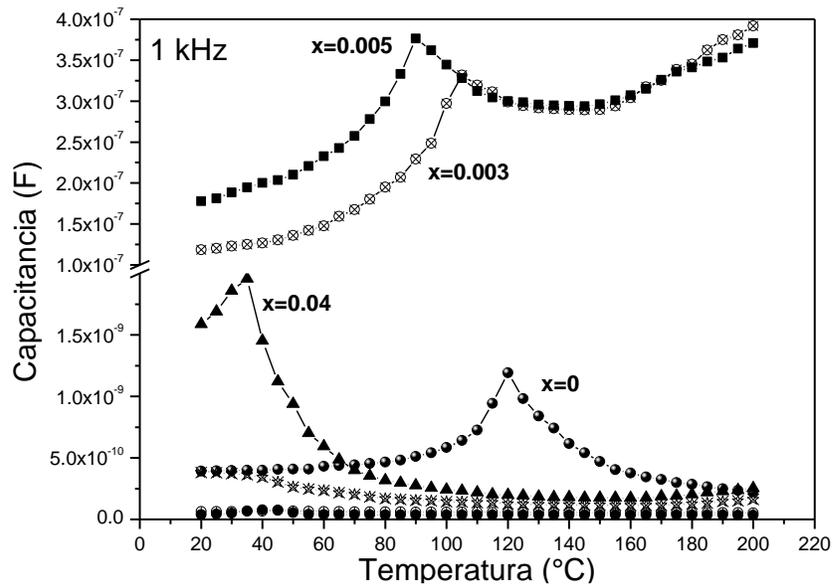


Figura 82. Curvas de capacitancia contra temperatura de las composiciones  $x=0$  hasta 0.25.

### 5.2.5 Permitividad Relativa

Las gráficas de permitividad se presentan en la figura 83, se aprecian valores muy altos de permitividad a bajas cantidades de dopante ( $x= 0.003$  y  $0.005$ ), en la literatura consultada

no se encontró referencia de estos valores, se cree se debe a la creación de electrones libres. Al dopar con  $x=0.04$  aumenta la permitividad a 11481.4 disminuyendo la  $T_c$  hasta  $35^\circ\text{C}$ . Con  $x=0.08$  la permitividad alcanza un valor de 2200.6 con una  $T_c$  de  $20^\circ\text{C}$ . Finalmente en la Figura 84 se tienen las curvas con alto contenido de  $\text{Nb}^{5+}$ , observándose una drástica caída en la permitividad, al dopar con  $x=0.20$  la permitividad tiene un valor de 483 y una  $T_c$  de  $40^\circ\text{C}$ ; por último con  $x=0.25$  la permitividad es de 412.4 y  $45^\circ\text{C}$ . Los valores de permitividad y  $T_c$  se resumen en la Tabla XI.

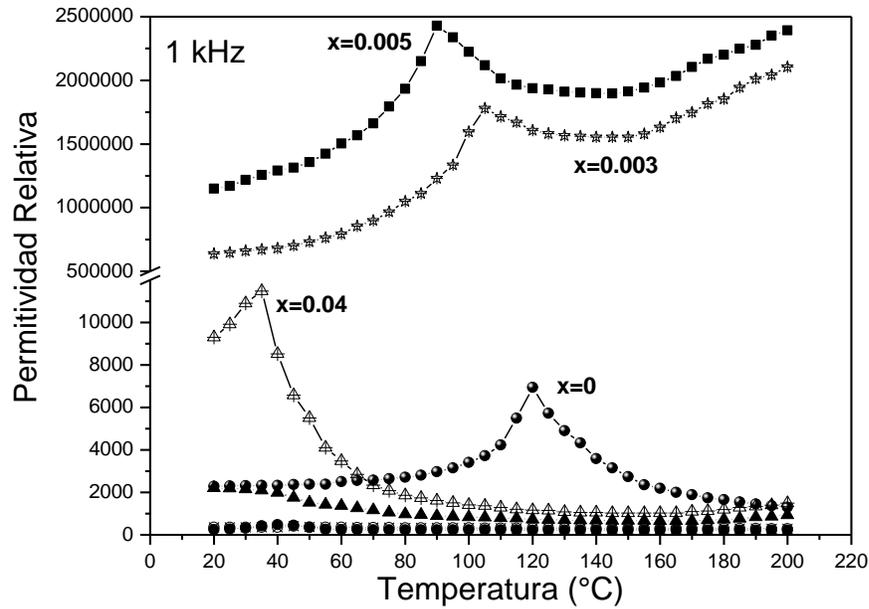


Figura 83. Gráfica de permitividad relativa de los capacitores dopados con  $x=0.003$  hasta 0.25 de  $\text{Nb}^{5+}$ .

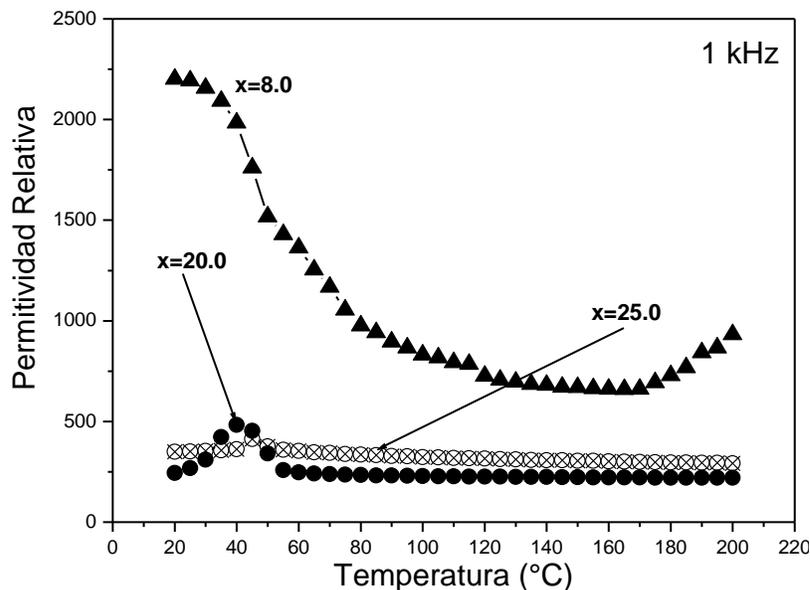


Figura 84. Curvas de permitividad de las composiciones  $x=0.08$ , 0.20 y 0.25 de  $\text{Nb}^{5+}$ .

Tabla XI. Valores de permitividad relativa y Temperatura de Curie para las muestras obtenidas por Compensación Electrónica y SSR. (x) se averió el capacitor.

| <b>Nb<sup>5+</sup></b> | <b>k' (Max)</b> | <b>Tc (°C)</b> |
|------------------------|-----------------|----------------|
| 0                      | 6943.8          | 120            |
| 0.001                  | x               | x              |
| 0.003                  | 1780790         | 105            |
| 0.005                  | 2428935         | 90             |
| 0.04                   | 11481.4         | 35             |
| 0.08                   | 2200.6          | 20             |
| 0.20                   | 483             | 40             |
| 0.25                   | 412.4           | 45             |

La Figura 85 muestra el cambio de coloración de los pellets, se aprecia que la transición de semiconductor a aislante se presenta a valores de dopante por arriba de 0.005, ya que por debajo de este valor los pellets son negros, para  $x= 0.04$  y  $0.08$  se observa una mezcla de coloración amarillo oscuro; con alta adición de dopante ( $x= 0.20$  y  $0.25$ ) la coloración es amarillo claro y por consiguiente se consideran como materiales aislantes.



Figura 85. Cambio en la coloración de los pellets debido a la adición de Nb<sup>5+</sup> mediante el mecanismo de BaTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> por reacción en estado sólido.

---

# Conclusiones

1. - Aunque los métodos de caracterización por difracción de rayos-x mostraba que la fase presente era pura, las mediciones de capacitancia y permitividad detectaron la existencia una pequeña deflexión aproximadamente en 120°C correspondiente a BaTiO<sub>3</sub> remanente, por lo que las mediciones eléctricas son más susceptibles a estos cambios.
- 2.- Se encontró que conforme aumenta el tamaño de grano disminuye la permitividad.
- 3.- Al aumentar la cantidad de dopante tiende a disminuir la permitividad.
- 4.- En general se notó que a bajos contenidos de Nb<sup>5+</sup> el material se comporta como semiconductor con una coloración oscura, mientras que con altos porcentajes de dopante el comportamiento es el de un material aislante con tonalidades de amarillo claro.
- 5.- Mediante los mecanismos de Vacancias de Titanio ( $x= 0.075$ ) y compensación electrónica ( $x= 0.20$ ), ambos por la ruta de titanato de bario; se obtuvieron cristales alargados transparentes, los cuales tienen aplicación en óptica.
- 6.- Mediante DRX se encontró la fase Ba<sub>8</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>24</sub> la cual tiene aplicaciones en microondas en los tres mecanismos estudiados.
- 7.- Los estudios de Raman demostraron que para el mecanismo de VTi (BTR-SSR) con por arriba de  $x=0.025$  de dopante disminuye considerablemente la tetragonalidad de la red, aumentando la fase cúbica. Mientras que para los mecanismos de VBa y Compensación Electrónica ambos por las dos rutas este efecto se presenta con  $x= 0.20$ . Al mismo tiempo, se detectó la presencia de la fase hexagonal.
- 8.- En los picos de DRX se apreció un corrimiento hacia la izquierda provocado por el ensanchamiento de la red.
- 9.- El mecanismo de vacancias de titanio fue mediante el cual se obtuvieron composiciones más homogéneas.

# Trabajo Futuro

- Realizar mediciones de las curvas de histéresis de los capacitores.
- Realizar mediciones de capacitancia y permitividad relativa en un rango de frecuencias más altas.
- Hacer dopajes simultáneos en los sitios A y B de la red tipo perovskita.
- Sintetizar  $\text{BaTiO}_3$  mediante métodos químicos, tales como polyol, combustión, sol-gel etc.
- Dopar con otros elementos donadores o aceptores.

# Referencias

1. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman; *“Introduction to Ceramics”*, Second Edition, John Wiley and Sons Inc. 1976, pp. 3-18, 921-922, 964, 968, 970.
2. M. W. Barsoum; *“Fundamentals of ceramics”*, Taylor and Francis Edition, 2002, pp. 2-3, 317.
3. M. N. Rahaman; *“Ceramic Processing and Sintering”*, CRC Press, Second Edition, 2003, pp. 1-2, 471-473, 3, 17-20, 18, 71-74.
4. M. E. Lines and A. M. Glass; *“Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials”*, Clarendon Press Oxford, 2001, pp. 1-3, 242-245.
5. J. A. Gonzalo, B. Jiménez; *“Ferroelectricity: The Fundamentals Collections”*, Wiley-VCH, 2005, pp. 7-8.
6. J. A. Gonzalo, *“Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications”*, Second Edition, World Scientific, 2006, pp. 45, 46.
7. Xiao-Dong Xiang and Ichiro Takeuchi; *“Combinatorial Materials Synthesis”*, Marcel Dekker, 2003, pp. 69, 70.
8. M. N. Kamalasanan, N. D. Kumar, and S. Chandra; *“Dielectric and Ferroelectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films Grown by the Sol-Gel Process”*, J. Appl. Phys. 74 (9), 1993, pp. 5689-5686.
9. J. Xu, J. Zhai, X. Yao, J. Xue and Z. Huang; *“Dielectric and Optical Properties of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Low-Temperature Process”*, J. Sol-Gel Sci Techn 42:209–212, (2007).
10. A. Jana, T. K. Kundu, S. K. Pradhan and D. Chakravorty; *“Dielectric Behavior of Fe-ion-doped BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles”*, J. Appl. Phys. 97, 2005, 044311.
11. J. T. Zeng, K. W. Kwok, and H. L. W. Chan; *“Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Na<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Ceramics”*, J. Am. Ceram. Soc., 89 [9] pp. 2828–2832 (2006).
12. V. Tura, L. Mitoseriu, C. Papusoi, T. Osaka and M. Okuyama; *“Ferroelectric-to-Paraelectric Phase Transition in Barium Titanate Ceramics Investigated by Pyrocharge Measurements”*, Journal of Electroceramics 2:3, pp. 163-169, 1998.
13. M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, Ho-kwang Mao, R. J. Hemley, Yang Ren, Peter Liermann and Zhigang Wu; *“Origin of Morphotropic Phase Boundaries in Ferroelectrics”*, Nature 451, pp. 545-548, January 2008.

- 
14. E. A. Irene; "*Electronic Materials Science*", John Wiley & Sons, 2005, pp.14.
  15. Manijeh Razeghi, "*Fundamentals of Solid State Engineering*", Kluwer Academic Publishers, First Edition, pp. 22.
  16. Y. M. Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery; "*Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering*", John Wiley and Sons, Inc. 1997, pp. 42, 39, 40, 43, 44-45.
  17. Metin Ozgul, "*Polarization Switching and Fatigue Anisotropy in Relaxor-Lead Titanate Ferroelectric Single Crystals*", Tesis de Doctorado, Pennsylvania State University, Department of Materials Science and Engineering, 2003, pp. 4.
  18. F. C. Brown, "*The Physics of Solids*"; W. A. Benjamin Editions, 1967, pp. 33-37.
  19. M. D. Durruthy, "*Efecto de Sustituciones Donoras en Cerámicas Piezoeléctricas PZT*", Tesis de Doctorado, Facultad de Física, Universidad de la Habana; 2006, pp. 3.
  20. C. B. Carter, and M. G. Norton; "*Ceramics Materials, Science and Engineering*", Springer, 2007 pp. 556, 557, 559, 431.
  21. D. W. Richerson; "*Modern Ceramic Engineering*", Marcel Dekker, Second Edition, 1992 pp. 251, 253, 254, 256, 262, 264, 274, 262-263, 266.
  22. W. Bolton; "*Electrical and Magnetic Properties of Materials*", First Edition, Longman Scientific and Technical pp. 51, 53, 52, 58, 64-65, 66, 65.
  23. M. A. Wahab, "*Solid State Physics: Estructure and Properties of Materials*", Alpha Science International Editions, Second Edition, pp. 455-456.
  24. W. F. Smith and J. Hahsemi; "*Foundations of Materials Science and Engineering*", Third Edition, Mc Graw-Hill, 2005 pp. 559-566, 528.
  25. Yanagida Hiroaki, "*The Chemistry of Ceramics*", John Wiley and Sons, 1996, pp 207.
  26. H. M. Rosenberg, "*The Solid State*", Oxford University Press, Third Edition, pp. 216-217.
  27. K. Uchino, "*Ferroelectrics Devices*", Marcel Dekker, First Edition, 2000, pp 2.
  28. J. D. Livingston; "*Electronic Properties of Engineering Materials*", John Wiley and Sons, 1999, pp. 41-43.
  29. Gorur G. Raju; "*Dielectrics in Electric Fields*", CRC Press, 2003, pp. 49-50.

- 
30. D. R. Askeland, and P. P. Phule, "*The Science of Engineering of Materials*", Fourth Edition, Publisher Thomson Learning, 2003.
  31. A. J. Moulson and J. M. Herbert; "*Electroceramics, Materials, Properties and Applications*", Chapman and Hall, Second Edition, 2003, pp. 244, 261, 245, 246, 247, 248, 71, 313-314, 261-261, 100.
  32. A. R. West; "*Solid State Chemistry*", John Wiley and Sons, Second Edition, 1999, pp. 361, 366, 215.
  33. S. Banerjee, and P. Mukhopadhyay; "*Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*", Elsevier Science, First Edition, 2005, pp. 113-114.
  34. M. Bengisu, "*Engineering Ceramics*", Springer, First Edition, 2001, pp. 18-19, 331, 332, 148.
  35. R. J. D. Tilley; "*Understanding Solids: the Science of Materials*", John Wiley and Sons, 2004, pp. 355.
  36. L. F. Chen; "*Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*", John Wiley & Sons, 2004, pp. 384, 383, 384.
  37. R. M. Rose, L. A. Shepard and J. Wulff; "*Electronic Properties*", John Wiley and Sons, First Edition, 1964, pp. 271-272.
  38. D. W. Richerson; "*Modern Ceramic Engineering*", Marcel Dekker, Third Edition, 2005 pp. 327-329.
  39. D. D. Pollock; "*Physical Properties of Materials for Engineers*", CRC Press, Second Edition, 1993, pp. 573-574.
  40. S. L. Kakani and A. Kakani; "*Material Science*", New Age International Publishers, First Edition, 2004, pp. 451.
  41. M. Ohring; "*Engineering Materials Science*", Academic Press, First Edition, 1995, pp. 598, 290.
  42. L. Smart and E. A. Moore; "*Solid State Chemistry*", CRC Press, 2005, Third Edition, pp. 387.
  43. V. Rajendran and A. Marikani; "*Materials Science*", Editorial Tata McGraw-Hill, 2000, pp. 6.23-6.24.
  44. P. J. Harrop; "*Dielectrics*", London Butterworths, First Edition, 1972, pp. 85-86.
  45. C. A. Randall, R. E. Newman and L. E. Cross; "*History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO<sub>3</sub>*", Materials Research Institute, The Pennsylvania State University.

- 
46. B. Jaffe, W. R. Cook Jr. and H. Jaffe; *"Piezoelectrics Ceramics"*, Academic Press, First Edition, 1971, pp. 60-61.
  47. R. E. Cohen; *"Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides"*, Nature 358, pp. 136-138 July 1992.
  48. K. C. Kao; *"Dielectric Phenomena in Solids"*, Academic Press, First Edition, 2004, pp. 221-222.
  49. C. Gómez Yáñez; *"Evolución Microestructural Durante el Procesamiento de Titanato de Bario Dopado con itrio y zirconio"*, Tesis de Doctorado, ESIQIE, IPN, 2000, pp. 1.
  50. R. C. Buchanan and T. Park; *"Materials Crystal Chemistry"*, CRC Press, First Edition, 1997, pp. 341-342.
  51. A. K. Cheetham and P. Day; *"Solid State Chemistry: Compounds"*, Oxford University Press, 1992, pp. 287.
  52. E. Burcsu; *"Investigation of Large Strain Actuation in Barium Titanate"*, Tesis de Doctorado, California Institute of Technology, 2001, pp 5.
  53. R. Waser, U. Böttger and S. Tiedke; *"Polar Oxides: Properties, Characterization and Imaging"*, Wiley-VCH, First Edition, 2005, pp. 30, 27.
  54. L. L. Hench and D. B. Dove; *"Physics of Electronic Ceramics "*, CRC Press, 1971, pp. 582-583.
  55. R. K. Rajput; *"Electrical Engineering Materials"*, Laxmi Publications, 2005, pp. 280-281.
  56. O. P. Pahuja; *"Solid State Physics"*, Firewall Media, 2005, pp. 346-347.
  57. R. E. Newnham; *"Properties of Materials"*, Oxford University Press, First Edition, 2005, pp. 174-175.
  58. S. L. Kang; *"Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure"*, Butterworth-Heinemann, 2005, pp. 3-5, 7-8, 6-7.
  59. J. S. Reed; *"Principles of ceramics processing"*, John Wiley and sons, Second Edition, 1995, pp. 598.
  60. G. Gómez, A. O. Kunrath, R. D. Torres y T. R. Strohaecker, *"Obtención de Compuestos Intermetálicos Mediante Síntesis Autopropagante a Alta Temperatura"*; Información Tecnológica, 1998, Vol. 9, Num. 2, pp. 233-237.

- 
61. I. Capek, *“Nanocomposite Structures and Dispersions: Science and Nanotechnology--Fundamental Principles and Colloidal Particles”*, Elsevier, 2006, pp. 36, 37, 176-177.
  62. K. G. Oliver; *“Basic Industrial Electricity”*, Industrial Press Inc., First Edition, 1991, pp. 98-100.
  63. W. Bolton; *“Engineering Science”*, Newnes, Fifth Edition, 2006, pp. 162-164.
  64. I. McLaren and C. B. Ponton; *“A TEM and HREM Study of Particle Formation During Barium Titanate Synthesis in Aqueous Solution”*; J. Eur. Ceram. Soc. Volume 20, Issue 9, August 2000, pp. 1267-1275.
  65. Viviani M., Lemaitre J. Viviani M., Lemaitre J., Buscaglia M. T. and Nanni P.; *“Low-Temperature Aqueous Synthesis (LTAS) of BaTiO<sub>3</sub>: a Statistical Design of Experiment Approach”*; J. Eur. Ceram. Soc. 20:315–320 (2000).
  66. A. Testino, M. T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia and P. Nanni; *“Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Particles with Tailored Size by Precipitation from Aqueous Solutions”*; J. Am. Ceram. Soc. 87 79-83 (2004).
  67. S. Wada, T. Tsurumi, H. Chikamori, T. Noma and T. Suzuki; *“Preparation of Nano-sized BaTiO<sub>3</sub> Crystallites by a LTDS Method Using a Highly Concentrated Aqueous Solution”*; J. Crystal Growth 229 (2001) 433.
  68. Suzuki K., Kageyama K., Takagi H., Sakabe Y., Takeuchi K.; *“Fabrication of Monodispersed Barium Titanate Nanoparticles with Narrow Size Distribution”*; J. Am. Ceram. Soc. (2008) 75:1721–1724.
  69. Bomlai P., Sirikulrat N., Brown A., and Milne S. J. ; J. Eur. Ceram. Soc. 25:1905 (2005).
  70. M. H. Lin and H. Y. Lu; *“Materials Science and Engineering A Densification Retardation in the Sintering of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Barium Titanate Ceramic”*; Volume 323, Issues 1-2, January 2002, pp. 167-176.
  71. Rios P. R., Yamamoto T., Kondo T., Sakuma T., *“Abnormal Grain Growth Kinetics of BaTiO<sub>3</sub> with an Excess TiO<sub>2</sub>”*; (1998) Acta Mater. 46:1617-1623.
  72. Jung-Hee Cho and Makoto Kuwabara; *“Sintering Behavior of Partially Crystallized Barium Titanate Monolithic Xerogels with Different Nano-crystalline Structure”*; J. Eur. Ceram. Soc. Volume 24, Issues 10-11, September 2004, pp. 2959-2968.
  73. Detlev F. K. Hennings, B. Seriyati Schreinemacher and Herbert Schreinemacher; *“Solid-State Preparation of BaTiO<sub>3</sub>-Based Dielectrics, Using Ultrafine Raw Materials”*; J. Am. Ceram. Soc., 84 [12] 2777–82 (2001).

- 
74. Urek S. and Drofenik M.; *"The Hydrothermal Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Fine Particles from Hydroxide-Alkoxide Precursors"*; J. Eur. Ceram. Soc., Volume 18, Number 4, April 1998 , pp. 279-286(8).
75. C. Proust, C. Miot and E. Husson; *"Dense Fine Grained Ceramics of Barium Titanate"*; Ferroelectrics, 1563-5112, Volume 186, 1996, pp. 89 – 92.
76. M. Drofenik, S. Urek and D. Makovec; *"Sintering and Properties of Highly Donor-Doped Barium Titanate Ceramics"*; J. Mat. Sci. 35 (2000) 895– 901.
77. H. Ueoka and M. Yodogawa; IEEE Trans. Manuf. Technology MFT-3, 77 (1974).
78. Dong Wook Lee, Jong Han Won and Kwang Bo Shim; *"Low Temperature Synthesis of BaCeO<sub>3</sub> Nano Powders by the Citrate Process"*; Materials Letters Volume 57, Issues 22-23, July 2003, pp. 3346-3351.
79. C. Miot, C. Proust, E. Hussonb, G. Blondiauxc and J. P. Coutures; *"Laser Ablation of Barium Titanate Ceramics Prepared by the Citric Route: The Evolution of Residual Carbon Content"*; J. Eur. Ceram. Soc. Volume 15, Issue 2, 1995, pp. 127-133.
80. T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima and H. Doi; *"Concentration Dependence of Optical Phonons in the TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System"*; Phys. Rev. B 53, 8442–8448 (1996).
81. F. D. Morrison, A. M. Coats, D. C. Sinclair and A. R. West; *"Charge Compensation Mechanisms in La-Doped BaTiO<sub>3</sub>"*, Journal of Electroceramics, 6, 219–232, 2001.
82. M. Aparna, T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarayana, G. Prasad and G. S. Kumar; *"Effect of Lanthanum Doping on Electrical and Electromechanical Properties of Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>"*, Bull. Mate. Sci. Vol. 24 No. 5, 2001, pp. 497-504.
83. F. D. Morrison, D. C. Sinclair, J. M. S. Skakle and A. R. West; *"Novel Doping Mechanism for Very-High-Permittivity Barium Titanate Ceramics"*, J. Am. Ceram. Soc. 81[7] 1998, 1957-60.
84. X. Zhu, J. Wang, Z. Zhang, J. Zhu, S. Zhou, Z. Liu and N. Ming; *"Atomic-Scale Characterization of Barium Titanate Powders Formed by the Hydrothermal Process"*, J. Am. Ceram. Soc. 91 [3] 2008, 1002-1008.
85. N. Vittayakorn; *"Dielectric Properties of Bismuth Doped Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>) Ceramics"*, Journal of Applied Sciences Research, 2(12): 1319-1322, 2006.
86. R. Xu; *"Particle Characterization-Light Scattering Methods"*, Kluwer Academic Publishers, First Edition, 2002, pp. 56-59.
87. S. E. Dann; *"Reactions and Characterization of Solids"*, Royal Society of Chemistry, 2000, pp. 48-50.
-

88. D. R. Dinger; *“Characterization Techniques for Ceramists”*, Published by Dennis Dinger, First Edition, 2005, pp. 101.
89. P. W. Hawkes and J. C. H. Spence; *“Science of Microscopy”*, Springer, 2007, pp. 133-142.
90. S. Wartewig; *“IR and Raman Spectroscopy, Fundamental Processing”*, Wiley VCH, 2003, pp. 30-32.
91. J. R. Macdonald and W. B. Johnson, *“Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications”*; John Wiley and Sons, Second Edition, 2005, pp. 5-7.