



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

TESIS:

---

EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL, COMPORTAMIENTO DIELECTRICO Y  
SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES SÓLIDAS TIPO  
 $ABO_3$  DOPADAS CON  $La^{+3}$  Y  $Bi^{+3}$  FABRICADAS MEDIANTE  
MOLIENDA MECÁNICA

---

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**PRESENTA:**

M.C. MARÍA INÉS VALENZUELA CARRILLO

**DIRECTOR DE TESIS:**

DR. MIGUEL PEREZ LABRA

**CODIRECTOR DE TESIS:**

DR. FRANCISCO RAÚL BARRIENTOS HERNÁNDEZ

Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de febrero de 2025

**Número de control:** ICBI-D/255/2025  
**Asunto:** Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UA EH**

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Evolución estructural, comportamiento dieléctrico y simulación termodinámica de soluciones solidas tipo  $\text{ABO}_3$  dopadas con  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Bi}^{+3}$  fabricadas mediante molienda mecánica”**, realizado por la sustentante **María Inés Valenzuela Carrillo** con **número de cuenta 467900** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

### AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

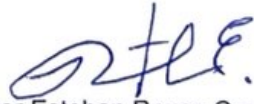
Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

  
Dr. Miguel Pérez Labra  
Director de tesis

  
Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández  
Codirector

  
Dr. Edgar Cardoso Legorreta  
Titular

  
Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz  
Suplente

  
Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tlaxiaco Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono 71 71 720 00 Ext. 40001  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx,  
acevedo@uaeh.edu.mx

GVRIBO



WORLD  
UNIVERSITY  
RANKINGS



THE  
Times  
Higher  
Education



*A mis padres, Luz Inés y Genaro, por su amor constante, su confianza  
en mí y por ser siempre mi impulso.*

*A mi compañero de vida, Cesar, por su paciencia, su compañía y por  
motivarme en cada paso de este viaje.*

## Agradecimientos

Quiero manifestar mi gratitud a todas las personas que hicieron posible este trabajo.

A mis padres, quienes me han brindado apoyo y amor incondicional en todo momento de mi vida académica y personal. Gracias por su confianza y por sus sabios consejos, que llevo siempre conmigo. Los amo.

Un agradecimiento muy especial a César, quien estuvo a mi lado día a día, desde el principio hasta el final, acompañándome en cada uno de los momentos buenos y difíciles que se presentaron durante estos últimos años. Por tu amor, tu paciencia, por ser mi hogar y mi equilibrio. Gracias por existir en esta roca giratoria conmigo. Te amo con el alma.

A mi asesor de tesis, el Dr. Miguel Pérez Labra, por su confianza, por el tiempo dedicado y por su apoyo constante ante los retos que enfrenté durante la realización de esta tesis, incluyendo los existenciales, así como por compartir sus experiencias y consejos, que enriquecieron profundamente mi desarrollo profesional y personal.

A los miembros de mi comité tutorial: mi co-asesor, el Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández, el Dr. Edgar Cardoso Legorreta y el Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz, por sus observaciones siempre constructivas, por el tiempo invertido y por enriquecer este trabajo con su experiencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante mi posgrado.

## Resumen

En la presente investigación, se realizó la síntesis y el análisis de la evolución estructural y dieléctrica de cerámicos BaTiO<sub>3</sub> puro y BaTiO<sub>3</sub> co-dopado con La<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>, producidos mediante el método de molienda mecánica y tratamiento térmico. Los materiales de partida corresponden a polvos precursores de alta pureza BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los cálculos estequiométricos se realizaron utilizando el mecanismo Ba<sub>1-3x</sub>La<sub>2x</sub>Ti<sub>1-3x</sub>Bi<sub>4x</sub>O<sub>3</sub> con concentraciones de  $x = 0.000, 0.0010, 0.0015, 0.0020, 0.0025, 0.0030, 0.0035, 0.0040, 0.0045, 0.0050, 0.0055, 0.0060, 0.0075, 0.0100$ , y 0.05 (% molar).

La evolución estructural y morfológica de las muestras se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), refinamiento de Rietveld y microscopía electrónica de barrido de alta resolución con análisis de energía dispersiva (MEB-EDS). Los resultados de DRX y el refinamiento Rietveld indicaron la presencia de una fase ferroeléctrica tetragonal para las muestras con  $x \leq 0.0075$ . A medida que aumentaron los niveles de dopaje, se observó la desaparición de un pico en los difractogramas en la posición  $2\theta = 53.49$ , correspondiente a una transformación de fase de tetragonal a cúbica en  $x = 0.01$ . Además, se detectó una fase secundaria cúbica, identificada como BaBiO<sub>3</sub>, para la muestra con  $x = 0.05$ , lo que indicó que se superó la solubilidad máxima de los iones La<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup> en la estructura tetragonal del BaTiO<sub>3</sub> a esta concentración. La concentración  $x = 0.001$  mostró la máxima tetragonalidad entre las muestras estudiadas, con un valor de 1.009, superior a la del BaTiO<sub>3</sub> puro, que fue de 1.0083.

El análisis por microscopía electrónica de barrido reveló que, para las muestras con  $x \leq 0.0075$ , la microestructura consistió en granos de forma facetada con un tamaño promedio de grano en el rango de 362.5 nm a 488.3 nm. Para las muestras con concentraciones de  $x$  mayores a  $x = 0.0075$  se desarrolló una fase secundaria que dificulta la observación de los granos de BaTiO<sub>3</sub>. Esto se atribuyó al hecho de que el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un aditivo con un punto de fusión bajo, que forma una fase líquida y promueve la reacción en estado sólido durante el proceso de sinterización.

El estudio del comportamiento dieléctrico de los cerámicos dopados se realizó mediante la medición de sus constantes dieléctricas a 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz en un rango de temperaturas de 23 °C a 200 °C. Los resultados mostraron que existe un aumento en la constante dieléctrica para las muestras con concentraciones  $0.001 \leq x \leq 0.002$ . La concentración  $x = 0.001$  presentó la constante dieléctrica de mayor magnitud tanto a temperatura ambiente como en la temperatura de Curie para todas las frecuencias.

## Abstract

In this study, the synthesis and structural and dielectric evolution of pure BaTiO<sub>3</sub> and La<sup>3+</sup>/Bi<sup>3+</sup> co-doped BaTiO<sub>3</sub> were investigated using the ball milling method followed by heat treatment. The starting materials consisted of chemically pure precursor powders of BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Stoichiometric calculations were performed using the Ba<sub>1-3x</sub>La<sub>2x</sub>Ti<sub>1-3x</sub>Bi<sub>4x</sub>O<sub>3</sub> mechanism, with doping concentrations in the range of  $x = 0.000, 0.0010, 0.0015, 0.0020, 0.0025, 0.0030, 0.0035, 0.0040, 0.0045, 0.0050, 0.0055, 0.0060, 0.0075, 0.0100$ , and 0.05 (molar %).

The structural and morphological evolution of the samples was characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement, and high-resolution scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy. X-ray diffraction and Rietveld refinement results indicated a tetragonal ferroelectric phase for samples with  $x \leq 0.0075$ . As the doping level increased, the disappearance of a diffraction peak was observed, corresponding to a phase transition from tetragonal to cubic at  $x = 0.01$ . Additionally, a cubic secondary phase (BaBiO<sub>3</sub>) was detected at  $x = 0.05$ , suggesting that the maximum solubility of La<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> ions in BaTiO<sub>3</sub> was exceeded at this concentration. Among the studied samples, the composition with  $x = 0.001$  exhibited the highest tetragonality, with a value of 1.009, surpassing that of pure BaTiO<sub>3</sub> (1.0083).

Scanning electron microscopy analysis revealed that for samples with  $x \leq 0.0075$ , the microstructure consisted of faceted grains with an average grain size ranging from 362.5 nm to 488.3 nm. At higher doping concentrations, a secondary phase emerged, obscuring the BaTiO<sub>3</sub> grains. This phenomenon was attributed to the low melting point of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which forms a liquid phase during the sintering process, promoting the solid-state reaction.

The dielectric behavior of the doped ceramics was evaluated by measuring their dielectric constants at 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, and 100 kHz over a temperature range of 23°C to 200°C. The results showed an increase in the dielectric constant for low doping concentrations, with the maximum value observed at both room temperature and the Curie temperature for  $x = 0.001$  across all frequencies.

## Lista de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. 1</b> Posiciones iónicas en la estructura perovskita ideal [28].....                                                                                                                                                                                                                                                     | 17 |
| <b>Fig. 2</b> Cambios de fase del BaTiO <sub>3</sub> en función de la temperatura mostrando la dirección de polarización [2]. .....                                                                                                                                                                                              | 19 |
| <b>Fig. 3</b> Modelo de dos esferas que muestra el desarrollo de un cuello de sinterización entre las dos partículas [35].....                                                                                                                                                                                                   | 23 |
| <b>Fig. 4</b> Patrones de DRX para los polvos sinterizados a 1200 °C durante 6 h para: a) $0.0 \leq x \leq 0.002$ y b) $0.0025 \leq x \leq 0.004$ . .....                                                                                                                                                                        | 36 |
| <b>Fig. 5</b> Patrones de DRX para los polvos sinterizados a 1200 °C durante 6 h para: a) $0.0045 \leq x \leq 0.006$ y b) $0.0075 \leq x \leq 0.05$ . .....                                                                                                                                                                      | 37 |
| <b>Fig. 6</b> Patrones de DRX en los ángulos a) $2\theta \approx 52^\circ - 54.5^\circ$ y b) $2\theta \approx 88.5^\circ - 92^\circ$ de los polvos sinterizados a 1200 °C durante 6h para $0.0 \leq x \leq 0.05$ .....                                                                                                           | 38 |
| <b>Fig. 7</b> Patrones de difracción experimentales y calculados mediante refinamiento Rietveld para a) $x = 0.0$ , b) $x = 0.0025$ , y c) $x = 0.0045$ .....                                                                                                                                                                    | 39 |
| <b>Fig. 8</b> Patrones de difracción experimentales y calculados mediante refinamiento Rietveld para a) $x = 0.006$ , y b) $x = 0.01$ . .....                                                                                                                                                                                    | 40 |
| <b>Fig. 9</b> Parámetros de red y tetragonalidad en función de la concentración x.....                                                                                                                                                                                                                                           | 41 |
| <b>Fig. 10</b> Imágenes de MEB de los cerámicos Ba <sub>1-3x</sub> La <sub>2x</sub> Ti <sub>1-3x</sub> Bi <sub>4x</sub> O <sub>3</sub> para las concentraciones: (a) $x = 0.0$ , (b) $x = 0.0025$ , (c) $x = 0.0045$ , (d) $x = 0.006$ , (e) $x = 0.01$ , (f) $x = 0.05$ .....                                                   | 44 |
| <b>Fig. 11</b> Histogramas para el tamaño de grano de los cerámicos Ba <sub>1-3x</sub> La <sub>2x</sub> Ti <sub>1-3x</sub> Bi <sub>4x</sub> O <sub>3</sub> para: (a) $x = 0.0$ , (b) $x = 0.0025$ , (c) $x = 0.0045$ , (d) $x = 0.006$ . .....                                                                                   | 45 |
| <b>Fig. 12</b> Microanálisis puntual de los cerámicos Ba <sub>1-3x</sub> La <sub>2x</sub> Ti <sub>1-3x</sub> Bi <sub>4x</sub> O <sub>3</sub> para (a) $x = 0.0$ , (b) $x = 0.0025$ , (c) $x = 0.0045$ , (d) $x = 0.006$ , (e) $x = 0.01$ , (f) $x = 0.05$ . .....                                                                | 47 |
| <b>Fig. 13</b> Análisis de mapeo de distribución elemental de las soluciones sólidas Ba <sub>1-3x</sub> La <sub>2x</sub> Ti <sub>1-3x</sub> Bi <sub>4x</sub> O <sub>3</sub> con $x = 0.0045$ , (a) Imagen electrónica, (b) Ti, (c) Ba, (d) O, (e) Bi, y (f), y $x = 0.0$ , (g) Imagen electrónica, (h) Ti, (i) Ba, y (j) O. .... | 48 |
| <b>Fig. 14</b> Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 100Hz. ....                                                                                                                                                                                                             | 50 |
| <b>Fig. 15</b> Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 1 kHz. ....                                                                                                                                                                                                             | 52 |
| <b>Fig. 16</b> Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 10kHz. ....                                                                                                                                                                                                             | 53 |
| <b>Fig. 17</b> Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 100 kHz. ....                                                                                                                                                                                                           | 55 |
| <b>Fig. 18</b> Resultados de simulación termodinámica para el porcentaje en peso de cada compuesto en función de la temperatura para: a) $x = 0.0$ , b) $x = 0.0025$ , c) $x = 0.005$ , d) $x = 0.0075$ , e) $x = 0.01$ y f) $x = 0.05$ . ....                                                                                   | 58 |
| <b>Fig. 19</b> Resultados de la simulación termodinámica para $\Delta C_p$ en función de la temperatura para: a) $x = 0.0$ ; b) $x = 0.005$ ; c) $x = 0.01$ y c) $x = 0.05$ . ....                                                                                                                                               | 60 |

## Lista de tablas

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Reactivos para la síntesis de $\text{BaTiO}_3$ dopado con $\text{La}^{3+}$ y $\text{Bi}^{3+}$ .....                                                                             | 31 |
| <b>Tabla 2.</b> Materiales y equipo utilizado en la primera etapa. ....                                                                                                                         | 31 |
| <b>Tabla 3.</b> Materiales y equipo utilizado en la segunda etapa. ....                                                                                                                         | 32 |
| <b>Tabla 4</b> Materiales y equipo utilizado en la tercera etapa. ....                                                                                                                          | 34 |
| <b>Tabla 5</b> Resultados de Refinamiento Rietveld para las muestras $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$ sinterizadas a $1200^\circ\text{C}$ por 6 h. .... | 42 |
| <b>Tabla 6</b> Resultados para el tamaño de grano de los cerámicos $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$ para diferentes $x$ . ....                          | 45 |
| <b>Tabla 7</b> Composiciones semicuantitativas de los polvos sinterizados a $1200^\circ\text{C}$ , $0 \leq x \leq 0.05$ . ....                                                                  | 47 |
| <b>Tabla 8</b> Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 100 Hz para diferentes concentraciones de $x$ . ....                                                                 | 51 |
| <b>Tabla 9</b> Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 1 kHz para diferentes concentraciones de $x$ .....                                                                   | 52 |
| <b>Tabla 10</b> Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 10 kHz para diferentes concentraciones de $x$ . ....                                                                | 54 |
| <b>Tabla 11</b> Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 100 kHz para diferentes concentraciones de $x$ . ....                                                               | 55 |

## TABLA DE CONTENIDO

---

|        |                                                                                         |    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1      | Introducción .....                                                                      | 9  |
| 2      | Planteamiento del Problema.....                                                         | 11 |
| 3      | Justificación.....                                                                      | 12 |
| 4      | Hipótesis.....                                                                          | 13 |
| 5      | Objetivo General .....                                                                  | 14 |
| 6      | Objetivos específicos.....                                                              | 14 |
| 7      | Marco teórico .....                                                                     | 15 |
| 7.1    | Materiales Cerámicos .....                                                              | 15 |
| 7.2    | Estructura Perovskita.....                                                              | 16 |
| 7.3    | Titanato de Bario .....                                                                 | 17 |
| 7.3.1  | Estructura y transformaciones estructurales .....                                       | 18 |
| 7.3.2  | Propiedades del BaTiO <sub>3</sub> .....                                                | 19 |
| 7.4    | Técnica de Síntesis .....                                                               | 21 |
| 7.4.1  | Molienda mecánica y Tratamiento térmico .....                                           | 21 |
| 7.5    | Técnicas de Caracterización .....                                                       | 23 |
| 7.5.1  | Difracción de Rayos X .....                                                             | 23 |
| 7.5.2  | Microscopía electrónica de Barrido.....                                                 | 24 |
| 7.5.3  | Pruebas dieléctricas .....                                                              | 25 |
| 7.6    | Simulación Termodinámica.....                                                           | 26 |
| 8      | Antecedentes .....                                                                      | 28 |
| 9      | Desarrollo experimental .....                                                           | 31 |
| 9.1    | Primera Etapa: Determinación Estequiométrica y Pesado de los Precursores .....          | 31 |
| 9.2    | Segunda Etapa: Molienda Mecánica y Caracterización .....                                | 32 |
| 9.3    | Tercera Etapa: Fabricación de Pellets, Caracterización y Simulación Termodinámica ..... | 34 |
| 10     | Resultados y Discusión.....                                                             | 36 |
| 10.1   | Difracción de Rayos-X .....                                                             | 36 |
| 10.2   | Microscopía Electrónica de Barrido De alta Resolución.....                              | 43 |
| 10.3   | Propiedades eléctricas.....                                                             | 49 |
| 10.3.1 | Mediciones a 100 Hz .....                                                               | 49 |
| 10.3.2 | Mediciones a 1 kHz .....                                                                | 51 |

|        |                               |    |
|--------|-------------------------------|----|
| 10.3.3 | Mediciones a 10 kHz .....     | 53 |
| 10.3.4 | Mediciones a 100 kHz .....    | 54 |
| 10.4   | Simulación Termodinámica..... | 56 |
| 11     | Conclusiones.....             | 61 |
| 12     | Bibliografía.....             | 63 |

# 1 INTRODUCCIÓN

---

Desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, los óxidos cerámicos, como el  $\text{BaTiO}_3$ , son de gran interés en los campos de los electrocerámicos y microelectrónicos debido a sus propiedades ferroeléctricas y a las múltiples aplicaciones que derivan de ellas. Este material presenta la misma estructura cristalina que el mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), una estructura común en muchos óxidos con la fórmula química general  $\text{ABO}_3$ . En el caso del  $\text{BaTiO}_3$ , A corresponde al átomo de Ba y B al átomo de Ti, y es precisamente gracias a esta estructura que el  $\text{BaTiO}_3$  exhibe la propiedad de la ferroelectricidad [1].

La alta permitividad del  $\text{BaTiO}_3$  se debe a su comportamiento ferroeléctrico, propiedad compartida por muchos compuestos como titanatos con estructuras cristalinas similares. Los materiales ferroeléctricos poseen un eje polar único cuya dirección puede invertirse mediante un campo externo, lo que da lugar a fenómenos piezoeléctricos, piroeléctricos y electro-ópticos. Estas propiedades se aprovechan en diversas aplicaciones, como sonares, limpiadores ultrasónicos, detectores infrarrojos y procesadores de luz [2].

Una de las ventajas más destacadas de los cerámicos ferroeléctricos es la facilidad con la que sus propiedades pueden ser modificadas mediante el ajuste de la composición y la microestructura. Esto se logra mediante la variación de parámetros como los iones dopantes, así como las condiciones y el método de procesamiento, tales como la temperatura, la velocidad de enfriamiento, el tiempo de sinterización, la presión y la atmósfera de sinterización [3, 4].

La adición o sustitución de cationes alternativos puede provocar efectos como el desplazamiento del punto de Curie, la introducción de fases secundarias o heterogeneidad composicional, y el control del tamaño de los cristalitos. El cambio en el punto de Curie permite ajustar la permitividad máxima del material a un rango de temperaturas más útil para diversas aplicaciones. Además, los cationes con una valencia mayor que aquellos que reemplazan, como  $\text{La}^{3+}$  en lugar de  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Nb}^{5+}$  en lugar de  $\text{Ti}^{4+}$ , cuando se encuentran en concentraciones superiores al 0.5% catiónico, generalmente inhiben el crecimiento de cristalito, lo que aumenta la permitividad por debajo del punto de Curie [2].

Numerosos grupos científicos han estudiado las variaciones en los parámetros de síntesis del  $\text{BaTiO}_3$  con el objetivo de obtener un conocimiento más profundo sobre este material. En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo contribuir al entendimiento de los electrocerámicos a través de la síntesis e investigación de las propiedades del material  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$ , donde x representa la concentración de los dopantes. Este enfoque se basa en estudios previos que han demostrado mejoras en las propiedades dieléctricas del  $\text{BaTiO}_3$  al doparlo individualmente con  $\text{La}^{3+}$  o  $\text{Bi}^{3+}$  [5, 6, 7].

Las propiedades del material están controladas principalmente por su composición, aunque también dependen del tamaño de grano y la porosidad de la cerámica sinterizada, características que a su vez se ven influenciadas por el método de fabricación. En este caso, se empleará la molienda mecánica como método de procesamiento acompañado de tratamiento térmico.

La estructura de la presente investigación es la siguiente: de la sección 2 a la 6 se presentan los fundamentos de la investigación, la sección 7 contiene el marco teórico y la sección 8 abarca los antecedentes, donde se discuten los trabajos presentes en la literatura relacionados al tema de investigación. En la sección 9 encontramos la metodología experimental dividida en tres partes: determinación estequiométrica y mezclado de los precursores, molienda mecánica y caracterización, y fabricación de pellets y caracterización. En la sección 10 se presentan los resultados y discusiones, en la 11 se enlistan las conclusiones. Finalmente, en la sección 12 se muestra la bibliografía consultada.

## 2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

El rápido desarrollo tecnológico ha impulsado la búsqueda constante de nuevos materiales que respondan a las demandas de las tecnologías emergentes. Este avance ha impulsado el estudio y la creación de materiales modificados mediante la alteración de su estructura, composición y propiedades mecánicas, así como el desarrollo de nuevos materiales. Dentro de estos, los electrocerámicos destacan por sus propiedades eléctricas únicas, lo que los convierte en elementos clave para aplicaciones electrónicas.

Los electrocerámicos comprenden componentes paraeléctricos y dieléctricos polares como ferroeléctricos y piezoeeléctricos [8, 9]. Gracias a sus propiedades versátiles, los cerámicos dieléctricos se utilizan ampliamente en las industrias de telecomunicaciones (antenas), médicas (sensores y transductores), aeroespaciales (dieléctricos estructurales) y en numerosos componentes electrónicos [10, 11, 12, 13].

El rendimiento de los cerámicos dieléctricos depende significativamente de su composición y método de procesamiento. La composición determina propiedades clave, como las características dieléctricas, térmicas y mecánicas, mientras que el método de procesamiento influye directamente en su estructura y, por ende, en sus propiedades ferroeléctricas y piezoeeléctricas [9, 14]. Esto abre la posibilidad de explorar nuevas composiciones y dopajes, así como los efectos de diversos métodos de procesamiento para optimizar las propiedades de estos materiales.

En este contexto, el  $\text{BaTiO}_3$  se ha consolidado como uno de los electrocerámicos más estudiados y utilizados debido a su estabilidad química y mecánica, así como a sus destacadas propiedades piezoeeléctricas y dieléctricas. Este material es ampliamente empleado en dispositivos como condensadores, sensores y termistores [15]. Su relativa simplicidad estructural lo ha convertido en un modelo para investigar el efecto de dopantes y técnicas de procesamiento en sus propiedades eléctricas y mecánicas.

Investigaciones previas han demostrado que el dopaje y co-dopaje del  $\text{BaTiO}_3$  con diversos iones induce variaciones significativas en sus propiedades eléctricas y estructurales [16]. Específicamente, el dopaje individual de los iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  en la estructura de  $\text{BaTiO}_3$  genera un aumento en su constante dieléctrica en ciertas concentraciones [17, 18]. No obstante, el efecto combinado de estos dopantes en  $\text{BaTiO}_3$ , así como la influencia del proceso de fabricación sobre sus características finales, sigue siendo un tema de investigación poco explorado.

Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo principal investigar la evolución estructural y las propiedades eléctricas de  $\text{BaTiO}_3$  dopado simultáneamente con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , utilizando a la molienda mecánica con tratamiento térmico como método de síntesis. Este planteamiento no solo ampliará el conocimiento sobre el comportamiento de la estructura del  $\text{BaTiO}_3$  dopado, sino que también permitirá explorar su aplicabilidad en dispositivos electrónicos.

### 3 JUSTIFICACIÓN

---

La presente tesis surge de la necesidad de desarrollar y caracterizar materiales electrocerámicos tipo  $ABO_3$  con propiedades eléctricas óptimas para su uso en aplicaciones tecnológicas avanzadas. Estos materiales desempeñan un papel fundamental en la industria de componentes electrónicos, especialmente en dispositivos como memorias, sensores, transductores y actuadores. Para cumplir con los requisitos de dichas aplicaciones, es indispensable que los materiales electrocerámicos posean propiedades ferroeléctricas o piezoeléctricas, lo que resalta la importancia de investigar y optimizar estas características.

El titanato de bario ( $BaTiO_3$ ) es uno de los materiales electrocerámicos más destacados debido a su amplio rango de aplicaciones y sus propiedades eléctricas. Fue el primer cerámico policristalino en demostrar ferroelectricidad, consolidándose como un material prometedor para transductores piezoeléctricos [19]. Actualmente, el  $BaTiO_3$  se utiliza extensamente en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos, elementos electro-ópticos, capacitores cerámicos y (PTC). Una de sus características más relevantes es su alta constante dieléctrica, que lo convierte en un material ideal para capacitores debido a su capacidad de almacenar grandes cantidades de carga con un campo eléctrico reducido, lo que disminuye los requerimientos energéticos [20].

En las últimas décadas, el  $BaTiO_3$  ha sido objeto de intensas investigaciones relacionadas con su dopaje, estructura, microestructura, procesamiento y propiedades eléctricas [21, 22, 23]. El dopaje controlado de este material permite modificar sus propiedades dieléctricas y semiconductoras, lo que abre la puerta a optimizar su desempeño para aplicaciones específicas. En particular, se ha demostrado que la incorporación de elementos como  $La^{3+}$  y  $Bi^{3+}$  mejora significativamente la constante dieléctrica del  $BaTiO_3$  a ciertas concentraciones, lo que refuerza su aplicabilidad para la fabricación de capacitores y otros dispositivos electrónicos avanzados. A pesar de estos avances, el estudio del dopaje simultáneo de  $La^{3+}$  y  $Bi^{3+}$  en el  $BaTiO_3$  y su interacción durante la aplicación de métodos de procesamiento específicos, como la molienda mecánica, no ha sido explorado.

Por lo tanto, en esta investigación se busca estudiar la evolución estructural y las propiedades eléctricas del  $BaTiO_3$  dopado simultáneamente con  $La^{3+}$  y  $Bi^{3+}$ , empleando a la molienda mecánica como método de procesamiento. Este enfoque permitirá no solo comprender mejor el efecto del dopaje y el procesamiento en el sistema  $BaTiO_3$ , sino también contribuir al desarrollo de nuevos materiales electrocerámicos avanzados que respondan a las demandas tecnológicas actuales y futuras.

## 4 HIPÓTESIS

---

La síntesis de electrocerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  dopados con iones de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  que sustituyan en los sitios  $\text{Ba}^{2+}$  y/o  $\text{Ti}^{4+}$  puede modificar los parámetros de red de la estructura tetragonal del cerámico debido a la diferencia en radios iónicos y como resultado mejorar sus propiedades ferroeléctricas, y existe una concentración de dopante para la cual la constante dieléctrica alcanza un valor máximo a una temperatura de Curie menor a la del  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar. Por lo tanto, el dopaje de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  en el  $\text{BaTiO}_3$  produce un material con potencial uso en dispositivos electrónicos como capacitores.

## 5 OBJETIVO GENERAL

---

Sintetizar soluciones sólidas base  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  mediante la técnica de molienda mecánica con tratamiento térmico, con el propósito de caracterizar su evolución estructural, morfología y propiedades dieléctricas, evaluando su potencial aplicación en dispositivos electrónicos.

Adicionalmente, realizar una simulación termodinámica para analizar el desarrollo de las fases en función de la temperatura para distintas concentraciones de dopante.

## 6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

---

- Sintetizar soluciones sólidas base  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con diferentes concentraciones de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  mediante molienda mecánica y tratamiento térmico.
- Caracterizar los productos de síntesis mediante las técnicas Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).
- Fabricar y sinterizar pellets en verde para la creación de los dispositivos electrocerámicos.
- Caracterizar los dispositivos electrocerámicos por MEB y pruebas dieléctricas.
- Realizar simulación Termodinámica con Software FactSage 7.2 de la evolución de fases de los sistemas estudiados experimentalmente.

## 7 MARCO TEÓRICO

---

En este capítulo se presentan diversas secciones en las que se exponen los fundamentos teóricos de los materiales electrocerámicos, abordando sus propiedades y aplicaciones. Además, se describe de manera detallada los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, con el objetivo de proporcionar una comprensión integral de los procesos utilizados en la elaboración y análisis del BaTiO<sub>3</sub> dopado con La<sup>3+</sup> y Bi<sup>3+</sup>.

### 7.1 MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales presentes en la naturaleza y aquellos desarrollados artificialmente abarcan una amplia variedad de características físicas y químicas, lo que ha permitido clasificarlos en cinco grupos principales: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos. Cada uno de estos grupos posee propiedades específicas que los hacen indispensables en múltiples campos de aplicación [24, 25].

En particular, los materiales cerámicos destacan por su combinación única de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas. Estos materiales se asocian generalmente a enlaces mixtos, una combinación de enlaces covalentes, iónicos y, a veces, metálicos. La mayoría de los cerámicos son compuestos de metales o metaloides y no metales [26].

Algunas propiedades de los cerámicos son:

- **Fragilidad.** La razón por la que la mayoría de los cerámicos son frágiles es el enlace mixto iónico-covalente que mantiene unidos a los átomos constituyentes. Sin embargo, esto solo es cierto a temperatura ambiente, ya que a altas temperaturas algunos cerámicos son viscosos (por arriba de la transición vítrea).
- **Mala conducción eléctrica y térmica.** Los electrones de valencia están atados a enlaces y no son libres como en los metales. En los metales, son los electrones libres los que determinan muchas de sus propiedades eléctricas y térmicas.
- **Fuerza compresiva.** Los cerámicos son más fuertes en compresión que en tensión, mientras que los metales tienen resistencias a tracción y compresión comparables. Esta diferencia es importante cuando utilizamos componentes cerámicos para aplicaciones de carga. Es necesario considerar las distribuciones de esfuerzos en la cerámica para asegurarse de que sean compresivas.
- **Estabilidad química.** Una gran cantidad de cerámicos son estables en condiciones químicas y térmicas extremas. El vidrio Pyrex se usa ampliamente en los laboratorios de química específicamente porque es resistente a muchos químicos corrosivos,

estable a altas temperaturas (no se ablanda hasta los 1100 K) y es resistente al choque térmico debido a su bajo coeficiente de expansión térmica.

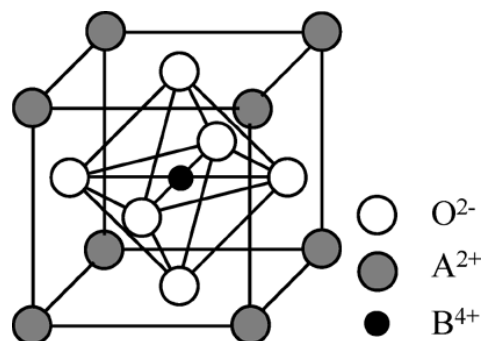
Los materiales cerámicos se clasifican en dos categorías principales: tradicionales y avanzados. Los cerámicos tradicionales, como ladrillos, tejas y azulejos, se producen en grandes volúmenes mediante métodos convencionales y tienen aplicaciones en construcción y utensilios domésticos. Por otro lado, los cerámicos avanzados, como los piezoeléctricos, biocompatibles y superconductores, se fabrican en menores cantidades utilizando técnicas especializadas. Estos materiales, de mayor costo, se utilizan en sectores tecnológicos como la electrónica, la biomedicina y la energía. Esta distinción refleja la versatilidad de los cerámicos, desde aplicaciones cotidianas hasta tecnologías de alta complejidad [24, 27].

El campo de la ciencia de materiales se fundamenta en la interrelación de cuatro aspectos clave: síntesis y procesamiento, estructura y composición, propiedades, y rendimiento. Comprender el comportamiento y las propiedades de cualquier material requiere un análisis profundo de su estructura, la cual puede estudiarse en diferentes niveles que influyen directamente en su desempeño final. En el nivel más fundamental se encuentra la configuración electrónica, que determina propiedades esenciales como el color, la conductividad eléctrica y el comportamiento magnético. La disposición de los electrones en un átomo afecta la forma en que este se enlaza con otros átomos, lo que a su vez define la estructura cristalina del material. La disposición de los átomos o iones dentro del material es otro factor crucial. En los cerámicos cristalinos, los átomos se organizan de manera altamente regular, mientras que en los cerámicos no cristalinos o amorfos, como los vidrios de óxidos, no existe un orden a largo alcance. Sin embargo, a nivel local, pueden identificarse estructuras similares, como poliedros característicos. Estas diferencias estructurales conducen a comportamientos significativamente distintos entre los materiales cristalinos y amorfos. Además de las estructuras ideales, es esencial considerar la presencia de defectos estructurales, que son inevitables en todos los materiales, incluidos los amorfos. Estos defectos desempeñan un papel crucial en las propiedades y el comportamiento del material, lo que refuerza la importancia de estudiar la estructura en profundidad para optimizar su rendimiento en aplicaciones específicas. [24, 26].

## 7.2 ESTRUCTURA PEROVSKITA

Entre las diversas estructuras que presentan los cerámicos, destaca la estructura tipo perovskita, cuya fórmula general es  $ABO_3$ . En esta estructura, los átomos se disponen formando una matriz cúbica centrada en las caras (FCC), con un octaedro grande ubicado en el centro de la celda unitaria como se muestra en la **Fig. 1**. Sin embargo, a diferencia de otras estructuras, en la perovskita no se encuentran tetraedros disponibles para la coordinación. Un ejemplo clásico de mineral perovskita es el  $CaTiO_3$ , que a temperatura ambiente adopta una estructura ortorrómbica. Esta estructura se vuelve cúbica únicamente a temperaturas

superiores a los 900°C, lo que revela la importancia de las condiciones térmicas en su comportamiento estructural [24, 25, 26, 28].



**Fig. 1** Posiciones iónicas en la estructura perovskita ideal [28].

Además del  $\text{CaTiO}_3$ , existen otras cerámicas que adoptan la estructura perovskita, tales como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{KNbO}_3$ , que son ampliamente conocidas en la ciencia de materiales debido a sus propiedades excepcionales, como la piezoelectricidad y la ferroelectricidad. La estructura perovskita es particularmente interesante debido a su flexibilidad estructural, que permite la inclusión de diversos cationes en las posiciones A y B de la fórmula general  $\text{ABO}_3$ . Esto otorga a las perovskitas una amplia gama de propiedades funcionales, que las hacen aptas para aplicaciones avanzadas [24].

Un aspecto notable de las perovskitas es su relación con la ferroelectricidad. En ciertos compuestos perovskitas, como el  $\text{BaTiO}_3$ , se observa una polarización eléctrica espontánea que puede invertirse al aplicar un campo eléctrico externo, característica que define a los materiales ferroeléctricos. Este comportamiento surge de la distorsión de la estructura perovskita, que ocurre cuando los cationes A y B no están perfectamente centrados en sus posiciones dentro de la celda. La asimetría resultante en la distribución de cargas crea una polarización permanente, que es la base de las propiedades ferroeléctricas [26, 25].

### 7.3 TITANATO DE BARIO

El titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) fue el primer cerámico en el que se observó comportamiento ferroeléctrico y probablemente es el más investigado de todos los materiales ferroeléctricos. Su descubrimiento permitió alcanzar constantes dieléctricas hasta dos órdenes de magnitud mayores que las conocidas anteriormente (en el rango de 1000 a 10000). Esta propiedad fue rápidamente utilizada en condensadores, y el  $\text{BaTiO}_3$  sigue siendo un dieléctrico básico en uso hoy en día [24]. Existen varias razones por las que el  $\text{BaTiO}_3$  ha sido tan ampliamente estudiado:

- Estructura cristalina relativamente simple

- Durabilidad
- Ferroeléctrico a temperatura ambiente

La temperatura de Curie ( $T_c$ ) es la temperatura a la cual un material ferroeléctrico o ferromagnético pierde su comportamiento ordenado espontáneamente. Para los materiales ferroeléctricos como el  $\text{BaTiO}_3$ , la temperatura de Curie marca el punto de transición entre el estado ferroeléctrico (en el cual el material tiene una polarización espontánea) y el estado paraeléctrico (donde no hay polarización espontánea). En el caso del  $\text{BaTiO}_3$ , la temperatura de Curie se encuentra alrededor de  $120^\circ\text{C}$  [29].

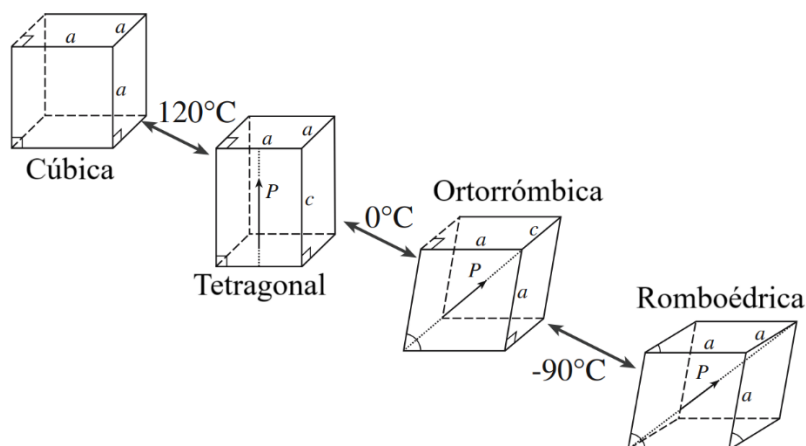
### 7.3.1 Estructura y transformaciones estructurales

Por encima de  $T_c$ , la celda unitaria del  $\text{BaTiO}_3$  adopta una estructura cúbica. En esta configuración, cada ion  $\text{Ba}^{2+}$  está rodeado por 12 iones de oxígeno, mientras que cada ion  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por seis iones de oxígeno adyacentes. Los iones  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  forman una disposición cúbica centrada en las caras (fcc), en la que los iones  $\text{Ti}^{4+}$  ocupan los intersticios octaédricos. El intersticio octaédrico se expande debido al gran tamaño de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.136 \text{ nm}$ ). Por otro lado, el ion  $\text{Ti}^{4+}$  es considerablemente más pequeño ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.064 \text{ nm}$ ), lo que resulta en una relación de radios con el oxígeno de  $r_{\text{Ti}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.44$ . Este valor está cerca del límite teórico ( $\geq 0.414$ ) para una coordinación de 6. Como resultado, el ion  $\text{Ti}^{4+}$  frecuentemente se desplaza del centro del octaedro de oxígeno [24, 29].

A temperaturas superiores a  $T_c$ , el ion  $\text{Ti}^{4+}$  no tiene una posición asimétrica, esto significa que presenta una estructura cúbica, lo que implica que no existe un momento dipolar permanente. En este estado, el material se comporta como un cristal paraeléctrico, ya que solo puede ser polarizado en presencia de un campo eléctrico aplicado. Al enfriar al  $\text{BaTiO}_3$  por debajo de  $T_c$ , la estructura cambia espontáneamente a una forma tetragonal, generando un momento dipolar alineado a lo largo del eje  $c$  [24, 29].

Existen otras transformaciones estructurales que ocurren en  $\text{BaTiO}_3$ , por debajo de  $0^\circ\text{C}$ , la celda unitaria es ortorrómbica y por debajo de  $-90^\circ\text{C}$  la estructura es romboédrica. Debido a que estas transformaciones ocurren por debajo de la temperatura ambiente, no son importantes comercialmente [24].

Los cambios de fase que ocurren en el  $\text{BaTiO}_3$  se caracterizan por una expansión de la red cúbica original en la dirección de la polarización espontánea y una contracción en la dirección perpendicular. La dependencia con la temperatura de los parámetros de la red de  $\text{BaTiO}_3$  en las cuatro fases se muestra en la **Fig. 2**.



**Fig. 2** Cambios de fase del  $\text{BaTiO}_3$  en función de la temperatura mostrando la dirección de polarización [2].

### 7.3.2 Propiedades del $\text{BaTiO}_3$

El  $\text{BaTiO}_3$  es un material cerámico ampliamente estudiado por sus notables propiedades eléctricas, como su ferroelectricidad, piezoelectricidad y constante dieléctrica. Estas propiedades lo hacen un material clave en una variedad de aplicaciones tecnológicas, desde condensadores hasta sensores y actuadores [30].

#### 7.3.2.1 Ferroelectricidad

El  $\text{BaTiO}_3$  es uno de los primeros materiales descubiertos con propiedades ferroeléctricas, lo que significa que exhibe un comportamiento en el que los dipolos eléctricos en su estructura cristalina pueden alinearse bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Este fenómeno es característico de materiales ferroeléctricos, en los que la polarización eléctrica no solo se puede inducir por un campo eléctrico, sino que también puede ser invertida, lo que permite la conservación de la polarización una vez que se retira el campo [25].

A temperaturas por encima de  $120^\circ\text{C}$ , el  $\text{BaTiO}_3$  presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, en la cual los centros de carga dentro de la celda unitaria se distribuyen de manera simétrica, lo que da lugar a la ausencia de una polarización espontánea. Sin embargo, cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de Curie, el material sufre una transición estructural hacia una fase tetragonal ferroeléctrica. En esta fase, los átomos de titanio se desplazan ligeramente respecto a los átomos de bario, creando una separación de cargas dentro de la celda unitaria, lo que provoca una polarización espontánea. Esta polarización puede ser invertida mediante un campo eléctrico externo, lo que permite el

almacenamiento de energía eléctrica. Esta característica es crucial para dispositivos como memorias y actuadores [25, 27].

### **7.3.2.2 Piezoelectricidad**

El  $\text{BaTiO}_3$  exhibe propiedades piezoeléctricas, lo que significa que genera una corriente eléctrica cuando se somete a una deformación mecánica. Este fenómeno se debe a la capacidad del material para generar una polarización eléctrica en respuesta a tensiones mecánicas. Entre las aplicaciones más destacadas de la piezoelectricidad en  $\text{BaTiO}_3$  se incluyen sensores de presión, micrófonos, actuadores, dispositivos de ultrasonido, y sistemas de detección de vibraciones [30].

La piezoelectricidad en el  $\text{BaTiO}_3$  está estrechamente relacionada con la asimetría de su estructura cristalina. En su fase ferroeléctrica tetragonal, los dipolos eléctricos dentro de la estructura no se cancelan entre sí, sino que se alinean en una dirección preferencial. Esta alineación espontánea de dipolos es crucial para su comportamiento piezoeléctrico. Cuando se aplica una tensión mecánica, los dipolos se desorganizan o se reorientan, lo que genera una acumulación de carga eléctrica en las superficies del material [24]. La magnitud de la polarización eléctrica depende de la intensidad de la deformación aplicada, así como de la estructura cristalina del material. El rendimiento piezoeléctrico del  $\text{BaTiO}_3$  es más pronunciado cuando el material se encuentra en su fase tetragonal, ya que en esta fase los dipolos están fuertemente alineados y son sensibles a las deformaciones externas. A temperaturas más altas, sin embargo, el material puede transitar hacia fases menos polarizadas, como la fase cúbica, donde las propiedades piezoeléctricas disminuyen considerablemente. Es por ello que el  $\text{BaTiO}_3$  es más efectivo en aplicaciones piezoeléctricas a temperaturas inferiores a su temperatura de Curie [25].

### **7.3.2.3 Constante dieléctrica**

Utilizamos el término "dieléctrico" para referirnos a los materiales que se emplean en aplicaciones donde la constante dieléctrica es importante. La constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) de un material es una propiedad sensible a la microestructura relacionada con la capacidad del material para almacenar una carga eléctrica [25].

La constante dieléctrica del  $\text{BaTiO}_3$  es extremadamente alta (magnitudes entre 1000 y 10000), lo que lo convierte en un excelente material para aplicaciones en capacitores. A temperaturas por debajo de su temperatura de Curie, el  $\text{BaTiO}_3$  presenta una constante dieléctrica muy grande debido a la alineación de sus dipolos en la fase ferroeléctrica. A medida que se aproxima la temperatura de Curie, la constante dieléctrica alcanza su valor máximo. Esta alta constante dieléctrica permite que el  $\text{BaTiO}_3$  se utilice en aplicaciones que

requieren materiales con capacidad para almacenar grandes cantidades de energía en un volumen pequeño [30].

## 7.4 TÉCNICA DE SÍNTESIS

### 7.4.1 Molienda mecánica y Tratamiento térmico

La molienda mecánica acompañada de tratamiento térmico es una técnica ampliamente utilizada en la síntesis de materiales, especialmente en la preparación de polvos cerámicos. Este enfoque combina los procesos de molienda mecánica y tratamientos térmicos para modificar las propiedades de los materiales a nivel microestructural, permitiendo la creación de nuevos materiales con características deseadas, como alta dureza, resistencia a la corrosión, y mejor conductividad eléctrica o térmica.

#### 7.4.1.1 Molienda mecánica

La molienda mecánica es un proceso de fabricación que implica la reducción del tamaño de partículas sólidas mediante la aplicación de fuerzas mecánicas. Usualmente se realiza en un molino de bolas, donde las partículas del material se someten a colisiones y fricciones entre las bolas y las paredes del recipiente. Durante este proceso, las partículas del material se fragmentan, se mezclan y pueden sufrir deformaciones plásticas. A medida que avanza la molienda, el tamaño de las partículas disminuye y se generan defectos en su estructura cristalina, como dislocaciones y vacantes. Estos defectos incrementan la reactividad del material y facilitan su posterior transformación cuando se somete a un tratamiento térmico, ya que proporcionan sitios donde pueden ocurrir reacciones químicas [31, 32].

A continuación, se describen las variables más importantes en una molienda mecánica [31]:

- **Velocidad de molienda:** el aumento en la velocidad de rotación del molino genera mayor energía cinética que se transferirá al polvo, esto significa que la cinética de la reacción será mayor. Sin embargo, existen límites de velocidad para cada molino. Para el caso del molino de bolas, si se aumenta la velocidad sobrepasando un valor crítico (velocidad máxima para que las bolas caigan desde la altura máxima), las bolas rodarán por las paredes internas sin ejercer ninguna fuerza de impacto.
- **Tiempo de molienda:** el tiempo óptimo de molienda depende de variables tales como el tipo de molino, la composición química de la muestra que se trabaja, la temperatura de molienda y la velocidad por mencionar algunas. Es deseable que los tiempos de molienda sean cortos debido a que puede haber contaminación y presencia de fases indeseables si el tiempo es muy extenso.

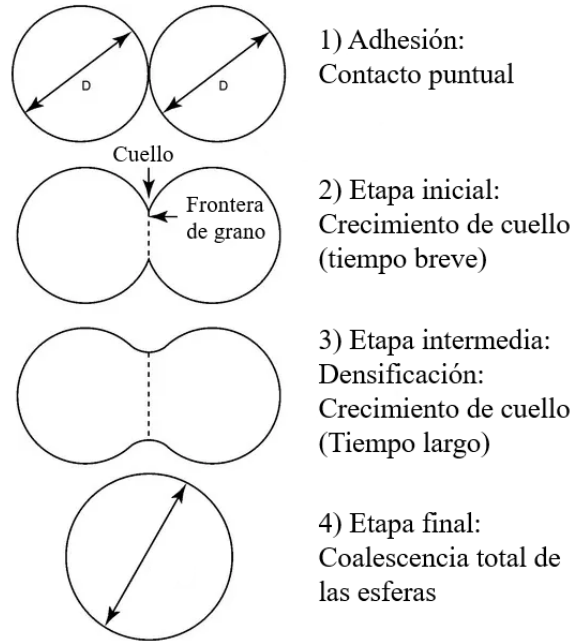
- **Relación de peso bola-polvo:** también llamado relación de carga, es un parámetro que influye en el número de colisiones que habrá en la molienda; por consiguiente, a mayor relación bola-polvo (mayor peso en medio de molienda) el tiempo requerido será menor. Sin embargo, aumentar la carga del medio de molienda reducirá el movimiento libre del mismo. Por otro lado, si hay una cantidad insuficiente, la cinética será lenta por la reducción en la frecuencia de los impactos.

#### 7.4.1.2 *Tratamiento térmico*

El tratamiento térmico, por su parte, consiste en calentar el material a una temperatura controlada durante un tiempo determinado. Durante este tratamiento ocurre la sinterización de los polvos, que es el proceso mediante el cual las partículas de un material se consolidan para formar un sólido coherente. Durante la sinterización, el material en forma de polvo se calienta a una temperatura elevada, pero sin llegar a su punto de fusión. Este calentamiento provoca la difusión de los átomos entre las partículas, lo que permite que las interfaces entre las partículas se unan, formando enlaces entre ellas [33, 34].

La sinterización implica las siguientes etapas [33, 35]:

- **Formación de cuellos**  
Esta etapa se caracteriza por el crecimiento de los cuellos de sinterización entre partículas. No hay aumento en el tamaño de las partículas y la densificación prosigue con el aumento del tamaño de los cuellos de sinterización. Este proceso continúa hasta que los diámetros de cuello han aumentado entre un quinto y un tercio de diámetro de las partículas y finaliza cuando se alcanza una concentración con un aumento de densidad.
- **Etapla intermedia: concentración de poros**  
El área superficial disminuye debido a la difusión de átomos desde las fronteras de grano recién formadas hacia la superficie del poro. La geometría de los poros y de las fronteras de grano controla la velocidad de reacción.
- **Etapla final: Crecimiento de granos**  
La densificación se lleva a cabo por la eliminación de poros cerrados o no conectados y por crecimiento de grano. En la mayoría de los casos no se puede lograr la densificación completa debido a que los poros llegan a quedar atrapados y le es imposible migrar a una frontera.



**Fig. 3** Modelo de dos esferas que muestra el desarrollo de un cuello de sinterización entre las dos partículas [35].

## 7.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 7.5.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva empleada para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Este método se basa en la interacción de un haz de rayos X monocromático con los planos atómicos ordenados de un cristal, lo que produce un fenómeno de difracción que sigue las leyes de Bragg.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los átomos en los planos cristalinos actúan como centros de dispersión. Según la ley de Bragg, la condición para que ocurra la difracción está dada por [25]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Donde  $n$  es un número entero (orden de la difracción),  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la distancia entre planos cristalinos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia.

La difracción de rayos X en polvo es una de las técnicas más utilizadas para caracterizar cerámicos. El material se presenta en forma de polvo, de modo que los granos están orientados en todas las posibles direcciones, permitiendo que todos los espacios interplanares ( $d$ ) o valores de  $\theta$  aparezcan en un solo patrón. El patrón clásico en polvo se registraba originalmente en película fotográfica. Actualmente, los datos se presentan en forma de un gráfico (conocido como difractograma) que muestra la intensidad o el conteo de señales en función del ángulo de dispersión ( $2\theta$ ) [24, 25].

Los componentes principales de un difractómetro de rayos X son los siguientes:

- **Fuente de rayos X.** Generalmente,  $\text{Cu K}\alpha\lambda = 0.154184 \text{ nm}$  debido a su alta intensidad.
- **Muestra.** Usualmente en polvo, aunque puede ser prensada o sinterizada. Solo se necesitan unos pocos miligramos.
- **Detector.** Existen dos tipos principales: los detectores proporcionales utilizan fotoelectrones generados en Xe; los detectores semiconductores emplean pares electrón-hueco creados en uniones p-i-n formadas en silicio.

Sus aplicaciones principales son [24]:

- **Identificación de fases cristalinas:** Cada compuesto cristalino tiene un patrón de difracción único que puede ser comparado con bases de datos estandarizadas, como el PDF (Powder Diffraction File).
- **Determinación de parámetros de red:** A partir de las posiciones de los picos, es posible calcular las dimensiones de la celda unitaria del cristal.
- **Tamaño de cristalitas y tensiones internas:** Usando el ancho de los picos de difracción y la ecuación de Scherrer, se puede estimar el tamaño promedio de los cristalitos y las tensiones internas en el material.

### 7.5.2 Microscopía electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica no destructiva utilizada para realizar análisis sobre la morfología superficial de una muestra tanto orgánica como inorgánica, así como su composición química, tamaño de cristal, fases, aglomerados y distribución de partículas a nivel nanométrico. En MEB, un haz de electrones de alta energía se focaliza sobre la superficie de la muestra, y los electrones interactúan con los átomos de la superficie, generando señales que son detectadas y transformadas en imágenes [24].

El proceso básico en MEB incluye los siguientes pasos [36]:

1. **Generación del haz de electrones:** Un cañón de electrones emite un haz que se concentra mediante lentes electromagnéticas.

2. **Interacción con la muestra:** El haz de electrones incide sobre la muestra, generando diversas señales como electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X característicos, entre otros.
3. **Detección de señales:** Los electrones secundarios, que contienen información sobre la topografía de la superficie, son los más utilizados para la imagen. Estos son detectados por un detector de electrones secundarios, mientras que los electrones retrodispersados proporcionan información sobre la composición de la muestra.
4. **Formación de la imagen:** Las señales detectadas son amplificadas y procesadas por un sistema electrónico que reconstruye la imagen en una pantalla, permitiendo observar detalles estructurales y morfológicos de la superficie.

Las ventajas de realizar MEB son [36]:

- Alta resolución espacial.
- Capacidad de obtener imágenes tridimensionales de la superficie.
- Análisis de la composición elemental mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).
- Aplicabilidad en una amplia gama de materiales, como metales, polímeros, tejidos biológicos, y más.

### 7.5.3 Pruebas dieléctricas

Un medidor LCR (que mide inductancia, capacitancia y resistencia) es una herramienta precisa utilizada para determinar las propiedades eléctricas de componentes pasivos como resistores, inductores y capacitores. En el caso de un capacitor de placas paralelas con un material cerámico como dieléctrico, la medición de la capacitancia permite obtener información directa sobre la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) del material aislante [37].

La capacitancia  $C$  de un condensador de placas paralelas está dada por la fórmula [38]:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad (2)$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ),  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material aislante,  $A$  es el área de las placas y  $d$  es la distancia entre las placas.

Al medir la capacitancia de un condensador con un medidor LCR, y conocer los valores de A y d, es posible calcular la constante dieléctrica del material cerámico.

El procedimiento es el siguiente:

1. **Preparación del capacitor:** Se fabrica un capacitor de placas paralelas utilizando un pellet cerámico de material dieléctrico entre las placas. El tamaño y la geometría de las placas deben ser precisas, y la distancia entre ellas se controla para asegurar que las mediciones sean representativas del material utilizado.
2. **Conexión al medidor LCR:** El capacitor se conecta al medidor LCR, que aplica una señal de frecuencia conocida y mide la capacitancia resultante. La frecuencia de medición es relevante porque la capacitancia de un material dieléctrico puede depender de la frecuencia de la señal aplicada.
3. **Determinación de la constante dieléctrica:** Utilizando la capacitancia medida C y las dimensiones del capacitor, se puede calcular la constante dieléctrica  $\epsilon$  del material cerámico mediante la fórmula mencionada anteriormente. Es importante repetir las mediciones a diferentes frecuencias, si es posible, para evaluar el comportamiento del material en un rango más amplio de condiciones operativas.

## 7.6 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA

La simulación termodinámica es una herramienta fundamental para el análisis de sistemas químicos complejos, especialmente cuando se busca comprender la evolución de los reactivos y productos en función de la temperatura. En este contexto, el software FactSage, ampliamente reconocido en el ámbito de la termodinámica computacional, ofrece múltiples módulos, siendo el módulo de equilibrio (Equilib) uno de los más utilizados. Este módulo permite predecir el estado de equilibrio de un sistema químico basado en la minimización de la energía libre de Gibbs, proporcionando información valiosa sobre las fases presentes, su composición y su estabilidad en función de las condiciones establecidas [39, 40].

El módulo Equilib se fundamenta en el principio de equilibrio termodinámico, que establece que un sistema cerrado tiende a alcanzar un estado en el cual su energía libre de Gibbs total es mínima. Para un conjunto dado de condiciones iniciales (como temperatura, presión y composición), FactSage calcula las cantidades relativas de cada fase y especie química presentes en el sistema en equilibrio [40].

El proceso para realizar la simulación es el siguiente:

1. **Definición del Sistema Químico**
  - Se seleccionan los reactivos iniciales, que pueden ser elementos o compuestos químicos específicos.

- Se define la cantidad molar o la masa de cada componente, según las necesidades del sistema.
- 2. **Establecimiento de las Condiciones de Estudio**
  - Se determina el rango de temperaturas a analizar, el cual suele cubrir desde temperaturas ambientales hasta valores elevados (por ejemplo, 300 K a 2000 K).
  - Se fija el incremento de temperatura entre cada simulación (por ejemplo, pasos de 50 K).
  - Se elige la presión del sistema, normalmente a presión atmosférica (1 atm).
- 3. **Selección de Bases de Datos Termodinámicas**
  - Se emplean bases de datos específicas, como SGPS (sólidos, gases y soluciones) o FToxid (sistemas de óxidos), para garantizar que las propiedades termodinámicas de las especies estén adecuadamente representadas.

Una vez configurado el sistema, el módulo Equilib calcula la composición del equilibrio en cada punto del rango de temperaturas especificado. Este proceso incluye:

- **Evaluación de Fases:** Identificación de las fases presentes (sólidas, líquidas o gaseosas).
- **Cálculo de Composiciones:** Determinación de la fracción molar o masa de cada especie en cada fase.
- **Cambios de Fase:** Detección de transiciones como fusiones, evaporaciones o formaciones de nuevos compuestos.

## 8 ANTECEDENTES

---

El BaTiO<sub>3</sub> fue descubierto durante la Segunda Guerra Mundial debido a la necesidad de sustituir los condensadores de mica excesivamente frágiles. Este descubrimiento se realizó mediante el estudio de materiales cerámicos basados en TiO<sub>2</sub> donde se detectaron anomalías dieléctricas y se observó el carácter ferroeléctrico del BaTiO<sub>3</sub>. El descubrimiento se realizó en cuatro países al mismo tiempo y de manera independiente: Estados Unidos, Gran Bretaña, Rusia y Japón [41].

El BaTiO<sub>3</sub> ha sido ampliamente estudiado debido a sus aplicaciones potenciales en actuadores y sensores, atribuibles a sus propiedades únicas, como comportamiento ferroeléctrico, estructura cristalina simple, alta estabilidad, una constante dieléctrica notablemente elevada ( $\epsilon$ ) y baja corriente de fuga [42]. Estas características lo han consolidado como un material esencial en la industria de semiconductores [22] y está considerado como uno de los cerámicos multicapa dieléctricos más importantes [43].

Se ha demostrado que el proceso intencional de agregar impurezas en un material es un método eficiente para mejorar las propiedades físicas y eléctricas para la familia de compuestos ABO<sub>3</sub>, a este proceso se le conoce como dopaje [23, 44]. Como parte de la investigación para la mejora de las propiedades dieléctricas del BaTiO<sub>3</sub>, este ha sido dopado y co-dopado con el objetivo de explorar más a fondo los diferentes tipos de cationes cuya sustitución en los sitios Ba y/o Ti podría mejorar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del material. Se sabe que la adición de dopantes donantes en una concentración relativamente baja conduce a cerámicos semiconductores a temperatura ambiente, mientras que las concentraciones más altas de dopantes conducen a cerámicos aislantes [22]. Además, dado que las propiedades de un sistema ferroeléctrico son muy sensibles al cambio en su estructura, es común realizar un análisis estructural detallado del material dopado para entender el comportamiento [21].

En la literatura científica se encuentran numerosos estudios sobre el BaTiO<sub>3</sub> dopado con diversos elementos químicos y en distintas concentraciones. Entre los dopantes más comunes se destacan Cr, Co, Fe, Ni, Y, Er, Tb, Gd, Pr y La, entre otros [16].

En el caso de dopajes simples, se han realizado investigaciones que evalúan los cambios en las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales cerámicos. Un ejemplo relevante es el dopaje individual con Ce y Eu en BaTiO<sub>3</sub> [45]. Los resultados indican que el pico de la temperatura de Curie se desplaza hacia valores más cercanos a la temperatura ambiente, con tasas de 3 °C/mol para átomos de Ce y 10 °C/mol para Eu ( $\text{Eu} \leq 5\%$ ). En comparación con los cerámicos dopados con Ce, aquellos dopados con Eu presentan ventajas significativas, tales como una distribución estrecha de granos finos ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), menor porosidad, mayor densidad (5.85 g/cm<sup>3</sup>), una dependencia más estable de la permitividad dieléctrica con la

temperatura ( $\epsilon' = 1600\text{--}1800$  para  $t < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y un factor de disipación reducido ( $< 0.05$ ). Además, el dopaje con Ce y Eu permite extender la estabilidad de la constante dieléctrica en función de la frecuencia hasta  $10^7\text{ Hz}$ .

El dopaje del  $\text{BaTiO}_3$  con Ho también ha sido objeto de estudio [46]. Se encontró que el ion  $\text{Ho}^{3+}$  muestra un mecanismo de auto compensación, con una ligera preferencia por el sitio de Ba y un límite de solubilidad de  $x = 0.03$ . Asimismo, se observó un fenómeno anómalo en la temperatura de Curie, la cual se incrementó de  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $x = 0.01$  a  $131\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $x = 0.03$ .

El estudio del dopaje en el  $\text{BaTiO}_3$  no se limita a la sustitución simple de un tipo de ion, ya que los efectos del co-dopaje en este material cerámico han sido ampliamente investigados mediante diversas combinaciones de dopantes. Por ejemplo, el co-dopaje con (Sr, Ni) en  $\text{BaTiO}_3$  reduce los parámetros de red y el volumen estructural. Además, análisis ópticos espectroscópicos han demostrado que los materiales co-dopados con (Sr, Ni) poseen buenas propiedades dieléctricas y fotoconductoras [47]. Otro caso relevante es el co-dopaje con La y Tb, donde se observó que la incorporación de iones Tb adicionales incrementó la densidad relativa del cerámico, pasando del 84 % al 96 %, junto con una mejora significativa en la permitividad dieléctrica. Sin embargo, la temperatura de Curie disminuyó linealmente a una tasa de  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}/\%(\text{La-Tb})$ . En específico, para una concentración de  $x = 0.07$ , el material mostró una alta permitividad a temperatura ambiente ( $\epsilon' = 2450$ ) y bajas pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta = 0.029$ ), lo que lo posiciona como un material dieléctrico prometedor para aplicaciones tecnológicas [48].

Este trabajo se enfoca en el estudio de la estructura y las propiedades del  $\text{BaTiO}_3$  co-dopado con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ . En particular, el dopaje con el ion  $\text{La}^{3+}$  ha sido ampliamente investigado. En estudios previos sobre el  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{La}^{3+}$ , se reportó en 2001 un análisis de su semiconductividad, en el cual se observó un aumento en la resistividad cuando las concentraciones de  $\text{La}^{3+}$  eran altas ( $x > 0.015$ ) [49]. En 2010, se prepararon polvos de  $\text{BaTiO}_3$  puros y dopados con diversas concentraciones de  $\text{La}^{3+}$ . El análisis de difracción de rayos X reveló tamaños de cristalito entre 20 y 25 nm y una estructura cristalina tetragonal. Se encontró que tanto el tiempo de sinterización como la concentración de  $\text{La}^{3+}$  influyen en el crecimiento de los granos: cuando la concentración de  $\text{La}^{3+}$  aumenta hasta 0.5 %mol, el tamaño de las partículas disminuye. Además, se observó una mejora significativa en las propiedades dieléctricas, ya que la constante dieléctrica a temperatura ambiente pasó de 730 a 2250 para una concentración de 0.3 %mol, y a 7732 para 0.5 %mol. También se determinó que la concentración de  $\text{La}^{3+}$  afecta el desplazamiento de la temperatura de Curie, la cual se reduce respecto a la del  $\text{BaTiO}_3$  puro [17].

Por otro lado, las propiedades del  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Bi}^{3+}$  también han sido objeto de estudio. Entre los trabajos dedicados específicamente a este sistema, se destaca un estudio realizado en 2005, en el que se investigaron diversos dopajes, incluido el  $\text{Bi}^{3+}$ . En dicho estudio, se observó que la resistividad eléctrica del sistema dopado con  $\text{Bi}^{3+}$  disminuye en las primeras etapas del tratamiento térmico, pero luego aumenta con el tiempo [50]. Más

adelante, se analizaron las propiedades estructurales y dieléctricas del BaTiO<sub>3</sub> dopado con Bi<sup>3+</sup>, utilizando cerámicos sinterizados a bajas temperaturas. Los resultados indicaron que el Bi<sup>3+</sup> puede reducir eficazmente la temperatura de sinterización del BaTiO<sub>3</sub>, pasando de 1300 °C a 1130 °C. La densidad del material aumenta y alcanza su valor máximo cuando la concentración de Bi<sup>3+</sup> se incrementa hasta 0.8 %mol. Asimismo, se observó que la constante dieléctrica aumenta con la cantidad de dopante, alcanzando su valor máximo con 0.8 %mol de Bi<sup>3+</sup> ( $\epsilon = 2470$ ), mientras que la pérdida dieléctrica disminuye a medida que se incrementa la concentración de Bi<sup>3+</sup>. Las propiedades dieléctricas óptimas para el BaTiO<sub>3</sub> dopado con Bi<sup>3+</sup> se logran con una concentración de 0.8 %mol del dopante [18].

Además de estos trabajos existen muchos otros estudios alrededor de la familia de compuestos ABO<sub>3</sub> enfocados en el BaTiO<sub>3</sub> donde se investigan sus características estructurales y eléctricas utilizando una gran variedad de dopantes y composiciones [22, 51, 52]. Todos estos estudios han contribuido a lograr una comprensión más detallada de el BaTiO<sub>3</sub> y sus características como la que se tiene hoy en día. A pesar de toda la literatura existente, el estudio del BaTiO<sub>3</sub> dopado sigue siendo un tema de actualidad ya que aún existe un abanico de posibilidades de distintos dopantes y métodos de procesamiento para estudiar y contribuir a un conocimiento más profundo y sólido de las propiedades de este cerámico.

## 9 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La metodología experimental empleada en este trabajo para la síntesis y caracterización de electrocerámicos base  $\text{BaTiO}_3$  dopados con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  se divide en las tres etapas descritas a continuación.

### 9.1 PRIMERA ETAPA: DETERMINACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA Y PESADO DE LOS PRECURSORES

Como parte de la primera etapa se seleccionaron los cuatro polvos precursores de alta pureza, los cuales fueron mezclados con el fin de producir electrocerámicos con diferentes concentraciones de dopante. Para ello se realizaron los cálculos estequiométricos de las cantidades de masa necesarias de cada uno de los precursores utilizando el siguiente mecanismo  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  con las concentraciones  $x = 0.000, 0.0010, 0.0015, 0.0020, 0.0025, 0.0030, 0.0035, 0.0040, 0.0045, 0.0050, 0.0055, 0.0060, 0.0075, 0.0100$ , y  $0.05$ . Posteriormente se realizó el pesaje de cada uno de los precursores en una balanza analítica.

Se utilizaron los siguientes materiales de laboratorio, reactivos y equipos en el proceso de secado y pesado de los polvos precursores (**Tabla 1** y **2**).

**Tabla 1.** Reactivos para la síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ .

| Reactivo                                     | Pureza  | CAS        | Marca         |
|----------------------------------------------|---------|------------|---------------|
| Carbonato de Bario ( $\text{BaCO}_3$ )       | 99.0%   | 513-77-9   | Meyer         |
| Óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )          | 99.0%   | 13463-67-7 | Sigma-Aldrich |
| Óxido de Lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) | 99.9%   | 1312-81-8  | Sigma-Aldrich |
| Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) | 99.999% | 1312-81-8  | Sigma-Aldrich |

**Tabla 2.** Materiales y equipo utilizado en la primera etapa.

| Materiales            | Equipo            |
|-----------------------|-------------------|
| Espátulas             | Balanza analítica |
| Vasos de precipitado  | Horno Mufla       |
| Vidrios de reloj      |                   |
| Acetona               |                   |
| Algodón               |                   |
| Bolsas de polietileno |                   |

El proceso para esta etapa fue el siguiente:

1. Realización de los cálculos estequiométricos para las masas de los polvos precursores ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) empleando el mecanismo  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$ , utilizando una base de cálculo de 5g.
2. Secado de polvos precursores, dentro de vasos de precipitado cubiertos con vidrios de reloj, en un horno Mufla durante 8 horas a 200 °C, con la finalidad de eliminar la humedad.
3. Pesado de los reactivos en una balanza analítica, con ayuda de una espátula y vasos de precipitado.
4. Mezcla física de los precursores para cada una de las concentraciones de dopante dentro de bolsas de polietileno selladas y etiquetadas.

## 9.2 SEGUNDA ETAPA: MOLIENDA MECÁNICA Y CARACTERIZACIÓN

Una vez obtenidas las mezclas de los polvos precursores el siguiente paso fue la mezcla homogénea de los mismos, esto mediante la técnica de molienda mecánica utilizando un molino de rodillos y bolas de zirconia de diferentes diámetros. Esta mezcla homogénea se sinterizó a 1200 °C empleando una rampa de calentamiento de 4 °C/min [53] y se caracterizó mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

Se utilizaron los siguientes materiales de laboratorio y equipos en el proceso de molienda mecánica de las mezclas (**Tabla 3** y **4**).

**Tabla 3.** Materiales y equipo utilizado en la segunda etapa.

| Materiales           | Equipo                              |
|----------------------|-------------------------------------|
| Bolas de Zirconia    | Balanza analítica                   |
| Vasos de precipitado | Horno marca Thermolyne modelo 46200 |
| Espátulas            | Molino de rodillos                  |
| Acetona              | Difractómetro de rayos X            |
| Algodón              | Microscopio electrónico de Barrido  |
| Vernier digital      |                                     |
| Crisol de Platino    |                                     |

El proceso para esta etapa fue el siguiente:

1. Cálculo de la carga de bola para la molienda mecánica. Para realizar este cálculo utilizó la ecuación:

$$CB = 0.2044V\rho \quad (3)$$

Donde  $CB$  es la carga de bola,  $V$  es el volumen del molino y  $\rho$  es la densidad del material de las bolas. Adicionalmente se cumplió la relación de volumen entre bolas y polvo:

$$R_{b/p} = \frac{V_b}{V_p} = 15 \quad (4)$$

Donde  $R_{b/p}$  es la relación de volumen de bolas y polvo,  $V_b$  es el volumen de las bolas y  $V_p$  es el volumen del polvo. Como las bolas de zirconia presentan tres tamaños distintos (2.95 mm, 5.05 mm, y 6.48 mm) se calculó la distribución de carga de bola utilizando la ecuación de Gaudin Schumann [21]:

$$Y = 100 \times \left(\frac{d}{d_{max}}\right)^{3.8} \quad (5)$$

Donde,  $Y$  es la contribución acumulativa de un tamaño de bola,  $d$  es el diámetro de la bola y  $d_{max}$  es el diámetro de la bola de mayor tamaño.

2. Mezcla de los polvos precursores por concentración en un contenedor de polipropileno con bolas de zirconia de tres tamaños distintos y acetona.
3. Realización de la molienda mecánica durante 6 horas empleando acetona como medio de control.
4. Decantación y secado de la muestra.
5. Decarbonatación de la mezcla a 900°C durante 12 horas utilizando un crisol de  $Al_2O_3$  como contenedor.
6. Sinterización de la mezcla homogénea a 1200°C empleando una rampa de calentamiento de 4°C/min en un horno marca Thermolyne modelo 46200 durante 5 horas, utilizando crisoles de platino de 50 ml.
7. Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos mediante difracción de rayos X durante una hora (Difractómetro: Inel, model: Equinox 2000 Co  $K\alpha_1$ , 110° detector curvo, V 30 kV, 20 mA,  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ , resolución: 0.095 FWHM).
8. Realización de Refinamiento Rietveld utilizando el software FullProf.
9. Caracterización de los polvos cerámicos mediante microscopía electrónica de barrido (HRSEM, JEOL 6701F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)
10. Utilización del software ImageJ para el estudio de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

### 9.3 TERCERA ETAPA: FABRICACIÓN DE PELLETS, CARACTERIZACIÓN Y SIMULACIÓN TERMODINÁMICA

Finalmente, la última etapa de la metodología experimental consistió por una parte en la fabricación de pellets para su posterior sinterización a partir de los cerámicos de  $\text{BaTiO}_3$  dopados. Luego se lleva a cabo la caracterización de las propiedades estructurales y eléctricas de los electrocerámicos obtenidos. Y finalmente se realiza una simulación termodinámica para cada sistema con el objetivo de conocer su evolución respecto a la temperatura.

Se utilizaron los siguientes materiales de laboratorio y equipos en el proceso de fabricación de pellets y su caracterización (**Tabla 4** y **5**).

**Tabla 4** Materiales y equipo utilizado en la tercera etapa.

| <b>Materiales</b>                             | <b>Equipo</b>                      |
|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| Base cerámica                                 | Prensa hidráulica                  |
| Espátulas                                     | Horno Thermolyne modelo 46200      |
| Acetona                                       | Microscopio electrónico de Barrido |
| Algodón                                       | Medidor LCR                        |
| Vernier digital                               | Software FactSage                  |
| Pintura de plata/platino                      | Baño ultrasónico                   |
| Dado de Acero Inoxidable de 10 mm de diámetro |                                    |

El proceso para esta etapa fue el siguiente:

1. Fabricación de pellets en verde compactando los polvos sólidos sintetizados en un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro utilizando una prensa hidráulica con una carga uniaxial de 35 kN.
2. Sinterización de los pellets en verde a 1250°C durante 6 horas empleando una rampa de calentamiento de 4°C/min en un horno Thermolyne modelo 46200, utilizando una base cerámica para sostenerlos.
3. Caracterización de los cerámicos mediante microscopía electrónica de barrido (HRSEM, JEOL 6701F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan).
4. Preparación de los pellets obtenidos mediante el desbaste de las caras de estos con lija de grano 1200.
5. Lavado de los pellets con baño ultrasónico por 5 min.

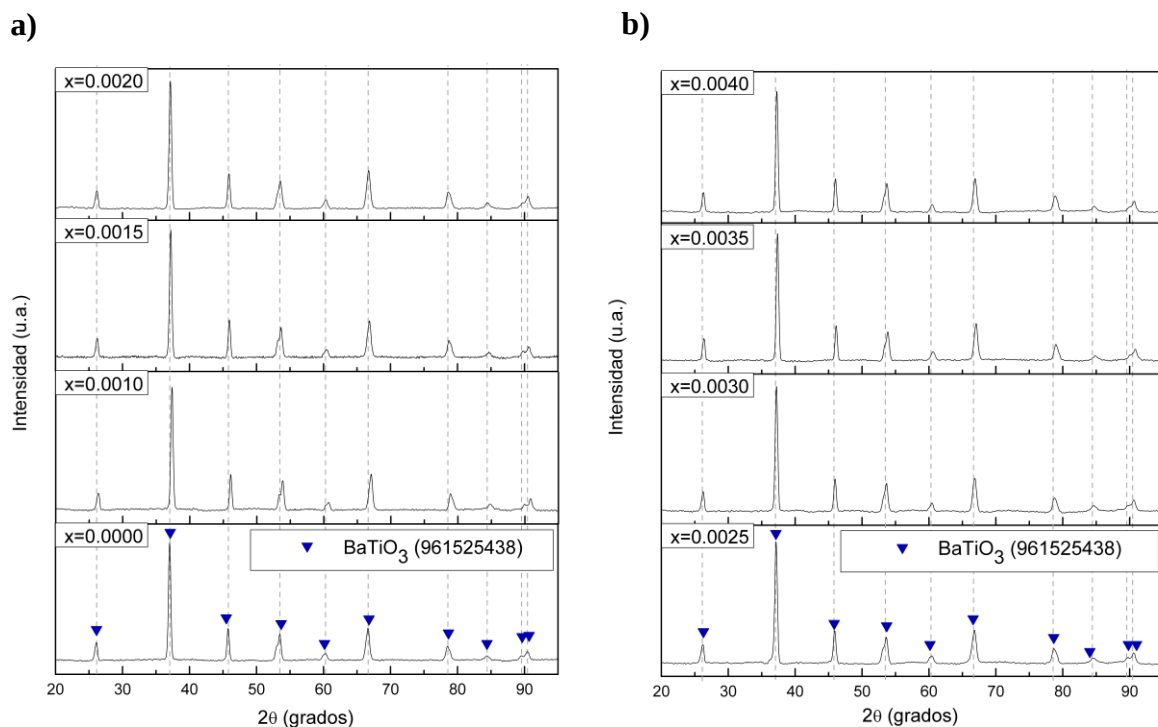
6. Fabricación de los dispositivos electrocerámicos pintando cada una de las caras circulares de los pellets con pintura de plata y platino.
7. Caracterización de las propiedades eléctricas de los electrocerámicos utilizando un medidor LCR (east tester ET4410 LCR meter) para medir la capacitancia de los dispositivos a las frecuencias de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz.
8. Simulación Termodinámica con Software FactSage 7.2 de la evolución de fases y capacidad calorífica.

## 10 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos a partir de los métodos de caracterización, así como su análisis y cálculos pertinentes.

### 10.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para los polvos sinterizados base  $\text{BaTiO}_3$  dopados con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  se muestran en las **Fig. 4** y **Fig. 5** para las composiciones  $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025, 0.003, 0.0035, 0.004, 0.0045, 0.005, 0.0055, 0.006, 0.0075, 0.01$  y  $0.05$ . El análisis de los difractogramas de DRX se realizó utilizando el software Match!3, donde se determinaron las fases presentes en cada composición.

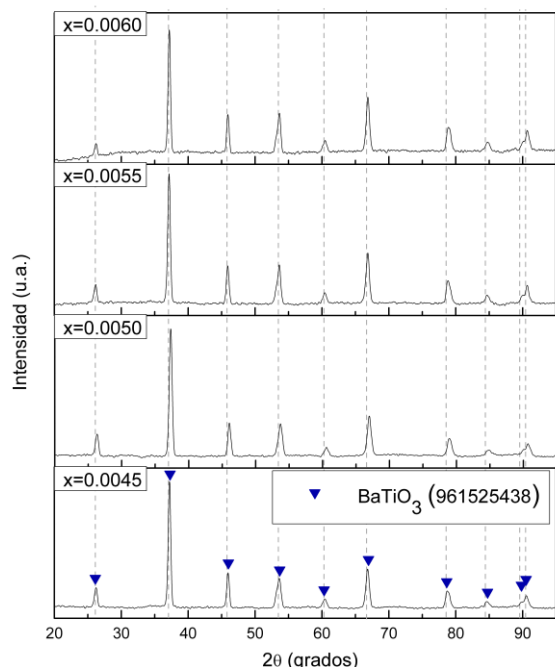


**Fig. 4** Patrones de DRX para los polvos sinterizados a 1200 °C durante 6 h para: a)  $0.0 \leq x \leq 0.002$  y b)  $0.0025 \leq x \leq 0.004$ .

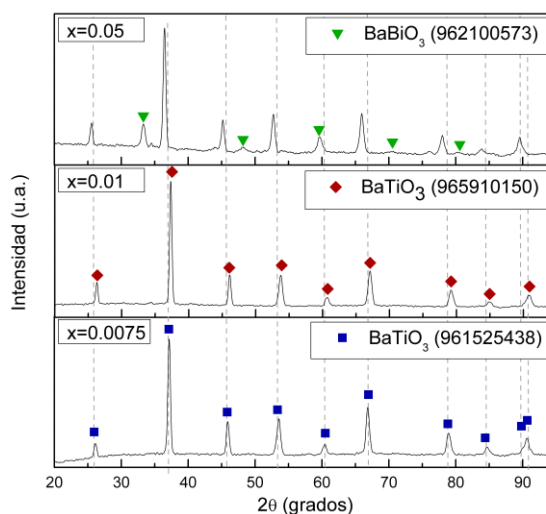
Todos los picos observados en los difractogramas (**Fig. 4** y **Fig. 5**) en el rango de concentraciones  $0.0 \leq x \leq 0.0075$  son comparables con aquellos presentes en el patrón de difracción para el  $\text{BaTiO}_3$  puro en fase tetragonal a temperatura ambiente JCPDS 961525438 (con posiciones  $2\theta \approx 26.12, 37.06, 45.80, 53.49, 60.30, 66.67, 78.56, 84.42, 89.56, 90.44$ ). En los difractogramas con  $x \leq 0.01$  (**Fig. 5 (b)**) los picos observados corresponden a  $\text{BaTiO}_3$

en fase cúbica JCPDS 965910150 (con posiciones  $2\theta \approx 26.29, 37.33, 46.13, 53.74, 60.73, 67.10, 79.20, 84.97, 90.93$ ).

a)



b)

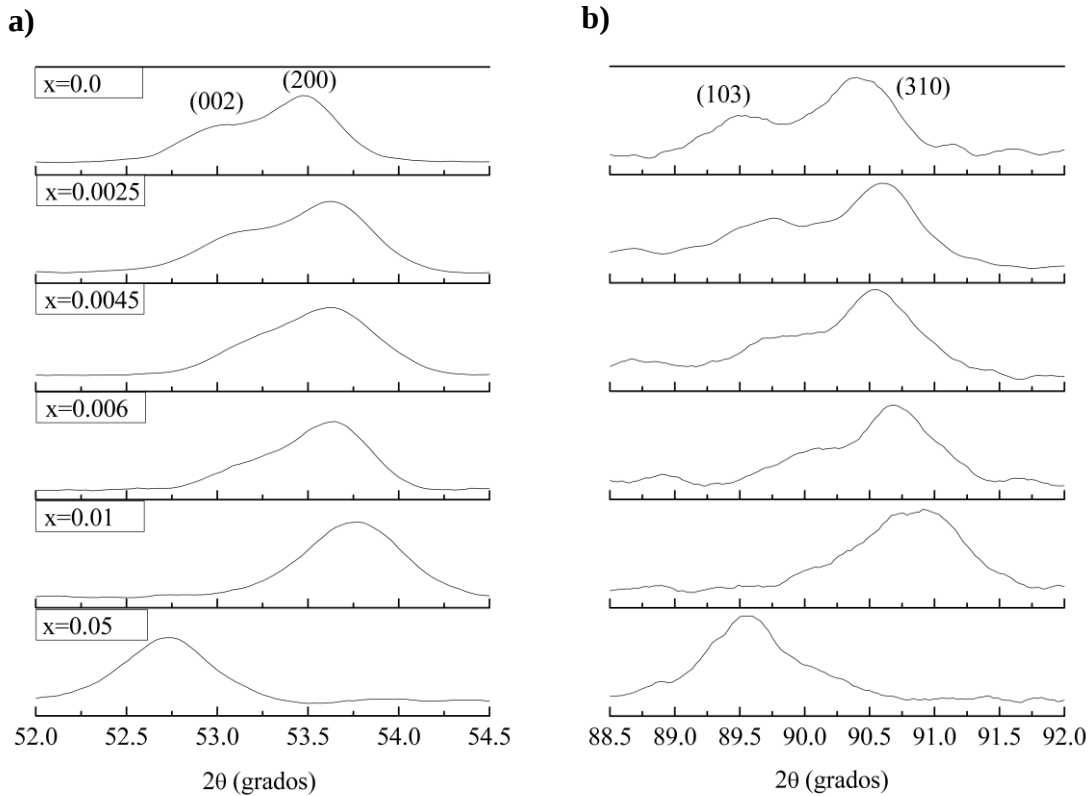


**Fig. 5** Patrones de DRX para los polvos sinterizados a 1200 °C durante 6 h para: a)  $0.0045 \leq x \leq 0.006$  y b)  $0.0075 \leq x \leq 0.05$ .

No se observaron fases secundarias cuando el contenido de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  aumentó de  $x = 0.0$  a  $x = 0.01$  (**Fig. 5 (b)**). Sin embargo, se encontró una fase secundaria cúbica, identificada como  $\text{BaBiO}_3$  (JCPDS 962100573), en la muestra con  $x = 0.05$ . Esto indicó que se excedió la solubilidad máxima de los iones  $\text{La}^{3+}$  y/o  $\text{Bi}^{3+}$  en la estructura del  $\text{BaTiO}_3$  para la muestra con 0.05 mol%. Se ha reportado que el  $\text{BaBiO}_3$  exhibe una estructura cristalina tipo perovskita distorsionada con una disposición alternada y ordenada de iones  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{5+}$  [54, 55]. Diversos estudios han explorado el dopaje del compuesto con aceptores como potasio, plomo y otros aditivos, con el objetivo de aplicaciones potenciales en superconductores de alta temperatura [56]. La transición de comportamiento semiconductor a superconductor ocurre tras el dopaje, donde la temperatura crítica varía según el tipo y la concentración de dopantes utilizados. Aunque el  $\text{BaBiO}_3$  dopado ha sido investigado principalmente para aplicaciones superconductoras, algunos investigadores también han estudiado soluciones sólidas de  $\text{BaTiO}_3$  dopadas con  $\text{BaBiO}_3$ , explorando su uso potencial en dispositivos de coeficiente de temperatura positivo de resistividad (PTCR) [57]. La aparición de una fase secundaria puede ser un factor contribuyente en la observación de una fase cúbica a concentraciones superiores a  $x = 0.01$ . Esta fase compite con la fase tetragonal por estabilidad, lo que podría llevar a una transformación de la estructura tetragonal a cúbica a

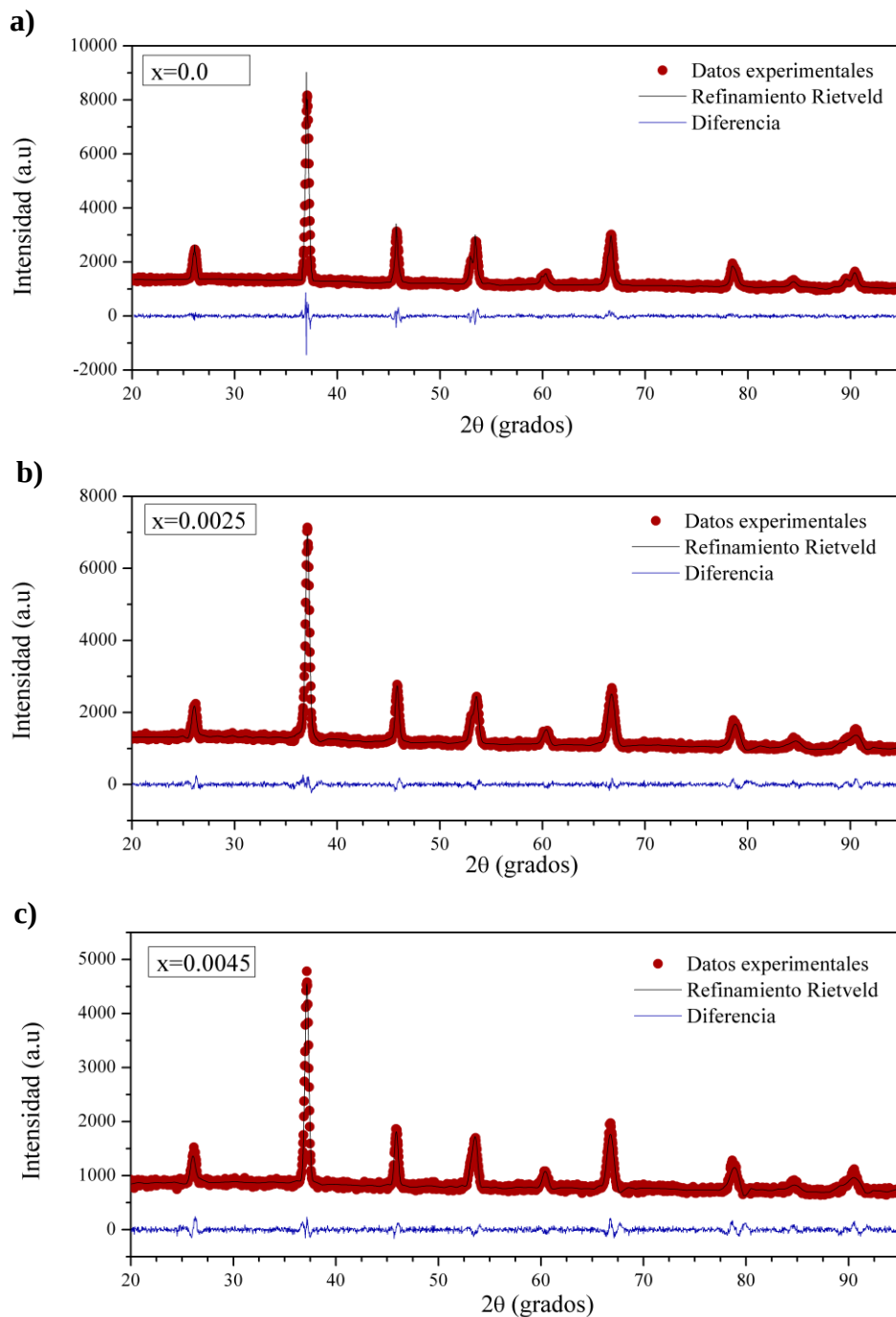
temperaturas más bajas. Esto ocurre porque la presencia de la fase secundaria altera la energía total del sistema, haciendo que la fase cúbica sea más favorable bajo ciertas condiciones, como se ha informado en estudios de BaTiO<sub>3</sub> dopado con varios elementos [58].

La **Fig. 6** muestra los picos de DRX de las muestras en el rango de  $2\theta = 52^\circ$  a  $54.5^\circ$  y de  $2\theta = 88.5^\circ$  a  $92^\circ$ . La cristalinidad del BaTiO<sub>3</sub> se caracteriza por la división de la reflexión cúbica (200) en dos reflexiones tetragonales (200)/(002). La división de los picos de difracción (200)/(002) se observa en la **Fig. 6 (a)** en las muestras  $0.0 \leq x \leq 0.006$ , lo que indicó la existencia de una fase cristalina tetragonal ferroeléctrica de BaTiO<sub>3</sub>. Sin embargo, para las muestras con  $x = 0.01$  y  $x = 0.05$ , solo se observó un pico simétrico (200), lo que indica una transformación de simetría de la fase tetragonal ferroeléctrica a la fase cúbica paraeléctrica a medida que se aumentó la cantidad de dopante. Este resultado se confirma en la **Fig. 6 (b)**, donde nuevamente se observa la transformación de la fase tetragonal a la cúbica a medida que aumenta la concentración de dopante hasta  $x=0.01$ , pasando de las reflexiones tetragonales (103)/(310) a la reflexión cúbica (103). Estos resultados coinciden con otros autores que han informado que el cambio de fase tetragonal a cúbica asociado con la transición de fase ferroelectrica-paraeléctrica ocurre a temperatura ambiente en el BaTiO<sub>3</sub> dopado con altas concentraciones de La<sup>3+</sup> o Bi<sup>3+</sup> [59, 51].

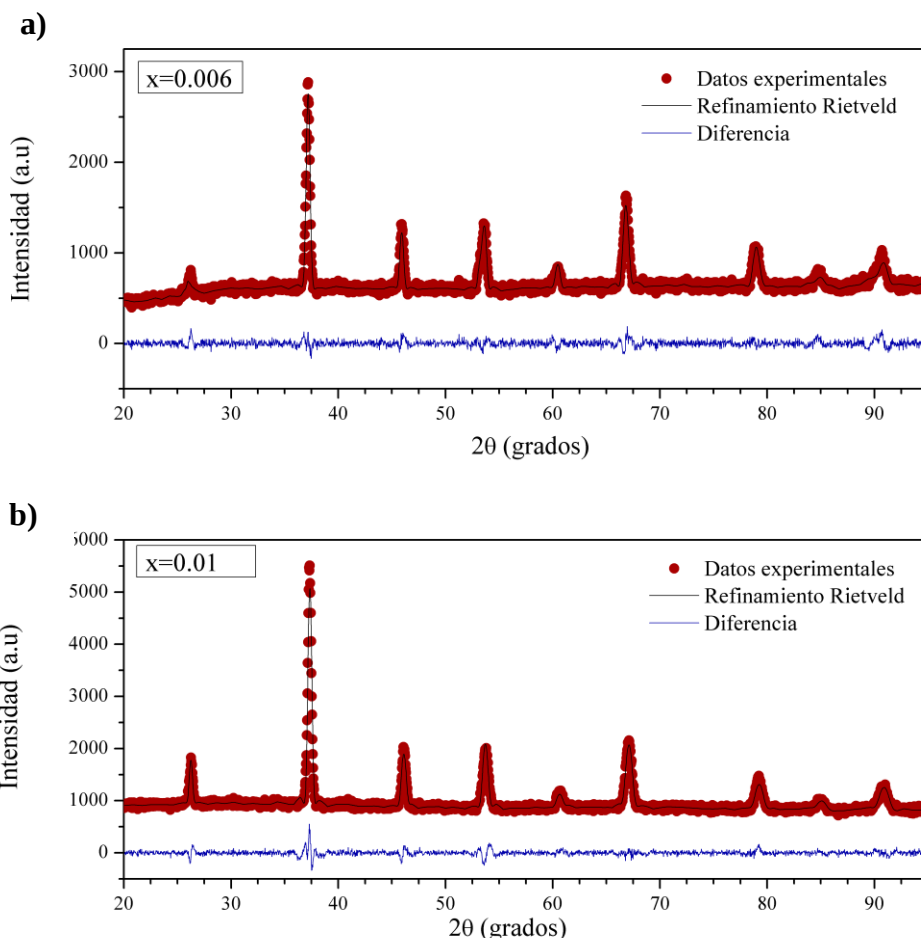


**Fig. 6** Patrones de DRX en los ángulos a)  $2\theta \approx 52^\circ - 54.5^\circ$  y b)  $2\theta \approx 88.5^\circ - 92^\circ$  de los polvos sinterizados a  $1200^\circ\text{C}$  durante 6h para  $0.0 \leq x \leq 0.05$ .

La evolución estructural de las soluciones sólidas tipo  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  se estudió mediante el análisis de los cambios en el volumen de la celda unitaria y sus parámetros de red (a y c). Se utilizó el método de refinamiento de Rietveld para calcular estos parámetros estructurales, y los resultados se muestran en la Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 y Tabla 5.



**Fig. 7** Patrones de difracción experimentales y calculados mediante refinamiento Rietveld para a)  $x = 0.0$ , b)  $x = 0.0025$ , y c)  $x = 0.0045$ .



**Fig. 8** Patrones de difracción experimentales y calculados mediante refinamiento Rietveld para a)  $x = 0.006$ , y b)  $x = 0.01$ .

La composición  $x = 0.05$  fue excluida de los resultados del refinamiento porque contiene una fase secundaria en su estructura, a diferencia de las otras composiciones que consisten exclusivamente en  $\text{BaTiO}_3$ .

Las **Fig. 7** y **Fig. 8** muestran la comparación entre los espectros de DRX obtenidos experimentalmente y los calculados utilizando refinamiento Rietveld. La línea azul representa la diferencia entre los dos patrones de difracción, estos datos oscilan alrededor de 0 lo que indica que la diferencia es pequeña y el ajuste es bueno, esto se confirma con los resultados obtenidos para los factores de confiabilidad.

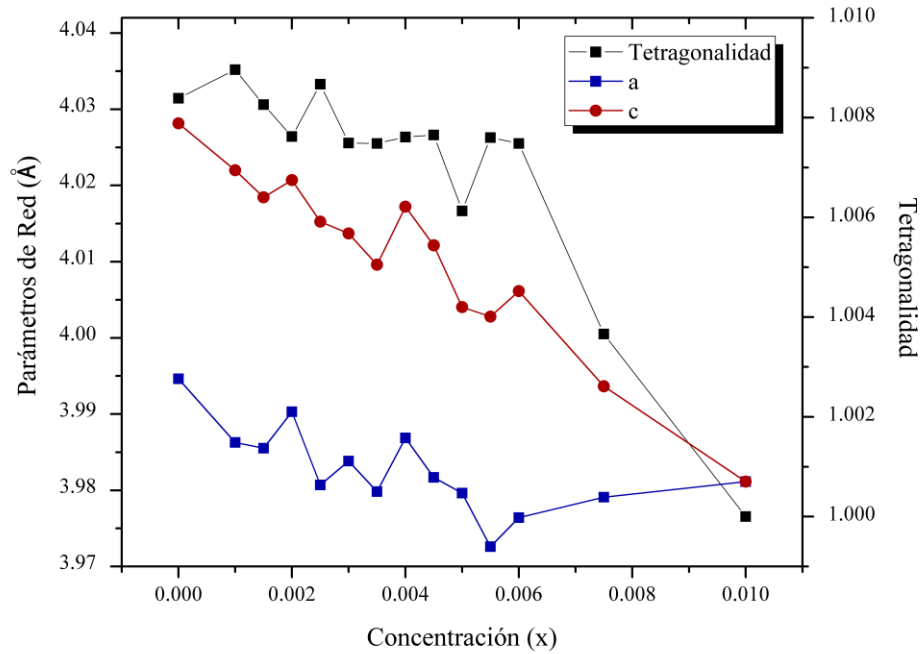
Los parámetros de red calculados y los factores de confiabilidad que caracterizan la calidad del ajuste se muestran en la **Tabla 5**, donde  $\chi^2$  representa el parámetro que mide qué tan bien el modelo teórico reproduce los datos experimentales [60].

- Si  $\chi^2 \approx 1$ , el modelo describe bien los datos experimentales dentro de sus incertidumbres.

- Si  $\chi^2 > 1$ , el ajuste puede ser deficiente o los errores han sido subestimados.
- Si  $\chi^2 < 1$ , puede indicar una sobreestimación de los errores experimentales.

Y el factor de perfil R ( $R_p$ ) es un parámetro que compara directamente las intensidades del patrón experimental con las calculadas por el modelo [60].

- Cuanto más bajo sea el valor de  $R_p$ , mejor es el ajuste del modelo al perfil experimental.
- Valores típicos aceptables están entre 5 % y 15 %, dependiendo de la calidad de los datos.



**Fig. 9** Parámetros de red y tetragonalidad en función de la concentración x.

Los resultados del refinamiento de Rietveld en la **Fig. 9** confirmaron la formación de una estructura tetragonal para  $0.0 \leq x \leq 0.0075$  y una estructura cúbica para  $x = 0.01$ , ya que la única concentración con tetragonalidad de 1 corresponde a  $x = 0.01$ . Se observó en los resultados de refinamiento de Rietveld que los parámetros estructurales de las muestras tetragonales ferroeléctricas de  $\text{BaTiO}_3$  en las que el contenido de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  (mol%) es  $0.001 \leq x \leq 0.0075$  experimentaron una ligera contracción en comparación con los parámetros estructurales de la muestra de  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar ( $x = 0.0$ ). Esta disminución en los parámetros de red se atribuye a la sustitución parcial de los iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  dentro de la estructura de  $\text{BaTiO}_3$ . El radio iónico de los dopantes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  es de 1.06 Å y 1.20 Å respectivamente, son mucho más grandes que el radio iónico de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  (0.61 Å) pero son comparables con el de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  (alrededor de  $r = 1.42$  Å). En consecuencia, en los cerámicos finales

en un estado de equilibrio, los iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  deberían sustituir preferentemente en los sitios de  $\text{Ba}^{2+}$ , y debido a la diferencia en valencia, la sustitución es compensada ya sea por electrones libres o por vacantes catiónicas [61, 53]. Se espera una disminución en los parámetros de red, ya que el radio iónico de los dopantes es menor que el de  $\text{Ba}^{2+}$ .

**Tabla 5** Resultados de Refinamiento Rietveld para las muestras  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  sinterizadas a 1200 °C por 6 h.

| x             | Parámetros de red |        | Tetragonalidad<br>c/a | Parámetros que caracterizan la calidad del refinamiento |        | Volumen de celda unitaria<br>(Å <sup>3</sup> ) | Estructura cristalina |
|---------------|-------------------|--------|-----------------------|---------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------|-----------------------|
|               | a=b<br>(Å)        | c (Å)  |                       | $\chi^2$                                                | Rp (%) |                                                |                       |
| <b>0.0</b>    | 3.9947            | 4.0279 | 1.0083                | 1.80                                                    | 2.88   | 64.28                                          | Tetragonal            |
| <b>0.001</b>  | 3.9863            | 4.0220 | 1.0090                | 1.49                                                    | 2.87   | 63.911                                         | Tetragonal            |
| <b>0.0015</b> | 3.9855            | 4.0185 | 1.0083                | 1.49                                                    | 2.82   | 63.831                                         | Tetragonal            |
| <b>0.002</b>  | 3.9807            | 4.0153 | 1.0087                | 1.69                                                    | 2.80   | 63.626                                         | Tetragonal            |
| <b>0.0025</b> | 3.9820            | 4.0166 | 1.0087                | 1.66                                                    | 2.84   | 63.69                                          | Tetragonal            |
| <b>0.003</b>  | 3.9839            | 4.0137 | 1.0082                | 1.38                                                    | 3.40   | 63.701                                         | Tetragonal            |
| <b>0.0035</b> | 3.9798            | 4.0096 | 1.0074                | 1.58                                                    | 3.16   | 63.509                                         | Tetragonal            |
| <b>0.004</b>  | 3.9869            | 4.0172 | 1.0076                | 1.32                                                    | 2.69   | 63.855                                         | Tetragonal            |
| <b>0.0045</b> | 3.9811            | 4.0101 | 1.0073                | 1.86                                                    | 3.62   | 63.56                                          | Tetragonal            |
| <b>0.005</b>  | 3.9796            | 4.0040 | 1.0061                | 1.67                                                    | 3.35   | 63.413                                         | Tetragonal            |
| <b>0.0055</b> | 3.9726            | 4.0028 | 1.0076                | 1.65                                                    | 3.40   | 63.170                                         | Tetragonal            |
| <b>0.006</b>  | 3.9772            | 4.0050 | 1.0070                | 1.56                                                    | 3.89   | 63.35                                          | Tetragonal            |
| <b>0.0075</b> | 3.9791            | 3.9937 | 1.0036                | 1.55                                                    | 3.41   | 63.232                                         | Tetragonal            |
| <b>0.01</b>   | 3.9811            | 3.9811 | 1                     | 1.80                                                    | 3.36   | 63.10                                          | Cúbica                |

La **Tabla 5** muestra la evolución del volumen de la celda unitaria (V) para cada muestra sintetizada. En este caso, se observó que todas las composiciones presentaron una contracción en el volumen de la celda unitaria en comparación con la muestra de  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar,  $x = 0.0$ , debido a la disminución de los parámetros de red mencionada anteriormente. Este comportamiento es consistente con los resultados reportados en la literatura para el  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  individualmente, donde se ha demostrado que el ángulo  $2\theta$  del pico principal de difracción se traslada a ángulos mayores, lo que indica una disminución en el volumen de la celda unitaria [62, 52].

En la cuarta columna de la **Tabla 5**, se presenta la evolución de la relación de tetragonalidad (c/a) del sistema, que está asociada con las propiedades ferroeléctricas del cerámico. Una relación de tetragonalidad de 1 indica una fase cúbica, lo que significa que el sistema ya no exhibe las propiedades ferroeléctricas características de la estructura tetragonal. Se observa un aumento en la relación de tetragonalidad para las muestras  $0.001 \leq x \leq 0.0025$  en comparación con la muestra sin dopar. La tetragonalidad máxima (1.009) es alcanzada por la muestra  $x=0.001$ . Sin embargo, la relación de tetragonalidad disminuyó en las concentraciones mayores a  $x=0.003$ . Se encontró una relación de tetragonalidad de 1 en la

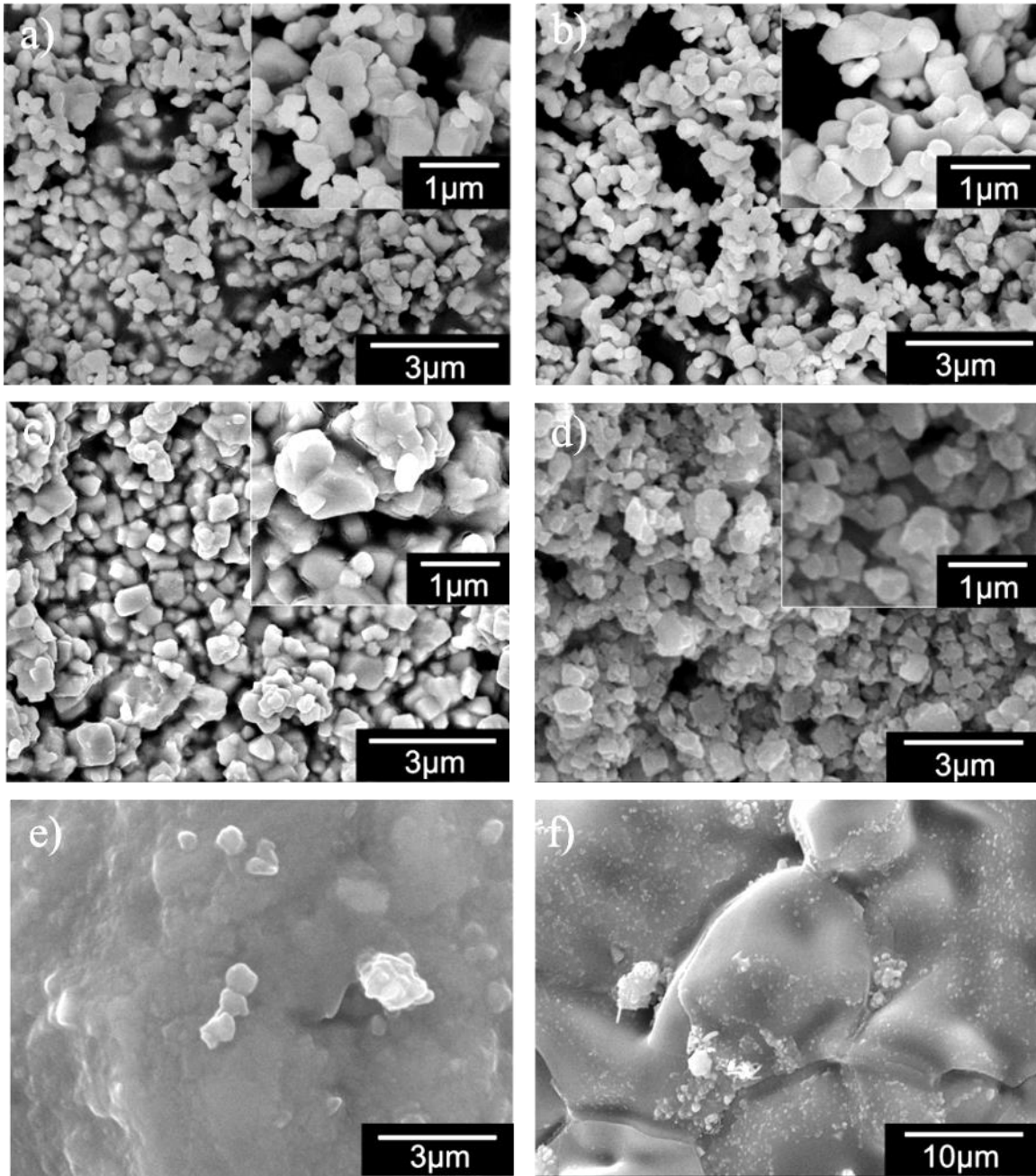
muestra con  $x = 0.01$  de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  (mol%), lo que indica una fase cúbica. Este descubrimiento es consistente con los resultados de DRX mostrados en la **Fig. 5 (b)**, donde se observó el inicio de una transición a la fase cúbica después de la muestra con  $x = 0.0075$  de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  (mol%).

## 10.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN

Las micrografías de MEB de los cerámicos de  $\text{BaTiO}_3$  dopados y sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$  durante 6 horas se muestran en la **Fig. 10**. Las micrografías de MEB de las muestras con  $x = 0.0, 0.0025, 0.0045$  y  $0.006$  (mol %) fueron obtenidas con aumentos de  $10,000\times$  y  $20,000\times$ . Las micrografías de las muestras correspondientes a  $x = 0.01$  y  $x = 0.05$  se adquirieron con aumentos de  $10,000\times$  y  $5,000\times$ , respectivamente. La microestructura de los polvos base  $\text{BaTiO}_3$  para las muestras con  $x = 0.0, 0.0025, 0.0045$  y  $0.006$  de  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  (mol %) consiste en aglomerados de partículas de diferentes tamaños y morfologías. Se observa que los dopantes ( $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ ) no modificaron drásticamente la microestructura en estas concentraciones. Las partículas generalmente presentan una forma facetada, característica distintiva de los polvos de  $\text{BaTiO}_3$  dopados y no dopados [16].

Por otro lado, en las muestras con concentraciones de dopantes con  $x \geq 0.01$  (mol %) (**Fig. 10 (e) y (f)**), se desarrolló una fase secundaria que dificulta la observación de los granos de  $\text{BaTiO}_3$ . Esto se atribuyó al hecho de que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es un aditivo con un punto de fusión bajo ( $820^\circ\text{C}$ ), que forma una fase líquida y promueve la reacción en estado sólido durante el proceso de sinterización [63].

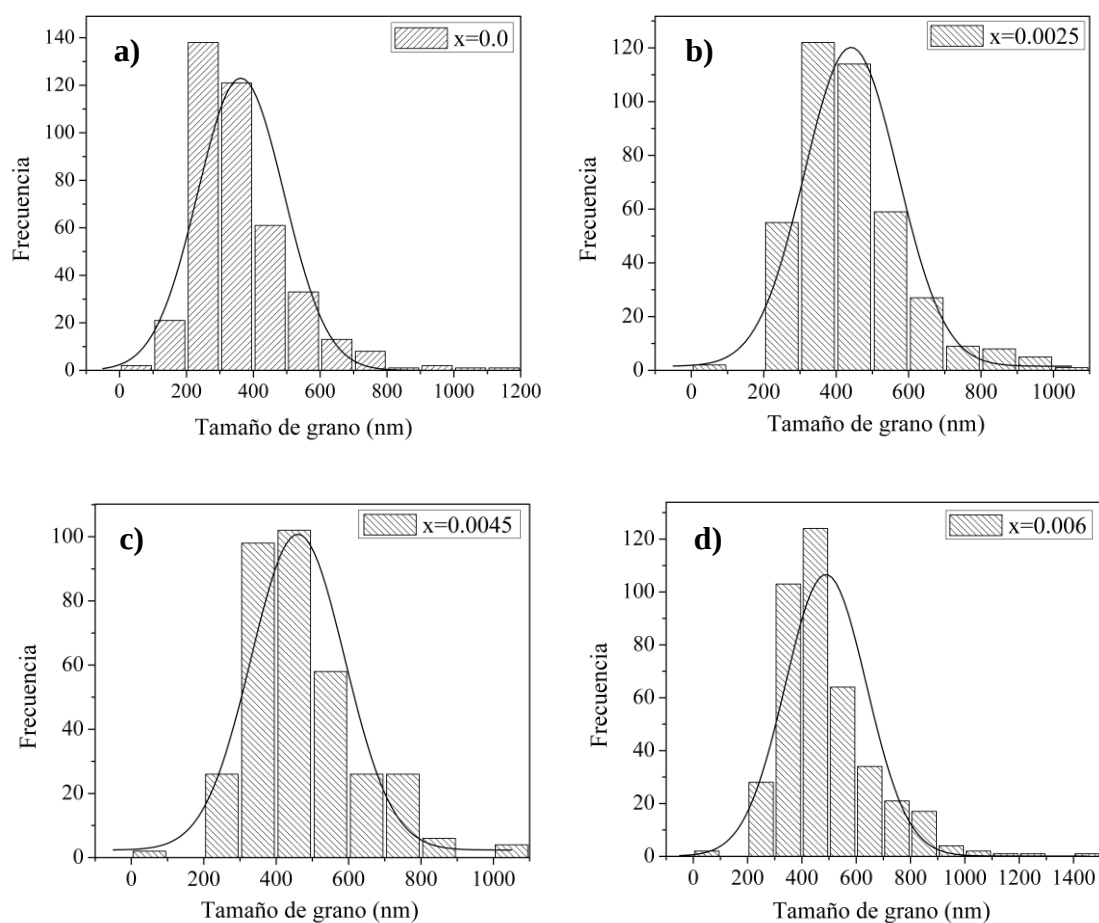
La microscopía es una técnica que nos permite observar y medir partículas individualmente. En este estudio, se utilizó la ceramografía, considerada como la metalografía de las cerámicas, para medir el tamaño y la forma de los granos. El tamaño y la microestructura de los granos dependen de los métodos de procesamiento utilizados para fabricar la cerámica. El diámetro promedio de los granos se determinó utilizando el método de medición de Feret con el software ImageJ, que permite realizar mediciones precisas de granos individuales [64]. El diámetro de Feret se define como la distancia entre dos tangentes paralelas trazadas a lo largo de los bordes de un grano en una dirección específica. Este diámetro puede medirse en múltiples direcciones y generalmente se reporta como el diámetro promedio en estas orientaciones. En este estudio, el diámetro de Feret se calculó en cuatro direcciones diferentes para cada grano. Se midieron un total de 400 granos en las imágenes de MEB para determinar el diámetro promedio de los granos en las composiciones en el rango de  $0.0 \leq x \leq 0.006$ . La **Tabla 6** presenta el diámetro promedio y la desviación estándar para cada muestra, mientras que la **Fig. 11** ilustra los resultados en forma de histogramas con curvas normales ajustadas para cada caso.



**Fig. 10** Imágenes de MEB de los cerámicos  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  para las concentraciones: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.0025$ , (c)  $x = 0.0045$ , (d)  $x = 0.006$ , (e)  $x = 0.01$ , (f)  $x = 0.05$ .

**Tabla 6** Resultados para el tamaño de grano de los cerámicos  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  para diferentes  $x$ .

| $x$           | Media (nm) | Desviación (nm) | Relación de aspecto ( $A_R$ ) |
|---------------|------------|-----------------|-------------------------------|
| <b>0.0</b>    | 362.5      | 143.8           | 0.7725                        |
| <b>0.0025</b> | 441.4      | 145.2           | 0.7653                        |
| <b>0.0045</b> | 475.5      | 151.0           | 0.7899                        |
| <b>0.006</b>  | 488.3      | 171.2           | 0.7836                        |



**Fig. 11** Histogramas para el tamaño de grano de los cerámicos  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  para: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.0025$ , (c)  $x = 0.0045$ , (d)  $x = 0.006$ .

Del análisis de resultados de tamaño promedio de los granos en cada muestra (**Tabla 6**), se pudo concluir que el crecimiento de los granos aumentó a medida que se incrementó el contenido de  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{La}^{3+}$ . Otros autores han reportado que el tamaño de partícula del  $\text{BaTiO}_3$

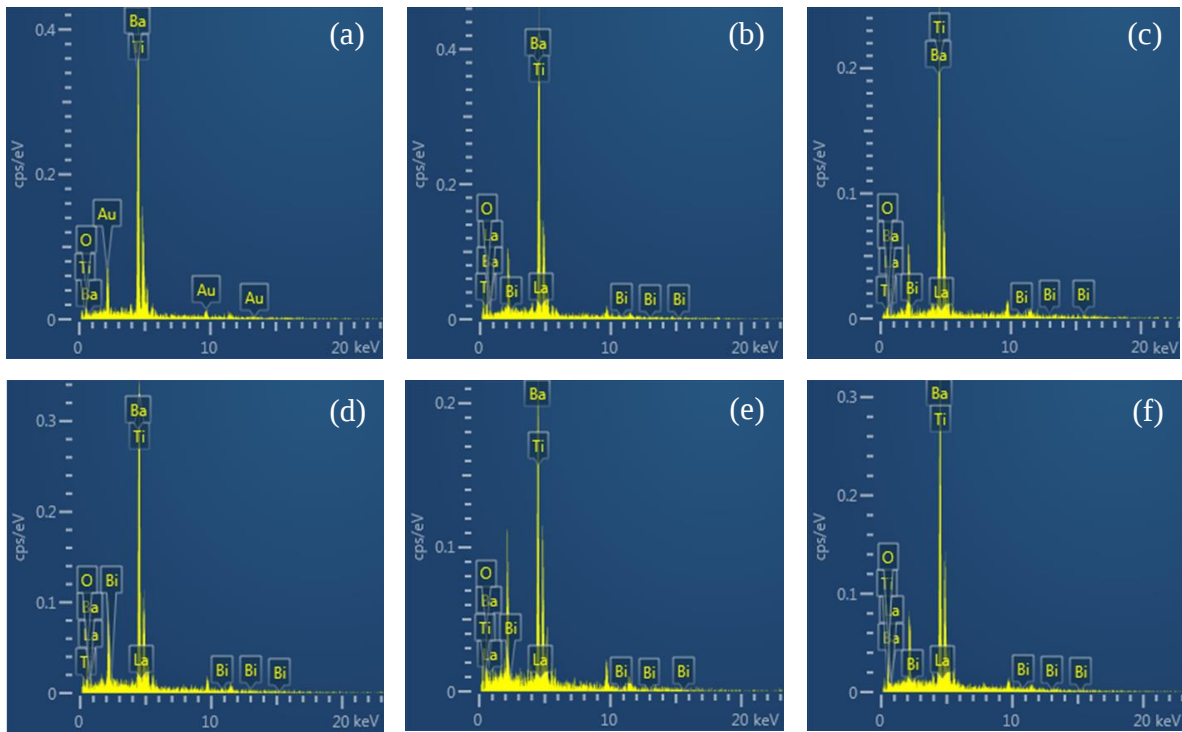
dopado con La disminuyó al aumentar la concentración del dopante [65]. Sin embargo, también se ha informado que el tamaño de grano del BaTiO<sub>3</sub> dopado con Bi aumentó con el incremento del dopante a bajas concentraciones, como en las muestras estudiadas en este trabajo [7, 63]. Por lo tanto, se puede concluir que el crecimiento de los granos en las muestras con  $x = 0.0025$ ,  $0.0045$  y  $0.006$  se debió principalmente a la adición de Bi<sup>3+</sup> como dopante. El aumento en la desviación estándar puede observarse en la **Tabla 6** para las muestras con  $x = 0.0025$ ,  $0.0045$  y  $0.006$ , donde se presenta un crecimiento bimodal de los granos, con la coexistencia de granos pequeños y grandes en la muestra.

La forma de los granos se puede cuantificar estadísticamente utilizando proporciones adimensionales llamadas factores de forma. Estas relaciones incluyen longitudes axiales, áreas, perímetros y relaciones de aspecto de los granos. La 'relación de aspecto' se refiere a la relación entre el diámetro más grande de un grano y su diámetro más pequeño, que se puede calcular de la siguiente manera:

$$A_R = \frac{D_s}{D_L} \quad (6)$$

donde  $A_R$  es la relación de aspecto,  $D_L$  es el diámetro mayor y  $D_s$  es el diámetro más pequeño. Esta relación se presenta en la **Tabla 6** y muestra que el factor de aspecto de los cerámicos dopados disminuyó con el aumento de la concentración de dopantes Bi<sup>3+</sup> y La<sup>3+</sup> ( $x = 0.0025$ ) y, posteriormente, aumentó con respecto al BaTiO<sub>3</sub> no dopado, alcanzando un valor máximo en  $x = 0.0045$ .

La **Fig. 12** muestra los resultados de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) de las muestras sinterizadas. Estos espectros revelan claramente la presencia de Ba, Ti y O, mientras que La y Bi son apenas detectables debido a sus bajas concentraciones en las muestras. La **Fig. 12 (a)** indica la presencia de Au, utilizado como parte de la técnica de preparación de las muestras para prevenir la acumulación de carga en la superficie, lo que podría distorsionar la imagen obtenida por MEB. En este caso, se empleó Au como recubrimiento mediante un dispositivo de pulverización catódica. Sin embargo, la presencia de oro no se consideró en los cálculos de porcentajes atómicos semicuantitativos de los elementos.

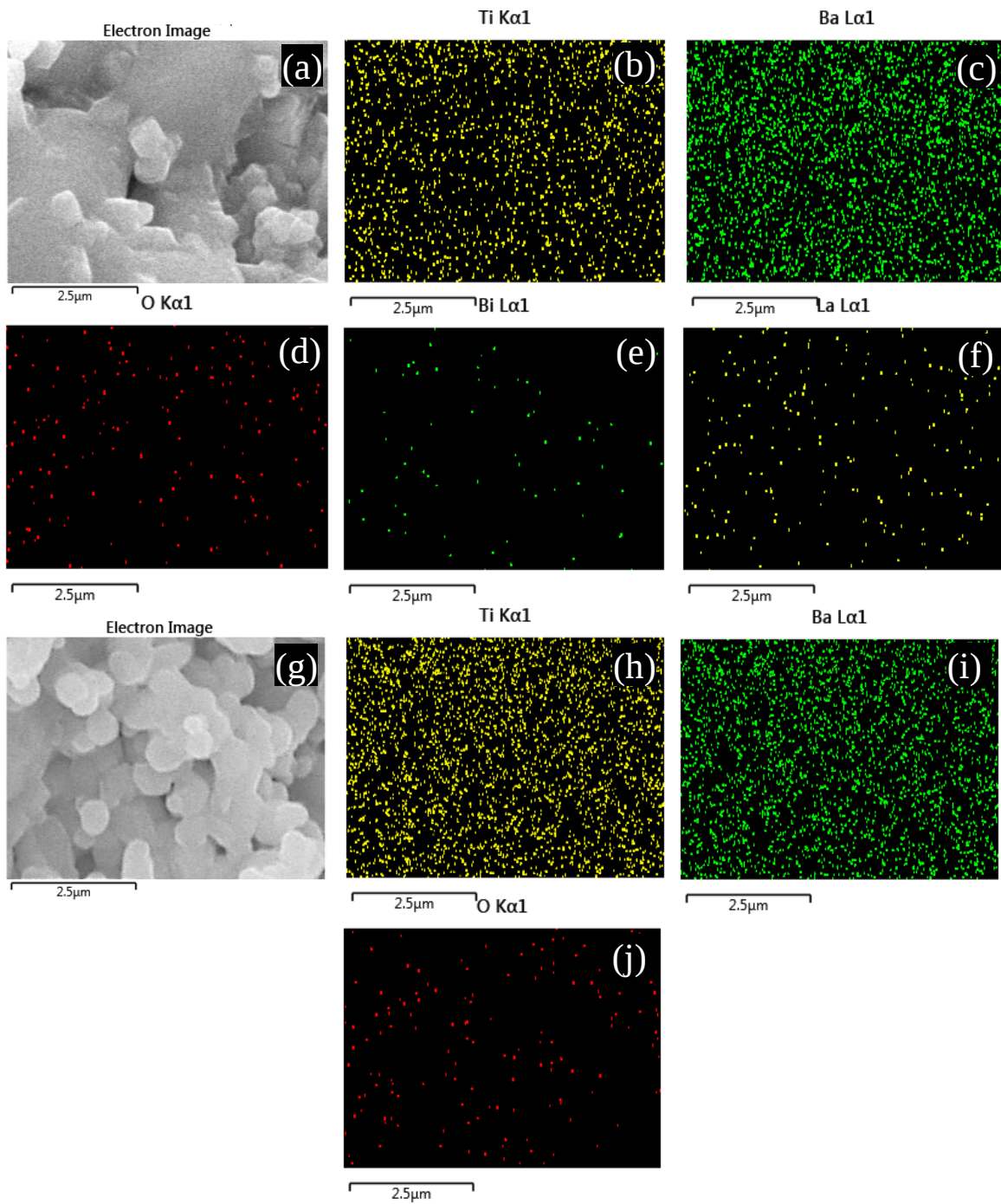


**Fig. 12** Microanálisis puntual de los cerámicos  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  para (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.0025$ , (c)  $x = 0.0045$ , (d)  $x = 0.006$ , (e)  $x = 0.01$ , (f)  $x = 0.05$ .

La **Tabla 7** resume las composiciones semicuantitativas obtenidas por MEB-EDS para todas las muestras. El análisis EDS reveló que los cerámicos de  $\text{BaTiO}_3$  dopados ( $0.0 \leq x \leq 0.05$ ) contenían elementos Ba, Ti, O, La y Bi cerca de sus superficies. No se detectaron otros elementos. Se observó que las concentraciones de La y Bi aumentaron conforme aumentó el valor de  $x$ , lo cual es consistente con las expectativas.

**Tabla 7** Composiciones semicuantitativas de los polvos sinterizados a  $1200^\circ\text{C}$ ,  $0 \leq x \leq 0.05$

| x             | Atómico % |       |       |      |      |
|---------------|-----------|-------|-------|------|------|
|               | Ba        | Ti    | O     | Bi   | La   |
| <b>0.0</b>    | 53.78     | 23.24 | 22.98 | 0    | 0    |
| <b>0.0025</b> | 47.52     | 23.07 | 28.56 | 0.23 | 0.62 |
| <b>0.0045</b> | 49.46     | 24.33 | 24.8  | 0.35 | 1.06 |
| <b>0.006</b>  | 50.42     | 21.61 | 25.68 | 0.54 | 1.75 |
| <b>0.01</b>   | 49.14     | 21.35 | 25.29 | 1.2  | 3.02 |
| <b>0.05</b>   | 51.45     | 17.86 | 20.46 | 3.51 | 6.72 |



**Fig. 13** Análisis de mapeo de distribución elemental de las soluciones sólidas  $\text{Ba}_{1-3x}\text{La}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Bi}_{4x}\text{O}_3$  con  $x = 0.0045$ , (a) Imagen electrónica, (b) Ti, (c) Ba, (d) O, (e) Bi, y (f), y  $x = 0.0$ , (g) Imagen electrónica, (h) Ti, (i) Ba, y (j) O.

Además, la **Fig. 13** presenta los resultados del mapeo de distribución elemental para  $x = 0.0$  (a, b, c, d) y  $x = 0.0045$  (e, f, g, h, i, j). Estas imágenes confirman la incorporación homogénea de los iones dopantes en la estructura del  $\text{BaTiO}_3$ .

### 10.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

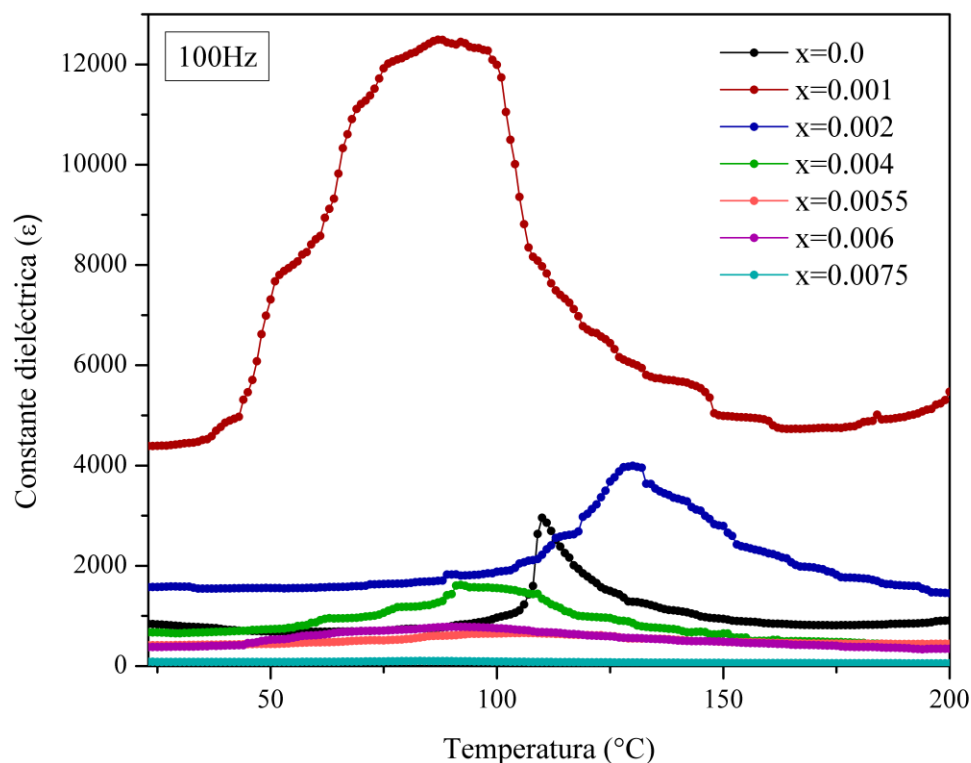
En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos a partir de la medición de la capacitancia de los pellets base  $\text{BaTiO}_3$  dopados con  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  a las frecuencias de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz. Es importante medir la capacitancia a diferentes frecuencias ya que no solo ayuda a comprender mejor las propiedades intrínsecas del material, sino que también asegura su desempeño y confiabilidad en aplicaciones específicas. Algunas de las aplicaciones con sus frecuencias son [2]:

- **Condensadores de alta potencia para transmisores** operan en el rango de frecuencia de 0.5–50 MHz, donde el principal requisito es una baja pérdida.
- **Condensadores estables para uso electrónico general:** se necesita una estabilidad mejor que +1 % en los rangos operativos de temperatura y voltaje, y la frecuencia se encuentra principalmente entre 1 kHz y 100 MHz.
- **Dispositivos resonantes de microondas:** estos operan entre 0.5 y 50 GHz y requieren estabilidades mejores que +0.05 % en el rango de temperatura operativa, con factores de disipación mejores que  $2 \times 10^{-4}$ .

#### 10.3.1 Mediciones a 100 Hz

La **Fig. 14** muestra la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura medida a 100 Hz para composiciones en el rango de  $0.0 \leq x \leq 0.0075$ . Se observa un aumento en la constante dieléctrica en comparación con la composición  $x = 0.0$  para las muestras  $x = 0.001$  y  $x = 0.002$  mientras que para concentraciones mayores la constante dieléctrica disminuye.

Los valores de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y en la temperatura de Curie ( $T_c$ ) se muestran en la **Tabla 8**. El valor máximo de la constante dieléctrica a temperatura ambiente se alcanza en  $x = 0.001$ , con un valor de 4334.4, que es más de cuatro veces superior al obtenido en  $x = 0.0$ , donde el valor es de 816.3. Esto indica una mejora en las propiedades dieléctricas mediante el dopaje con La y Bi a bajas concentraciones. Esta mejora en la constante dieléctrica también se refleja en el resultado en  $T_c$ , donde  $x = 0.001$  presenta una constante de 12327.0, más de cuatro veces mayor que el valor de 2902.8 para  $x = 0.0$ .



**Fig. 14** Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 100Hz.

A partir de  $x=0.004$ , el valor de la constante dieléctrica comienza a disminuir, alcanzando su valor mínimo en  $x=0.0075$ , con magnitudes de 83.8 a temperatura ambiente y 101.6 en  $T_c$ . Además, la temperatura de Curie disminuye en todos los casos en comparación con el valor para  $x = 0.0$ . La modificación de la temperatura de Curie permite que la permitividad máxima se ubique en un rango de temperaturas en el que pueda ser aprovechada de manera más efectiva.

Existe una correlación bien establecida entre la tetragonalidad del  $\text{BaTiO}_3$  y su constante dieléctrica. Los resultados confirman esta correlación, ya que la constante dieléctrica aumenta en  $x = 0.001$ , donde alcanza un máximo en comparación con las otras concentraciones, y posteriormente disminuye. Este comportamiento es paralelo a los cambios observados en la tetragonalidad donde  $x = 0.001$  presenta la tetragonalidad máxima (1.009).

**Tabla 8** Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 100 Hz para diferentes concentraciones de x.

| x      | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ )<br>T= 25 °C | Temperatura de<br>Curie<br>T <sub>c</sub> (°C) | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ )<br>T= T <sub>c</sub> |
|--------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0.0    | 816.3                                               | 110                                            | 2902.8                                                       |
| 0.001  | 4334.4                                              | 87                                             | 12327.0                                                      |
| 0.002  | 1813.3                                              | 101                                            | 4707.7                                                       |
| 0.004  | 666.4                                               | 98                                             | 1561.3                                                       |
| 0.0055 | 414.9                                               | 106                                            | 658.9                                                        |
| 0.006  | 380.6                                               | 92                                             | 782.0                                                        |
| 0.0075 | 83.8                                                | 83                                             | 101.6                                                        |

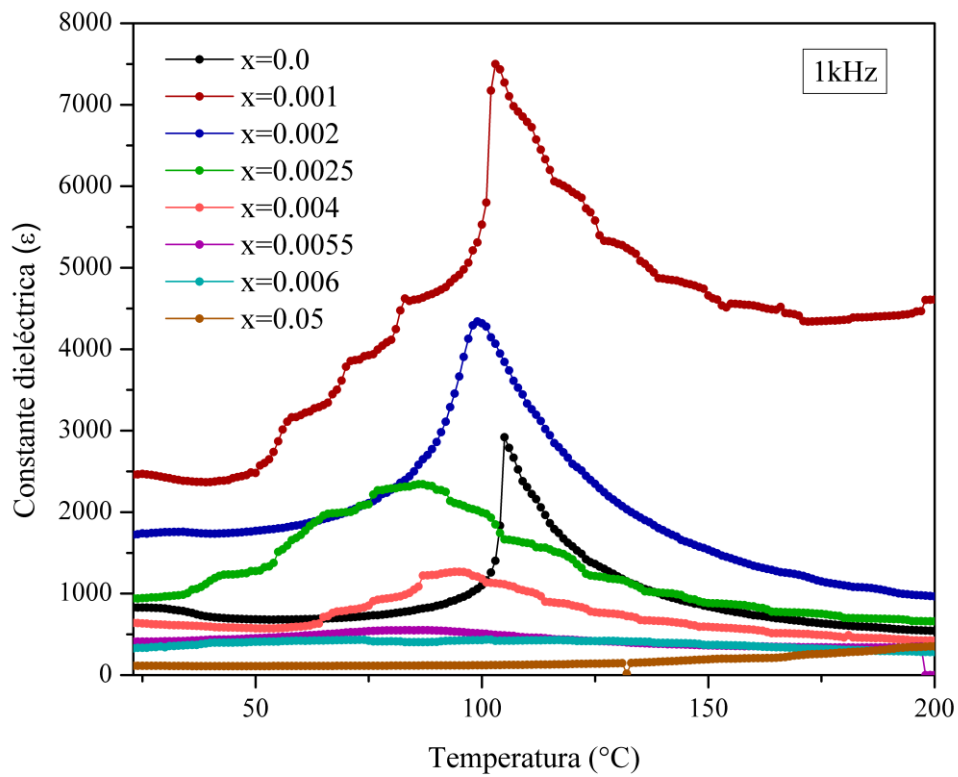
### 10.3.2 Mediciones a 1 kHz

La **Fig. 15** muestra la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura medida a 1 kHz para composiciones en el rango de  $0.0 \leq x \leq 0.05$ . Se observó un aumento en la constante dieléctrica en comparación con la composición  $x = 0.0$  para las muestras  $x = 0.001$  y  $x = 0.002$  mientras que para concentraciones mayores la constante dieléctrica disminuye. Además, se presenta una disminución de las constantes dieléctricas en comparación con las mediciones a 100 Hz.

Los valores de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y en la temperatura de Curie (T<sub>c</sub>) se muestran en la **Tabla 9**, el valor máximo a temperatura ambiente se presenta en  $x = 0.001$  con un valor de 2436.1 el cual es mayor que el valor para  $x = 0.0$  que corresponde a 812.0. Esta mejora se conserva en el resultado en la temperatura de Curie donde  $x = 0.001$  presenta una constante de 7399.6 que es mayor que el valor de  $x = 0.0$  que corresponde a 2863.5. El valor de la constante dieléctrica mínimo se obtiene en  $x = 0.05$  con una magnitud de 114.2 a temperatura ambiente y no cuenta con temperatura de Curie ya que no presenta la forma característica de un cerámico con comportamiento ferroeléctrico.

**Tabla 9** Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 1 kHz para diferentes concentraciones de x

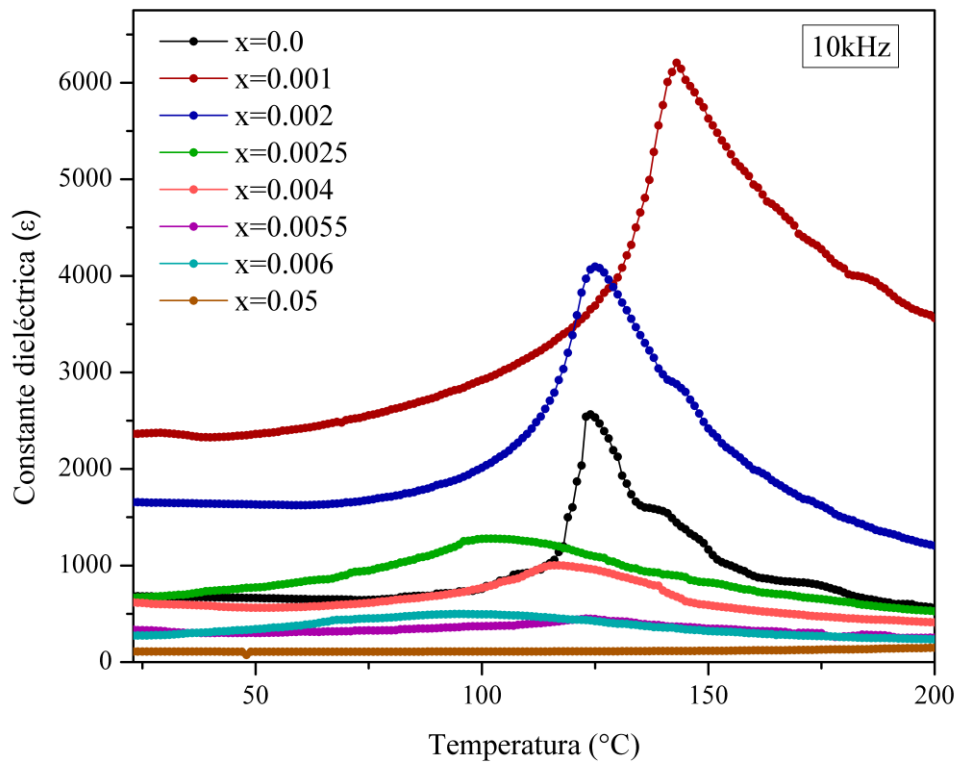
| x      | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ )<br>T= 25 °C | Temperatura de<br>Curie<br>T <sub>c</sub> (°C) | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ )<br>T= T <sub>c</sub> |
|--------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0.0    | 812.0                                               | 105                                            | 2863.5                                                       |
| 0.001  | 2436.1                                              | 103                                            | 7399.6                                                       |
| 0.002  | 1740.3                                              | 99                                             | 4338.8                                                       |
| 0.0025 | 964.9                                               | 87                                             | 2343.2                                                       |
| 0.004  | 640.9                                               | 94                                             | 1267.6                                                       |
| 0.0055 | 409.9                                               | 84                                             | 550.9                                                        |
| 0.006  | 334.8                                               | 102                                            | 435.7                                                        |
| 0.05   | 114.2                                               |                                                |                                                              |



**Fig. 15** Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 1 kHz.

### 10.3.3 Mediciones a 10 kHz

La **Fig. 16** muestra la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura medida a 10 kHz para composiciones en el rango de  $0.0 \leq x \leq 0.05$ . Se observó un aumento en la constante dieléctrica en comparación con la composición  $x = 0.0$  para las muestras  $x = 0.001$  y  $x = 0.002$  mientras que para concentraciones mayores la constante dieléctrica disminuyó. Además, se presentó una disminución de las constantes dieléctricas en comparación con las mediciones a 100 Hz y 10kHz.



**Fig. 16** Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de  $x$  a 10kHz.

Los valores de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y en la temperatura de Curie ( $T_c$ ) para la frecuencia de 10 kHz se muestran en la **Tabla 10**, el valor máximo a temperatura ambiente se presentó en  $x = 0.001$  con un valor de 2335.8 el cual es mayor que el valor de  $x = 0.0$  que corresponde a 667.6. Esta mejora se observa de igual forma en la temperatura de Curie donde  $x = 0.001$  presenta una constante de 6122.9 que es mayor que el valor en  $x = 0.0$  que corresponde 2516.0. El valor de la constante dieléctrica mínimo se obtiene en  $x = 0.05$  con una magnitud de 108.7 a temperatura ambiente y no presenta temperatura de Curie, sus valores de permitividad relativa son muy bajos para aplicaciones en capacitores. Para esta frecuencia además se observa un aumento en la temperatura de Curie.

**Tabla 10** Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 10 kHz para diferentes concentraciones de x.

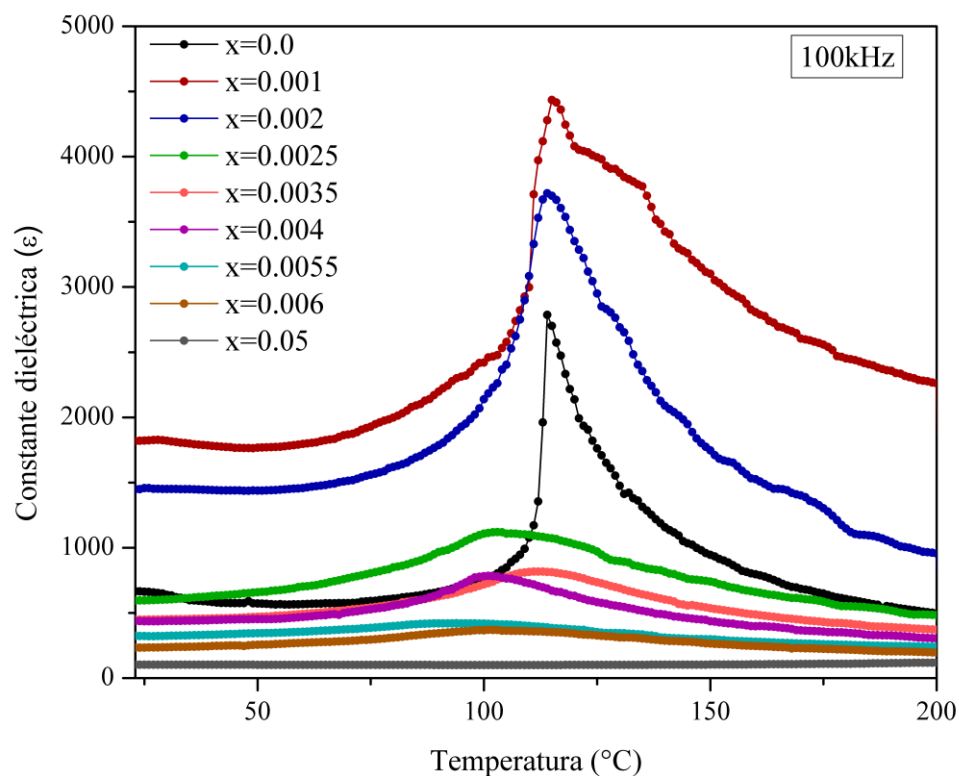
| x      | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ )<br>T= 25 °C | Temperatura de<br>Curie<br>T <sub>c</sub> (°C) | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ )<br>T= T <sub>c</sub> |
|--------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 0.0    | 667.6                                               | 124                                            | 2516.0                                                       |
| 0.001  | 2335.8                                              | 143                                            | 6122.9                                                       |
| 0.002  | 1654.2                                              | 125                                            | 4094.6                                                       |
| 0.0025 | 671.5                                               | 102                                            | 1278.5                                                       |
| 0.004  | 609.1                                               | 116                                            | 997.2                                                        |
| 0.0055 | 329.9                                               | 123                                            | 449.2                                                        |
| 0.006  | 274.7                                               | 95                                             | 498.6                                                        |
| 0.05   | 108.7                                               |                                                |                                                              |

### 10.3.1 Mediciones a 100 kHz

La **Fig. 17** muestra la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura medida a 100 kHz para composiciones en el rango de  $0.0 \leq x \leq 0.05$ . Se observó un aumento en la constante dieléctrica en comparación con la composición  $x = 0.0$  para las muestras  $x = 0.001$  y  $x = 0.002$  mientras que para concentraciones mayores la constante dieléctrica disminuye.

Los valores de la constante dieléctrica a temperatura ambiente y en la temperatura de Curie (T<sub>c</sub>) para la frecuencia de 100 kHz se muestran en la

**Tabla 11**, el valor máximo a temperatura ambiente se obtuvo en  $x = 0.001$  con un valor de 1822.4, el cual es mayor que el valor en  $x = 0.0$  que corresponde a 663.0. Esta mejora se observa nuevamente en la temperatura de Curie donde  $x = 0.001$  presentó una constante de 4434.6 que es mayor que el valor de  $x = 0.0$  que corresponde 2785.6. El valor de la constante dieléctrica mínimo se obtiene en  $x = 0.05$  con un valor de 103.1 a temperatura ambiente y no presenta temperatura de Curie.



**Fig. 17** Constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones de x a 100 kHz.

**Tabla 11** Resultados para la constante dieléctrica de los cerámicos a 100 kHz para diferentes concentraciones de x.

| x      | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ ) | Temperatura de Curie<br>$T_c$ (°C) | Constante dieléctrica<br>( $\epsilon$ ) |
|--------|-----------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
|        | $T=25^\circ\text{C}$                    |                                    | $T=T_c$                                 |
| 0.0    | 663.0                                   | 114                                | 2785.6                                  |
| 0.001  | 1822.4                                  | 115                                | 4434.6                                  |
| 0.002  | 1457.4                                  | 114                                | 3718.7                                  |
| 0.0025 | 595.8                                   | 103                                | 1120.3                                  |
| 0.004  | 438.1                                   | 101                                | 783.4                                   |
| 0.0055 | 323.2                                   | 94                                 | 420.3                                   |
| 0.006  | 334.8                                   | 101                                | 369.9                                   |
| 0.05   | 103.1                                   |                                    |                                         |

## 10.4 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA

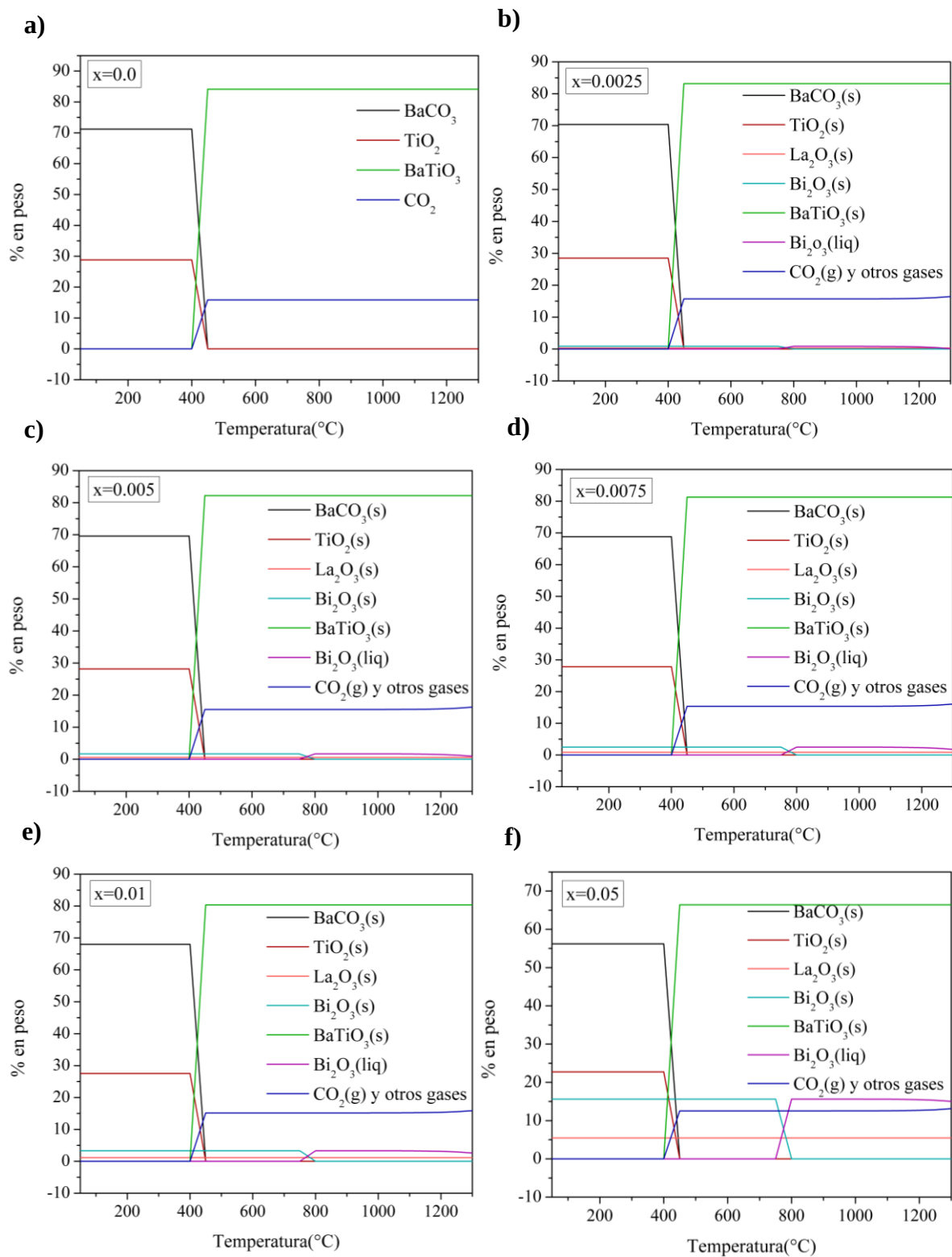
La simulación termodinámica se realizó introduciendo las cantidades de masa de cada precursor ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) para cada concentración de dopante en el software FactSage esto con el objetivo de observar la evolución de los compuestos iniciales al variar la temperatura desde  $50^\circ\text{C}$  hasta  $1300^\circ\text{C}$  con aumentos de  $50^\circ\text{C}$ , este proceso simulado es similar a lo que sucede experimentalmente en el tratamiento térmico donde se calienta el polvo resultante de la molienda mecánica de  $23^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ . Los resultados obtenidos para algunas concentraciones de  $x$  se muestran en la **Fig. 18**. En la **Fig. 18 (a)** se presenta la concentración  $x = 0.0$ , en la temperatura inicial ( $50^\circ\text{C}$ ) se tiene 71.2 % en peso de  $\text{BaCO}_3$  y 28.8 % en peso de  $\text{TiO}_2$ , al aumentar la temperatura de 400 a  $450^\circ\text{C}$  ocurre una reacción y se obtiene 84.1 % de  $\text{BaTiO}_3$  y 15.9 % de  $\text{CO}_2$ . Al realizar la misma simulación con un paso de temperatura de  $0.5^\circ\text{C}$ , se determinó que el cambio ocurre a  $412^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, en teoría, para sintetizar  $\text{BaTiO}_3$  utilizando  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  como precursores, el proceso térmico debe llevarse a cabo a una temperatura mínima de  $412^\circ\text{C}$ . En los experimentos esta temperatura puede variar dependiendo del tratamiento previo otorgado a los polvos, la calidad de los precursores y los parámetros del proceso de calentamiento, como la rampa de calentamiento (aumento en la temperatura por minuto), y típicamente se realiza el tratamiento térmico entre  $1100^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$  [66]. En este trabajo se realizó un tratamiento térmico hasta  $1200^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  por lo cual se supera la temperatura de  $412^\circ\text{C}$  teórica y se obtiene satisfactoriamente la síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  a partir de los precursores  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

En la **Fig. 18 (b)** se presenta la concentración  $x = 0.0025$ , en este caso inicialmente se tienen las concentraciones en peso de 70.4 %  $\text{BaCO}_3$ , 28.5 %  $\text{TiO}_2$ , 0.3 %  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 0.8 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , nuevamente se observa que se produce  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{CO}_2$  en  $412^\circ\text{C}$  a partir de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  mientras que los porcentajes de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no se modifican. Al aumentar la temperatura de  $750^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$  se observa un cambio de estado en el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que pasa de estado sólido a líquido. Al realizar esta misma simulación con un paso en la temperatura de  $0.5^\circ\text{C}$  se pudo determinar que la temperatura en la que este cambio ocurre es en  $757^\circ\text{C}$ , temperatura de punto de fusión a 1 atmósfera. En esta temperatura se comienzan a generar también algunos gases como  $\text{Bi(g)}$  y  $\text{BiO(g)}$ , sus porcentajes se incluyen en el resultado “ $\text{CO}_2$  (g) y otros gases”. Al producirse estos gases disminuye el porcentaje de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  líquido, no se observa claramente en los resultados de la concentración  $x = 0.0025$  porque las concentraciones son muy pequeñas. En las figuras **Fig. 18 (c)**, **(d)** y **(e)** se obtienen resultados similares a los de **Fig. 18 (b)**, donde las cantidades de dopante  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aumentan y los precursores  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  disminuyen.

Analizando los resultados de concentraciones más grandes como  $x = 0.05$  en la **Fig. 18 (f)** se puede observar claramente el cambio de estado de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de sólido a líquido y además se observa para altas temperaturas como el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en fase líquida disminuye y los gases

aumentan. Para esta concentración inicialmente se tienen los porcentajes en peso de 56.2 %  $\text{BaCO}_3$ , 22.7 %  $\text{TiO}_2$ , 5.5 %  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 15.6 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y al finalizar la simulación a  $1300^\circ\text{C}$  se tienen los porcentajes de 66.4 %  $\text{BaTiO}_3$ , 15.0%  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{liq})$ , 13.1 % gases y 5.5 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Este resultado indica que el  $\text{La}_2\text{O}_3$  no sufre ninguna transformación durante la simulación a las diferentes temperaturas y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  si se transforma, pero solamente mediante cambios de estado, ninguno de estos precursores se ve involucrado en la formación de  $\text{BaTiO}_3$ . En los resultados experimentales se demuestra la incorporación de los iones dopantes en la estructura del  $\text{BaTiO}_3$  mediante los cambios en su estructura cristalina hasta cierto límite de solubilidad donde aparecen fases secundarias, este resultado no se muestra en la simulación. La simulación se encuentra limitada al no poder describir el proceso de dopaje y al no contar en su base de datos con el compuesto  $\text{BaBiO}_3$  que aparece como fase secundaria a altas concentraciones de dopante. Sin embargo, es útil para mostrar a que temperatura teórica se forma el  $\text{BaTiO}_3$  y los cambios de estado de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . En el tratamiento térmico experimental se eleva la temperatura de los polvos cerámicos hasta  $1200^\circ\text{C}$  por lo tanto el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pasa de estado sólido a líquido, este resultado se puede confirmar analizando las micrografías de MEB donde aparece la formación de una fase líquida que no se observa para concentraciones pequeñas de dopante, pero se vuelve evidente para altas concentraciones.

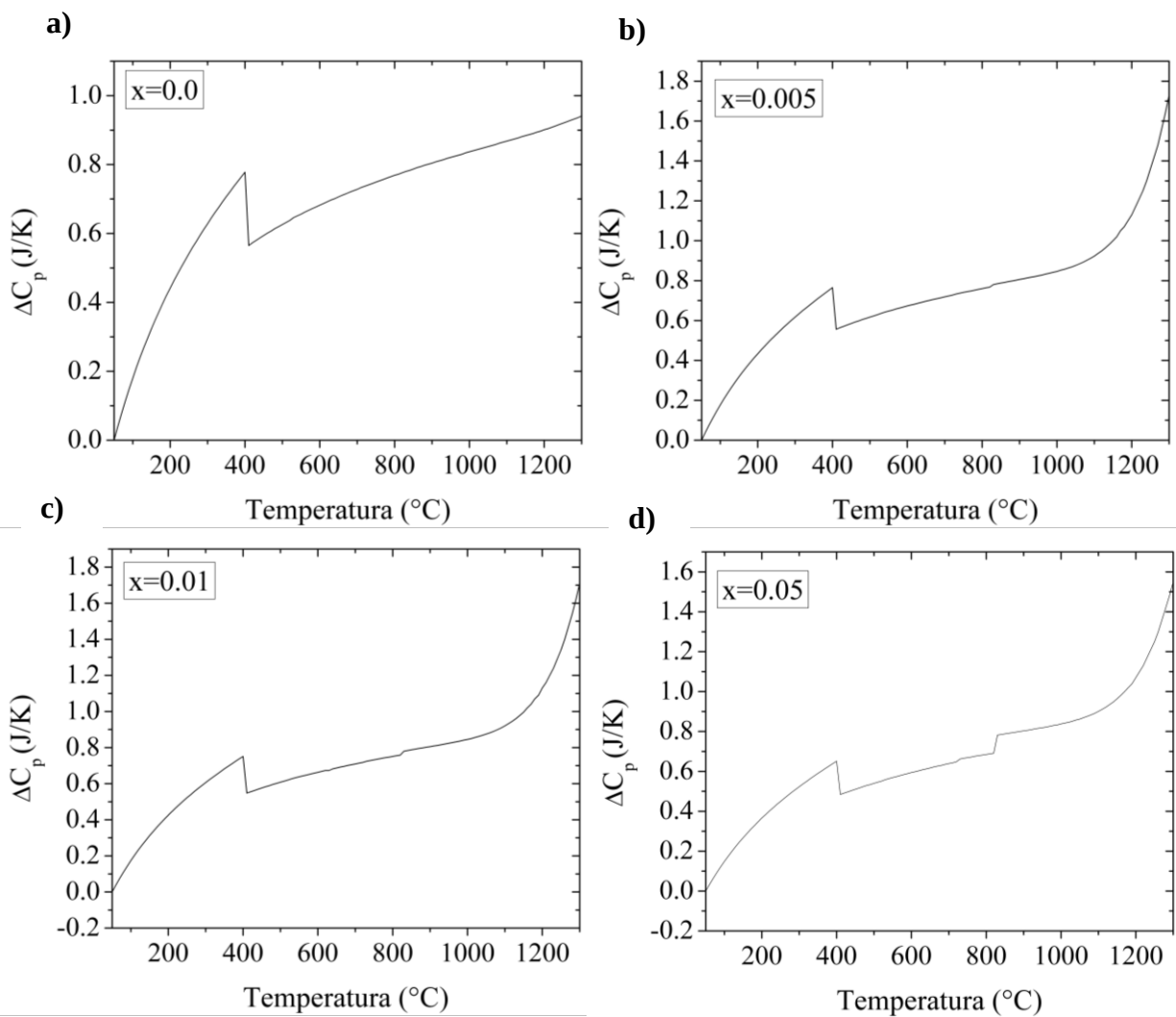


**Fig. 18** Resultados de simulación termodinámica para el porcentaje en peso de cada compuesto en función de la temperatura para: a)  $x = 0.0$ , b)  $x = 0.0025$ , c)  $x = 0.005$ , d)  $x = 0.0075$ , e)  $x = 0.01$  y f)  $x = 0.05$ .

En la **Fig. 19** se observan los resultados para el cambio en la capacidad calorífica a presión constante ( $\Delta C_p$ ) obtenidos a partir de la simulación termodinámica desde 50 °C a 1300 °C para algunas concentraciones de  $x$ . La **Fig. 19 (a)** muestra los resultados de  $x = 0.0$ , es decir la concentración sin dopante, se pudo observar que inicialmente aumenta  $\Delta C_p$  al aumentar la temperatura, este comportamiento es típico y se debe a que, a bajas temperaturas, solo los modos vibracionales de baja frecuencia están excitados, debido a que la energía térmica no es suficiente para activar todos los modos vibracionales del material. A medida que la temperatura aumenta, más modos vibracionales se activan, permitiendo que el material absorba más energía por unidad de temperatura. En 410 °C ocurre una disminución en  $\Delta C_p$  y este fenómeno concuerda con la transformación de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{CO}_2$ . En este caso  $\Delta C_p$  disminuye debido a que el  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  tienen estructuras cristalinas con redes relativamente ligeras de átomos móviles, lo que permite una mayor contribución de los modos vibracionales al calor específico. En el titanato de bario, la formación de una estructura perovskita más rígida restringe las vibraciones de los átomos debido a los enlaces más fuertes entre los iones de  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . Esta rigidez reduce el número de modos vibracionales activos y, por ende, disminuye la capacidad calorífica [39].

En la **Fig. 19(b)** se presentan los resultados para  $x = 0.005$ , se observó que al agregar los iones dopantes inicialmente no se presenta un cambio significativo en  $\Delta C_p$  pero a partir de cierta temperatura, que no es muy fácil de identificar, comienza a aumentar de forma más rápida. Alcanzando valores de 1.7 a 1300 °C el cual aumenta al compararlo con los resultados en  $x = 0.0$  donde se tiene un valor de aproximadamente 0.8 en 1300 °C. La **Fig. 19 (c)** corresponde a  $x = 0.01$ , en esta gráfica se puede observar un comportamiento similar al que se presenta en **Fig. 19(b)**.

Al analizar concentraciones de mayor tamaño como  $x = 0.05$  en **Fig. 19 (d)** se puede observar claramente otro salto en  $\Delta C_p$  el cual ocurre a 810°C, en este caso el cambio brusco está relacionado al cambio de estado de sólido a líquido del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . En el estado sólido, los átomos en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  están organizados en una red cristalina rígida. Sus movimientos están restringidos a vibraciones alrededor de posiciones fijas. Al fundirse, la red cristalina colapsa, y los átomos o iones en el líquido tienen mayor libertad de movimiento, lo que incluye traslaciones, rotaciones y vibraciones. Estos grados de libertad adicionales requieren más energía para aumentar la temperatura del líquido, incrementando la capacidad calorífica.



**Fig. 19** Resultados de la simulación termodinámica para  $\Delta C_p$  en función de la temperatura para: a)  $x = 0.0$ ; b)  $x = 0.005$ ; c)  $x = 0.01$  y d)  $x = 0.05$ .

## 11 CONCLUSIONES

---

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- Se obtuvieron los resultados esperados utilizando el método de molienda mecánica para la síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  dopado, ya que los patrones de DRX corresponden a el patrón de difracción para el  $\text{BaTiO}_3$ . En el rango de concentraciones de  $x = 0.0$  a  $0.075$  se observó  $\text{BaTiO}_3$  puro en fase tetragonal a temperatura ambiente JCPDS 961525438 y no se presenta otra fase. Para la concentración  $x = 0.001$  se observó  $\text{BaTiO}_3$  puro en fase cúbica JCPDS 965910150 y no se presenta otra fase. Y para la concentración  $x = 0.05$  se observó  $\text{BaTiO}_3$  en fase cúbica JCPDS 965910150 y se observa una fase secundaria identificada como  $\text{BaBiO}_3$ . Por lo tanto, el límite de solubilidad de los dopantes en  $\text{BaTiO}_3$  se rebasa en  $x \approx 0.05$ .
- Mediante refinamiento Rietveld se mostró que la adición de los iones dopantes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  produce un cambio en los parámetros de red ( $a$  y  $c$ ) del cerámico  $\text{BaTiO}_3$  y una disminución en el volumen de celda, esto debido a la incorporación de los iones dopantes en la estructura cristalina del cerámico.
- La tetragonalidad aumenta en las concentraciones  $0.001 \leq x \leq 0.0025$  en comparación con  $x = 0.0$  y disminuye para concentraciones mayores, presentándose la tetragonalidad de mayor magnitud en  $x = 0.001$ .
- Mediante las micrografías de MEB se encontró que la adición de los iones dopantes  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$  en la estructura del  $\text{BaTiO}_3$  produce un crecimiento en el tamaño de grano promedio.
- La constante dieléctrica presenta una mejora con la adición de los iones dopantes a bajas concentraciones ( $0.001 \leq x \leq 0.002$ ) y presenta su máximo en  $x = 0.001$ . Mientras que para concentraciones mayores la constante dieléctrica disminuye considerablemente. Este resultado es consistente con la relación que existe entre la tetragonalidad y la ferroelectricidad, ya que tanto la tetragonalidad como la constante dieléctrica son máximas en  $x = 0.001$ .
- Para las mediciones de constante dieléctrica a 100 Hz, 1 kHz y 100 kHz de las muestras dopadas la temperatura de Curie disminuye en relación con su valor para el  $\text{BaTiO}_3$  puro ( $x = 0.0$ ). Esto permite obtener constantes dieléctricas de gran tamaño a temperaturas más cercanas a la temperatura ambiente, que es el rango de temperatura en el que se manejan gran parte de los electrónicos.
- La simulación termodinámica mostró que teóricamente el  $\text{BaTiO}_3$  se forma a  $412^\circ\text{C}$  tomando como precursores al  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Además, el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presenta un cambio de estado sólido a gaseoso en  $757^\circ\text{C}$ , lo cual explica las fases líquidas que se observan en las micrografías con concentraciones de dopante elevadas.

- La diferencia en la capacidad calorífica a presión constante aumenta con la cantidad de dopante a temperaturas altas como 1300 °C, siendo de 0.94 para  $x = 0.0$  y de 1.86 para  $x = 0.05$ .

## 12 BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Atta, N. F. et al, «Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization and Applications,» *InTech*, pp. 107-151, 2016.
- [2] Moulson, A. J. et al., *Electroceramics*, Wiley, 2003.
- [3] Kozma, G., et al., «Conversion Study on the Formation of Mechanochemically Synthesized BaTiO<sub>3</sub>,» *Chemistry*, vol. 4, p. 592–602, 2022.
- [4] Morrison, F. D., et al., «Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub>,» *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, p. 1205–1210, 2001.
- [5] Zdorovetsa, M. V. & Kozlovskiy, A. L. , «Study of the effect of La<sup>3+</sup> doping on the properties of ceramics based on BaTiO<sub>3</sub>,» *Vacuum*, vol. 168, pp. 1-9, 2019.
- [6] Vance, E. R. et al, «Cation vacancies in perovskites doped with La and Gd,» *Advan. App. Ceram.*, pp. 94-98, 2012.
- [7] Sareecha, N. et al, «Electrical investigations of Bi-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics as a function of temperature,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 530, pp. 283-289, 2018.
- [8] Damjanovic, D et al, «Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics,» *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, p. 1267–1324, 1998.
- [9] Sebastian, M. T. et al, «Low-loss Dielectric Ceramic Materials and Their Properties,» *Int. Mater. Rev.*, vol. 60, p. 392–412, 2015.
- [10] Nomura, T. et al, «Multilayer Ceramic Chip Capacitor,» *Patent*, nº US-5335139-A, 1994.
- [11] Abrar, A. et al, «1–3 connectivity piezoelectric ceramic–polymer composite transducers made with viscous polymer processing for high frequency ultrasound,» *Ultrasonics*, vol. 42, p. 479–484, 2004.
- [12] Reaney, I. M et al, «Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, p. 2063–2072, 2006.
- [13] Kandi, K. K. et al, «Development of Silicon Nitride-Based Ceramic Radomes — A Review,» *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, pp. 1-12, 2014.
- [14] Wang, D. et al, «Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics,» *APL Mater.*, vol. 6, 2018.

- [15] Hu, D. et al, «Optimization the energy density and efficiency of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics for capacitor applications,» *Chem. Engin. J.*, 2020.
- [16] Buscaglia, M.T. et al, «Influence of Foreign Ions on the Crystal Structure of BaTiO<sub>3</sub>,» *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. 20, pp. 1997-2007, 2000.
- [17] Vijatovic, M. M. et al, «Properties of lanthanum doped BaTiO<sub>3</sub> produced from nanopowders.,» *Ceramics International*, vol. 36, pp. 1817-1824, 2010.
- [18] Wu, S. et al, «Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additive on the Microstructure and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-Based Ceramics Sintered at Lower Temperature,» *J. Mater. Sci. Technol*, vol. 26, pp. 472-476, 2010.
- [19] H. Jaffe, «Titanate Ceramics for Electromechanical,» *Indus Eng Chem.*, vol. 42, pp. 264-268, 1950.
- [20] Brzozowski, E. & Castro, M. S., «Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction,» *J. Euro. Ceram.*, vol. 20, pp. 2347-2351, 2000.
- [21] Brajesh, K., Kalyani, A. K. & Ranjan, R., «Ferroelectric instabilities and enhanced piezoelectric response in Ce modified BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics.,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, p. 1–6 , 2015.
- [22] Yasmin, S. et al, «Structural and Dielectric Properties of Pure and Cerium Doped Barium Titanate,» *J. Ceram. Process. research*, vol. 12, p. 387–391, 2011.
- [23] Huan, Y., Wang, X., Fang, J. & Li, L., «Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by two-step sintering.,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, p. 3369–3371, 2013.
- [24] Carter, C. B & Noton, M. G., *Ceramics Materials- Science and Engineering*, Springer, 2007.
- [25] Askeland, D.R., et. al, *The Science of Engineering Materials*, Florence, KY: Thompson Engineering, 2005.
- [26] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, London: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [27] D. Richerson, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [28] Izyumskaya, N., et el., «Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 32, n° 3, p. 111–202.

- [29] Vijatović, M. M. et al, «History and Challenges of Barium Titanate: Part I,» *Science of Sintering*, vol. 40, pp. 155-165, 2008.
- [30] Vijatović, M. M. et al, «History and Challenges of Barium Titanate: Part II,» *Science of Sintering*, vol. 40, pp. 235-244, 2008.
- [31] Fuentes, A. F. , et al., «Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical,» *Journal of Materials Science*, vol. 2, n° 48, p. 598–611, 2013.
- [32] Baláž, P., et al., «Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles,» *Chemical Society Reviews*, vol. 18, n° 46, pp. 7571--7637, 2013.
- [33] Kingey, W. D. et al, *Introduction to Ceramics*, vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [34] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York, NY: Marcel Dekker, 2003.
- [35] F. Z. Zak, *Sintering of Advanced Materials*, Elsevier Science, 2010.
- [36] D. McMullan, «Scanning Electron Microscopy 1928–1965,» *Scanning*, vol. 17, pp. 175-185, 1995.
- [37] Agilent, “Agilent Impedance Measurement Handbook”, A guide to measurement technology and techniques, 4th Edition ed., EUA: Agilent Technologies Inc., 2009.
- [38] Young, D. H., et al., *Física Universitaria con Física Moderna*, México: PEARSON EDUCACIÓN, 2009.
- [39] A. D. Pelton, *Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions*, Montreal: Elsevier, 2018.
- [40] Centre for Research in Computational Thermochemistry, *The theoretical background of FactSage*, 2020.
- [41] W. Kanzig, «History of ferroelectricity 1938-1955,» *Ferroelectrics*, vol. 74, pp. 285-291, 1987.
- [42] Yashima, M. et al, «Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles,» *J. Appl. Phys.*, vol. 98, 2005.
- [43] Rödig, T., Schönecker, A. & Gerlach, G. A, «A Survey on Piezoelectric Ceramics for Generator Applications,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, pp. 901-912, 2010.
- [44] P. K. Panda, «Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials.,» *J. Mater. Sci.*, vol. 44, p. 5049–5062, 2009.

- [45] Zhang, Y. M., et al., «Effects of Cerium Doping at Ti Sites and Europium Doping at Ba Sites on Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics,» *Chemical Research in Chinese Universities*, vol. 22, n° 4, pp. 515-419, 2006.
- [46] Lu, D. Y., et al., «Abnormal Curie-temperature shift in Ho-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics with the self-compensation mode,» *Results in Physics*, n° 12, pp. 585-591, 2019.
- [47] Hasan, M., et al., «Structural, electronic and optical properties of strontium and nickel co-doped BaTiO<sub>3</sub>: A DFT based study,» *Computational Condensed Matter*, n° 28, p. e00578, 2021.
- [48] Lu, D. Y., et al., «Dielectric properties and defect chemistry of La and Tb co-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, n° 681, pp. 128-138, 2016.
- [49] Morrison, F., Sinclair, D. & West, A., «An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity Anomaly in La-Doped BaTiO<sub>3</sub>,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 474-476, 2001.
- [50] Li, Z. C. & Bergman, B., «Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped by single dopants,» *J. Euro. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 441-445, 2005.
- [51] Iriani, Y. , et al., «Structural Modification and Dielectric Property of Bi-Doped BaTiO<sub>3</sub> (Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>) Ceramics with co-Precipitation Technique,» *Integrated Ferroelectrics*, pp. 140-148, 2024.
- [52] Lanculescu, A., et al., «Dielectric and tunability properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics.,» *Journal of Alloys and Compounds*, p. 10040–10049, 2011.
- [53] Martínez, L. R., et al., «Journal of Rare Earths,» *BaTiO<sub>3</sub> solid solutions co-doped with Gd<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>: Synthesis, structural evolution and dielectric properties.*, 2023.
- [54] A. W. Sleight, « Bismuthates: BaBiO<sub>3</sub> and related superconducting phases.,» *Physica C: Superconductivity and Its Applications*, p. 152–165, 2015.
- [55] Bouwmeester, R. L., & Brinkman, A., «BaBiO<sub>3</sub> From single crystals towards oxide topological insulators.,» *Reviews in Physics*, p. 100056, 2021.
- [56] Pei, S., et al., «Structural phase diagram of the Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> system.,» *Physical Review B*, p. 4126–4141, 1990.
- [57] Luo, Y., et al., «PTCR effect in BaBiO<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics.,» *Solid State Ionics*, p. 1543–1546, 2006.
- [58] Yao, Z., et al., «Structure and dielectric behavior of Nd-doped BaTiO<sub>3</sub> perovskites.,» *Materials Chemistry and Physics*, p. 475–481, 2008.

- [59] Morrison, F. D. et al., «Electrical and structural characteristics of lanthanum-doped barium titanate ceramics,» *Journal of Applied Physics*, p. 6355–6366, 1999.
- [60] McCusker, L. B., et al. , «Rietveld refinement guidelines,» *Journal of Applied Crystallography*, n° 32, pp. 36-50, 1999.
- [61] Dunbar, T.D., et al., «Electro paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: dopant site occupancy,» *J. Phys. Chem. B*, pp. 908-917, 2004.
- [62] Tihtih, M., et al., «Study on the effect of Bi dopant on the structural and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics synthesized via sol-gel method.,» *Journal of Physics: Conference Series*, p. 012043, 2020.
- [63] Yu, Z., et al., «Influences of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure and magnetic properties of MnZn ferrite,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n° 320, p. 919–923, 2008.
- [64] H. Merkus, Particle Size, Size Distributions and Shape. In: Particle Size Measurements. Particle Technology Series, vol. 17, Dordrecht: Springer, 2009.
- [65] Xinle, Z., et al., «Preparation and characterization on nano- sized barium titanate powder doped with lanthanum by sol-gel process,» *Journal of Rare Earths*, n° 24, p. 82–85, 2006.
- [66] Brzozowski, E. et al., «Lowering the synthesis temperature of high-purity BaTiO<sub>3</sub> powders by modifications in the processing conditions,» *Thermochimica Acta*, n° 398, p. 123–129, 2003.