



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES
DIELÉCTRICAS DEL BaTiO₃ DOPADO CON Ni²⁺**

TESIS

PARA OBTENER EL TITULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

ING. HORACIO PIZAÑA PORRAS

DIRECTOR: DR. MIGUEL PÉREZ LABRA

CO-DIRECTOR: FRANCISCO RAÚL BARRIENTOS HERNÁNDEZ

Mineral de la Reforma, Hgo., Abril de 2025

El presente trabajo se realizó en los Laboratorios del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección de los doctores Miguel Pérez Labra y Francisco Raúl Barrientos Hernández. Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT), por los recursos otorgados para la realización de este trabajo a través de la beca de manutención CONAHCyT.



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
 School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 02 de abril de 2025

Número de control: ICBI-D/568/2025
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

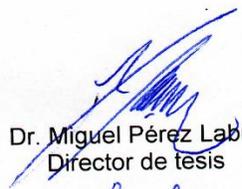
El Comité Tutorial de la tesis titulada “Efecto del tratamiento térmico en las propiedades dieléctricas del BaTiO₃ dopado con Ni²⁺” realizado por el sustentante **Horacio Pizaña Porras** con número de cuenta **203354** perteneciente al programa de la **Maestría en Ciencias de los Materiales**, una vez 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 el 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. Victor Esteban Reyes Cruz
 Suplente

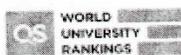

 Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
 Director de ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-
 Tlaxiaco Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la
 Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

FRBH/IBO

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de esta tesis, he contado con el apoyo múltiple, consejos, orientación y compañía de muchas personas que han sido fundamentales para llevarla a cabo.

En primer lugar, con un profundo aprecio y reconocimiento, extendiendo mi más sincera gratitud a mis docentes, pilares fundamentales para el camino de mi aprendizaje y de mi formación académica; particularmente a mi comité revisor de esta tesis, Dr. Miguel Pérez Labra, Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández, Dr. Edgar Cardoso Legorreta y Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz. Gracias por su invaluable trabajo, tiempo y observaciones realizadas a este trabajo. Su compromiso y dedicación han sido una inspiración constante.

Les agradezco a mis compañeros de posgrado de ciencia de los materiales por todas las horas compartidas en el laboratorio y área de trabajo; asimismo, agradezco por las discusiones, reflexiones y aportes que realizaron para enriquecer mi investigación y mejorar la calidad de mi tesis.

A mi familia, gracias por el apoyo y amor incondicional que me ha brindado durante toda mi vida; han sido mi mayor soporte en los momentos más difíciles. Su apoyo emocional y confianza han sido esenciales para haber llegado hasta este punto. Gracias a mi padre por todo su trabajo, dedicación y esfuerzo que llegó a hacer por mi bienestar. Gracias a mi madre, por las horas de desvelo, acompañamiento, y preocupaciones, siendo siempre mi apoyo emocional.

Le agradezco al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales por el uso de los diferentes laboratorios e infraestructura utilizada en esta tesis. Al Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, mi más profundo agradecimiento por el espacio donde he desarrollado toda mi vida académica de licenciatura y ahora de maestría.

RESUMEN

Se sintetizó BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} a partir de BaCO_3 , TiO_2 y NiO utilizando el método de reacción en estado sólido empleando el mecanismo ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$). La molienda de los precursores se realizó en un mortero de ágata empleando acetona como medio de control y composiciones $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ (% en peso). La mezcla de polvos se descarbonató a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas, posteriormente se sinterizó a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, evaluando tres rampas de calentamiento diferentes ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) en atmósfera de aire.

El efecto del tratamiento térmico a diferentes velocidades de sinterización en la evolución estructural y la tetragonalidad del BaTiO_3 sintetizado dopado con Ni^{2+} fue monitoreado por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRMEB-EDX).

Las propiedades dieléctricas de los pellets fabricados indicaron que la permitividad relativa (ϵ) dependen de la concentración de dopaje (Ni^{2+}) tanto como de la rampa de calentamiento utilizada, cuya permitividad más alta para las tres rampas se obtuvo para la composición $x = 0.005$ (7057.9, 12431.4 y 4482, respectivamente); por otro lado se puede observar que a mayor cantidad de dopaje se reduce significativamente la constante dieléctrica. Además, se muestra un desplazamiento en la temperatura de Curie en un rango de $107\text{ }^\circ\text{C}$ a $81\text{ }^\circ\text{C}$ en cada diferente composición con Ni^{2+} .

ABSTRACT

Ni^{2+} -doped BaTiO_3 was synthesized from BaCO_3 , TiO_2 , and NiO using the solid-state reaction method ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$) mechanism. The precursors were grinding in an agate mortar using acetone as a control medium and compositions $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ (wt%). The powder mixture was decarbonated at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 hours, then sintered at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 hours evaluating three different heating ramps ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) in air atmosphere. The effect of heat treatment at different sintering rates on the structural evolution and tetragonality of the synthesized Ni^{2+} -doped BaTiO_3 was monitored by X-ray diffraction (XRD) and high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM-EDX).

The dielectric properties of the fabricated pellets indicated that the relative permittivity (ϵ) depends on both the doping concentration (Ni^{2+}) and the heating ramp used, with the highest permittivity for the three ramps being obtained for the composition $x = 0.005$ (7057.9, 12431.4 and 4482, respectively); on the other hand, it can be observed that a higher amount of doping significantly reduces the dielectric constant. Furthermore, a shift in the Curie temperature is shown in a range from $107\text{ }^\circ\text{C}$ to $81\text{ }^\circ\text{C}$ for each different composition with Ni^{2+} .

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 Cerámicos.....	3
2.1.1 Cerámicos Tradicionales	4
2.1.2 Cerámicos Avanzados	5
2.2 Ferroeléctricos	6
2.2.1 Ciclo de Histéresis	7
2.2.2 La relación de los materiales ferroeléctricos	9
2.3 Materiales Dieléctricos	9
2.3.1 Constante Dieléctrica.....	10
2.4 Materiales Pareléctricos.....	10
2.5 Materiales Piezoeléctricos	10
2.6 Materiales Piroeléctricos	11
2.7 Dopaje.....	11
2.8 Temperatura de Curie	12
2.9 Titanato de Bario (BaTiO_3).....	12
2.9.1 Estructura y transformaciones estructurales.....	13
2.9.2 Métodos de síntesis de BaTiO_3	15
2.10 Efecto del tamaño de grano en BaTiO_3	20
2.11 Efecto de la velocidad de calentamiento y enfriamiento durante sinterización	20
3. ANTECEDENTES	21
3.1 BaTiO_3	21
3.2 Dopajes de BaTiO_3	22
3.3 Dopaje de BaTiO_3 con Níquel	23
4. JUSTIFICACIÓN	24
5. OBJETIVOS	25
5.1 Objetivo General	25
5.2 Objetivos Específicos.....	25
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
6.1 Primera etapa: Cálculos estequiométricos, pesado de las materias primas y descarbonatación de las muestras.....	26

6.2 Segunda etapa: Fabricación de pellets en verde	29
3.3 Tercera fase: Obtención de propiedades dieléctricas.	31
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
7.1 Difracción de rayos X (DRX)	34
7.1.1 Tamaño de Cristalito	44
7.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRMEB).....	48
7.2.1 Tamaño de grano empleando rampa de sinterización de 2 °C/min	48
7.2.2 Tamaño de grano empleando rampa de sinterización de 4 °C/min	58
7.2.3 Tamaño de grano empleando rampa de sinterización de 6 °C/min	68
7.2.4 Comparación entre rampas de calentamiento	77
7.3 Propiedades dieléctricas	84
8. CONCLUSIONES GENERALES	94
9. REFERENCIAS	95
ANEXOS	100
Anexo A – Cálculos Estequiométricos	100
Anexo B – Rampas de Calentamiento	102
GLOSARIO	106
PRODUCTOS DERIVADOS	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Polarización aleatoria; b) Polarización alineada.....	7
Figura 2. Polarización eléctrica de un material piezoeléctrico.....	8
Figura 3. Estructura perovskita.....	13
Figura 4. Representación de las transiciones de fase de la perovskita BaTiO ₃ y la variación de la permitividad en función de la temperatura.....	14
Figura 5. Patrón de difracción de BaCO ₃ (Sigma-Aldrich, CAS No. 513-77-9, 99.9%).....	34
Figura 6. Patrón de difracción de TiO ₂ (Sigma-Aldrich, CAS No. 13463-67-7, 99.9%).....	35
Figura 7. Patrón de difracción de NiO (Sigma-Aldrich, CAS No. 1313-99-1, 99.9%).....	36
Figura 8. Patrón de difracción de mezclas físicas de las diferentes composiciones.....	38
Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de muestras de polvos sinterizadas a 2 °C/min hasta 1200 °C.....	39
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de muestras de polvos sinterizadas a 4 °C/min hasta 1200 °C.....	40
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de muestras de polvos sinterizadas a 6 °C/min hasta 1200 °C.....	41
Figura 12. Tamaño de cristalitos obtenidos para polvos sinterizados a 1200°C en el plano cristalino (110).....	45
Figura 13. Tamaño de cristalitos obtenidos para polvos sinterizados a 1200°C en el plano (111).....	46

Figura 14. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0 sinterizado a 2 °C/min. a) 1000x b) 5000x c) 10000x d) 25000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	50
Figura 15. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.005 sinterizado a 2 °C/min. a) 2000x b) 5000x c) 10000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	51
Figura 16. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.01 sinterizado a 2 °C/min. a) 1000x b) 5000x c) 10000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	52
Figura 17. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.05 sinterizado a 2 °C/min. a) 3000x b) 3000x c) 10000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	53
Figura 18. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.1 sinterizado a 2 °C/min. a) 2000x b) 5000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	54
Figura 19. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 2 °C/min. a) 3000x b) 10000x c) 15000x d) 25000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	55
Figura 20. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0 sinterizado a 4 °C/min. a) 1500x b) 5000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	60
Figura 21. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.005 sinterizado a 4 °C/min. a) 500x b) 1000x c) 1300x d) 2500 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	61
Figura 22. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.01 sinterizado a 4 °C/min. a) 1000x b) 3000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	62

Figura 23. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.05 sinterizado a 4 °C/min. a) 3000x b) 5000x c) 10000x d) 16000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	63
Figura 24. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.1 sinterizado a 4 °C/min. a) 1500x b) 3000x c) 8000x d) 13000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	64
Figura 25. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 4 °C/min. a) 2000x b) 4000x c) 7000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	65
Figura 26. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0 sinterizado a 6 °C/min. a) 500x b) 1200x c) 3000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	70
Figura 27. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.005 sinterizado a 6 °C/min. a) 250x b) 100x c) 1500x d) 2500 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	71
Figura 28. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.01 sinterizado a 6 °C/min. a) 1500x b) 4000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	72
Figura 29. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.05 sinterizado a 6 °C/min. a) 500x b) 1500x c) 3000x d) 4000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	73
Figura 30. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.1 sinterizado a 6 °C/min. a) 2000x b) 3000x c) 4000x d) 8000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	74
Figura 31. HRMEB de micrografías de BaTiO ₃ dopado con Ni ²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 6 °C/min. a) 1500x b) 5000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.....	75

Figura 32. Capacitancia a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 2 °C/min.....	86
Figura 33. Capacitancia a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 4 °C/min.....	87
Figura 34. Capacitancia a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 6 °C/min.....	88
Figura 35. Permitividad a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 2 °C/min.....	91
Figura 36. Permitividad a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 4 °C/min.....	92
Figura 37. Permitividad a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 6 °C/min.....	93
Figura 38. Rampa de Calentamiento a 2 °C/min.....	103
Figura 39. Rampa de Calentamiento a 4 °C/min.....	104
Figura 40. Rampa de Calentamiento a 6 °C/min.....	105

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Materiales y equipos usados en la etapa 1.....	28
Tabla 2. Materiales y equipos usados en la etapa 2.....	30
Tabla 3. Materiales y equipos usados en la etapa 3.....	32
Tabla 4. Tamaño de cristalito de planos cristalinos (110).....	47
Tabla 5. Tamaño de cristalito de planos cristalinos (111).....	47
Tabla 6. Datos estadísticos de tamaño de grano a una rampa de calentamiento de 2 °C/min.....	57
Tabla 7. Datos estadísticos de tamaño de grano a una rampa de calentamiento de 4 °C/min.....	67
Tabla 8. Datos estadísticos de tamaño de grano a una rampa de calentamiento de 6 °C/min.....	77
Tabla 9. Comparación de la composición $x = 0$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.....	78
Tabla 10. Comparación de la composición $x = 0.005$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.....	79
Tabla 11. Comparación de la composición $x = 0.01$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.....	80
Tabla 12. Comparación de la composición $x = 0.05$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.....	81
Tabla 13. Comparación de la composición $x = 0.1$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.....	82
Tabla 14. Comparación de la composición $x = 0.2$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.....	83
Tabla 15. Espesor y diámetro de pellets calentados a 2 °C/min.....	89

Tabla 16. Espesor y diámetro de pellets calentados a 4 °C/min.....	89
Tabla 17. Espesor y diámetro de pellets calentados a 6 °C/min.....	90
Tabla 18. Cálculos estequiométricos para la obtención del BaTiO ₃ en las composiciones dopadas de Ni ²⁺ (x = 0, 0.005 y 0.01, % de peso).....	101
Tabla 19. Cálculos estequiométricos para la obtención del BaTiO ₃ en las composiciones dopadas de Ni ²⁺ (x = 0.05, 0.1 y 0.2, % de peso).....	102

1. INTRODUCCIÓN

Hoy por hoy la tecnología en la cerámica ha avanzado exponencialmente en comparación con sus inicios; el uso de la cerámica data desde las antiguas culturas, cada civilización se diferenciaba de otra o unas de otras en el uso de sus precursores y sus técnicas de cocción en la realización de vasijas, figurillas, urnas funerarias, etc. Actualmente se utilizan polvos muy finos y alta temperatura de sinterización para la generación de cerámicos avanzados. (Pinto, 2011)

Los electrocerámicos se han convertido en materiales clave para el desarrollo de tecnologías avanzadas debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas. Estos materiales son esenciales en aplicaciones como sensores, actuadores y dispositivos de almacenamiento de energía, ya que pueden transformar energía eléctrica en otras formas (térmica, mecánica o lumínica). Su versatilidad y rendimiento los convierten en componentes fundamentales para la innovación tecnológica. (Parra, Ramajo, & Miriam S. , 2011)

La investigación científica en el campo de los materiales avanzados es esencial para el desarrollo de tecnologías de vanguardia en campos como la electrónica, la energía y la comunicación; lo que posibilita hacer una mayor cantidad de nuevos descubrimientos. Es por ello que el titanato de bario es un compuesto de gran interés ya que se usa en la fabricación de condensadores, transductores piezoeléctricos, dispositivos PTCR y hasta en dispositivos optoelectrónicos. Esto incrementa la necesidad de mejorar los requerimientos de dichas tecnologías. (Fernández Perdomo & Rodríguez Páez, 2010)

Uno de los factores más importantes en la sinterización de materiales es la velocidad de la rampa de tratamiento térmico, la cual puede tener un impacto en las propiedades microestructurales y morfológicas de los materiales electrocerámicos, modificando el tamaño de grano o la densificación del material y por ende cambiando directamente las propiedades dieléctricas y mecánicas como ha sido reportado previamente (Abreo Juárez, 2018).

En esta investigación se busca estudiar el efecto que tiene el tratamiento térmico en las propiedades estructurales y dieléctricas del titanato de bario (BaTiO_3) dopado con níquel divalente (Ni^{2+}) en diferentes porcentajes $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ (% de peso) empleando el mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ en tres diferentes rampas de sinterización ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Se espera que la modificación en la velocidad de la sinterización del BaTiO_3 de manera controlada dopado con Ni^{2+} genere cambios microestructurales del BaTiO_3 , aumentando o disminuyendo el tamaño de grano que dé origen a un incremento o disminución en las propiedades de permitividad dieléctrica. (Huang, Zhao, Wu, & Zhang , 2022)

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Cerámicos

La palabra “cerámica” proviene del vocablo griego keramikos cuyo significado es “tierra de alfarero”.

Se define a un cerámico como todo producto manufacturado, de carácter inorgánico y no metálico, con enlaces interatómicos que van desde covalentes hasta iónicos, formados a partir de la compactación de polvos y consolidado por la acción del calor dentro de la sinterización.

Algunas propiedades de los cerámicos van relacionadas con la estructura cristalina y la naturaleza de sus enlaces, como alto punto de fusión, bajo coeficiente térmico, aislamiento eléctrico a temperatura ambiente, alto módulo elástico, plasticidad casi nula y alta estabilidad química. (Basu & Balani, 2011)

El tratamiento térmico se ha utilizado típicamente para la fabricación de cerámica desde la antigüedad. La cerámica es el término utilizado para expresar productos cerámicos como productos de cerámica y porcelana hechos mediante procesamiento a alta temperatura en hornos. (Barry Carter & Grant Norton, 2007)

La mayoría de las cerámicas están compuestas de metales o metaloides y no metales. Lo más frecuente es que sean óxidos, nitruros y carburos; aunque el diamante y el grafito también están dentro de la clasificación de cerámicas.

La cerámica se puede clasificar según su uso:

- Productos de alfarería y porcelana: Productos horneados, elaborados mezclando y cociendo polvos de arcilla o piedra.
 - Yeso, cal y cemento
 - Vidrio y material óptico
 - Biocerámica
- Materiales estructurales de alta temperatura: Los refractarios, componentes de máquinas y herramientas de corte se clasifican con este nombre, y

aprovechan la dureza, resistencia térmica, resistencia a la abrasión de la cerámica.

- Esmalte
- Materiales eléctricos y magnéticos. (The Ceramic Society Of Japan, 2012)

2.1.1 Cerámicos Tradicionales

Se define como aquellos cuyo componente básico son los silicatos, como materiales de arcilla, yeso, cal, cemento y vidrio. La sinterización a alta temperatura le brinda mayor densidad y resistencia al material. (Morales Güeto, 2005)

- Yeso: Se obtiene a partir de yeso natural o yeso sintético y se utiliza en productos para el tratamiento dental, modelos industriales, granallado, moldes y placas.
- Cal: Se obtiene a partir de piedra caliza y la cal procesada se utiliza como mortero, material de pared, relleno para caucho, plástico y materiales de construcción.
- Cemento: Los principales precursores para el cemento son la arcilla y la piedra caliza, los precursores secundarios tienen la escoria de hierro, acero, cenizas de incineración de residuos, así como los desechos. Siendo utilizado como material para construcción, refractarios y materiales dentales.
- Vidrio: Es un material amorfo (no tiene estructura cristalina ordenada). Se utiliza para fabricar ventanas, recipientes, materiales ópticos (lentes, prismas, fibras de vidrio), tubos de imagen, pantallas planas, etc.

La mayoría de las cerámicas, porcelanas, refractarios, cemento y vidrio se han fabricado a partir de materiales naturales a base de silicato desde los tiempos antiguos, en conjunto estos productos se denominan cerámica tradicional o cerámica clásica. (The Ceramic Society Of Japan, 2012)

En 1822 se fabricaron por primera vez refractarios de sílice. Aunque no contenían arcilla, para su fabricación se utilizaba el proceso cerámico tradicional de moldeado, secado y cocción. (Barry Carter & Grant Norton, 2007)

2.1.2 Cerámicos Avanzados

Este tipo de cerámica tiene diferencias significativas respecto a la tradicional, las cuales van desde la composición química, sus propiedades y los métodos de fabricación.

Son materiales inorgánicos de microestructuras controladas, con granos cristalinos muy finos obtenidos por purificación de materias primas naturales o sintéticas, cuya finalidad es conseguir propiedades superficiales que permitan obtener funciones muy específicas, realizadas por procesos elaborados. (Morales Güeto, 2005)

Desde mediados del siglo XX se comenzó a producir diversos tipos de cerámicas a partir de materias primas procesadas con composiciones químicas estrictamente controladas, dando origen a las primeras cerámicas avanzadas. (The Ceramic Society Of Japan, 2012)

Los materiales cerámicos avanzados pueden estar a base de:

- Nitruros: Compuesto químico que contiene átomos de nitrógeno combinados con elementos metálicos, metaloides o en algunos casos con no metálicos. El estado de oxidación más común del nitrógeno es de -3. Estos materiales frecuentemente son duros, resistentes al desgaste, estables térmicamente y tienen buenas propiedades mecánicas. Algunos ejemplos, son:
 - Nitruro de Silicio – Si_3N_4
 - Nitruro de Boro – BN
 - Nitruro de Aluminio – AlN
- Carburos: Compuestos de metales o metaloides combinados con átomos de carbono, cuyo estado de oxidación es usualmente -4. Regularmente son

materiales extremadamente duros, resistentes al desgaste y capaces de operar en temperaturas muy altas. Algunos ejemplos de carburos, son:

- Carburo de Silicio – SiC
- Carburo de Tungsteno – WC
- Carburo de Boro – B₄C
- Óxidos: Son compuestos que tienen como base el átomo del oxígeno en combinación de uno, dos o más elementos, los cuales pueden ser metales, metaloides o no metales. Dependiendo de la estructura y composición del óxido serán las propiedades que posea. Algunos ejemplos de óxidos, son:
 - Óxido de Zirconio – ZrO₂
 - Titanato de Bario – BaTiO₃
 - Óxido de Aluminio – Al₂O₃ (Barry Carter & Grant Norton, 2007)

2.2 Ferroeléctricos

Fenómeno observado por primera vez en la sal de Seignette, la cual también es llamada sal de Rochelle o químicamente conocida como tartrato de sodio y potasio (KNaC₄H₄O₆·4H₂O), pertenece a la familia de las sales de tartrato, siendo un compuesto de forma cristalina. La sal se caracteriza por tener propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Esta se obtiene mediante la neutralización de ácido tartárico (C₄H₆O₆) con hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH), seguido de la cristalización del compuesto resultante.

Los ferroeléctricos son un tipo de material dieléctrico que tiene una polarización eléctrica espontánea, en ausencia de un campo eléctrico externo la polarización se mantiene de manera permanente. La polarización espontánea de una celda unitaria interrelaciona con las celdas cercanas que también están orientadas en la misma dirección porque este fenómeno es cooperativo.

Los materiales ferroeléctricos deben ser cuerpos cristalinos sin centro de simetría, característica estructural fundamental que permite que los materiales ferroeléctricos

exhiban polarización eléctrica espontánea, además los materiales ferroeléctricos también poseen la propiedad piezoeléctrica.

La interacción de partículas en el cristal del ferroeléctrico hace que sus momentos dipolares se alineen paralelamente unos a otros y en caso excepcional, la orientación de los momentos dipolares se extiende a todo el cristal.

Los materiales ferroeléctricos son usados en una amplia gama de dispositivos electrodomésticos, teléfonos móviles y sistemas de audio debido a su capacidad de los mismos para cambiar su polarización bajo la influencia del campo eléctrico. (Pintos & Ruso, 2008)

En la Figura 1 se observa el proceso de polarización de un cerámico; se puede observar (Figura 1a), una orientación aleatoria de polarización, mientras que, en la Figura 1b, se observa una polarización alineada dentro de los dominios en dirección del campo eléctrico.

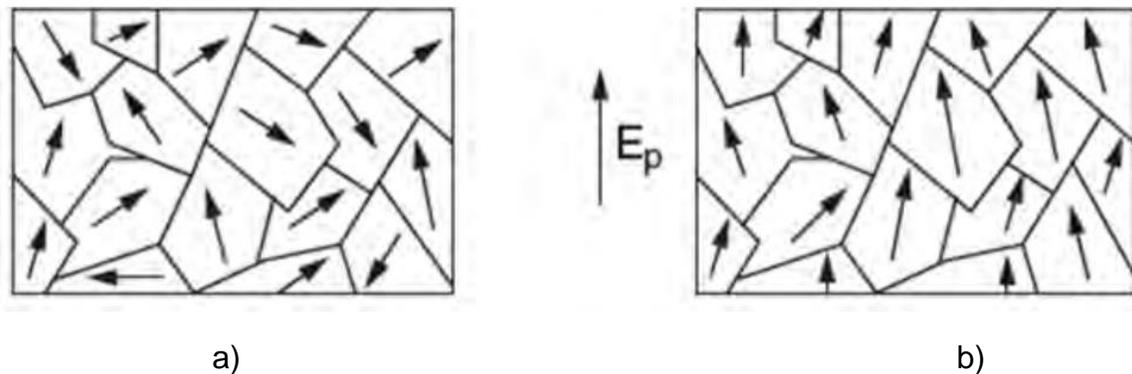


Figura 1. a) Polarización aleatoria; b) Polarización alineada (Abreo Juárez, 2018)

2.2.1 Ciclo de Histéresis

El ciclo de histéresis es obtenido graficando el cambio de polarización contra el campo eléctrico aplicado, para obtener esta curva ferroeléctrica a bajas frecuencias, comúnmente se usa el circuito Tower-Sawyer. (Guillén Rodríguez, Zapata Navarro, Zapata Torres, & Márquez Herrera, 2009)

En la Figura 2, se puede observar la curva del ciclo de histéresis que se crea trazando la polarización del material ferroeléctrico (P) en función del campo eléctrico aplicado (E), el resultado es un campo coercitivo (E_c) y una polarización remanente (P_r). El campo coercitivo se define como un campo eléctrico que se aplica a la dirección contraria que se requiere para poner a cero la polarización espontánea del material. La polarización remanente ocurre de forma espontánea en ausencia del campo eléctrico aplicado.

El material ferromagnético se encuentra usualmente desactivado, los dominios magnéticos se encuentran en diferentes direcciones, al aplicarle un campo magnético de alta intensidad alcanza la imantación de saturación M_s (se alinean todos los dominios en una sola dirección), al bajar la intensidad del campo magnético externo la imantación se reduce pero no regresa a su punto inicial, a esto se le llama ciclo de histéresis. Al retirar el campo magnético externo la imantación nunca será nula, queda con imantación remanente M_r . Si se aumenta el valor del campo magnético en sentido negativo, la imantación sigue disminuyendo hasta que se anula, al seguir aumentando se alcanza el estado de saturación en sentido contrario a la inicial. (Yances Morales, 2024)

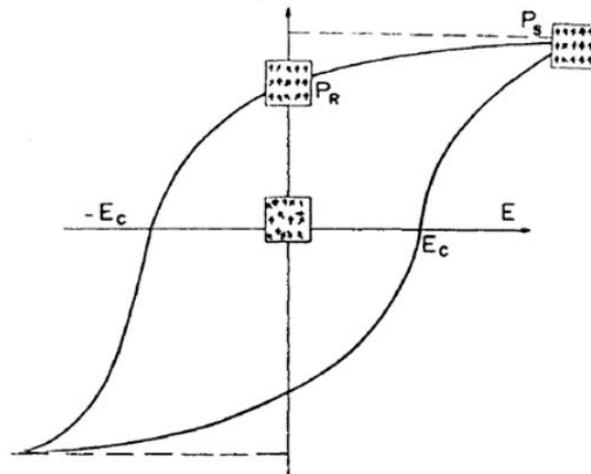


Figura 2. Polarización eléctrica de un material piezoeléctrico. (Fernández, Durán, & Moure, 1993)

2.2.2 La relación de los materiales ferroeléctricos

Todos los materiales ferroeléctricos son piezoelectricos porque no tienen un centro de simetría, pero no todos los piezoelectricos son ferroeléctricos, debido a que los materiales ferroeléctricos deben tener una estructura cristalina polar.

Todos los cristales ferroeléctricos son piroeléctricos y todos los compuestos con simetría polar son piroeléctricos, pero no todos los piroeléctricos son ferroeléctricos dado que no presentan ciclo de histéresis.

La ferroelectricidad es una propiedad que se disipa al superar la temperatura de transición o de Curie T_c , en la cual, el cristal se ha transformado de ferroeléctrico a paraeléctrico. (Dorta Dorta, 2017)

2.3 Materiales Dieléctricos

Son materiales aislantes o muy poco conductores por debajo de una cierta diferencia de potencial eléctrica llamada tensión de ruptura. Tienen una muy baja conductividad eléctrica y se utilizan para aislar componentes eléctricamente entre sí.

Los aislantes también son capaces de almacenar energía de campos eléctricos cuando se colocan entre placas de un condensador eléctrico.

Algunos ejemplos de materiales dieléctricos son el vidrio, papel, madera, siliconas, cerámicos, mica, entre otros.

La elección del material dieléctrico depende de las propiedades requeridas para cada aplicación, así como su resistencia térmica, estabilidad química y capacidad de operar a altas frecuencias. Las cerámicas dieléctricas se emplean en condensadores, la mica y siliconas son usualmente aplicadas en alta temperatura debido a su resistencia al calor. (Ponce Mendoza, 2010)

2.3.1 Constante Dieléctrica

Se trata de una magnitud escalar, que describe la capacidad que tienen algunos materiales para transmitir a un campo eléctrico, en otras palabras, cómo un campo eléctrico influye y es influido por un medio dieléctrico y determina la capacidad del material para polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado y cancelar el campo dentro del material.

La constante dieléctrica influye en la capacidad total de los condensadores y en la propagación de las ondas electromagnéticas a través de los materiales.

El valor de la constante dieléctrica define el grado de polarización eléctrica del material cuando se somete a un campo eléctrico exterior. La constante es afectada por diferentes factores como el peso molecular, forma de la molécula, geometría de la molécula y el tipo de interacción que presenta. (Ponce Mendoza, 2010)

2.4 Materiales Pareléctricos

Son materiales muy parecidos a los ferroeléctricos, con la diferencia de que no son polares. En presencia de un campo eléctrico externo tienen una polarización eléctrica inducida como los materiales ferroeléctricos, pero estos no tienen una polarización espontánea en ausencia del campo externo, por tanto, no exhiben un ciclo de histéresis.

Algunos materiales tienen comportamiento paraeléctrico bajo ciertas condiciones como el óxido de bismuto y polímeros fluorados; algunos óxidos de titanio también muestran esta propiedad bajo determinadas composiciones. (Gómez Badillo, 2021)

2.5 Materiales Piezoeléctricos

El descubrimiento del efecto piezoeléctrico fue realizado por los hermanos Curie aproximadamente en el año 1880 con un cuarzo monocristalino.

La palabra piezo proviene del griego que significa “presión”. Un material piezoeléctrico puede generar una corriente eléctrica al ser sometido a alguna presión (tensión aplicada).

Los materiales que poseen este fenómeno también tienen una deformación geométrica proporcional al campo eléctrico aplicado.

Algunos ejemplos de materiales piezoeléctricos son los cristales naturales (cuarzo y Rochelle), cerámicos (titanato de bario y tantalato de bario), polímeros piezoeléctricos (politetrafluoroetileno), entre otros. Estos pueden usarse como sensores, actuadores, transductores o generadores de energía. (Uchino, 2017)

2.6 Materiales Piroeléctricos

Se refiere a aquellos materiales cristalinos que presentan una variación en la polarización espontánea generando una corriente eléctrica debido a los cambios de temperatura.

Algunos ejemplos de este tipo de material son el Titanato de bario (BaTiO_3), Niobato de litio (LiNbO_3), Titanato de circonato de plomo (PZT).

Una aplicación de este tipo de material ha sido en los detectores de radiación infrarroja. La ventaja de este tipo de detector ante los detectores fotónicos es que son sensibles a la energía total de la radiación, no necesitan ser refrigerados y responden a la velocidad de cambio de la temperatura y no al cambio de esta. (Fernández, Durán, & Moure, 1993)

2.7 Dopaje

El dopaje se define como una impureza que se introduce en un material, las impurezas introducidas pueden ser isovalentes o anisovalentes.

Si el catión que es reemplazado tiene un valor de valencia menor que el original, se podrían liberar huecos electrónicos, pero si tiene un valor de valencia mayor podrían

liberarse electrones, es por ello que la conductividad está íntimamente relacionada a la existencia de estos defectos iónicos (vacancias catiónicas y aniónicas e intersticios catiónicos y aniónicos).

El dopaje puede cambiar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del sistema de algún material. (Hernández Lara, et al., Determinación de propiedades eléctricas de BaTiO₃ dopado con Gd⁺³, 2016)

2.8 Temperatura de Curie

La temperatura de Curie es también llamada temperatura de transformación de fase ferroeléctrica, ésta hace referencia a la temperatura máxima en la que un material ferroeléctrico cambia a una fase paraeléctrica.

Ayuda a comprender las diferentes propiedades eléctricas de los materiales cristalinos sin centro de simetría; conocer la temperatura de Curie de los materiales ayuda al diseño de los dispositivos y a la generación de nuevas tecnologías. (Pascual & Acero, 2021)

2.9 Titanato de Bario (BaTiO₃)

El titanato de bario (BaTiO₃) es un cerámico con propiedades ferroeléctricas, piroeléctricas y piezoeléctricas cuando éste se encuentra en una estructura tetragonal.

Tiene una gran variedad de aplicaciones tecnológicas como en capacitores, resistencias de coeficiente de temperatura positivo, memorias de acceso aleatorio dinámicas, electromecánica y óptica no lineal.

El BaTiO₃ a temperatura ambiente tiene una permitividad relativa cerca de 1000, pero al subir a 120 °C (temperatura de Curie del BaTiO₃), sube a 10,000 o más. Cuando el material es usado, la composición puede ser cambiada para cambiar la

temperatura de Curie y disminuir la dependencia de la temperatura de la permitividad. (Quan Qi, y otros, 2011)

2.9.1 Estructura y transformaciones estructurales

El titanato de bario presenta una celda unitaria del tipo perovskita con fórmula general ABO_3 , en su estructura cúbica, en su estado sólido y de acuerdo a la temperatura en la que se encuentre, cuenta con 4 fases de estructura más.

Según Caballero, Fernández y Durán (1994) la estructura ABO_3 , A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno, como se muestra en la Figura 3.

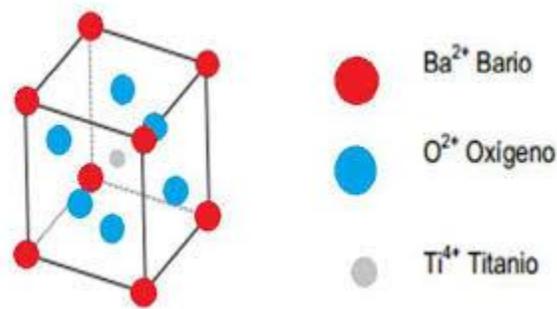


Figura 3. Estructura perovskita (Alvarez Morales , 2015)

Las fases que exhibe el $BaTiO_3$ en su estado sólido en las diferentes temperaturas son las siguientes:

- Fase cúbica:
Intervalo de temperatura: 1460 °C (cúbica) – 130 °C (tetragonal)
Al bajar la temperatura por debajo de 1460 °C, se deforma en una estructura cúbica. Se sabe que esta fase de titanato de bario es paraeléctrica, sin actividad ferroeléctrica ni piezoeléctrica, y el material en esta fase actúa como un dieléctrico lineal.
- Fase tetragonal:
Intervalo de temperatura: 130 °C (tetragonal) – 0 °C (ortorrómbica)

Tiene una transición de fase tetragonal cuando se enfría por debajo de 130 °C (temperatura de Curie), aproximadamente. En esta fase el titanato de bario tiene una constante dieléctrica elevada y se caracteriza por una polarización espontánea medible, permanente y reorientable en presencia de un campo eléctrico.

- Fase ortorrómbica:

Intervalo de temperatura: 0 °C (ortorrómbica) - -90 °C (rómbica)

En esta fase, también se puede afirmar que el BaTiO₃ exhibe actividad ferroeléctrica.

- Fase romboédrica

Intervalo de temperatura: -90 °C

Esta fase se caracteriza por la aparición de cambios anormales en la permitividad. (Rosas Mondragón, 2018)

En la Figura 4 se resumen las diferentes transiciones de fase del BaTiO₃, así como la variación de la permitividad en función de la temperatura a cada una de las transiciones de fase.

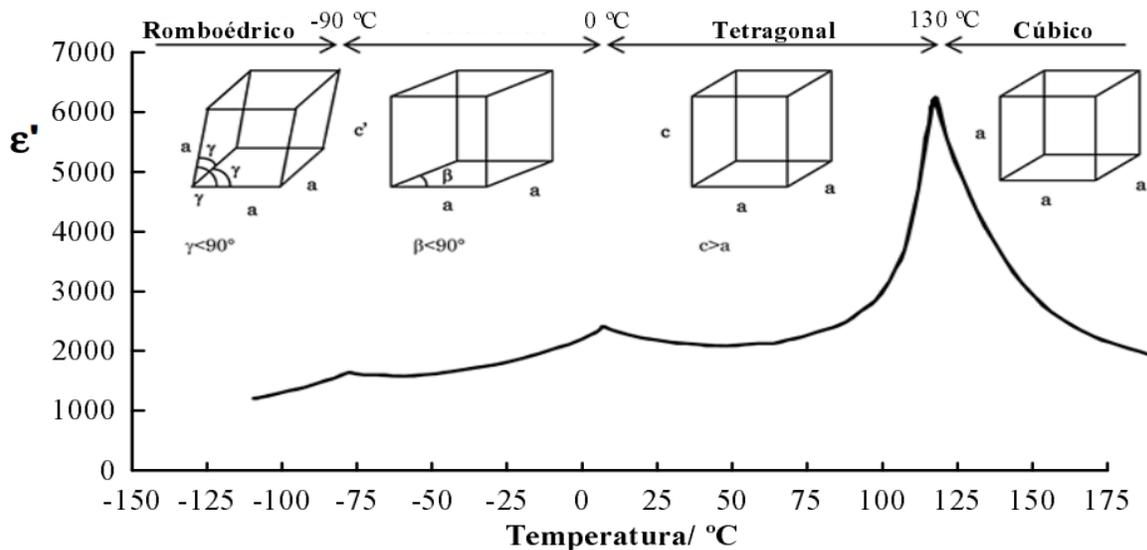


Figura 4. Representación de las transiciones de fase de la perovskita BaTiO₃ y la variación de la permitividad en función de la temperatura. (Prades Tena, 2011)

2.9.2 Métodos de síntesis de BaTiO₃

Una gran cantidad de técnicas de sinterización del BaTiO₃ requieren aparatos difíciles de adquirir y condiciones de deposición complejas. Algunos métodos de síntesis son: Evaporización (térmica, flash, etc.), pulverización, ablación con láser, evaporación reactiva activada, haz reactivo parcialmente ionizado (RPIB), hidrotermal, deposición química-vapor metalorgánica (MOCVD), sol - gel, etc. (Kamalasanan, Deepak Kumar, & Subhas Chandra, 1993)

2.9.2.1 Reacción en estado sólido

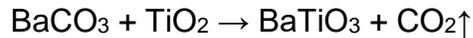
La reacción en estado sólido es un proceso de síntesis de materiales en el cual dos, tres o más reactivos en estado sólido se combinan químicamente al ser calentados a altas temperaturas, donde la temperatura actúa como activador de la difusión de átomos o iones entre partículas de los reactivos, dando lugar a la formación de un nuevo compuesto sólido. Este proceso requiere una preparación previa de los reactivos mediante molienda y mezcla física, además de un control estricto de la temperatura, el tiempo de reacción y la atmósfera para evitar la formación de fases no deseadas y asegurar la obtención de un material homogéneo y puro. Los productos obtenidos pueden tener propiedades físicas y químicas significativamente diferentes a sus precursores, lo que da como resultado materiales con alta estabilidad térmica y buenas propiedades eléctricas.

Es considerado uno de los métodos más tradicionales y eficaces para la sinterización de materiales cerámicos avanzados. Es un método ampliamente utilizado en la industria debido a sus ventajas de ser un método muy simple de usar y requiere una baja inversión. Aunque tiene como desventajas requerir largos tiempos de reacción con muy altas temperaturas y condiciones muy estrictas de control. (Cabrera Arista, 2018)

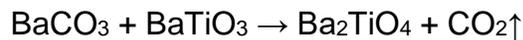
2.9.2.1.1 Formación del BaTiO₃ por el método de estado sólido

La reacción en estado sólido es uno de los métodos de obtención del titanato de bario. El método de reacción de estado sólido consta de tres pasos principales para la formación del BaTiO₃:

1.- Descomposición del carbonato de bario (BaCO₃) y difusión del Ba²⁺ en las partículas de óxido de titanio (TiO₂)



2.- La formación de BaTiO₃ dificulta la difusión de los iones Ba²⁺ y favorece la aparición de una segunda fase, como puede ser Ba₂TiO₄.



3.- Formación final del BaTiO₃



El carbonato de bario es un compuesto muy estable y comienza a descomponerse en presencia de TiO₂ a temperatura de 700°C. Por otro lado, como el Ba²⁺ debe difundirse, se requiere aplicar temperaturas mayores de 1000°C; los largos tiempos de reacción son lo que favorece la aparición de fases secundarias.

El cerámico obtenido tras ser prensado y sinterizado, da lugar a materiales cerámicos con una microestructura que en ocasiones presenta una distribución amplia de tamaño de grano, fases secundarias y porosidad. Estas características son inadecuadas para las propiedades del material y están relacionadas con la heterogeneidad, tamaño y morfología de las partículas y las impurezas incorporadas al polvo cerámico utilizado.

El grado de pureza del producto final viene limitado por los óxidos de partida y la contaminación producida como consecuencia de las distintas etapas del proceso cerámico, en particular durante las etapas de molienda. (Rodríguez Páez, Díaz, & Villaquirán Raigoza, 2002)

2.9.2.2 Método Sol-Gel

Es un método de baja temperatura, usa precursores químicos, el tamaño de grano obtenido con este método es muy fino, mucho más en comparación con la molienda manual; con este método también se consigue una mezcla íntima de los reactantes al estar presentes en cada grano cada uno de ellos y esto hace que aumente la velocidad de difusión y la velocidad de reacción de manera drástica.

El proceso consiste en convertir los monómeros en una solución coloidal (sol) que actúa como precursores de una red integrada de partículas dispersas (o gel) o polímeros en red. (Lozano Gorrín, 2003)

Las etapas del método sol-gel son las siguientes:

- Hidrólisis: Es una mezcla de alcóxidos metálicos y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o ligeramente elevada; se usan generalmente ácidos o bases para acelerar la reacción.
- Polimerización: Reacciones de condensación que ocurren entre moléculas adyacentes en las cuales H_2O y ROH son eliminados y se forman enlaces metal-oxígeno. Las cadenas de polímeros crecen en dimensiones coloidales en el líquido dando lugar a la formación del sol.
- Gelación: Las cadenas de polímeros se unen para formar redes en 3 dimensiones a través del líquido. El sistema se vuelve rígido, característica de un gel. El solvente y los productos de la reacción de condensación, agua y alcohol, permanecen en los poros del gel. Formación de fase continua, compuesta por una matriz porosa, la cual retiene mecánicamente al solvente (agua) en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción como de Van Der Waals y dipolo-dipolo.

- Secado: El agua y alcohol son removidos del sistema a temperaturas moderadas (<100 °C) dejando un óxido metálico altamente hidróxilado con algún contenido residual de orgánicos
- Deshidratación: Se calcina a temperaturas entre 400-800 °C, para eliminar los orgánicos residuales y el agua químicamente enlazada, permitiendo obtener un óxido metálico cristalino con una microporosidad aproximada del 20 al 30%.
- Densificación: Temperaturas típicas alrededor de los 1000 °C ocasionando la eliminación de la porosidad y la formación de un óxido metálico denso. (Morales Leal, 2016)

2.9.2.3 Método de coprecipitación

Es un método utilizado para la sinterización de cerámicos como lo es el BaTiO₃. Su principio consiste en la precipitación simultánea de precursores químicos en una solución en estado acuoso.

Los precursores usados comúnmente son las sales de nitrato de bario (Ba(NO₃)₂) y nitrato de titanio (Ti(NO₃)₄), estos se combinan para formar una solución homogénea asegurando los iones de bario y titanio. A la solución se le anexa un agente precipitante el cual puede ser un hidróxido o carbonato.

La solución obtenida se filtra y se seca, obteniendo un polvo el cual debe ser sometido a una temperatura de 800 °C a 1200 °C dando como resultado final el BaTiO₃. (Fernández-Perdomo, Rivera-Figueroa, & Rodríguez-Páez, 2008)

2.9.2.4 Deposición química en fase de vapor (CVD)

Se trata de la reacción química de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor cuyo resultado genera un producto sólido. Los reactivos son arrastrados a la cámara de reacción en las proporciones necesarias para la obtención del material correspondiente. Dentro de la cámara de reacción, los gases precursores son

alimentados mediante la puerta de entrada, los subproductos gaseosos son eliminados en la puerta de salida mediante un sistema de evacuación adecuado.

Existen diferentes técnicas de CVD debido a la necesidad de activar los gases precursores para las diferentes reacciones, a condiciones normales la reacción suele ser a una velocidad muy lenta; las técnicas pueden ser: activación por temperatura, por plasma o descarga eléctrica entre dos electrodos, radiación electromagnética, etc.

La técnica CVD se clasifica en homogénea y no homogénea (heterogénea), dependiendo de la reacción que se produce en la fase gaseosa o contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir.

El CVD homogéneo da como resultado la formación de partículas de diámetro muy pequeños depositadas por gravedad en el sustrato y otras zonas del reactor. La técnica CVD homogénea da lugar a la formación de películas o capas sobre el sustrato y sobre las paredes del reactor. (Gómez Aleixandre, Albella, Ojeda, & Martí, 2003)

2.9.2.5 Método deposición física de vapor (PVD)

Es un método de recubrimiento para depositar películas delgadas de materiales sobre un sustrato. El proceso consiste en la transferencia de átomos o moléculas del material a ser depositado desde el estado sólido o líquido al estado gaseoso, y luego a un sustrato, donde se condensa para formar una capa sólida. Se basa en la física de la transferencia de vapor.

Existen diferentes métodos de PVD, como evaporación por resistencia, por láser y sputtering. (Moreno Mendoza, 2017)

2.10 Efecto del tamaño de grano en BaTiO₃

Las propiedades físicas del BaTiO₃ dependen de parámetros tales como efecto de tamaño de grano (grain size effect), densidad de masa y defectos estructurales.

Las tensiones internas de grano son el principal efecto de tamaño de grano en el titanato de bario.

Al aumentar el tamaño de grano se incrementan las tensiones internas de grano, aumentando tanto las temperaturas y entalpías de transición como sus respectivas histéresis térmicas.

Sistemas con mayor tamaño de grano exhiben mayores tensiones internas, requiriendo así mayor energía térmica para producir la transformación ferroeléctrica a paraeléctrica. (Hernández , y otros, 2009)

2.11 Efecto de la velocidad de calentamiento y enfriamiento durante sinterización

Las rampas de calentamiento y enfriamiento tienen un impacto en la densidad, microestructura y propiedades dieléctricas del BaTiO₃.

Un calentamiento rápido puede llevar a una formación no uniforme de fases, probable aparición de fases secundarias como impurezas, el crecimiento de grano puede ser excesivo (grandes granos) y existe un crecimiento de densidad y/o porosidad.

Un calentamiento lento permite una mejor homogenización de fases y una formación uniforme de la estructura cristalina, los granos pueden ser más finos, se reduce la porosidad y densidad del material. (Villegas, Moure, Jurado, & Duran, 1993)

3. ANTECEDENTES

3.1 BaTiO₃

El fenómeno ferroeléctrico fue descubierto en 1920 por Valasek en la sal de Rochelle, tras ello las investigaciones de los materiales ferroeléctricos se aceleraron exponencialmente para dar pauta a años después la identificación del Titanato de Bario (BaTiO₃) como primer compuesto ferroeléctrico. (Gallo Castrillón, 2019)

El BaTiO₃ fue descubierto simultáneamente en Estados Unidos y Rusia en 1945 y 1946 durante la Segunda Guerra Mundial. (Cross & Newnham, 1987)

Las mediciones obtenidas por Erie Resistor Company encontraron la permitividad del BaTiO₃ que mostraba una constante dieléctrica superior a 1000, la cual es 10 veces mayor que cualquier otra cerámica conocida en ese momento.

El grupo ruso Vul y Goldman descubrió la existencia de una transición de estructura cristalina en el BaTiO₃ justo por encima de los ≈ 120 °C; mientras tanto, Megaw encontró que la estructura cristalina en temperatura ambiente es tetragonal y cambia a una estructura cúbica después de los 120 °C.

Forsbergh en 1949 estudió extensamente otras dos transiciones a aproximadamente 5 °C y -70 °C. Además, Kay y Vousden en el mismo año reportaron una serie de transiciones de BaTiO₃ de tetragonal a ortorrómbico a los 5 °C y de ortorrómbico a romboédrico a -90 °C. (Il Lee, 2006)

Blattner, Kanzig y Merz (1949) realizaron observaciones de estructuras de dominio ferroeléctrico mediante microscopía óptica. Merz produjo algunos datos clásicos de polarización y permitividad.

Las técnicas de microscopía electrónica permitieron la observación de dominios, como en el trabajo clásico de Tanaka y Honjo (1964). También se han realizado observaciones de estructuras de dominio utilizando microscopía de fuerza atómica. Merz y Miller investigaron en detalle los cambios de dominio en los cristales de

BaTiO₃. El desarrollo de modelos más microscópicos explicó las propiedades dieléctricas y estructurales de los óxidos ferroeléctricos. (Ihlefeld, 2006)

3.2 Dopajes de BaTiO₃

Al dopar BaTiO₃, con diferentes tipos de iones (metales de transición, tierras raras, etc.), pueden alterar las propiedades del cerámico, tales como la temperatura de transición ferroeléctrica (temperatura de Curie), constante dieléctrica, conductividad, resistencia a la degradación, etc.

Los iones dopantes pueden reemplazar a los iones de bario o titanio en la estructura perovskita u ocupar posiciones intersticiales, según su tamaño iónico y estado de oxidación.

Ouedrago y otros (Ouedraogo, Palm, & Chanussot, 2009) en 2009 realizaron una investigación de dopaje con cobre (Cu²⁺), donde ellos reportan que este ion sustituye al titanio (Ti⁴⁺) teniendo un efecto sobre la dinámica reticular y una reducción de fuerzas elásticas, se examinó la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica en monocristales obteniendo como resultado una alteración en la temperatura de Curie, mientras mayor dopaje exista de Cu²⁺ en el BaTiO₃ menor será la temperatura de Curie.

Heeju Ahn y otros (Ahn, y otros, 2021) en 2021 investigaron la incorporación del ion Sr²⁺ dentro de la estructura cristalina del BaTiO₃, este ion por sus características tiende a sustituir al ion Ba²⁺ en la celda unitaria del BaTiO₃, provocando cambios en la transición de fase de ferroeléctrica a paraeléctrica, lo que tiene por consecuencia una disminución en la temperatura de Curie proporcional a un mayor dopaje. El ion Sr²⁺ disminuye la relación c/a acercando el valor a 1. Reduce la distorsión tetragonal característica del BaTiO₃ ferroeléctrico.

Otro ejemplo del estudio del BaTiO₃ dopado, lo realizó Younas y otros (Younas, y otros, 2023) con el ion La³⁺ en 2023, en el cual analizaron sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas. El dopante de La³⁺ reduce la temperatura de Curie, a mayor dopante la transición ferroeléctrica a paraeléctrica se realiza a menor

temperatura, así mismo se observó un aumento en la permitividad dieléctrica debido a una disminución del tamaño de grano, el ion La^{3+} realiza una sustitución en la red cristalina de la perovskita con el ion Ba^{2+} .

3.3 Dopaje de BaTiO_3 con Níquel

El níquel es un metal de transición, ha sido utilizado como dopante en el BaTiO_3 , permitiendo su estudio y análisis detallado a lo largo del tiempo. En 2011, Böttcher realizó su investigación sobre la incorporación y los estados de valencia de iones de níquel en el BaTiO_3 ; esta investigación se centra en cómo el dopante a diferentes concentraciones, afecta la transición de fase estructural tetragonal a la hexagonal del cerámico. (Böttcher, Langhammer, & Müller, 2011)

También, Huang (Huang, Du, Weng, & Han, 2017) en 2017 encontraron que el dopaje con Ni^{2+} afecta la estructura cristalina del BaTiO_3 , observando cambios en el tamaño de grano y dando origen a formación de fases secundarias como el NiTiO_3 , se pudo observar también que a bajas concentraciones de Ni^{2+} se obtiene una mejora en la constante dieléctrica, pero a un dopaje más elevado se reduce la capacidad dieléctrica.

En 2021, Xu y colaboradores (Xu, Huang, & Deng, 2021) estudiaron como la adición del óxido de níquel (NiO) influye en la estructura perovskita y en las propiedades dieléctricas del BaTiO_3 , alterando el tamaño de grano y la microestructura; por ende también se ve modificada la constante dieléctrica. También se hace mención que el exceso de dopaje da a la formación de fases secundarias como NiTiO_3 .

4. JUSTIFICACIÓN

Actualmente se emplean los cerámicos avanzados como el BaTiO₃ cuya principal aplicación es como un cerámico dieléctrico para la construcción de capacitores con alta constante dieléctrica y como un material piezoeléctrico para el desarrollo de dispositivos electrónicos (Rea López, 2013) por ende, se ha convertido en un material altamente utilizado en distintos elementos tecnológicos por las propiedades que posee. Diversos investigadores han realizado diferentes estudios del comportamiento de las propiedades dieléctricas del BaTiO₃ (Hreniak, Lukowaik, Maruszewski, Pazik, & Strek, 2002), de acuerdo con las necesidades que exigen los avances tecnológicos hoy en día, las propiedades del cerámico han sido superadas al ser dopado con algún elemento, y utilizando velocidades de sinterización que oscilan entre 4 °C/min (Valenzuela Carrillo, y otros, 2022).

Debido a lo anterior, se ha determinado que un cambio en la velocidad de calentamiento durante la sinterización generará cambios estructurales importantes que podrían repercutir de alguna manera en las propiedades dieléctricas de los electrocerámicos base BaTiO₃. La presente investigación está enfocada en realizar la determinación del efecto de la velocidad de calentamiento durante la sinterización de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺. El dopaje con Ni²⁺ se ha elegido para evaluar la variable mencionada debido a los resultados existentes reportados en la literatura de propiedades dieléctricas y estructurales de este compuesto dopado con Ni²⁺, por lo que el estudio de la velocidad de calentamiento permitirá determinar el impacto de esta variable en las nuevas propiedades adquiridas del BaTiO₃ dopado con Ni²⁺.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Determinar el efecto de la velocidad de calentamiento durante la sinterización en las propiedades estructurales y dieléctricas de electrocerámicos tipo BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} , sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido.

5.2 Objetivos Específicos

- Calcular las cantidades estequiométricas para 5 composiciones de BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} mediante el mecanismo de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$) x100 en peso de Ni^{2+} .
- Evaluar tres velocidades de calentamiento durante la sinterización (2, 4, 6 °C/min) para determinar el efecto sobre la evolución estructural de los compuestos.
- Elaborar dispositivos electrocerámicos para la evaluación del efecto de velocidades de calentamiento durante la sinterización sobre las propiedades dieléctricas a frecuencia de 1000 Hz.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo de investigación se empleó el mecanismo $Ba_{1-x}Ni_xTi_{1-x/4}O_3$ con composiciones $x = 0, 0.01, 0.005, 0.05, 0.1, 0.2$ (x100 en peso) de Ni^{2+} .

El método de síntesis utilizado es el método de reacción en estado sólido. Este también es conocido como método cerámico, es el método más comúnmente usado, especialmente a nivel industrial para la preparación de óxidos mixtos como las perovskitas. A pesar de su amplio uso, presenta limitaciones significativas como la baja velocidad de las reacciones entre los óxidos precursores requieren temperaturas elevadas, resultando en un alto consumo de energía y falta de homogeneidad en el tamaño de grano de los materiales obtenidos. (Palacio Santos, 2004, págs. 51-61)

La metodología utilizada para el procedimiento de este trabajo se divide en 3 etapas, las cuales se describen a continuación:

6.1 Primera etapa: Cálculos estequiométricos, pesado de las materias primas y descarbonatación de las muestras.

La primera etapa de la metodología experimental se centra en la preparación y tratamiento de los compuestos precursores; se busca tener la porción y pureza correctas para la síntesis del material. La selección de los polvos primarios, la realización de los cálculos estequiométricos, el pesado preciso de los precursores y su posterior descarbonatación. Los pasos que se llevaron a cabo para esta preparación inicial se describen de manera detallada se describen en esta sección:

1. Selección de polvos precursores:

- $BaCO_3$ (Sigma-Aldrich, CAS No. 513-77-9, 99.9%)
- TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No. 13463-67-7, 99.9%)
- NiO (Sigma-Aldrich, CAS No. 1313-99-1, 99.9%)

2. Secado de mezclas precursoras en mufla durante 24 horas a 200 °C y posteriormente colocadas en un desecador.

3. Caracterización de polvos precursores para la determinación de su pureza mediante difracción de rayos X.
4. Realización de cálculos para las cantidades necesarias de los polvos precursores BaCO_3 , TiO_2 y NiO mediante el mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, para diferentes composiciones $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2\%$ Ni^{+2} (% de peso). (Anexos A)
5. Pesaje de los polvos precursores en balanza analítica, utilizando espátula y vidrio de reloj. (Ambos instrumentos deben limpiarse previamente y entre cada pesada con acetona y algodón para evitar la contaminación de los reactivos.)
6. Las composiciones son introducidos en vasos de precipitado limpios, se les coloca un vidrio de reloj encima y son introducidos en una mufla Linderburg durante 24 horas a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, son introducidos al desecador y tapados con parafilm.
7. Las mezclas de polvos se molieron durante 30 minutos en un mortero de ágata utilizando acetona como medio controlador, posterior fueron colocados en vasos precipitados limpios tapados con parafilm.
8. Caracterización de mezcla física de composiciones $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2\%$ Ni^{+2} (% de peso) mediante difracción de rayos X (Difractómetro).
9. Las composiciones se colocaron en crisoles de alúmina y fueron introducidos a un horno Industrial para llevar a cabo la descarbonatación a $900\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 8 horas (480 minutos).

Los materiales y el equipo utilizados en la primera etapa experimental se encuentran detallados en la Tabla 1. En esta tabla se muestran los dispositivos e instrumentos necesarios para llevar a cabo los procedimientos correspondientes.

Tabla 1. Materiales y equipos usados en la etapa 1.

Materiales y equipo	
Vidrio de reloj	Mufla Linderburg
	
Espátula	Horno Industrial
	
Balanza analítica	Difractómetro Marca Equinox, Modelo 2000, radiación Co K α 1
	
Crisol de platino	Vaso precipitado
	
Parafilm "M"	Acetona
	
Desecador	Mortero de ágata



6.2 Segunda etapa: Fabricación de pellets en verde

Un paso crucial para el proceso de la experimentación es la segunda etapa, la cual se centra en la fabricación de los pellets en verde de BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} . Esta fase implica la sinterización de las mezclas precursoras, la molienda de los polvos resultantes, compactación en forma de pellets y por último el tratamiento térmico. La metodología experimental de la segunda etapa se describe detalladamente en esta sección:

1. Las mezclas físicas de los precursores se colocaron en crisoles de platino y se sinterizó a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas (300 minutos) en un horno Industrial, a tres rampas de calentamiento diferentes (2 , 4 y $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire) para dar lugar a la formación de las diferentes composiciones de BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} .
2. Los polvos BaTiO_3 fueron colocados en un mortero de ágata usando acetona como medio controlador y molidos por 30 minutos; posteriormente, fueron colocados en bolsas ziploc colocando etiquetas sobre ellos para identificar cada muestra.
3. A continuación se realizó la caracterización de cada mezcla sinterizada para las tres diferentes rampas de calentamiento (2 , 4 y $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) mediante difracción de rayos X (Difractómetro).
4. La fabricación de los pellets en verde fue realizada mediante la compactación de los polvos sinterizados en un dado de acero inoxidable de 1 cm de diámetro empleando una prensa hidráulica a una presión uniaxial de 445.34 MPa en frío.
5. Los pellets en verde fueron colocados sobre crisoles de alúmina y a continuación fueron situadas dentro del horno Industrial para su sinterización a $1200\text{ }^\circ\text{C}/$ en

atmosfera aire, empleando respectivamente las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.

6. Cada pellet por composición fue situada sobre portamuestra, el cual en su parte superior se le colocó cinta de grafito, que ayudaba a separar a la pastilla con el portamuestra. La pastilla fue recubierta con oro en un equipo Sputtering durante 3 minutos, al término la pastilla junto con el portamuestra es colocada con pinzas sobre cinta de grafito en una caja de plástico.
7. Se realizó la caracterización morfológica de muestras por medio del Microscopio electrónico de barrido (HRMEB-EDX).

Los materiales y el equipo utilizados en la segunda etapa experimental se encuentran detallados en la Tabla 2. En esta tabla se describen los dispositivos e instrumentos necesarios para llevar a cabo los procedimientos correspondientes.

Tabla 2. Materiales y equipos usados en la etapa 2.

Materiales y equipo	
Horno Industrial	Difractómetro Marca Equinox, Modelo 2000, radiación Co K α 1
	
Microscopio electrónico de barrido (HRMEB)	Equipo sputtering
	
Crisol de alumina rectangular	Cinta de Gráfico



Prensa Hidráulica



Dado de acero inoxidable



Crisol de platino



Bolsas Ziploc de 5 x 5 cm



Etiquetas



Mortero de ágata



Portamuestras



Caja de plástico



3.3 Tercera fase: Obtención de propiedades dieléctricas.

1. Cada pellet, correspondiente a una composición específica, fue desbastado con una lija microfina de grano 1500 (lija de agua extrafina).
2. Luego, el pellet se colocó dentro de un vaso de precipitado con acetona, el cual

fue introducido en un baño maría en un equipo de limpieza ultrasónica que utiliza agua desionizada. El proceso de limpieza se realizó durante 5 minutos por cada lado del pellet.

3. Posteriormente, el pellet fue recubierto en ambas caras con pintura conductora de plata-platino.
4. Se conectaron cables resistentes a altas temperaturas a cada cara del pellet, los cuales fueron vinculados a un medidor LCR.
5. El pellet, ya preparado, se colocó en un horno Thermolyne, donde se midieron los valores de capacitancia en función de la temperatura.
6. Finalmente, se utiliza la fórmula para la capacitancia de un capacitor de placas paralelas para calcular los valores correspondientes a cada pellet.

Los materiales y el equipo utilizados en la tercera etapa del experimento se encuentran detallados en la Tabla 3. En esta tabla se describen los dispositivos e instrumentos necesarios para llevar a cabo los procedimientos correspondientes.

Tabla 3. Materiales y equipos usados en la etapa 3.

Materiales y equipo	
Horno Tubo marca Barnstead Thermolyne modelo 21100	LCR-816 Gw INSTEK
	
Vaso precipitado	Lija de grano extrafino



Agua desionizada



Limpiador ultrasónico



7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 5 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) del precursor BaCO_3 (Sigma-Aldrich, CAS No. 513-77-9, 99.9%) utilizado en la síntesis de reacción de estado sólido para la obtención del BaTiO_3 . Al comparar el patrón experimental con las cartas de referencia JCPDS, se observó que los picos principales coinciden con la carta JCPDS 451471, confirmando la presencia de BaCO_3 evidenciado por los picos principales en las posiciones $2\theta \approx 27.7, 39.8, 48.6, 52, 54.3, 65.5$.

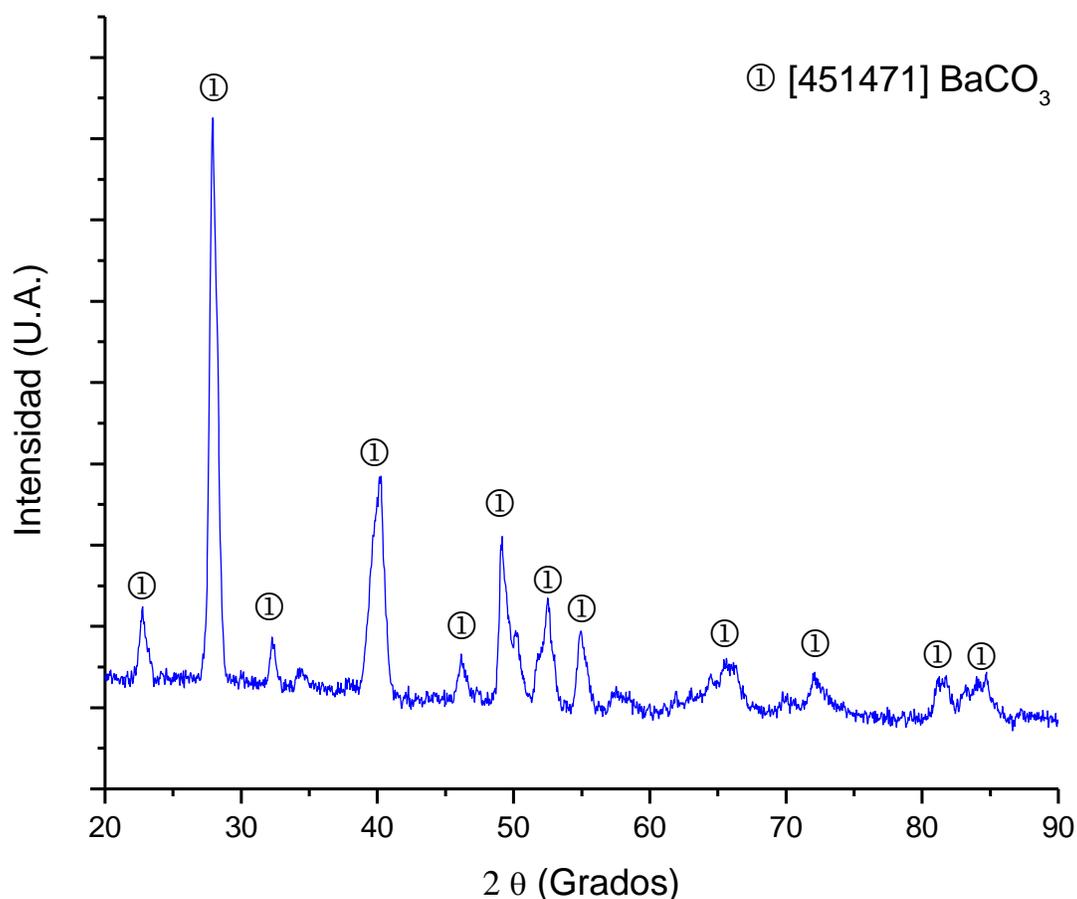


Figura 5. Patrón de difracción de BaCO_3 (Sigma-Aldrich, CAS No. 513-77-9, 99.9%)

La Figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente al TiO_2 utilizado como precursor en la síntesis de BaTiO_3 . El análisis de los picos obtenidos revela que estos corresponden a la fase cristalina de TiO_2 en su forma anatasa, con los picos más intensos observados en posiciones de $2\theta \approx 29.5, 42.8, 44.1, 45.1, 56, 62.8, 64.2$ lo cual confirma la alta pureza del TiO_2 (99.9%) proporcionado por Sigma-Aldrich (CAS No. 13463-67-7).

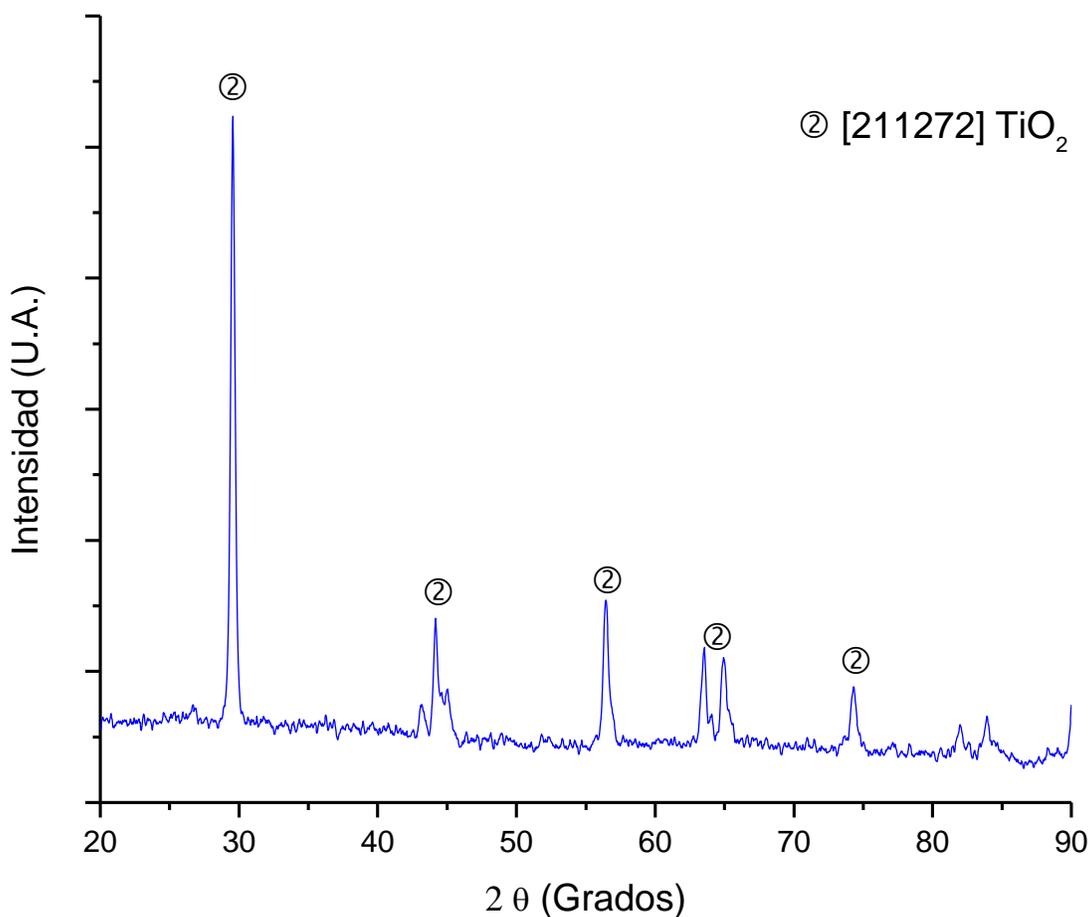


Figura 6. Patrón de difracción de TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No. 13463-67-7, 99.9%)

La Figura 7 presenta el patrón de difracción de rayos X (DRX) y corresponde al precursor NiO utilizado en este estudio. El análisis de los picos de difracción confirma la presencia NiO en su forma cristalina típica, basada en la comparación con la base de datos JCPDS (897390). Los picos más intensos aparecen en las posiciones $2\theta \approx 43.3, 50.6, 73.9, 89.7, 94.9$, los cuales corresponden a los planos cristalográficos (101), (012), (100), (113) y (202) respectivamente, lo que es característico de la bunsenite, syn - NiO. La alta intensidad de los picos indica un alto grado de cristalinidad en la muestra de NiO, lo que es consistente con el 99.9% de pureza proporcionada por Sigma-Aldrich (CAS No. 1313-99-1). No se observan picos adicionales que sugieran la presencia de impurezas o fases secundarias, lo que confirma la idoneidad del precursor para su uso en el proceso de síntesis.

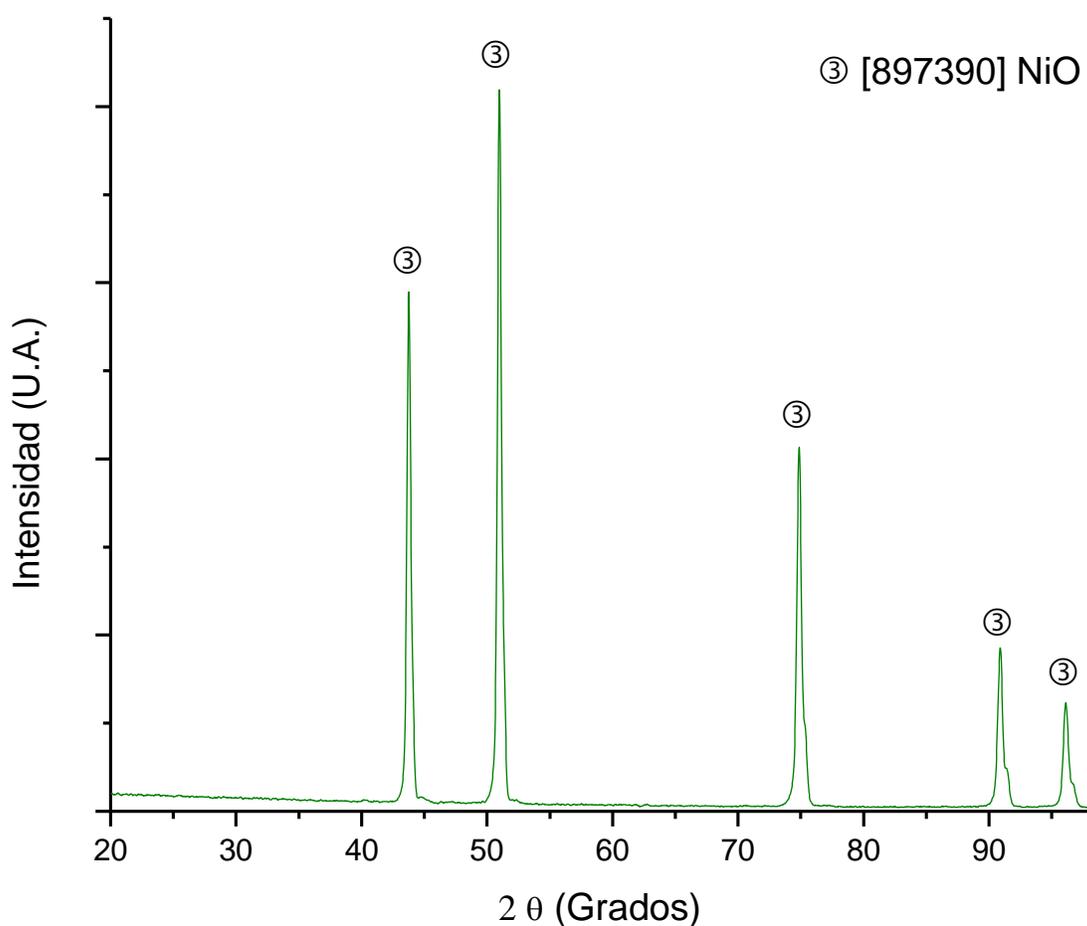


Figura 7. Patrón de difracción de NiO (Sigma-Aldrich, CAS No. 1313-99-1, 99.9%)

La Figura 8, muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de las mezclas físicas en diferentes composiciones ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2\%$ Ni²⁺ % peso) después de ser molidas en un mortero de ágata durante 30 min y antes del tratamiento térmico. El análisis de los difractogramas muestra la presencia de picos característicos de las fases precursoras utilizadas, tales como BaCO₃ (JCPDS 451471), TiO₂ en su forma anatasa (JCPDS 211272) y NiO en la forma bunsenite-syn (JCPDS 897390). Estos picos corresponden a las fases cristalinas iniciales sin reacción previa, lo que demuestra que no hubo contaminación durante la mezcla física.

En la Figura 8 no se observa la formación de BaTiO₃ o fases secundarias, lo cual es concuerda con la naturaleza de las mezclas físicas sin tratamiento térmico. Sin embargo, los picos observados proporcionan una referencia clara para comparar los patrones de DRX tras el proceso de sinterización, donde se espera la formación de fases más complejas, como BaTiO₃ y posibles fases secundarias resultantes del dopaje con Ni²⁺.

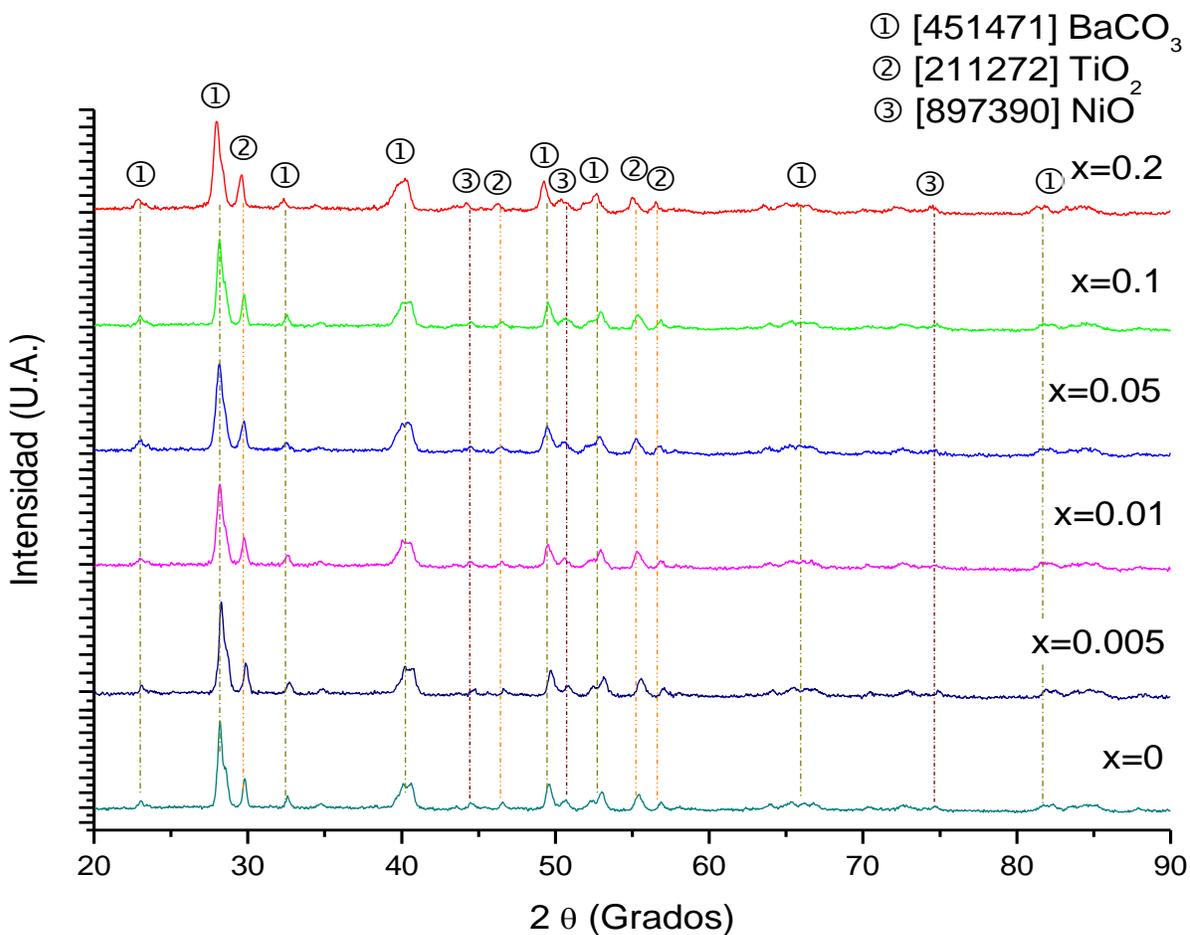


Figura 8. Patrón de difracción de mezclas físicas de las diferentes composiciones.

En las Figuras 9, 10 y 11 se presentan los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las diferentes composiciones de BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} , sinterizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas empleando rampas de calentamiento con velocidad de calentamiento de 2, 4 y $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera de aire respectivamente. Las composiciones analizadas corresponden a concentraciones de dopante de $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2% en peso de Ni^{2+} .

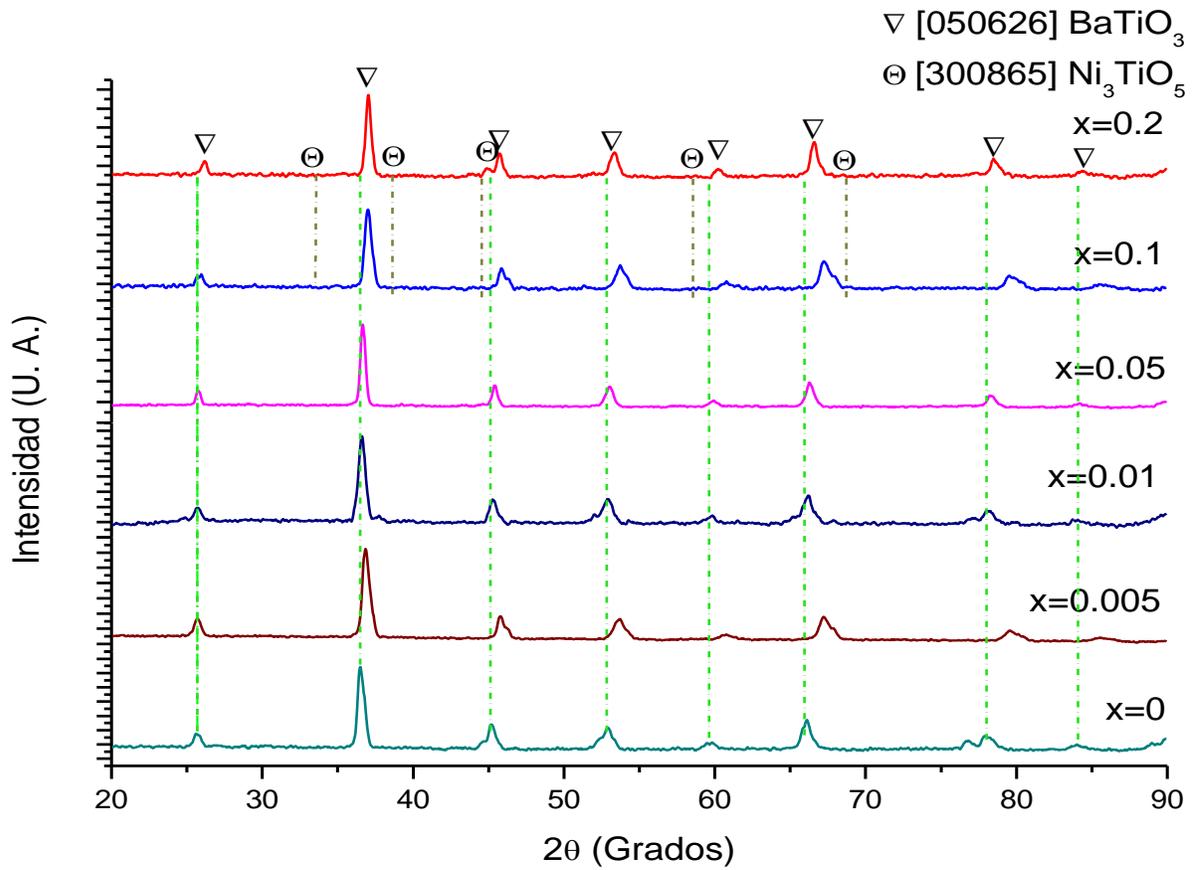


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de muestras de polvos sinterizadas a 2 °C/min hasta 1200 °C

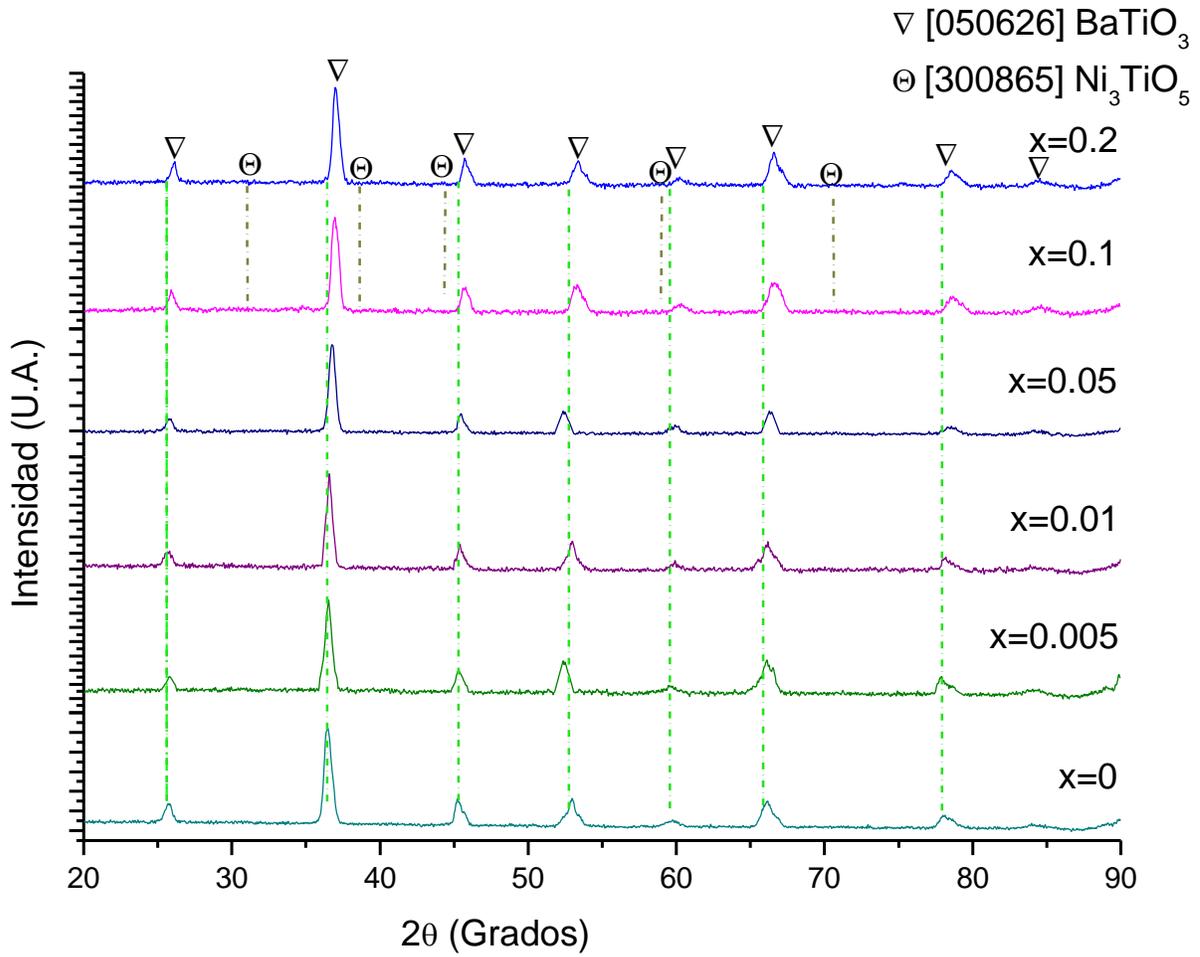


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de muestras de polvos sinterizadas a 4 °C/min hasta 1200 °C

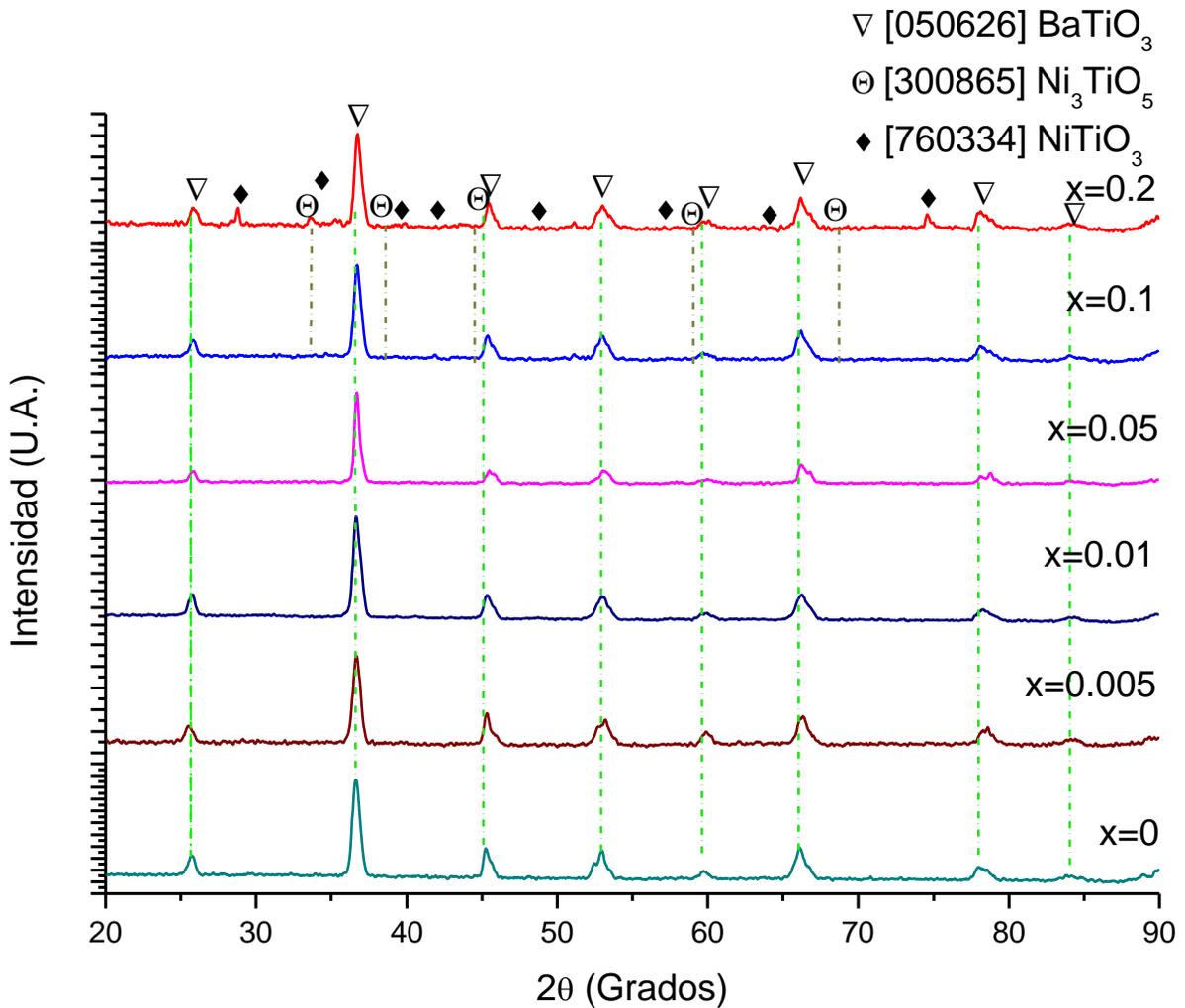


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X de muestras de polvos sinterizadas a 6 °C/min hasta 1200 °C

Los patrones de difracción permiten identificar la presencia de fases cristalinas características que, en este caso de estudio, se espera que varíen según la rampa de calentamiento empleada y el contenido de dopante utilizado.

Para las muestras dopadas con $x = 0, 0.005, 0.01$ y 0.05 % en peso, correspondientes a las Figuras 9 y 10 (rampas de calentamiento de 2 y 4 °C/min), se observó la formación de la fase tetragonal ferroeléctrica BaTiO₃ (JCPDS 050626), cuyas posiciones de difracción clave se encuentran en $2\theta \approx 25.6^\circ, 36.5^\circ,$

45.2 °, 52.4 °, 53 °, 59.3 °, 59.6 °, 59.9 °, 65.6 ° y 66 °. Estos picos corresponden a los planos (101), (110), (111), (002), (200), entre otros. Esta fase es la principal en las muestras con bajos contenidos de Ni^{2+} , lo cual indica que la estructura perovskita se mantiene estable y que el dopante no altera significativamente la formación de la fase matriz a bajas concentraciones. Sin embargo, para las muestras con concentraciones más altas de dopante ($x = 0.1$ y 0.2 % en peso), los espectros de difracción de rayos X muestran la coexistencia de la fase tetragonal de BaTiO_3 con una fase secundaria correspondiente a Ni_3TiO_5 (JCPDS 300865). La aparición de esta fase secundaria sugiere que, a mayores concentraciones de Ni^{2+} , no se haya incorporado dentro de la estructura perovskita de BaTiO_3 saturando la estructura, lo que da lugar a la formación de fases segregadas ricas en Ni.

En las muestras sinterizadas con una rampa de calentamiento de 6 °C/min (Figura 11), se observó un comportamiento similar. Para las composiciones con $x = 0, 0.005, 0.01$ y 0.05 % en peso, la fase tetragonal de BaTiO_3 es predominante, lo que indica que el incremento en la tasa de calentamiento no afecta la formación de la fase ferroeléctrica en estas concentraciones bajas de dopante. Los picos en las posiciones de 2θ mencionadas anteriormente permanecen prácticamente inalterados, lo que refuerza la estabilidad de la fase BaTiO_3 a pesar del cambio en las condiciones de sinterización.

Para las muestras con $x = 0.1$ y 0.2 % en peso tratadas a 6 °C/min, además de la mezcla de fases BaTiO_3 y Ni_3TiO_5 observada previamente, se identificó en la Figura 11 una tercera fase secundaria en la muestra con $x = 0.2$ % en peso, correspondiente a NiTiO_3 (JCPDS 760334) ya estudiada previamente por Böttcher y otros (Böttcher, Langhammer, & Müller, 2011).

Adicionalmente, en estudios previos realizados por (Babatope O. , Omotayo A. , & Nonhlangabezo, 2022) indicaron que la especie NiTiO_3 presenta una estructura tipo ilmenita, presenta propiedades semiconductoras y capacidad para exhibir polarización bajo la influencia de un campo eléctrico. Estos resultados resaltan la complejidad del sistema $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}$, donde el dopaje con Ni^{2+} puede no solo

modificar la estructura de la perovskita, sino también inducir la formación de fases electroactivas adicionales.

Por otro lado, el análisis de las Figuras 9, 10 y 11 revela un desplazamiento significativo hacia la derecha en los picos correspondiente a $2\theta \approx 36.5^\circ$, 42.2° (planos (110) y (111)) como se puede observar en la Tablas 4 y 5, Figuras 9, 10, 11, lo que sugiere una contracción de la celda unitaria a medida que aumenta la concentración de Ni^{2+} . Este fenómeno es atribuible a la sustitución de los iones Ti^{4+} en el sitio B de la estructura perovskita por iones Ni^{2+} , los cuales tienen un radio iónico más pequeño. Este reemplazo genera una disminución en el volumen de la celda unitaria, lo que se manifiesta como un desplazamiento en los ángulos de difracción. (Barrientos Hernández, y otros, 2022)

Finalmente, Ganguly y otros (Ganguly, M., Rout, S., Woo, W. S., Ahn, C. W., & Kim, I. W., 2013) reportaron la presencia de un pico doble en $2\theta \approx 52^\circ$ en el patrón de difracción de BaTiO_3 , el cual corresponde a los planos (002) y (200) de la fase tetragonal. Este pico doble fue observado en las muestras estudiadas, confirmando la naturaleza tetragonal del BaTiO_3 (JCPDS 050626).

7.1.1 Tamaño de Cristalito

La magnitud llamada tamaño de cristalita (TC) corresponde a las dimensiones de la región que produce la dispersión coherente de los rayos X, en el cual es posible aplicar la operación de simetría de traslación. Esta magnitud es del orden de 1000 Å.

El término “cristalita” se emplea en sustitución de los términos como “dominio coherente de difracción” o “tamaño de grano”. En materiales nanocristalinos el tamaño de grano es muy pequeño ($\approx 10 - 100 \text{ nm}$), lo que impide que exista una subestructura.

Las Figuras 12 y 13 muestran la evolución de tamaño de cristalitos para cada muestra analizada, determinada a partir del ensanchamiento de los picos de DRX. Usando el software Origin se realizó el ajuste Gaussiano para determinar la intensidad, el área bajo la curva y el valor de FWHM (ancho completo a mitad de la máxima intensidad) (Flores-Ramírez, J. A, y otros, 2021). El tamaño de los cristalitos se calculó empleando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\gamma}{B \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

- t = Tamaño de cristalito (m)
- γ = Longitud de onda
- B = Línea de extensión de la mitad de la intensidad máxima (FWHM) en radianes
- θ = Ángulo de Bragg
- k = Factor de forma (constante = 1.15)

(Hernández-Lara, Pérez Labra, Gutierrez-Hernández, & Barrientos-Hernández, 2019).

En la Figura 12 se puede apreciar el comportamiento el plano cristalino (110), para las composiciones sin fase secundaria ($x = 0, 0.005, 0.01$ y 0.05% en peso) en las tres rampas de calentamiento, sinterizadas hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

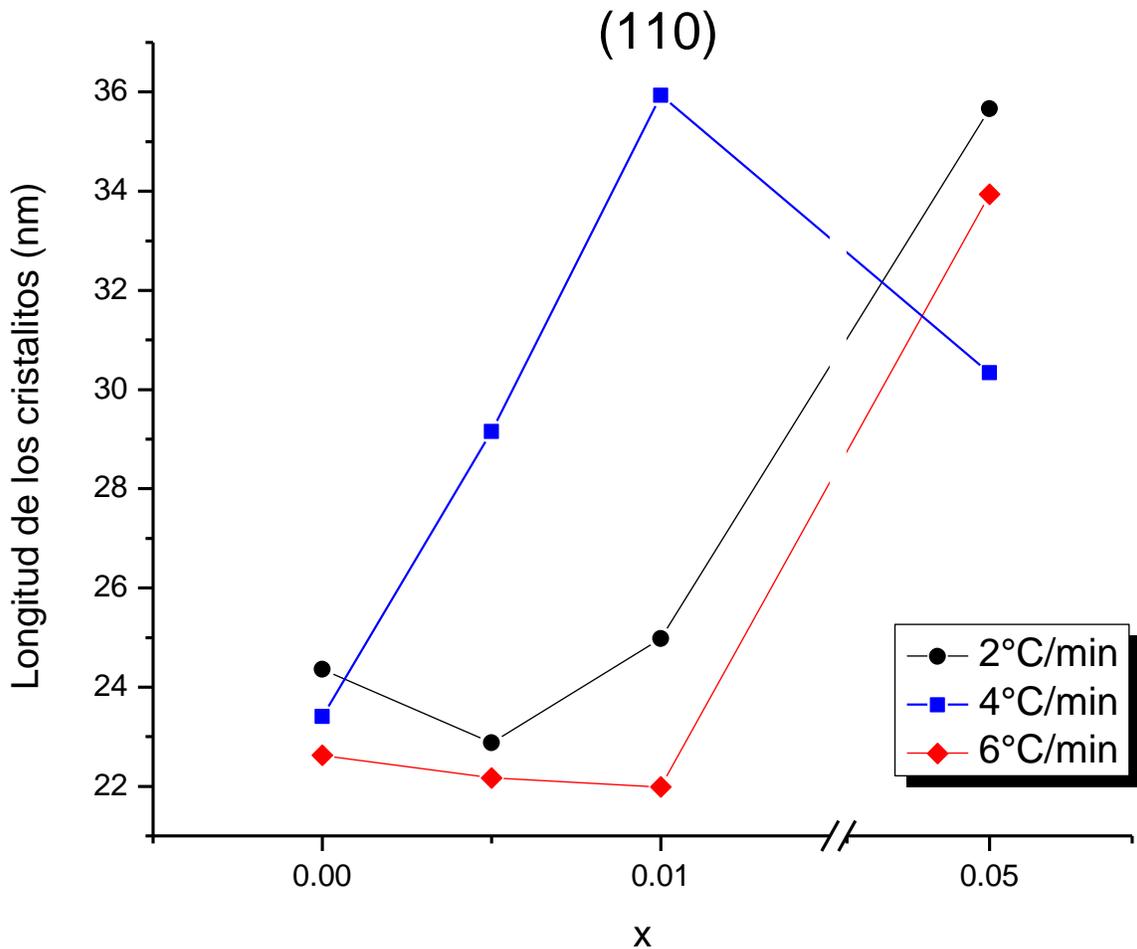


Figura 12. Tamaño de cristalitas obtenidos para polvos sinterizados a 1200 °C en el plano cristalino (110)

La longitud de los cristalitas de la Figura 12 para la rampa de 2 °C/min comienza con un valor de 24.35 nm para $x = 0$, disminuyendo a 22.85 nm para $x = 0.005$; posteriormente, aumento a 24.97 nm y 35.68 nm para las composiciones de $x = 0.01$ y 0.05, respectivamente. Mientras, para la rampa de 4 °C/min, la longitud de los cristalitas aumenta gradualmente 21.75 nm ($x = 0$), 23.54 nm ($x = 0.005$) y 25.66 nm ($x = 0.01$), pero luego disminuye a 23.91 nm en $x = 0.05$. Finalmente, la rampa de 6 °C/min el tamaño de cristalito comienza en 22.66 para $x = 0$, disminuyendo a 22.21 nm y 21.94 para $x = 0.005$ y 0.01, aumentando a 35.69 nm para $x = 0.05$.

La Figura 13 muestra el plano cristalino (111) en las composiciones sin fase secundaria ($x = 0, 0.005, 0.01$ y 0.05 % en peso), obtenidas bajo las tres rampas de calentamiento y sinterizadas a 1200 °C.

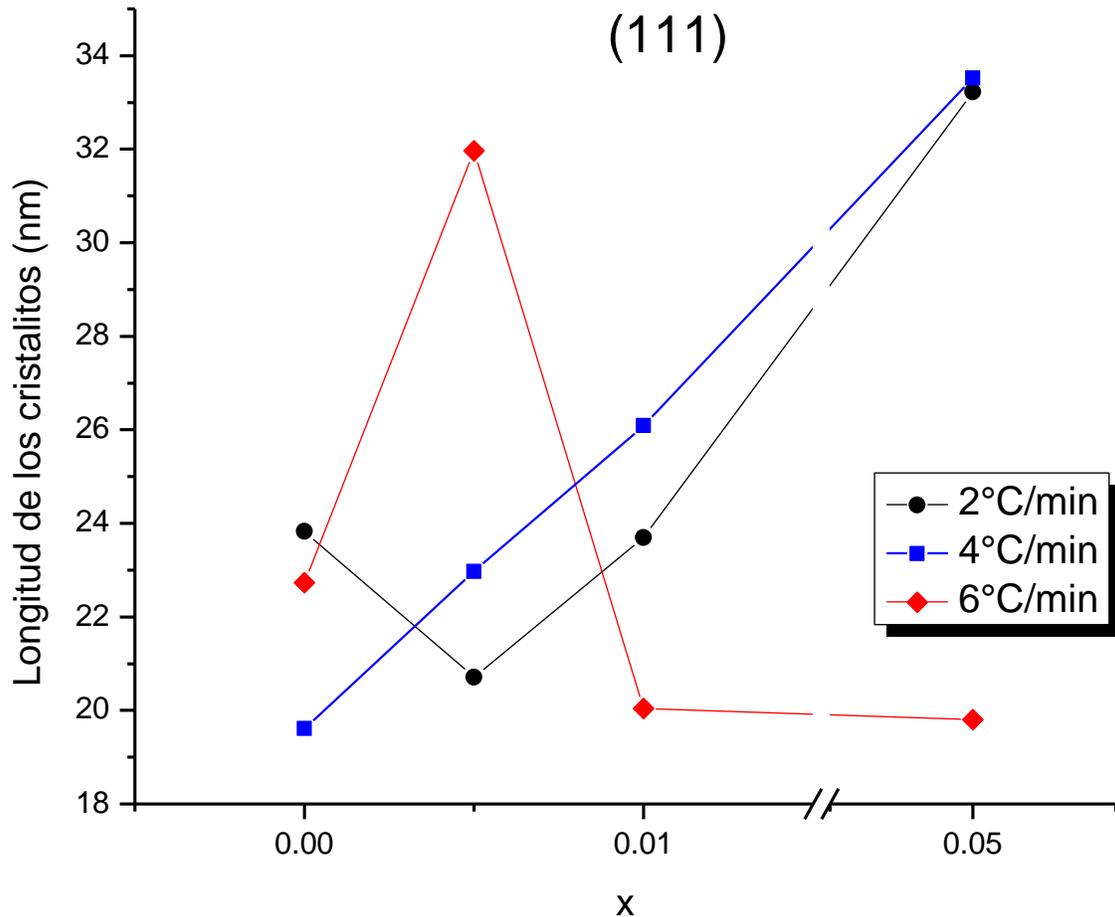


Figura 13. Tamaño de cristalitas obtenidos para polvos sinterizados a 1200 °C en el plano (111)

La Figura 13, para la rampa de 2 °C/min, se observa que la longitud de los cristalitas inicia en 23.83 nm para $x = 0$, disminuyendo a 20.71 nm en $x = 0.005$ y luego incrementa a 23.71 nm y 33.22 nm en $x = 0.01$ y $x = 0.05$, respectivamente. Posteriormente, la rampa de 4 °C/min, se observa un incremento progresivo en el tamaño de cristalito desde 20.75 nm en $x = 0$, a 22.33 nm en $x = 0.005$, 23.81 nm en $x = 0.01$, hasta 27.31 nm en $x = 0.05$. Por otro lado, en la rampa de 6 °C/min, el

tamaño de cristalito parte de 22.73 nm en $x = 0$, experimentando una variación con 31.96 nm en $x = 0.005$ y 20.04 nm en $x = 0.01$, para luego disminuir ligeramente a 19.79 nm en $x = 0.05$.

Mientras, las Tablas 4 y 5, se pueden observar los valores del tamaño de los cristalitos para cada rampa de calentamiento y composición, en los planos (110) y (111).

Tabla 4. Tamaño de cristalito de planos cristalinos (110)

Planos cristalinos (110)						
x	2 °C/min		4 °C/min		6 °C/min	
	Posición del pico 2θ	L (nm)	Posición del pico 2θ	L (nm)	Posición del pico 2θ	L (nm)
0	36.54659	24.35	36.49522	21.75	36.64978	22.66
0.005	36.59573	22.85	36.52196	23.54	36.67691	22.21
0.01	36.64361	24.97	36.57912	25.66	36.69307	21.94
0.05	36.67006	35.68	36.71282	23.91	36.70059	35.69
Promedio L (nm)	26.9625		23.715		25.625	

Tabla 5. Tamaño de cristalito de planos cristalinos (111)

Planos Cristalinos (111)						
x	2 °C/min		4 °C/min		6 °C/min	
	Posición del pico 2θ	L (nm)	Posición del pico 2θ	L (nm)	Posición del pico 2θ	L (nm)
0	45.21038	23.83	45.34551	20.75	45.35818	22.73
0.005	45.33631	20.71	45.36234	22.33	45.35626	31.96
0.01	45.28942	23.71	45.439	23.81	45.42593	20.04
0.05	45.41449	33.22	45.46003	27.31	45.55786	19.79
Promedio L (nm)	25.3675		23.55		23.6366	

Se obtuvo un promedio estimado para la rampa de calentamiento de 2 °C/min en el plano (110) de 26.9625 nm, mientras en el plano (111) fue de 25.3675 nm; en la rampa de 4 °C/min en los planos (110) y (111) el promedio de longitud de los cristalitas fue de 23.715 nm y 23.55 nm respectivamente, mientras que el promedio estimado en la rampa de sinterización de 6 °C/min en los mismos planos fue de 25.625 nm y 23.6366 nm respectivamente.

7.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRMEB)

Para la determinación del tamaño de grano obtenido después de la sinterización a 2, 4 y 6 °C/min, seis micrografías para cada rampa de calentamiento en las muestras con $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ (% en peso) fueron adquiridas en diferentes zonas de cada pastilla. Las imágenes fueron analizadas con el software de procesamiento de imágenes "ImageJ" (Eckard Picht, Zima A.V. et al, 2007) obteniendo como resultado un histograma de distribución de tamaño de grano para cada composición.

7.2.1 Tamaño de grano empleando rampa de sinterización de 2 °C/min

Las Figuras 14, 15, 16, 17, 18 y 19 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRMEB) para la muestra de BaTiO₃ sinterizado a 2 °C/min con composiciones de $x = 0, 0.005, 0.01, 0.5, 0,1$ y 0.2 (% en peso) respectivamente.

Las micrografías presentadas en la Figura 14 fueron obtenidas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.6 mm. La Figura 14a presenta una escala de 10 μm con un aumento de x2000; la Figura 14b, una escala de 1 μm con un aumento de x5000; la Figura 14c, una escala de 1 μm con un aumento de x10000; y la Figura 14d, una escala de 1 μm con un aumento de x25000.

De manera similar, las micrografías de la Figura 15 empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.6 mm. La Figura 15a tiene una escala de 10 μm con un aumento de x1000, mientras que las Figuras 15b, 15c y 15d muestran escalas de 1 μm con aumentos de x5000, x10000 y x20000, respectivamente.

En la Figura 16 se observa la morfología del BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} 0.01 (% en peso), obtenida con una distancia de trabajo de 9.4 mm empleando un voltaje de 10 kV. La Figura 16a presenta una escala de 10 μm con un aumento de x1000, mientras que las Figuras 16b, 16c y 16d tienen una escala de 1 μm con aumentos de x5000, x10000 y x20000, respectivamente.

Las micrografías de la Figura 17 fueron adquiridas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 8.6 mm. Todas las imágenes tienen una escala de 1 μm . Las Figuras 17a y 17b muestran un aumento de x3000, la Figura 17c un aumento de x10000, y la Figura 17d un aumento de x20000.

En la Figura 18 se presentan micrografías obtenidas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 8.7 mm. La Figura 18a muestra un aumento de x2000 con una escala de 10 μm , mientras que las Figuras 18b, 18c y 18d tienen una escala de 1 μm y aumentos de x5000, x10000 y x15000, respectivamente.

Por último, las micrografías de la Figura 19 muestran la morfología del BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} 0.2 (% en peso). Estas imágenes fueron obtenidas con una distancia de trabajo de 7.8 mm, empleando un voltaje de 10 kV y una escala de 1 μm . La Figura 19a tiene un aumento de x3000, la Figura 19b un aumento de x10000, la Figura 19c un aumento de x15000, y la Figura 19d un aumento de x25000.

x = 0

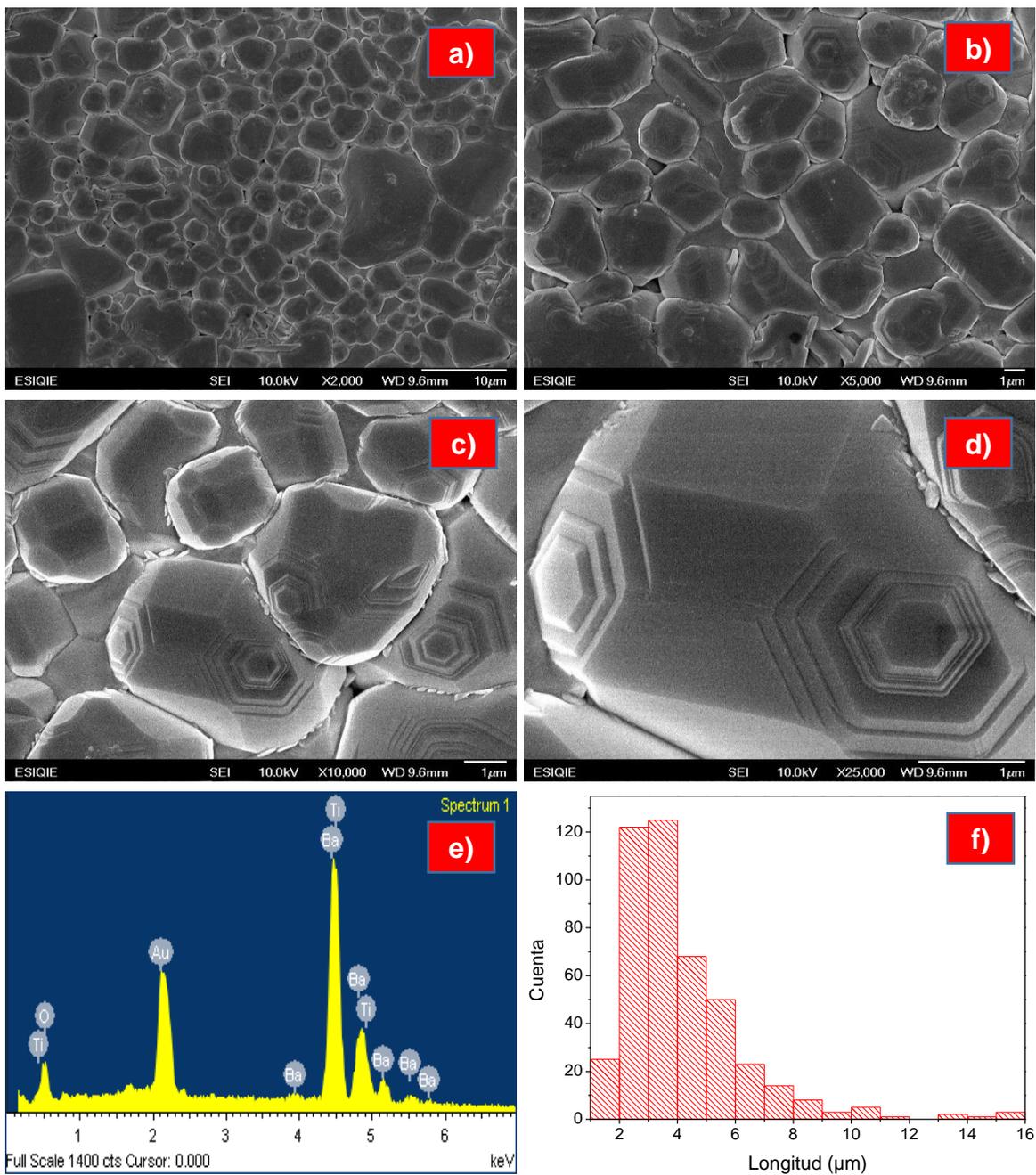


Figura 14. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0 sinterizado a 2 °C/min. a) 1000x b) 5000x c) 10000x d) 25000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.005

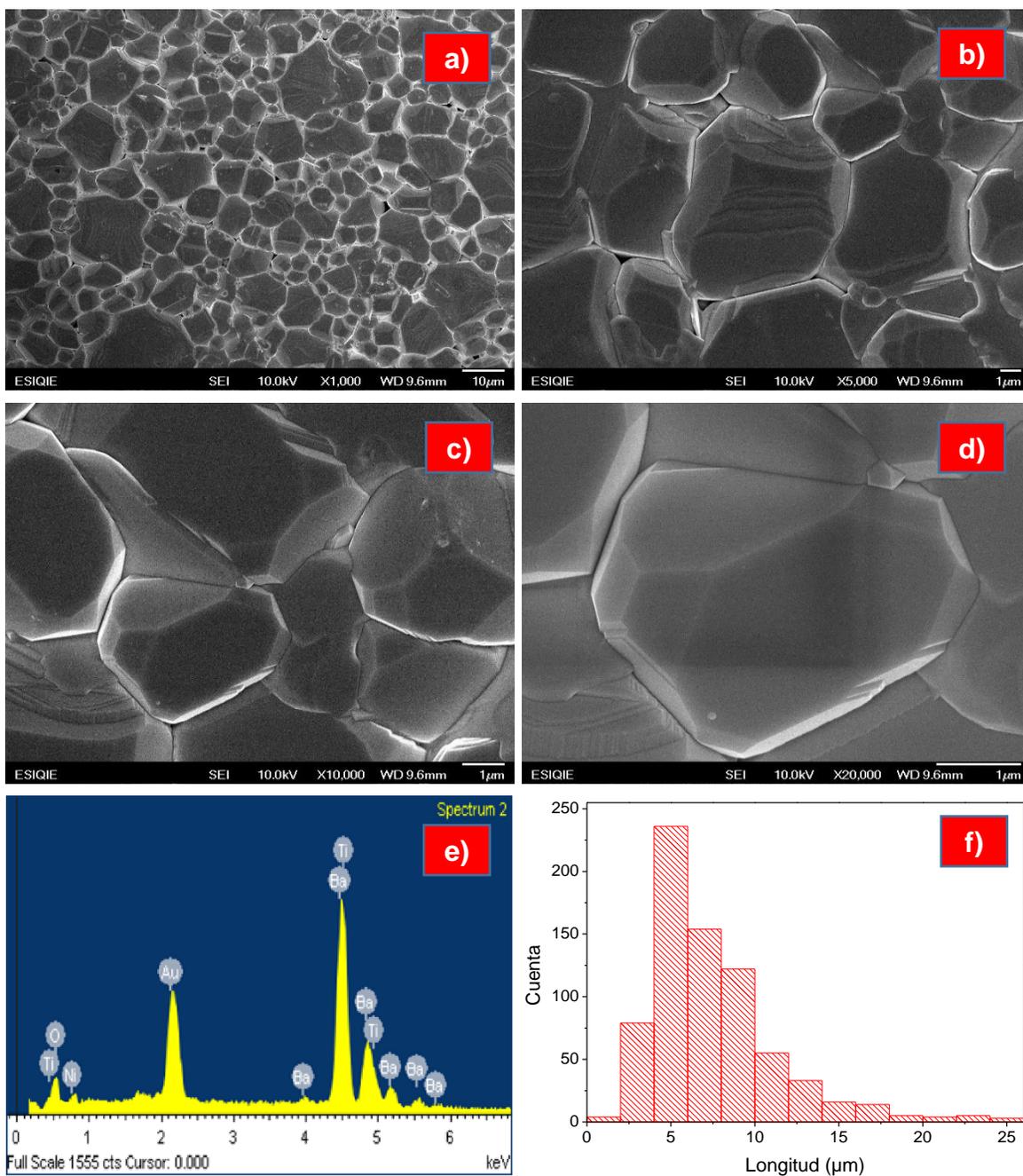


Figura 15. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.005 sinterizado a 2 °C/min. a) 2000x b) 5000x c) 10000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.01

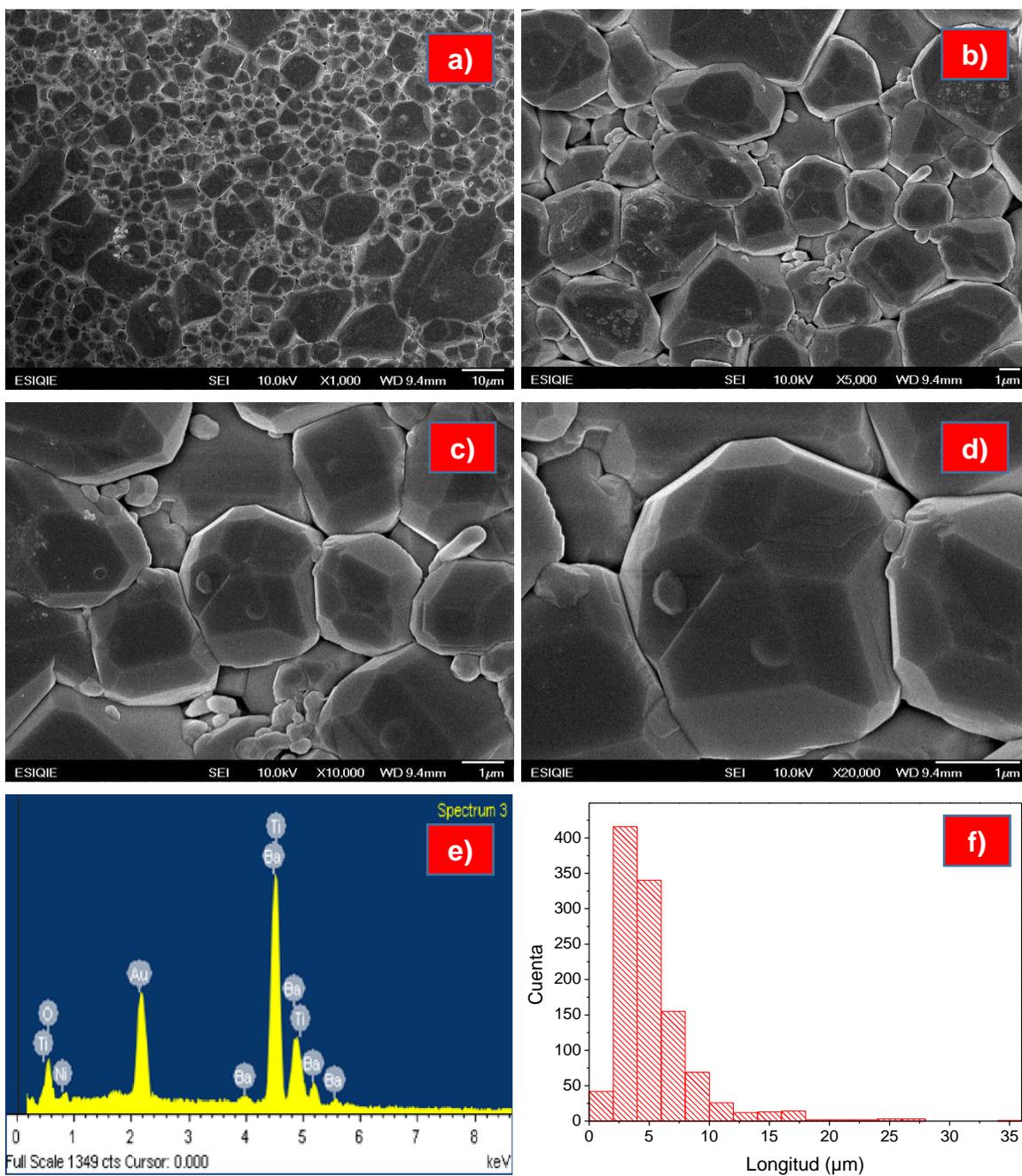


Figura 16. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.01 sinterizado a 2 °C/min. a) 1000x b) 5000x c) 10000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.05

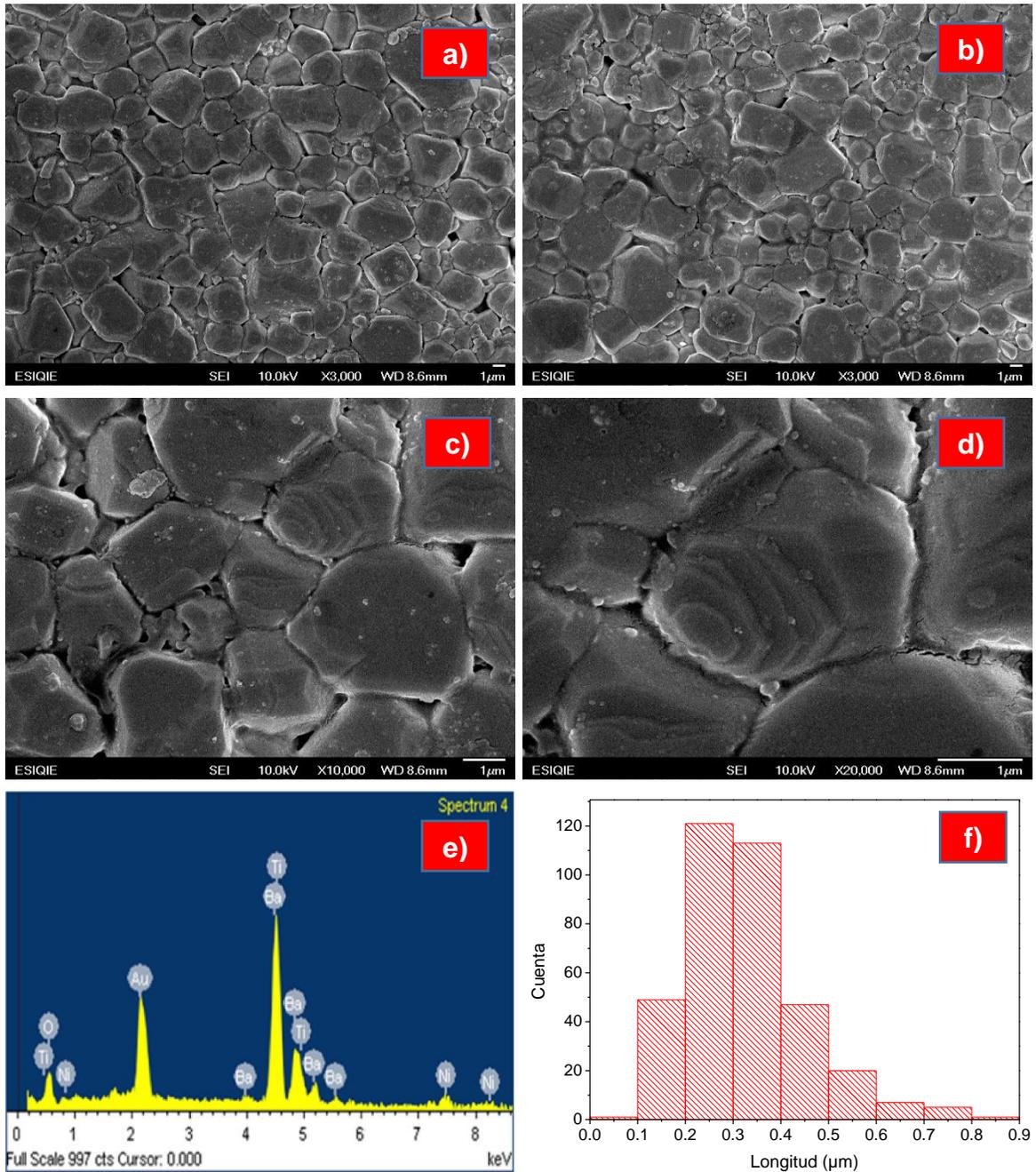


Figura 17. HRMEB de micrografías de BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} para $x = 0.05$ sinterizado a $2^\circ\text{C}/\text{min}$. a) 3000x b) 3000x c) 10000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano.

x = 0.1

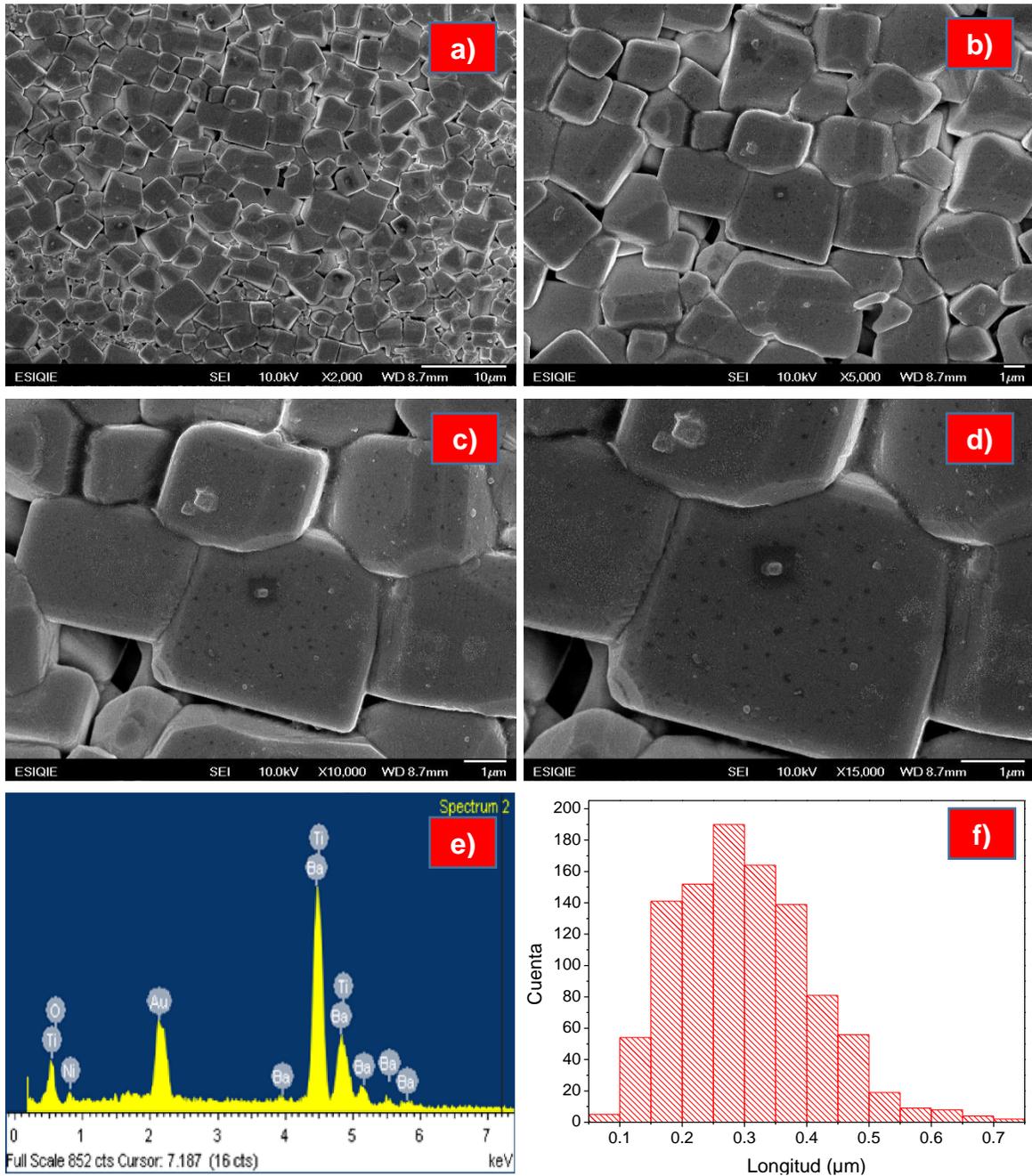


Figura 18. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 2 °C/min. a) 3000x b) 10000x c) 15000x d) 25000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.2

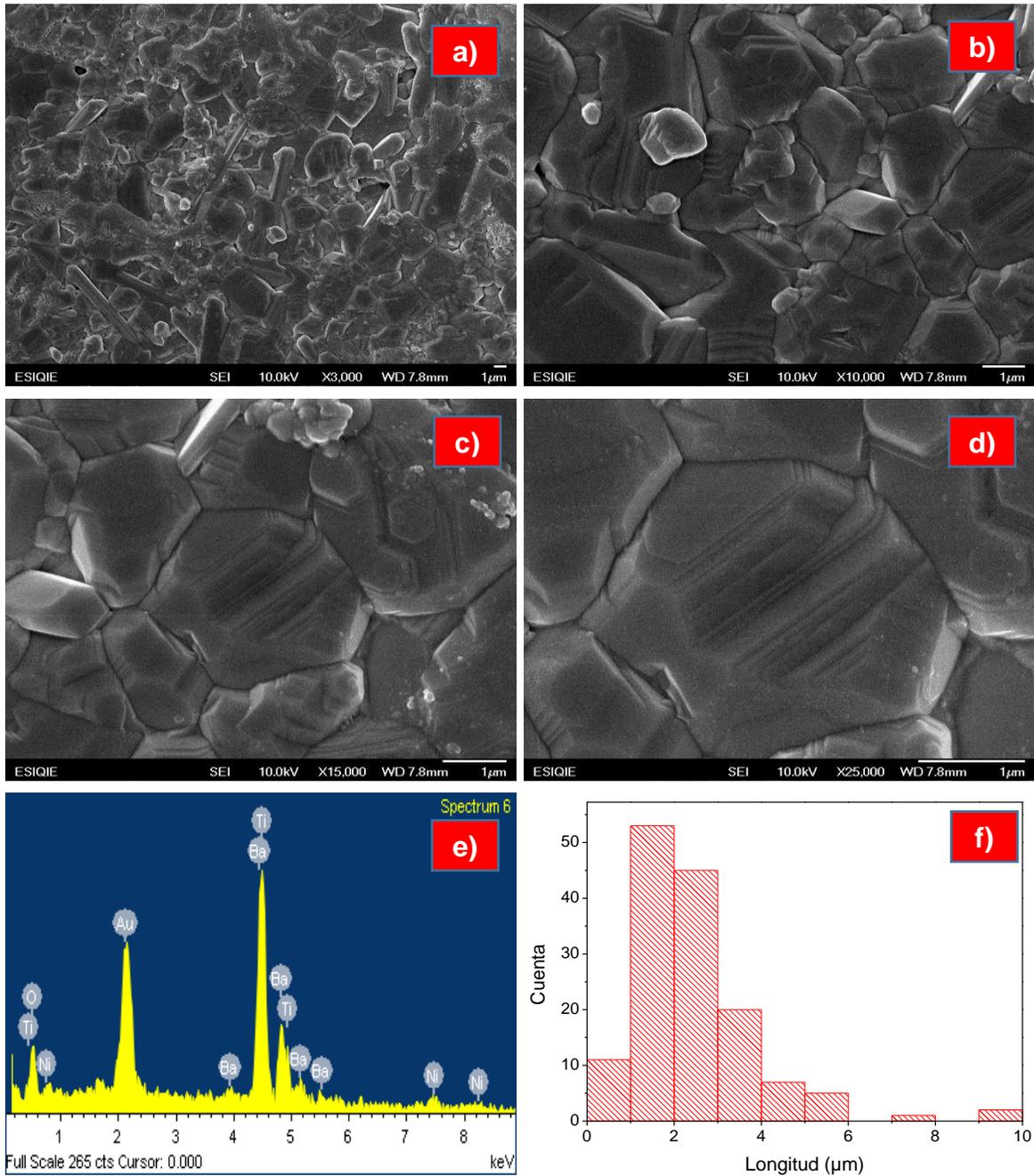


Figura 19. a), b), c), d) HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 2 °C/min. e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

Las Figuras 14, 15, 16 y 17 incisos a a la d, muestran una morfología de forma hexagonal de las caras superficiales visibles de los granos, lo cual se puede atribuir a los fenómenos ocurridos durante el proceso de sinterización de las partículas cristalinas, en el que inicialmente se produce una contracción centro-centro de las partículas esféricas, tomando una forma tridimensional de un tetracaidecaedro. Se puede observar que las diferentes morfologías se caracterizaron por ser estructuras granulares facetadas aglomeradas de un tamaño variado. (Martínez López, y otros, 2023)

Las Figuras 14, 15, 16, 17, 18 y 19 inciso e, muestran los microanálisis EDS, estos análisis permitieron corroborar que la composición elemental de las partículas BaTiO₃ analizadas incluyeron los elementos bario, oxígeno y titanio. Además, en las Figuras 15e, 16e, 17e, 18e y 19e se pudo observar la presencia de níquel, lo que corroboró la incorporación de este elemento en la estructura del BaTiO₃. La presencia del pico de oro se debe a la técnica de preparación de la muestra para evitar la acumulación de carga en la superficie de la muestra de la misma, que pueda distorsionar la imagen HRMEB. El oro fue empleado para recubrir por pulverización catódica.

Las Figuras mencionadas en los incisos f, presentan los histogramas de distribución del tamaño de grano para las muestras sinterizadas a una rampa de 2 °C/min. En los seis casos, se observa un sesgo hacia la derecha en los histogramas, lo que indica que la mayoría de los datos se concentra en el extremo derecho, donde se encuentra el pico más alto. Esto sugiere que una gran proporción de los granos tiene un tamaño menor, mientras que hay menos datos hacia la izquierda, lo que representa una cantidad reducida de granos de mayor tamaño. Este patrón sugiere que la sinterización a esta rampa de calentamiento tiende a producir principalmente granos pequeños, con solo unos pocos de mayor tamaño.

La Tabla 6 presenta los resultados del análisis morfológico de muestras de BaTiO₃ dopadas con diferentes concentraciones de Ni²⁺ (x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2), obtenidas mediante sinterización empleando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los resultados analizados y obtenidos son datos estadísticos descriptivos como las medidas de tendencia central y medidas de dispersión (tamaño mínimo, máximo, mediana, promedio y desviación estándar, coeficiente de variación), que indican la dispersión relativa de los tamaños.

Tabla 6. Datos estadísticos de tamaño de grano a una rampa de calentamiento de 2 °C/min

2 °C/min						
x	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
0	1.455	15.51	3.573	4.1441	2.1514	52%
0.005	1.461	25.72	6.503	7.4799	3.8261	51%
0.01	0.9317	35.6	4.365	5.3254	3.5619	67%
0.05	0.0714	0.308	0.3085	0.3245	0.1259	39%
0.1	0.05998	0.7243	0.28905	0.30108	0.1096	36%
0.2	0.6132	9.348	2.169	2.4807	1.4476	58%

El tamaño promedio de grano para las composiciones de BaTiO₃ sin dopaje es de 4.1441 μm , con una desviación estándar de 2.1514 μm , lo que da un coeficiente de variación (CV) de 52%, esto indica una distribución de tamaños de grano relativamente amplia, con una alta variabilidad en la morfología granular. Al introducir una pequeña cantidad de Ni²⁺ (x = 0.005), se observa un aumento en el tamaño promedio de los granos, alcanzando un promedio de 7.4799 μm , y para la concentración de x = 0.01 baja a un promedio de 5.3254 μm , con una desviación estándar de 3.8261 μm y 3.5619 μm , respectivamente, y coeficientes de variación de 51% y 67%. Esto indica que, aunque hay un aumento en el tamaño promedio, la distribución de tamaños sigue siendo dispersa.

En las muestras con contenido de dopante de mayor concentración, el tamaño promedio de los granos disminuyó considerablemente. Para una concentración de $x= 0.05$, el tamaño promedio fue de $0.3245 \mu\text{m}$, con una baja desviación estándar ($0.1259 \mu\text{m}$) y un CV de 39%, lo cual indica una distribución de tamaño de grano más uniforme. Para la concentración de $x = 0.1$, el tamaño promedio de grano fue de $0.30108 \mu\text{m}$, con un CV aún menor de 36%. Esto sugiere que el aumento en la concentración de Ni^{2+} actúa como inhibidor del crecimiento de los granos, promoviendo una estructura granular más fina y también homogénea.

Para la muestra con la concentración más alta de Ni^{2+} , se observó que el tamaño promedio del grano aumentó a $2.4807 \mu\text{m}$, con una desviación estándar de $1.4476 \mu\text{m}$ y un CV de 58%. Este cambio sugiere una posible reactivación del crecimiento de grano debido a la saturación del dopante, que puede alterar la estructura de los límites de grano y reducir el efecto inhibitorio observado en concentraciones intermedias.

7.2.2 Tamaño de grano empleando rampa de sinterización de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Las Figuras 20, 21, 22, 23, 24 y 25 muestran imágenes de HRMEB de las muestras de BaTiO_3 sinterizadas a una velocidad de calentamiento de $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, correspondientes a las concentraciones de $x = 0, 0.005, 0.01, 0.5, 0.1$ y 0.2 (% en peso).

Las micrografías de la Figura 20 fueron adquiridas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.3 mm. La Figura 20a muestra una escala de $10 \mu\text{m}$, mientras las Figuras 20b, 20c y 20d tienen una escala de $1 \mu\text{m}$, con aumentos de $\times 5000$, $\times 10000$, $\times 15000$ respectivamente.

En la Figura 21 se observa la morfología del BaTiO_3 dopado con $\text{Ni}^{2+} 0.005$ (% en peso), obtenida con una distancia de trabajo de 9.3 mm, empleando un voltaje de 10 kV a una escala de $10 \mu\text{m}$. La Figura 21a tiene un aumento de $\times 500$, mientras la

Figura 21b tiene un aumento de x1000, la Figura 21c tiene un aumento de x1300 y por último la Figura 21d tiene un aumento de x2500.

Las micrografías presentadas en la Figura 22 fueron obtenidas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.3 mm. La Figura 22a presenta una escala de 10 μm con un aumento de x1000; la Figura 22b, una escala de 1 μm con un aumento de x3000; la Figura 22c, una escala de 1 μm con un aumento de x10000; y la Figura 22d, una escala de 1 μm con un aumento de x15000.

De manera similar, las micrografías de la Figura 23 emplearon un voltaje de 10 kV, una escala de 1 μm a una distancia de trabajo de 9.9 mm en cada inciso. Las Figuras 23a, 23b, 23c y 23d tienen un aumento de x3000, x5000, x10000 y x16000 respectivamente.

Las micrografías de la Figura 24 muestran la morfología del BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} (0.1% en peso). Estas imágenes fueron obtenidas a una distancia de trabajo de 9.9 mm, y un voltaje de 10 kV. La Figura 24a tiene un aumento de x1500 con una escala de 10 μm , la Figura 24b un aumento de x3000 a una escala de 1 μm , la Figura 24c un aumento de x8000 a una escala de 1 μm , y la Figura 24d un aumento de x13000 a una escala de 1 μm .

Por último, en la Figura 25 se presentan micrografías obtenidas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.2 mm. La Figura 25a empleó un aumento de x2000 con una escala de 10 μm , mientras que las Figuras 25b, 25c y 25d tienen una escala de 1 μm y aumentos de x4000, x7000 y x20000, respectivamente.

x = 0

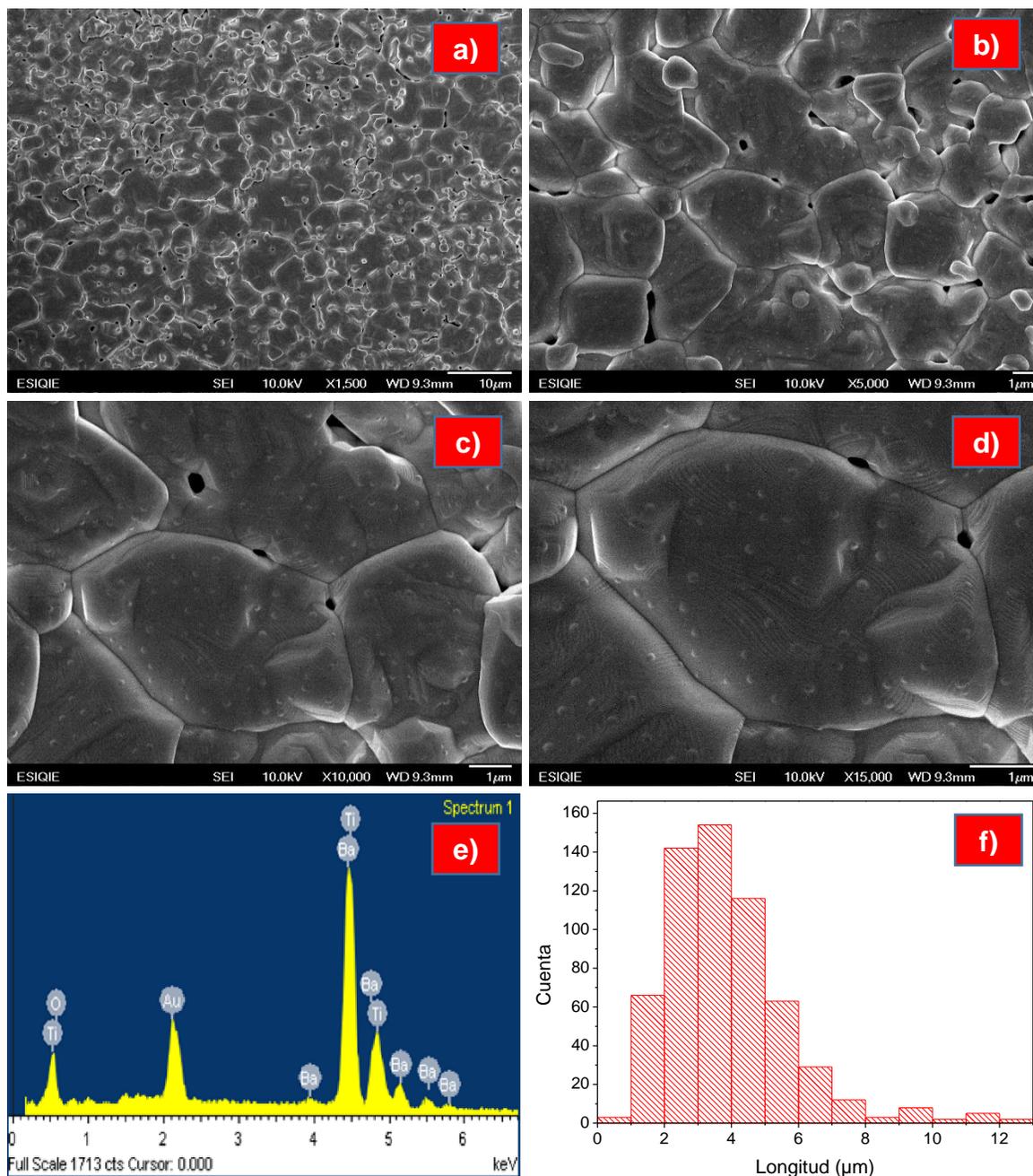


Figura 20. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0 sinterizado a 4 °C/min. a) 1500x b) 5000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.005

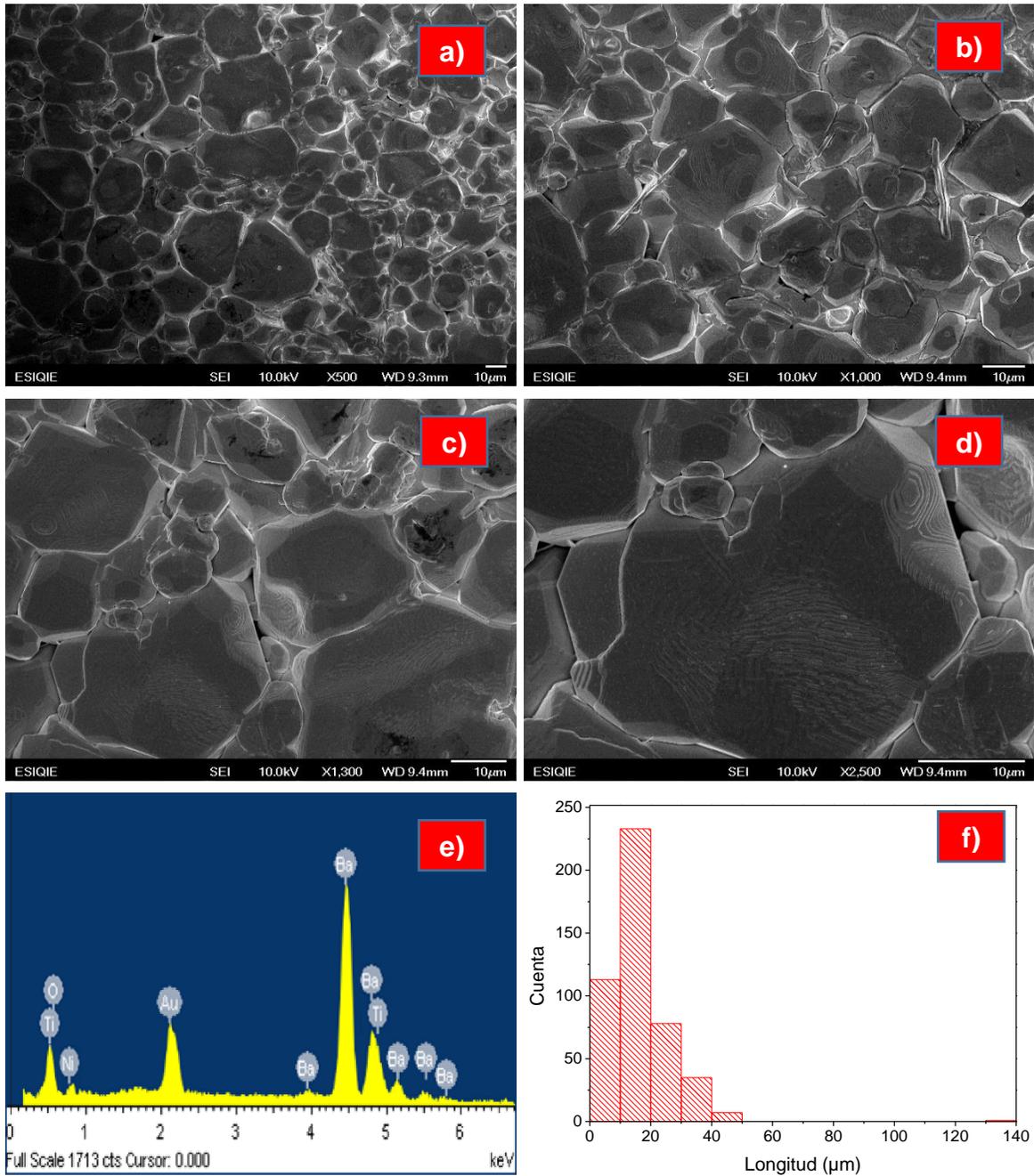


Figura 21. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.005 sinterizado a 4 °C/min. a) 500x b) 1000x c) 1300x d) 2500 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.01

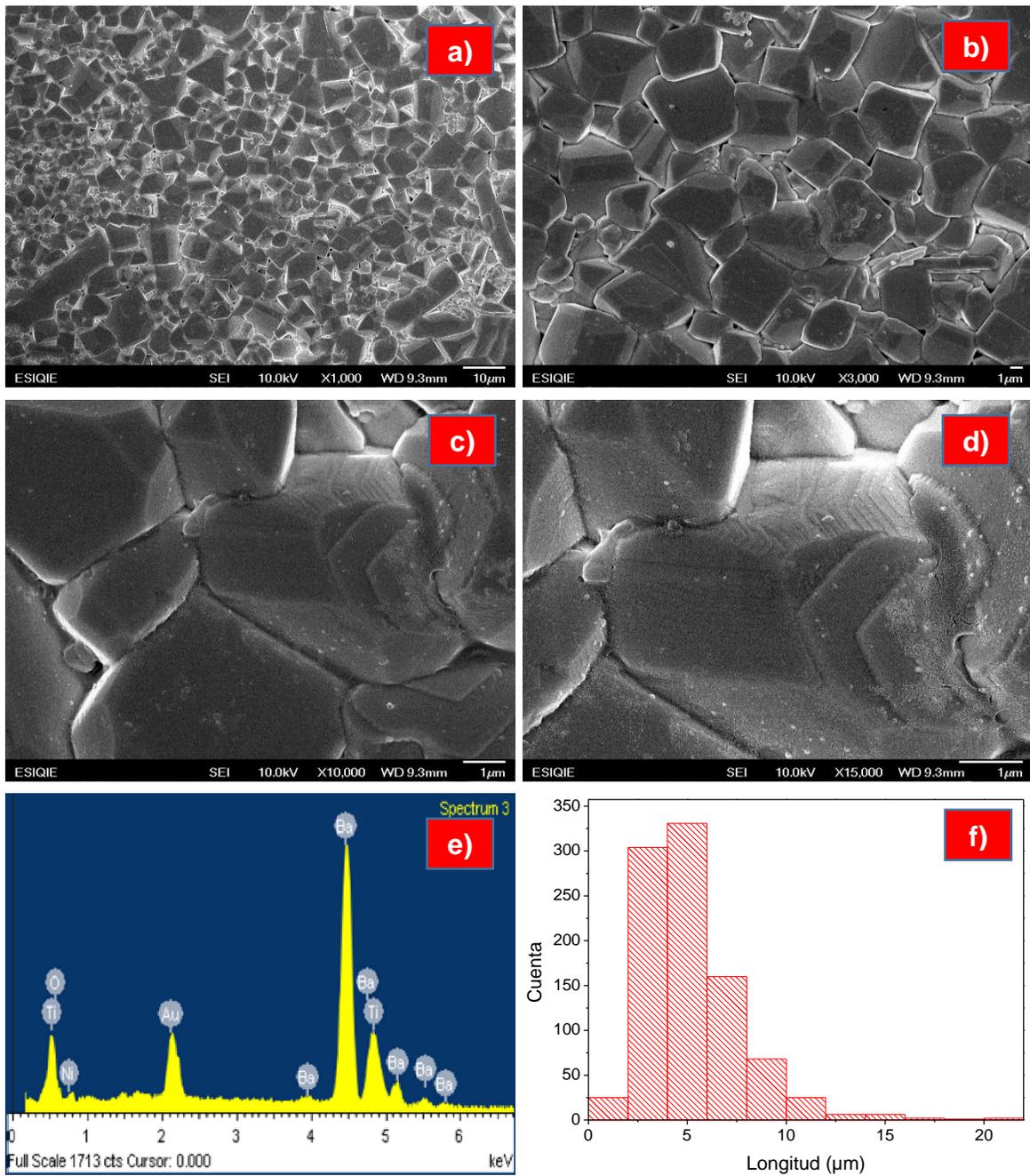


Figura 22. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.01 sinterizado a 4 °C/min. a) 1000x b) 3000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.05

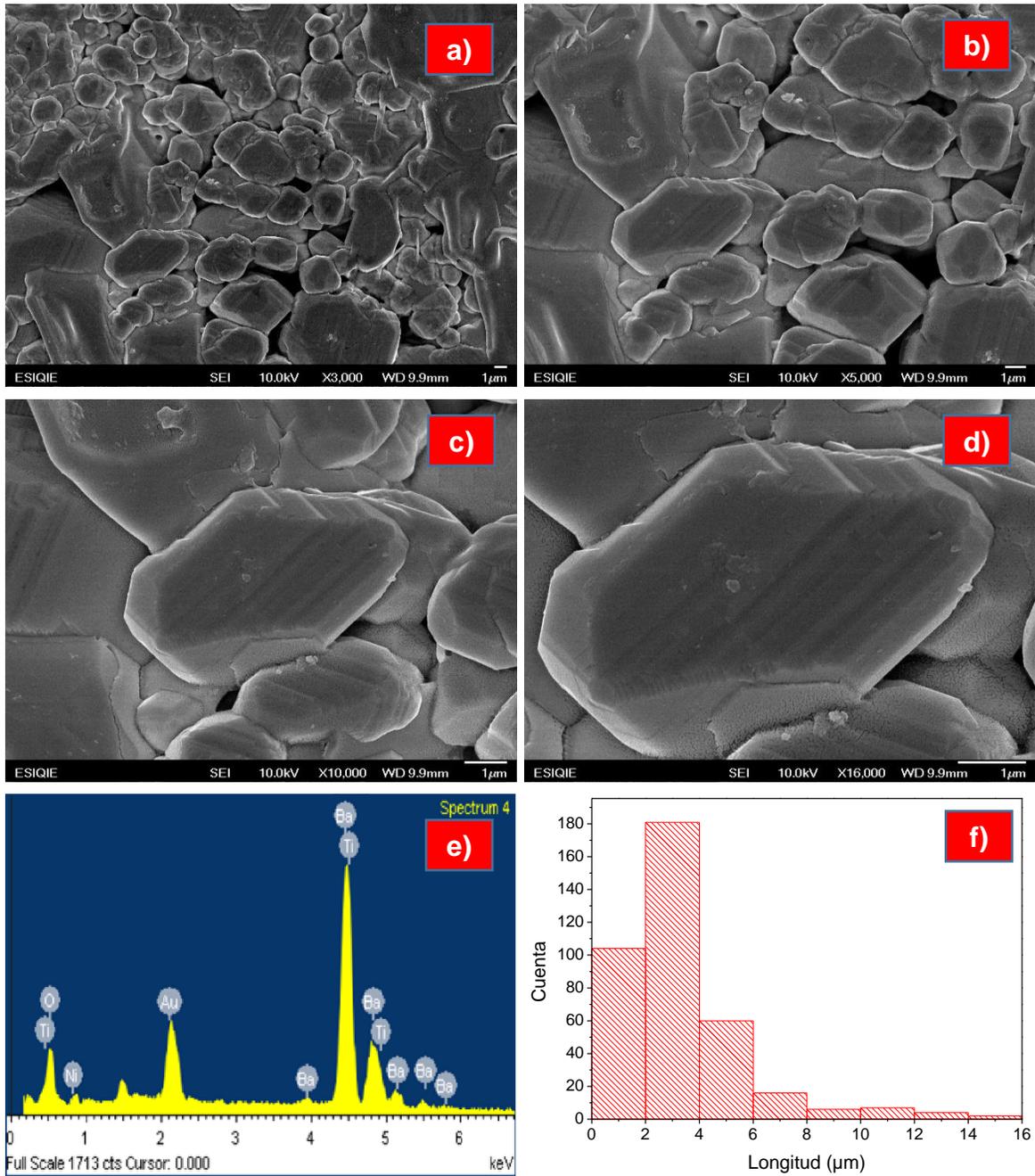


Figura 23. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.05 sinterizado a 4 °C/min. a) 3000x b) 5000x c) 10000x d) 16000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.1

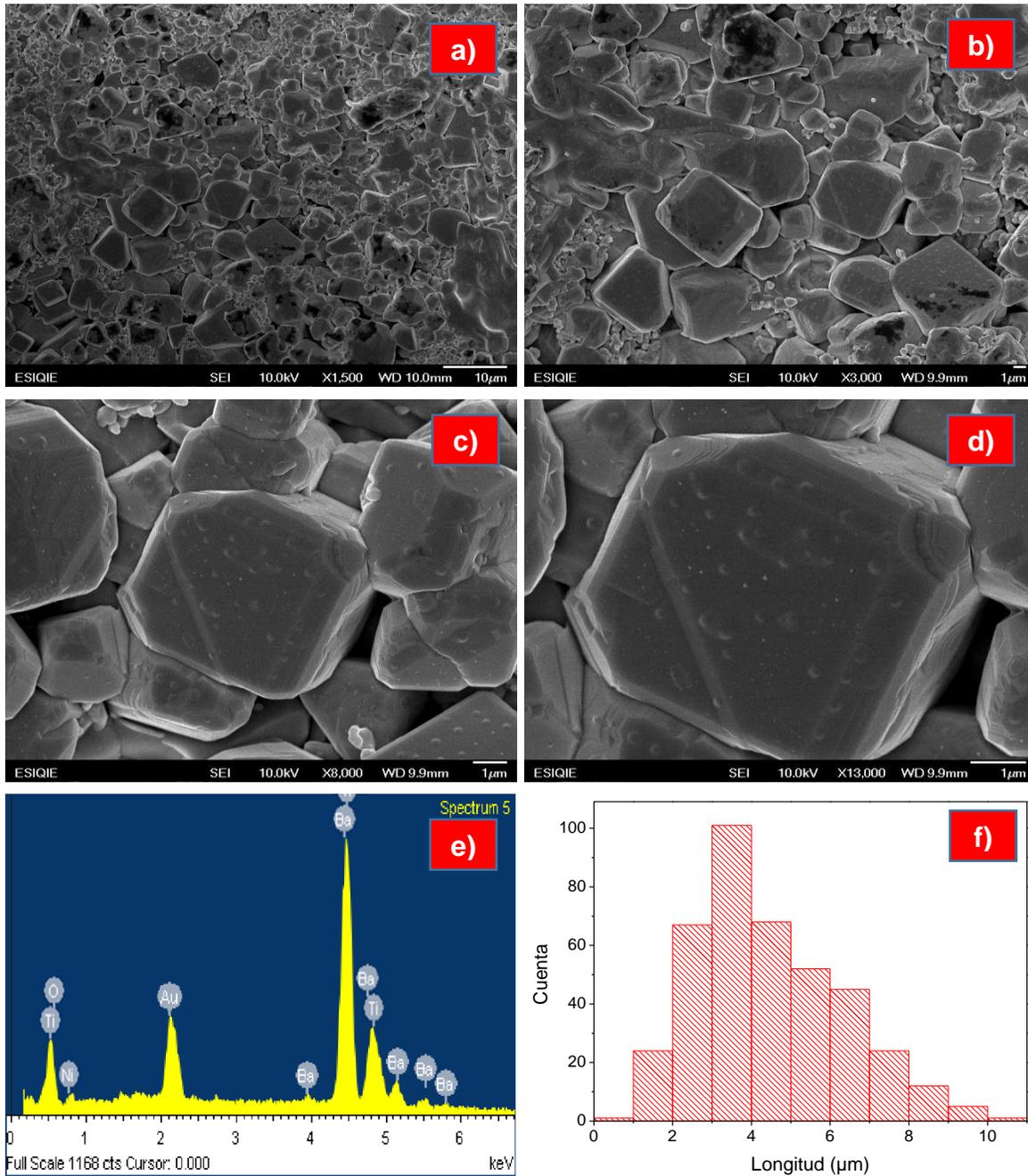


Figura 24. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.1 sinterizado a 4 °C/min. a) 1500x b) 3000x c) 8000x d) 13000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.2

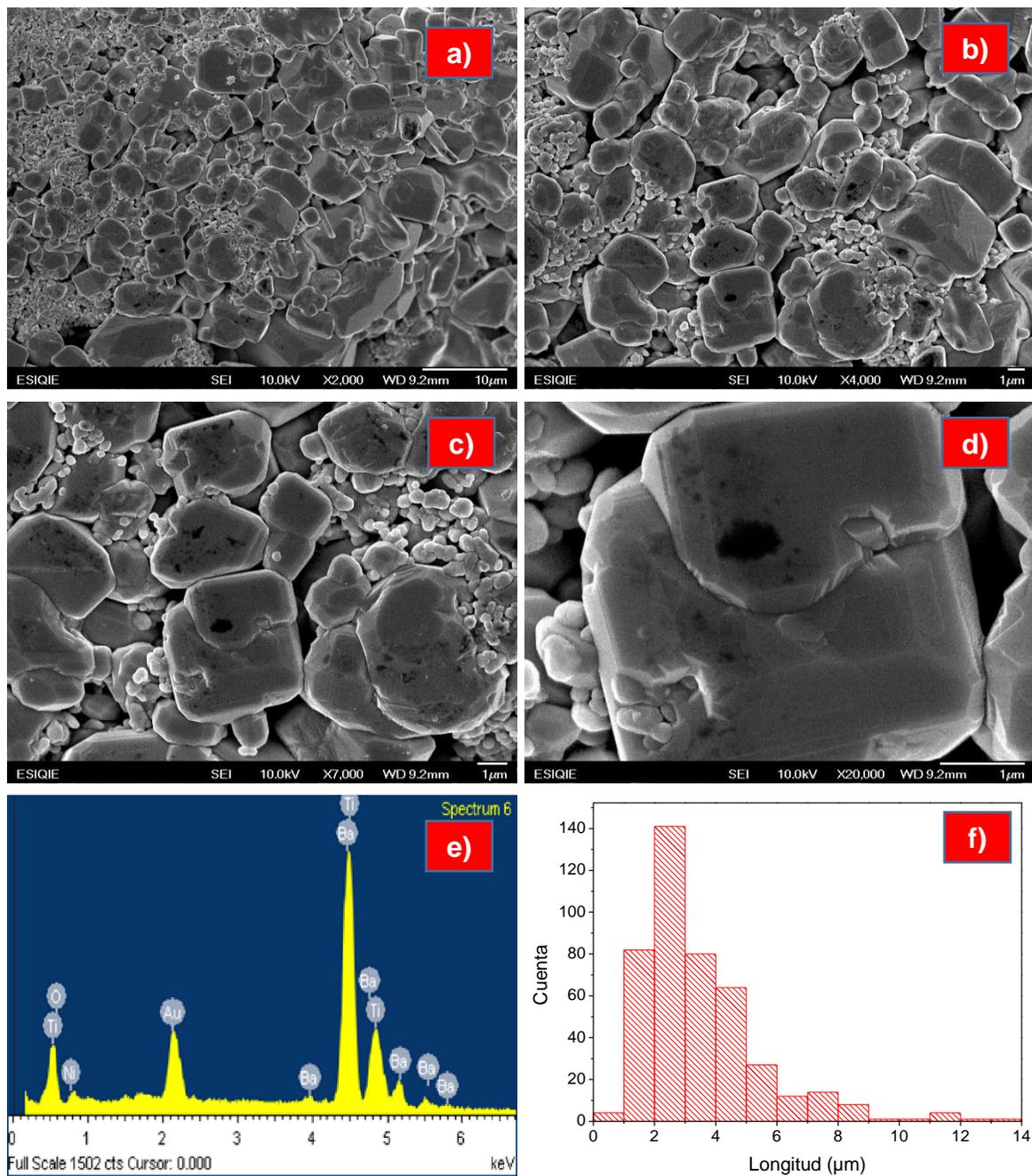


Figura 25. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 4 °C/min. a) 2000x b) 4000x c) 7000x d) 20000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

Las Figuras 20, 21, 22 y 23 incisos a hasta la d, muestran la superficie de las caras de los granos, los cuales presentan una morfología de forma hexagonal debido a los procesos ocurridos durante la sinterización de los precursores; la forma tridimensional tetracaidecaedro se da lugar por el proceso de contracción de las partículas esféricas, las cuales tienen una contracción centro-centro. También, se visualizan las diferentes morfologías caracterizadas por estructuras granulares facetadas, aglomeradas y de tamaño variado. (Martínez López, y otros, 2023)

Las Figuras 20e, 21e, 22e, 23e, 24e y 25e exponen los resultados de microanálisis de EDS. Se confirmó la composición elemental de las partículas de BaTiO₃ (bario, oxígeno y titanio). También, las Figuras 21e, 22e, 23e, 24e y 25e se puede observar la presencia de níquel en la estructura del BaTiO₃. El pico correspondiente al oro en los análisis es producto del recubrimiento aplicado a las muestras durante su preparación, necesario para evitar la acumulación de carga en la superficie, lo que podría afectar las imágenes obtenidas por HRMEB. Dicho recubrimiento fue realizado mediante pulverización catódica.

Las Figuras pertenecientes al inciso f, muestran los histogramas de distribución del tamaño de grano para las muestras sinterizadas a una velocidad de 4 °C/min. Los seis histogramas para cada composición presentan un sesgo con tendencia hacia la derecha, indicando que la mayoría de los datos tienen una tendencia en el extremo derecho. Esto implica que predominan los granos de menor tamaño, mientras que los de mayor tamaño son menos frecuentes y se encuentran hacia la izquierda del histograma.

La Tabla 7 muestra los resultados del análisis de la morfología de grano de muestras de BaTiO₃ dopadas con diferentes concentraciones de Ni²⁺ (x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2), obtenidas a una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Cada fila describe la variación en el tamaño de los granos en función del dopaje, indicando parámetros

como el tamaño mínimo, máximo, la mediana, el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación (CV).

Tabla 7. Datos estadísticos de tamaño de grano a una rampa de calentamiento de 4 °C/min

4 °C/min						
x	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
0	0.8492	12.87	3.551	3.87734	1.8609	48%
0.005	3.239	131.6	14.69	16.65716	10.0922	61%
0.01	1.03	21.04	4.679	5.20586	2.54	49%
0.05	0.6765	15.61	2.632	3.33228	2.27419	68%
0.1	0.7955	10.22	4.1175	4.47488	1.86192	42%
0.2	0.7503	13.54	2.9135	3.46775	1.98597	57%

Para la muestra de BaTiO₃ sin dopar ($x = 0$), el tamaño promedio de grano es de 3.87734 μm con una desviación estándar de 1.8609 μm y un coeficiente de variación del 48%. Indicándonos que en ausencia de Ni²⁺, los granos mantienen un tamaño relativamente uniforme, aunque existe una ligera dispersión en la distribución del tamaño.

En la muestra con concentración de dopante $x = 0.005$, el tamaño promedio de grano tiene un gran aumento a 16.65716 μm , con una desviación estándar de 10.0922 μm y un coeficiente de variación del 61%. Estos valores denotan un crecimiento de grano, acompañado de una amplia distribución de tamaños. Esto denota que, a muy bajas concentraciones de Ni²⁺ favorece el crecimiento de grano de forma heterogénea. Al aumentar la concentración de dopaje a $x = 0.01$, el tamaño promedio de grano disminuyó a 5.20586 μm , con una desviación estándar de 2.54 μm y un CV de 49%, lo cual sugiere una reducción en la dispersión de tamaños. El tamaño promedio de grano sigue siendo mayor que en la muestra sin dopaje; sin

embargo, la dispersión es más moderada, lo que apunta a un equilibrio en el efecto del dopante.

Con composiciones de $x = 0.05$ y $x = 0.1$, se observó una reducción en el tamaño promedio de grano, con valores de $3.33228 \mu\text{m}$ y $4.47488 \mu\text{m}$, respectivamente. El coeficiente de variación es de 68% para $x = 0.05$ y de 42% para $x = 0.1$, lo que indica una disminución en la uniformidad del tamaño de grano en $x = 0.05$, pero mayor homogeneidad en $x = 0.1$.

En la muestra con mayor concentración de dopaje $x = 0.2$, el tamaño promedio de grano disminuye ligeramente a $3.46775 \mu\text{m}$, con una desviación estándar de $1.98597 \mu\text{m}$ y un CV de 57%. Aunque el tamaño promedio se reduce, la variación en el tamaño sigue siendo significativa, lo que podría indicar la saturación del efecto de dopaje, permitiendo una cierta reactivación del crecimiento de grano.

7.2.3 Tamaño de grano empleando rampa de sinterización de $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Las Figuras 26, 27, 28, 29, 30 y 31 indican imágenes de HRMEB de las muestras de BaTiO_3 sinterizadas a una rampa de calentamiento de $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, correspondientes a las concentraciones de $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2 (% en peso).

Las micrografías de la Figura 26 fueron adquiridas a un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.9 mm. Las Figuras 26a y 26 b tienen una escala de $10 \mu\text{m}$, con un aumento de $\times 500$ y $\times 1200$ correspondientemente. Las Figuras 26c y 26d muestran una escala de $1 \mu\text{m}$ con un aumento de $\times 3000$ y $\times 15000$ respectivamente.

Las micrografías presentadas en la Figura 27 fueron obtenidas empleando un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.2 mm. La Figura 27a presenta una escala de $100 \mu\text{m}$ con un aumento de $\times 250$; la Figura 27b, una escala de $10 \mu\text{m}$ con

un aumento de x1000; la Figura 27c, una escala de 10 μm con un aumento de x1500; y la Figura 27d, una escala de 10 μm con un aumento de x2500.

De manera similar, las micrografías de la Figura 28 emplearon un voltaje de 10 kV y una distancia de trabajo de 8.7 mm. La Figura 28a tiene una escala de 10 μm con un aumento de x1500, mientras que las Figuras 28b, 28c y 28d muestran escalas de 1 μm con aumentos de x4000, x10000 y x15000, respectivamente.

En la Figura 29 se presentan micrografías obtenidas con un haz de electrones de 10 kV y una distancia de trabajo de 9.8 mm. La Figura 29a muestra un aumento de x500 con una escala de 10 μm , al igual que la Figura 29b con un aumento de x1500, mientras que las Figuras 29c y 29d tienen una escala de 1 μm y aumentos de x3000, x4000, respectivamente.

En la Figura 30 se observa la morfología del BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} 0.1% (en peso), obtenida con una distancia de trabajo de 8.3 mm y un haz de electrones de 10 kV. La Figura 30a presenta una escala de 10 μm con un aumento de x2000, mientras que las Figuras 30b, 30c y 30d tienen una escala de 1 μm con aumentos de x3000, x4000 y x8000, respectivamente.

Por último, las micrografías de la Figura 31 muestran la morfología del BaTiO_3 dopado con Ni^{2+} 0.2 (% en peso). Estas imágenes fueron obtenidas con una distancia de trabajo de 9.4 mm, un haz de electrones de 10 kV. La Figura 31a tiene un aumento de x1500 con una escala de 10 μm , la Figura 31b tiene una escala de 1 μm y un aumento de x5000, la Figura 31c un aumento de x10000 a una escala de 1 μm , y la Figura 31d tiene una escala de 1 μm a un aumento de x15000.

x = 0

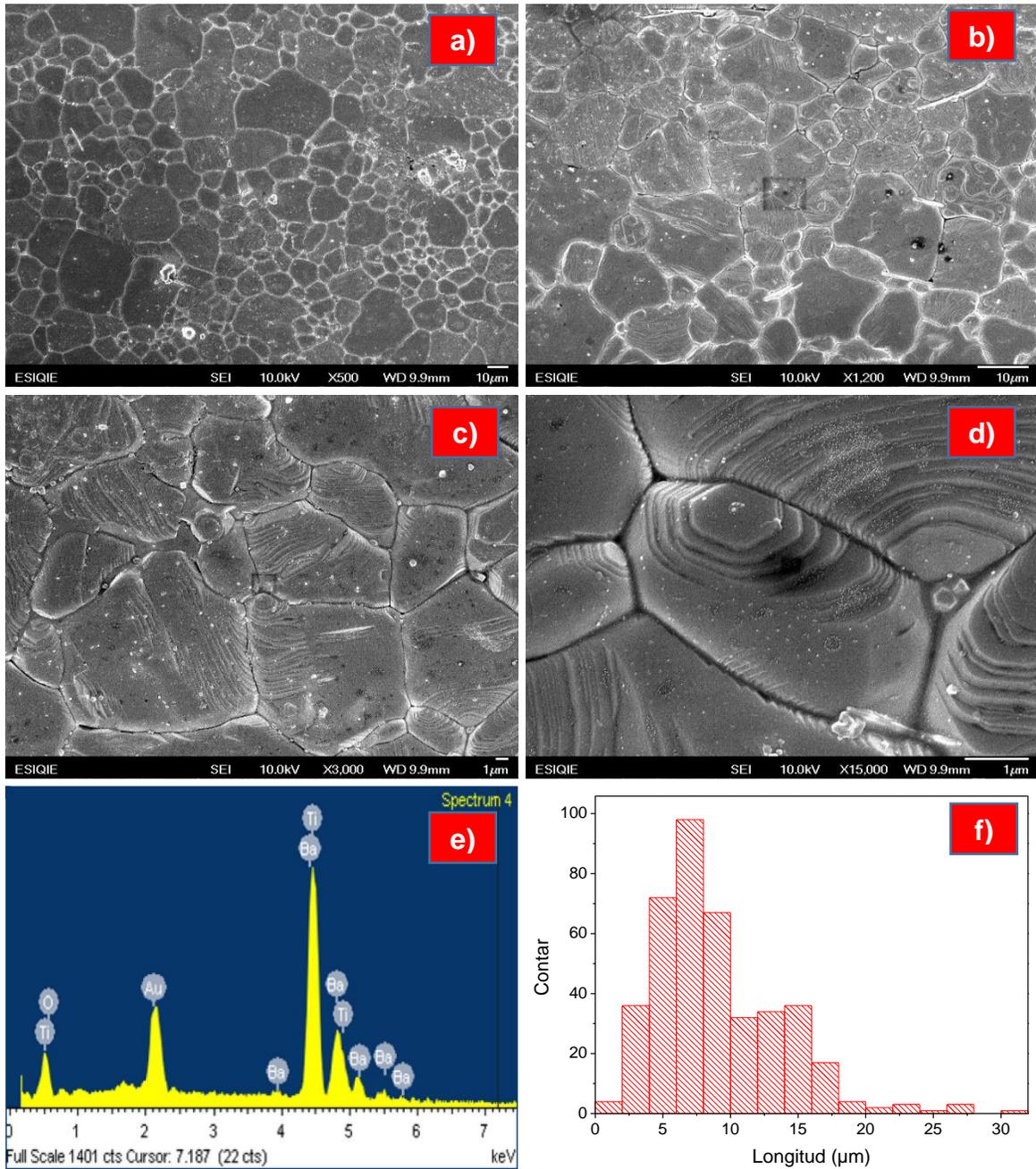


Figura 26. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0 sinterizado a 6 °C/min. a) 500x b) 1200x c) 3000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.005

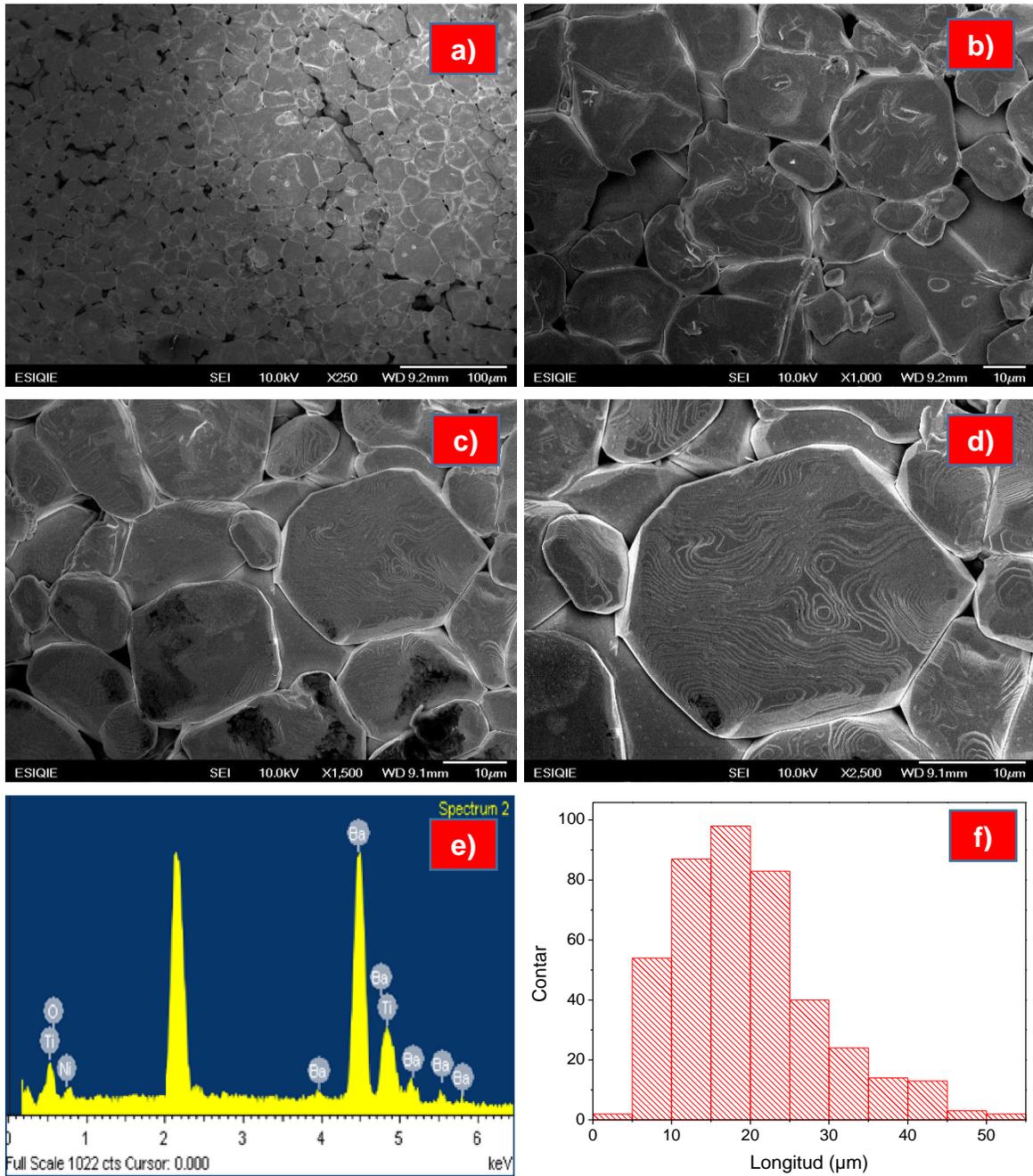


Figura 27. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.005 sinterizado a 6 °C/min. a) 250x b) 100x c) 1500x d) 2500 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.01

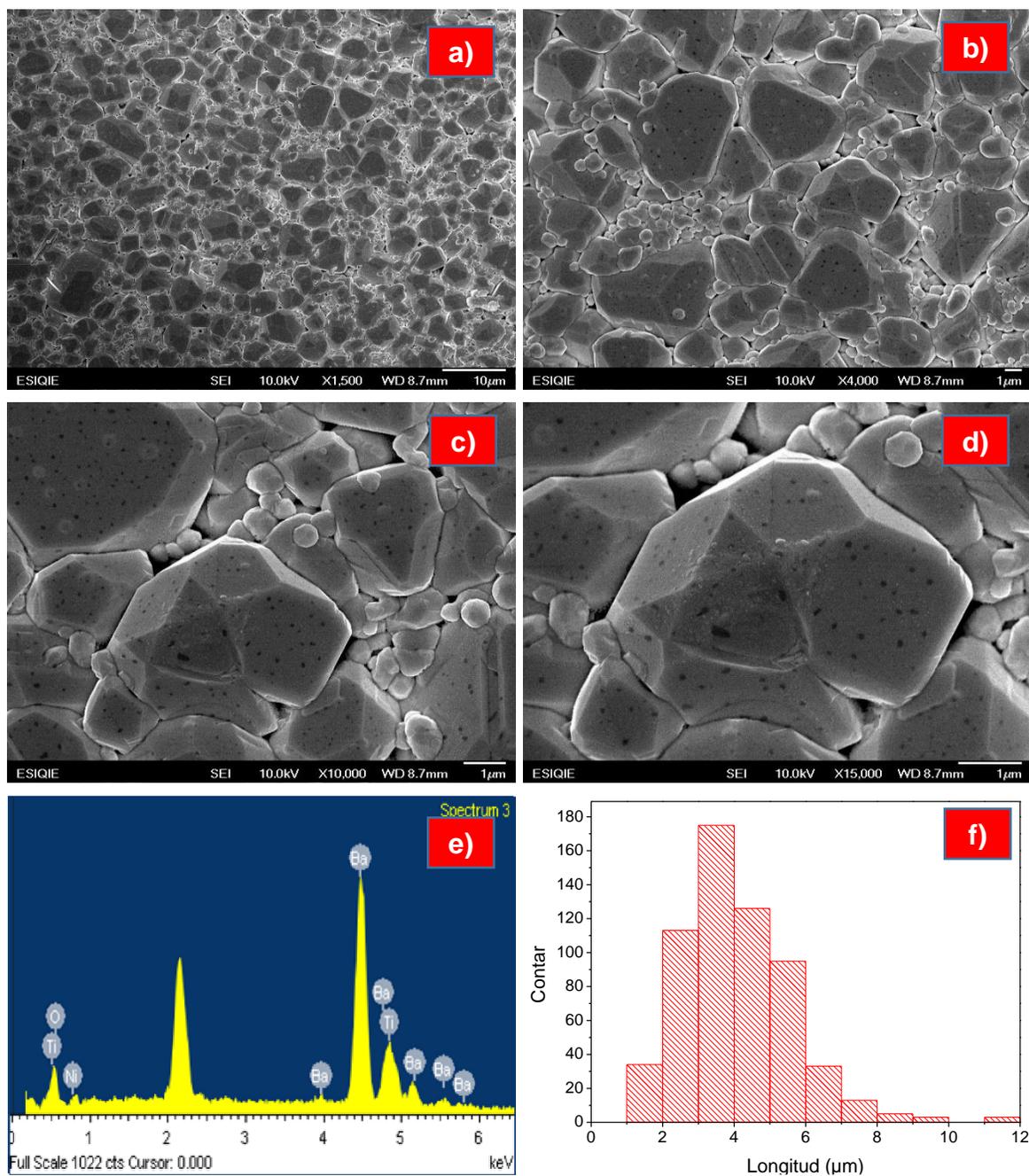


Figura 28. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.01 sinterizado a 6 °C/min. a) 1500x b) 4000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.05

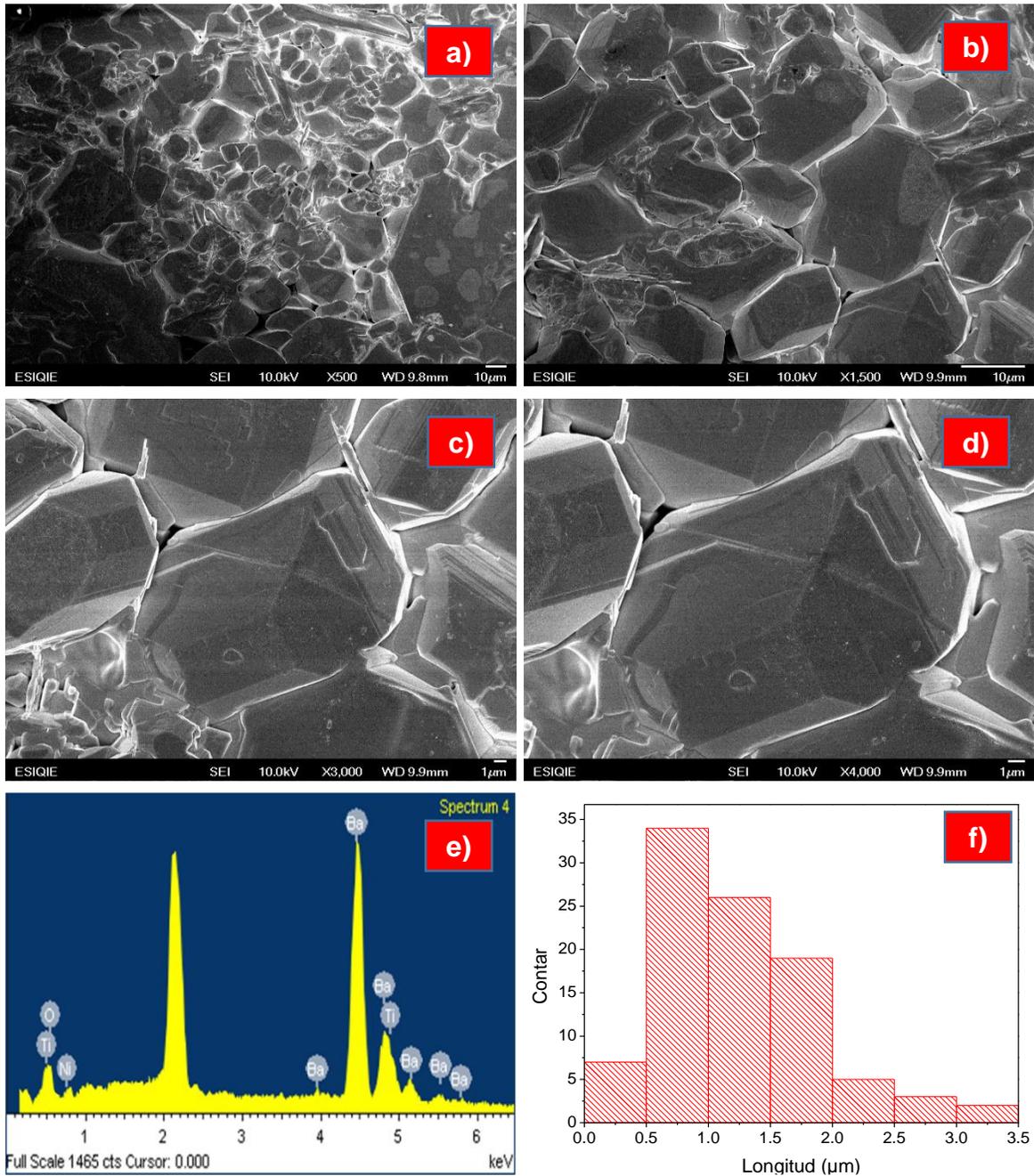


Figura 29. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.05 sinterizado a 6 °C/min. a) 500x b) 1500x c) 3000x d) 4000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.1

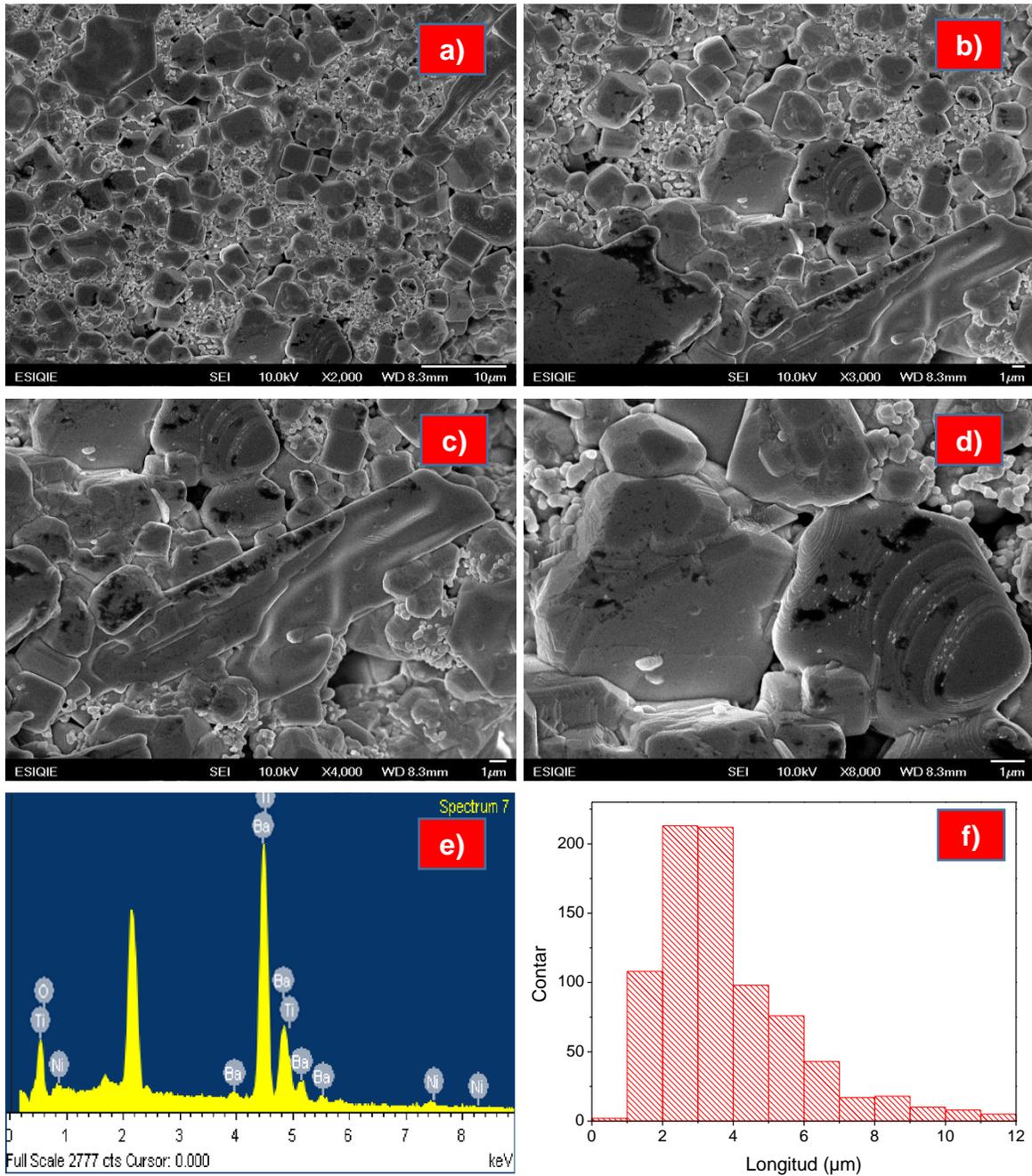


Figura 30. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.1 sinterizado a 6 °C/min. a) 2000x b) 3000x c) 4000x d) 8000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

x = 0.2

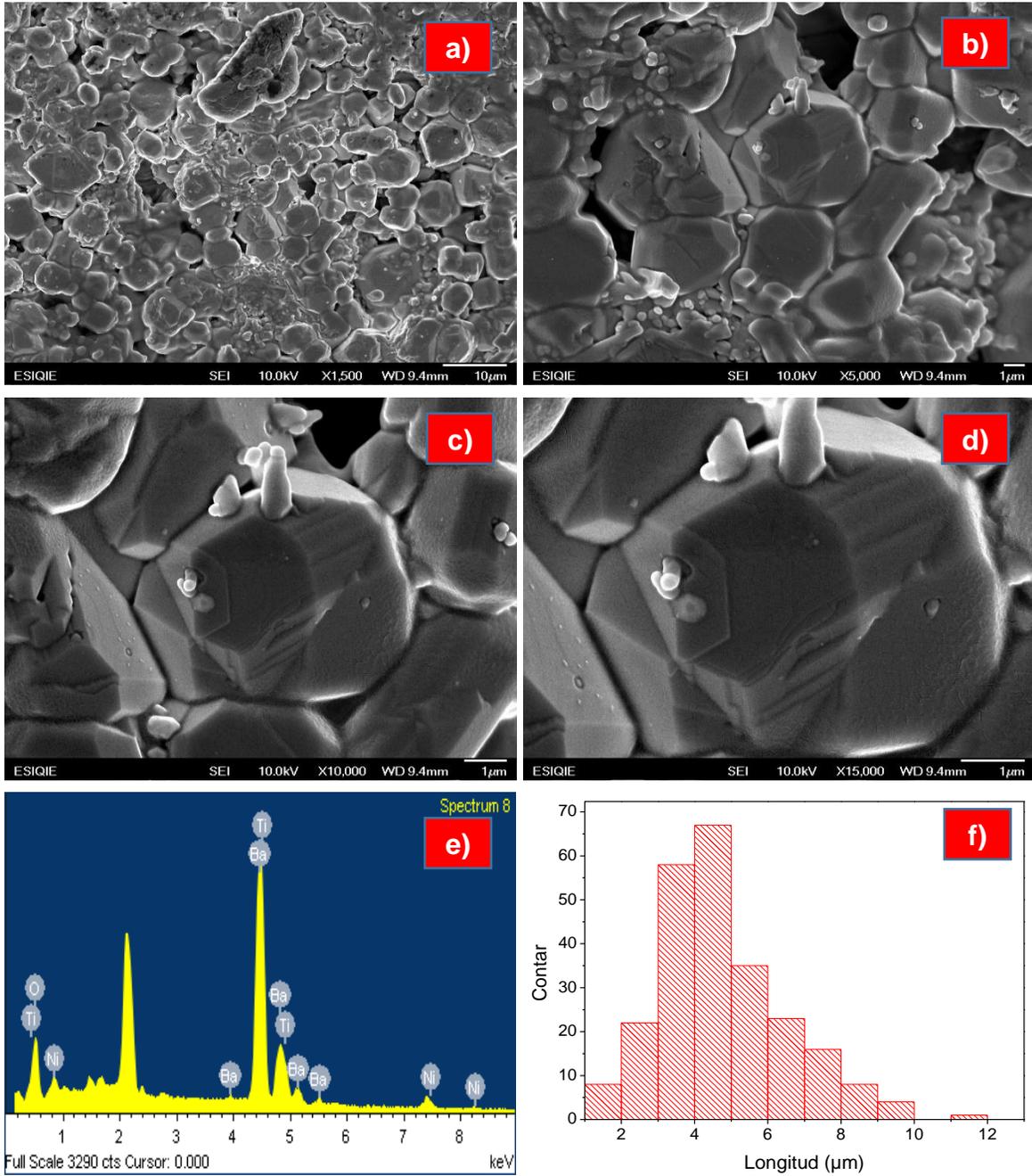


Figura 31. HRMEB de micrografías de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ para x = 0.2 sinterizado a 6 °C/min. a) 1500x b) 5000x c) 10000x d) 15000 e) Microanálisis puntual. f) Distribución de frecuencia del tamaño de grano

Las Figuras 14, 15, 16 y 17 correspondientes a los incisos desde la a hasta la d, se observan las caras superficiales visibles de los granos, los cuales presentan una morfología hexagonal. Esta forma se atribuye a los fenómenos ocurridos durante el proceso de sinterización de las partículas de forma esférica cristalina; inicialmente tiene lugar una contracción centro-centro, la cual da lugar a una estructura tridimensional con forma tetracaidecaedro. También, se muestra que las diferentes morfologías se caracterizaron por ser estructuras granulares facetadas, aglomeradas de un tamaño variado. (Martínez López, y otros, 2023)

Los microanálisis EDS mostrados en las Figuras 26e, 27e, 28e, 29e, 30e y 31e confirman que las partículas de BaTiO₃ contienen bario, oxígeno y titanio. Asimismo, las Figuras 27e, 28e, 29e, 30e y 31e evidencian la presencia de níquel, lo que confirma su incorporación en la estructura del BaTiO₃. El recubrimiento de las muestras se realizó mediante pulverización catódica; se observa un pico perteneciente al oro, este recubrimiento es necesario para prevenir la acumulación de carga en la superficie que podría distorsionar las imágenes de HRMEB.

Las Figuras 26, 27, 28, 29, 30 y 31 inciso f, muestran los histogramas de distribución del tamaño de grano para las composiciones sinterizadas con una rampa de 6 °C/min. En seis Figuras se observan histogramas con un sesgo hacia la derecha, mostrando el pico más alto en esa región. Esto indica que la mayoría de los granos son de menor tamaño y se agrupan en el lado derecho del histograma, mientras que los granos de mayor tamaño son menos frecuentes y se encuentran en el extremo izquierdo.

La Tabla 8 proporciona información sobre el tamaño de grano en muestras de BaTiO₃ con concentraciones de $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2 (% peso) Ni²⁺, utilizando una rampa de calentamiento de 6 °C/min, permite analizar el efecto del dopante en la morfología granular.

Tabla 8. Datos estadísticos de tamaño de grano a una rampa de calentamiento de 6 °C/min

6 °C/min						
x	Mínimo (µm)	Máximo (µm)	Mediana (µm)	Promedio (µm)	Desviación estándar (µm)	CV
0	1.568	31.56	7.8985	9.11207	4.67967	51%
0.005	4.384	53.14	18.365	19.71117	9.05247	46%
0.01	1.048	11.53	3.8285	4.08691	1.5337	38%
0.05	0.3837	3.317	1.073	1.21703	0.64928	53%
0.1	0.7291	11.37	3.344	3.81809	1.9444	51%
0.2	1.433	11.96	4.495	4.77556	1.75834	37%

En la muestra sin dopaje, el tamaño promedio de grano es de 9.11207 µm, con una desviación estándar de 4.67967 µm y un CV de 51%. Esto refleja una distribución amplia de tamaños, donde el crecimiento de grano es notable pero con alta dispersión.

En la muestra con concentración de dopante $x = 0.005$, el tamaño promedio de grano aumenta notablemente a 19.71117 µm, con una desviación estándar de 9.05247 µm y un coeficiente de variación (CV) de 46%. Este crecimiento considerable indica que, a concentraciones bajas de Ni^{2+} , el dopante promueve un aumento en el tamaño de grano, aunque de manera heterogénea, ya que la amplia desviación muestra una distribución variada de tamaños. Sin embargo, al aumentar el dopaje a $x = 0.01$, el tamaño promedio de grano se reduce drásticamente a 4.08691 µm, con una desviación estándar de 1.5337 µm y un CV de 38%. Finalmente, con la composición $x = 0.2$, el tamaño promedio de grano sube a 4.77556 µm, con una desviación estándar de 1.75834 µm y un CV de 37%.

7.2.4 Comparación entre rampas de calentamiento

La Tabla 9 presenta la comparación del tamaño de grano para la composición $x = 0$ entre las tres rampas de calentamiento (2, 4 y 6 °C/min).

Tabla 9. Comparación de la composición $x = 0$ entre las rampas de calentamiento de 2 °C/min, 4 °C/min y 6 °C/min

x = 0						
Rampa	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
2 °C/min	1.455	15.51	3.573	4.1441	2.1514	52%
4 °C/min	0.8492	12.87	3.551	3.87734	1.8609	48%
6 °C/min	1.568	31.56	7.8985	9.11207	4.67967	51%

Los resultados muestran diferencias significativas en el crecimiento del grano dependiendo de la rampa de calentamiento.

La rampa de 6 °C/min muestra el mayor crecimiento promedio del grano (9.11207 μm) y el mayor tamaño máximo (31.56 μm), lo que sugiere que una mayor velocidad de calentamiento favorece un crecimiento acelerado de los granos. Sin embargo, las rampas de 2 y 4 °C/min producen tamaños promedio de grano más pequeños (4.1441 μm y 3.87734 μm , respectivamente), con máximos más similares entre sí (15.51 μm y 12.87 μm , respectivamente).

La homogeneidad, dada por el coeficiente de variación (CV) es similar para las tres rampas, encontrándose entre el 48% al 52%, indicando una dispersión moderada en la distribución del tamaño de grano. Aunque la desviación estándar es más alta para la rampa de 6 °C/min (4.67967 μm), reflejando una mayor variabilidad en los tamaños de grano, mientras que las rampas de 2 °C/min (2.1514 μm) y 4 °C/min (1.8609 μm) son más consistentes.

Las rampas de 2 y 4 °C/min presentan valores similares en su mediana (3.573 μm y 3.551 μm , respectivamente), mientras que la rampa de 6 °C/min casi duplica estos valores (7.8985 μm).

La Tabla 10 presenta los resultados de comparación para la composición $x = 0.005$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.

Tabla 10. Comparación de la composición $x = 0.005$ entre las rampas de calentamiento de 2 °C/min, 4 °C/min y 6 °C/min

x = 0.005						
Rampa	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
2 °C/min	1.461	25.72	6.503	7.4799	3.8261	51%
4 °C/min	3.239	131.6	14.69	16.65716	10.0922	61%
6 °C/min	4.384	53.14	18.365	19.71117	9.05247	46%

Los datos evidencian diferencias notables en los tamaños promedios y las distribuciones del grano.

Nuevamente la rampa de 6 °C/min indica una tendencia hacia granos más grande, mostrando el mayor promedio de tamaño de grano (19.71117 μm) y una mediana más alta (18.365 μm). Mientras, la rampa de 4 °C/min muestra la mayor dispersión entre las tres rampas de calentamiento, con un coeficiente de variación de 61% y un promedio elevado aunque el más bajo de las 3 rampas (16.65716 μm). Sin embargo, la rampa de 2 °C/min tiene el promedio más pequeño (7.4799 μm), con una mediana de 6.503 μm , sugiriendo un crecimiento más controlado.

El límite más alto de grano se muestra la rampa de 4 °C/min (131.6 μm). La rampa de 6 °C/min alcanza un máximo de 53.14 μm , mientras que 2 °C/min es de 25.72 μm . El tamaño mínimo de grano aumenta paulatinamente conforme aumenta la velocidad de calentamiento, 1.461 μm para 2 °C/min, 3.239 μm para 4 °C/min y 4.384 μm para 6 °C/min.

La dispersión en el tamaño de grano es más alta en las rampas de 4 °C/min y 6 °C/min, teniendo estos valores de desviaciones estándar de 10.0922 μm y 9.05247 μm , respectivamente; mientras que la rampa de 2 °C/min es de un valor más pequeño 3.8261 μm . Sin embargo, el CV más bajo en 6 °C/min (46%) indica una distribución algo más homogénea en esta condición, a pesar de los granos más grandes.

La rampa de 2 °C/min es más efectiva para mantener tamaños de grano pequeños y uniformes en comparación con las otras rampas de calentamiento.

La Tabla 11 compara el tamaño de grano obtenido para la composición $x = 0.01$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.

Tabla 11. Comparación de la composición $x = 0.01$ entre las rampas de calentamiento de 2 °C/min, 4 °C/min y 6 °C/min

x = 0.01						
Rampa	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
2 °C/min	0.9317	35.6	4.365	5.3254	3.5619	67%
4 °C/min	1.03	21.04	4.679	5.20586	2.54	49%
6 °C/min	1.048	11.53	3.8285	4.08691	1.5337	38%

La rampa de calentamiento de 2 °C/min produce límites de grano de mayor tamaño (35.6 μm) y un promedio de tamaño de grano de 5.3254 μm , con una mediana de 4.365 μm . Sin embargo, esta rampa presenta la mayor dispersión en los tamaños de grano, con un coeficiente de variación (CV) de 67% y una desviación estándar de 3.5619 μm , indicando una distribución más heterogénea.

Por otro lado, la rampa de 4 °C/min genera tamaños promedio (5.20586 μm) y medianas (4.679 μm) similares a las de 2 °C/min, pero con un menor tamaño máximo (21.04 μm) y una desviación estándar más baja (2.54 μm). Esto se traduce en un CV de 49%, reflejando una mayor homogeneidad en comparación con la rampa de 2 °C/min.

La rampa de 6 °C/min da lugar a los tamaños de grano más pequeños en promedio (4.08691 μm) y mediana (3.8285 μm), con el menor tamaño máximo (11.53 μm) entre las tres rampas. Además, esta condición presenta la menor dispersión, con

una desviación estándar de 1.5337 μm y un CV de 38%, lo que sugiere una distribución de tamaño de grano más uniforme.

En cuanto al tamaño mínimo, las tres rampas tienen valores similares: 0.9317 μm , 1.03 μm y 1.048 μm para 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente, sin mostrar una tendencia significativa.

La Tabla 12 presenta la comparación del tamaño de grano para la composición $x = 0.05$ entre las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 12. Comparación de la composición $x = 0.05$ entre las rampas de calentamiento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

x = 0.05						
Rampa	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0.0714	0.308	0.3085	0.3245	0.1259	39%
4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0.6765	15.61	2.632	3.33228	2.27419	68%
6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0.3837	3.317	1.073	1.21703	0.64928	53%

Los datos muestran un impacto significativo de la velocidad de calentamiento en el crecimiento del grano y su distribución.

La rampa de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en comparación a las otras dos rampas es la que tiene en conjunto los datos menores, teniendo un promedio y una mediana de 0.3245 μm , 0.3085 μm , respectivamente; también tiene tamaño límite mínimo mostrado de solo 0.308 μm . Además, de contar con la menor dispersión en los tamaños de grano, con una desviación estándar de 0.1259 μm y un coeficiente de variación (CV) de 39%, lo que indica una distribución altamente homogénea.

Mientras, la rampa de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ genera los granos de mayor tamaño, con un promedio de 3.33228 μm , una mediana de 2.632 μm , y un tamaño máximo de 15.61

μm . Esta rampa muestra la mayor variabilidad de homogeneidad con un coeficiente de variación de 68% y una gran variabilidad debido a tener una desviación estándar de 2.27419 μm .

La rampa de 6 °C/min ofrece un comportamiento intermedio, con un tamaño promedio de 1.21703 μm , una mediana de 1.073 μm , y un tamaño máximo de 3.317 μm . Aunque la dispersión es moderada (desviación estándar de 0.64928 μm) en comparación con 4 °C/min, el CV de 53% indica que la homogeneidad sigue siendo menor que en la rampa de 2 °C/min.

La Tabla 13 presenta una comparación del tamaño de grano para la composición $x = 0.1$ bajo las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min.

Tabla 13. Comparación de la composición $x = 0.1$ entre las rampas de calentamiento de 2 °C/min, 4 °C/min y 6 °C/min

x = 0.1						
Rampa	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
2 °C/min	0.05998	0.7243	0.28905	0.30108	0.1096	36%
4 °C/min	0.7955	10.22	4.1175	4.47488	1.86192	42%
6 °C/min	0.7291	11.37	3.344	3.81809	1.9444	51%

La rampa de 2 °C/min produce los granos más pequeños, con un tamaño promedio de 0.30108 μm y una mediana de 0.28905 μm , además de un tamaño máximo reducido (0.7243 μm). Este resultado está acompañado por una desviación estándar de 0.1096 μm y el coeficiente de variación (CV) más bajo (36%), lo que refleja una distribución de grano altamente uniforme.

La rampa de 4 °C/min genera un crecimiento más pronunciado, con un tamaño promedio de 4.47488 μm , una mediana de 4.1175 μm y un tamaño máximo de 10.22 μm . Sin embargo, la dispersión en los tamaños de grano también aumenta, como lo

indica una desviación estándar de 1.86192 μm y un CV de 42%, sugiriendo una distribución más heterogénea.

La rampa de 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ produce tamaños promedio (3.81809 μm) y medianas (3.344 μm) intermedios en comparación con las otras rampas. Aunque alcanza un tamaño máximo mayor (11.37 μm) que la rampa de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la dispersión sigue siendo significativa, con una desviación estándar de 1.9444 μm y el CV más alto (51%), lo que indica una menor uniformidad.

La Tabla 14 compara el tamaño de grano para la composición $x = 0.2$ bajo las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabla 14. Comparación de la composición $x = 0.2$ entre las rampas de calentamiento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

x = 0.2						
Rampa	Mínimo (μm)	Máximo (μm)	Mediana (μm)	Promedio (μm)	Desviación estándar (μm)	CV
2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0.6132	9.348	2.169	2.4807	1.4476	58%
4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0.7503	13.54	2.9135	3.46775	1.98597	57%
6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	1.433	11.96	4.495	4.77556	1.75834	37%

La rampa de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ genera un tamaño promedio de grano de 2.4807 μm , con una mediana de 2.169 μm y un tamaño máximo de 9.348 μm . La desviación estándar es de 1.4476 μm , y el coeficiente de variación (CV) alcanza 58%, indicando una dispersión moderada en los tamaños de grano.

La rampa de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ incrementa el tamaño promedio del grano a 3.46775 μm , con una mediana de 2.9135 μm y un tamaño máximo mayor (13.54 μm). La dispersión es similar a la de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con una desviación estándar de 1.98597 μm y un CV de 57%, lo que indica una distribución algo más homogénea en comparación con 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En contraste, la rampa de 6 °C/min produce los granos de mayor tamaño en promedio (4.77556 μm) y una mediana de 4.495 μm , con un tamaño máximo de 11.96 μm . Sin embargo, esta rampa presenta la menor dispersión, con una desviación estándar de 1.75834 μm y el CV más bajo (37%), lo que refleja una distribución más uniforme del tamaño de grano.

7.3 Propiedades dieléctricas

La constante dieléctrica o también llamada como permitividad relativa (ϵ) es una medida de la permitividad estática relativa de un material, esta se define como la permitividad absoluta dividida entre la constante dieléctrica. Calculada como:

$$P = \frac{C * h}{A * \epsilon_0} \quad (2)$$

Donde:

- C = Capacitancia (faradios)
- h = Espesor de la muestra (m)
- A = Área superficial (m^2)
- ϵ_0 = Permitividad en el vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$).

Según Hernández Lara y otros (2016), entre las principales propiedades de los materiales ferroeléctricos se encuentra la dependencia de permitividad relativa con campos eléctricos continuos; esta propiedad es la base del funcionamiento de capacitores y dispositivos sintonizables, utilizados en dispositivos para comunicaciones inalámbricas (microondas, resonadores de radiofrecuencia y reconfigurables). Tales aplicaciones requieren de materiales que posean bajas pérdidas dieléctricas, alta dependencia de permitividad relativa con el campo eléctrico (sintonizabilidad) y una adecuada permitividad relativa. Estas propiedades han sido reportadas en materiales con estructura cristalina tipo perovskita como es el caso del BaTiO_3 (Gevorgian, 2019) y (Lines & Glass, 2001).

Para adecuar las propiedades del titanato de bario a los requerimientos de una determinada aplicación, se realizan sustituciones iónicas isovalentes en la posición del Ti^{4+} o del Ba^{2+} (Maiti, 2008), en este caso, la utilización de Ni^{2+} . La polarización espontánea, además de ser reversible con un campo eléctrico, tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, anulándose completamente a una temperatura de Curie.

La Figura 32, 33 y 34 muestra los valores obtenidos de capacitancia a 1 KHz de frecuencia correspondiente a la composición $BaTiO_3$ dopado con Ni^{2+} , observándose que la capacitancia depende tanto de la concentración de dopante empleado como la rampa de calentamiento utilizada. Las tres figuras muestran un comportamiento un aumento progresivo en los valores de la capacitancia conforme incrementa la temperatura, el máximo valor se encuentra al llegar a la temperatura de Curie; posteriormente, los valores de la capacitancia decrecen. Este mismo comportamiento coincide con la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, la cual ya ha sido reportada por otros autores. (Barrientos Hernández , y otros, 2014) (Hernández Lara, y otros, 2016).

En la Figura 32 se puede observar la variación de la capacitancia y la temperatura de Curie de los pellets de $BaTiO_3$ para las diferentes composiciones $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2 (% en peso) de Ni^{2+} a una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura de Curie del $BaTiO_3$ sin dopar se encuentra en $118\text{ }^\circ\text{C}$, valor consistente con lo reportado en la literatura (Rosas Mondragón, 2018).

Es evidente que la incorporación de Ni^{2+} afecta las propiedades dieléctricas. La capacitancia más alta corresponde a la composición $x = 0.005$ y es de 1592.4 pF a una temperatura de $102\text{ }^\circ\text{C}$. En el resto de las composiciones, la temperatura de Curie varía en un rango de $81\text{ }^\circ\text{C}$ a $107\text{ }^\circ\text{C}$.

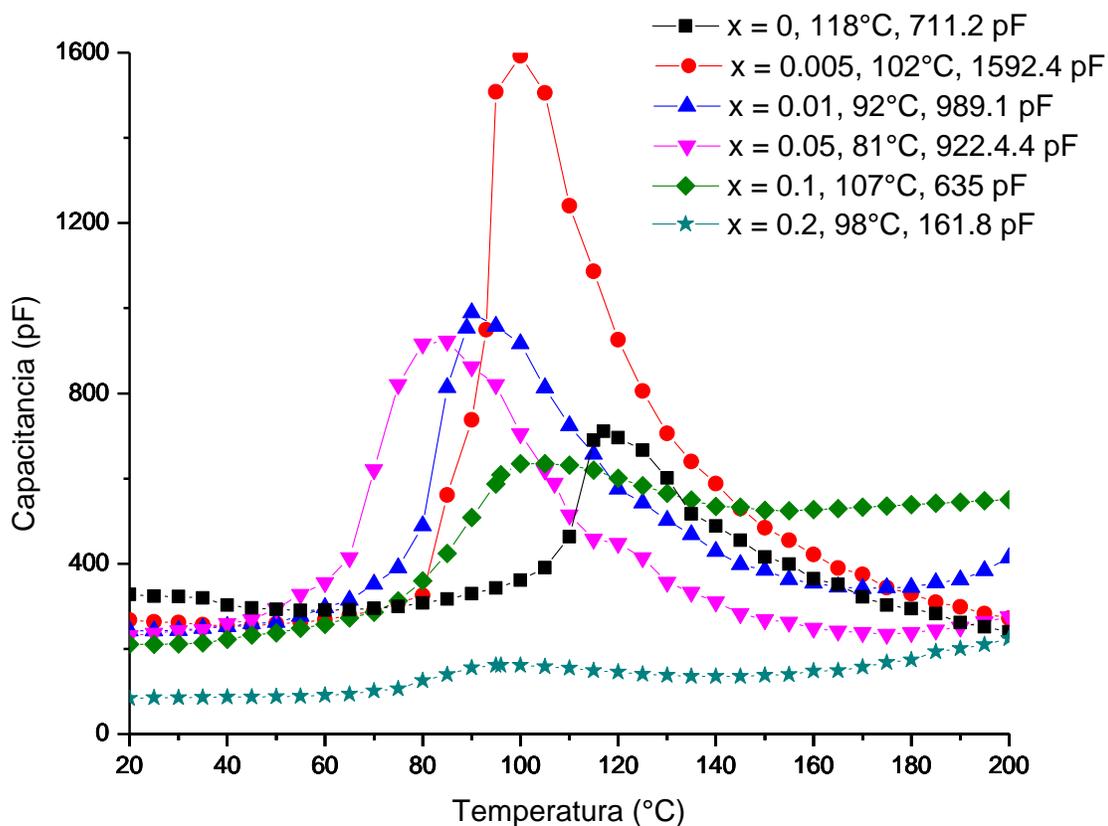


Figura 32. Capacitancia a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 2 °C/min

La Figura 33 se contempla el cambio de la capacitancia y la temperatura de Curie a una rampa de calentamiento de 4 °C/min de los pellets de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ a diferentes composiciones, x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2 (% en peso). La x = 0 presenta su transición de fase a 117 °C, en concordancia con lo reportado en la literatura (Rosas Mondragón, 2018).

La incorporación de dopaje a la estructura cristalina y la modificación de las rampas de calentamiento han desplazado la temperatura de Curie a valores inferiores; el valor mínimo reportado es de 89 °C para la composición de x = 0.01 y el máximo es de 107 °C para la composición de x = 0.05. Mientras que la composición de x =

0.005 exhibe el valor de capacitancia más alto (3392.1 pF) con una temperatura de Curie de 93 °C. Las dos concentraciones exhiben una temperatura de Curie de 96 °C.

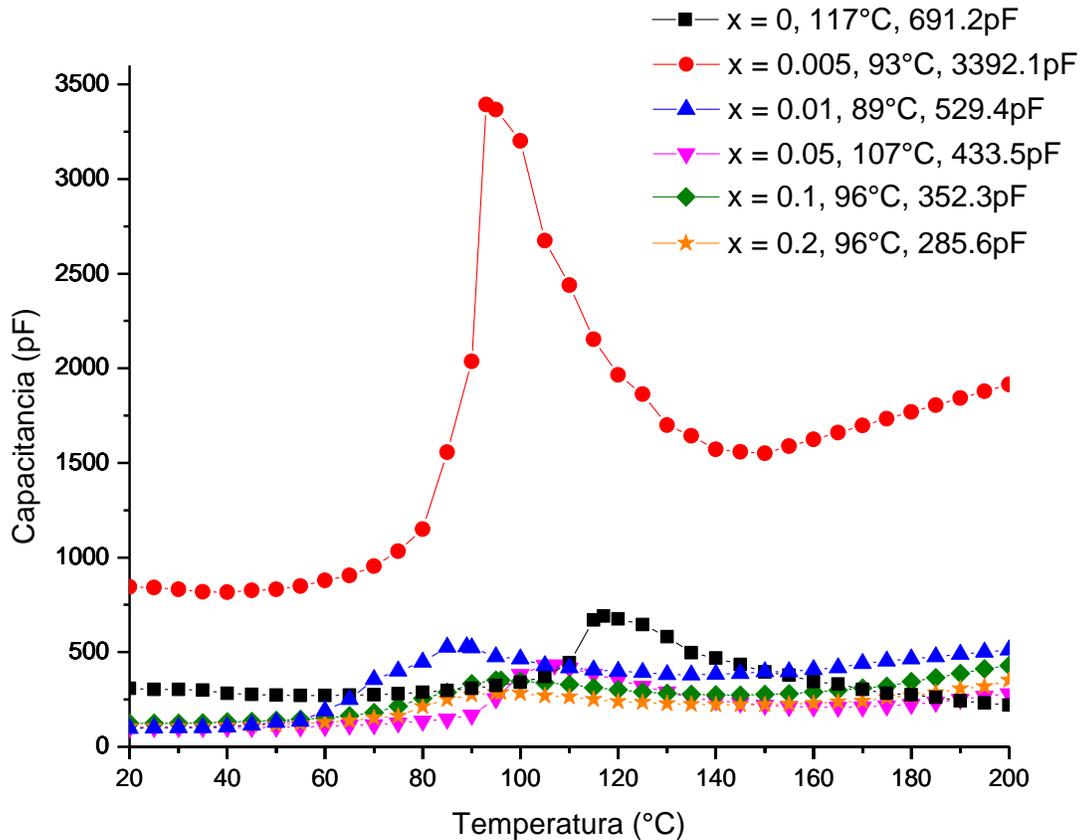


Figura 33. Capacitancia a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 4 °C/min

La Figura 34 ilustra la variación de la capacitancia y la temperatura de Curie a una rampa de calentamiento de 6 °C/min de los pellets de BaTiO₃ dopado con Ni²⁺, analizando las concentraciones de x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2 (% en peso). Según Rosas Mondragón (2018), el BaTiO₃ tiene una temperatura de Curie cercana

a los 120 °C, mientras que la fase de transición obtenida en la muestra de $x = 0$ a una rampa de calentamiento de 6 °C/min es de 116 °C.

Existe un cambio notable en la temperatura de Curie en cada una de las diferentes composiciones dopadas con Ni^{2+} , cuyos valores van de 97 °C a 106 °C. La temperatura más baja (97 °C) pertenece a la composición de $x = 0.005$ cuya capacitancia es la más elevada de todas siendo de 1272.8 pF. Por otro lado, la temperatura más alta (106 °C) se registra para 3 diferentes composiciones $x = 0.05$, 0.1 y 0.2, siendo la última la que presenta la menor capacitancia en comparación con las demás, cuyo valor es de 181.5 pF.

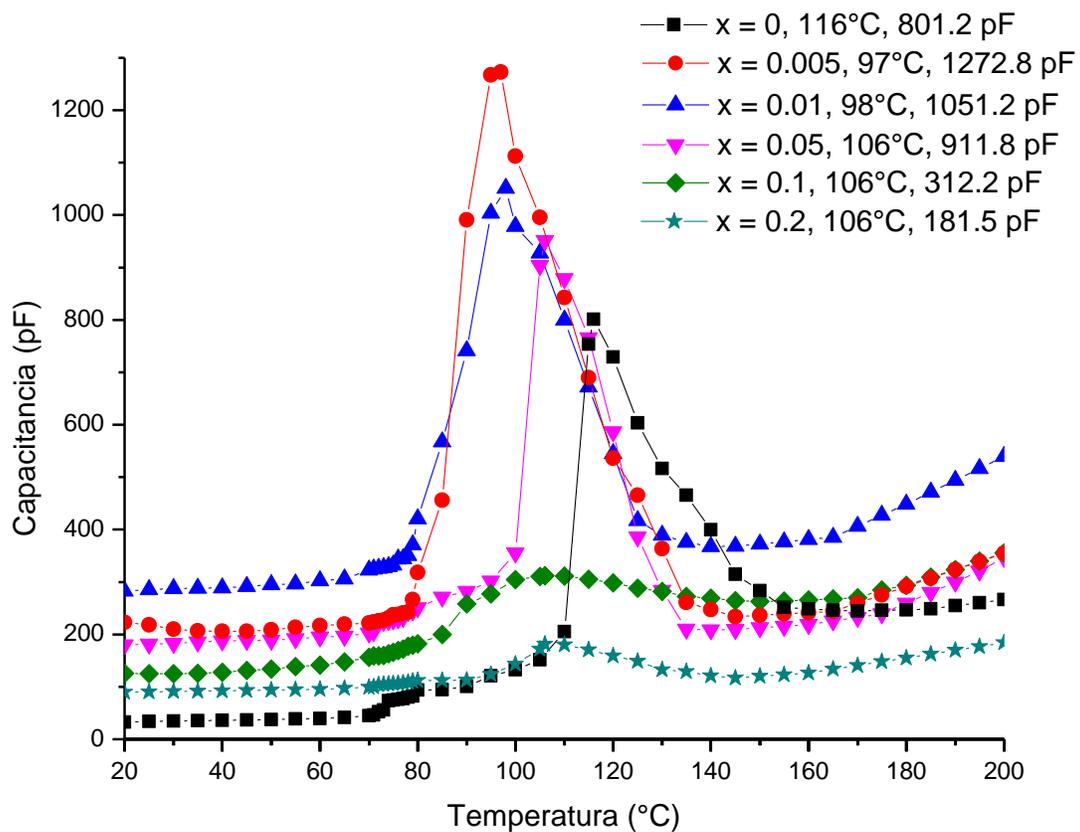


Figura 34. Capacitancia a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 6 °C/min

Las Tablas 15, 16 y 17 presentan las medidas de espesor y el diámetro de las diferentes pastillas cuyas rampas de calentamiento son de 2, 4 y 6 °C/min, cuya medición fue realizada por un vernier electrónico. Estas medidas son fundamentales para la determinación de la permitividad relativa, ya que tanto el espesor como el diámetro influyen en los valores a obtener.

Tabla 15. Espesor y diámetro de pellets calentados a 2 °C/min

2 °C/min	x = 0	x = 0.005	x = 0.01	x = 0.05	x = 0.1	x = 0.2
Espesor (mm)	2.3	2.9	1.6	1.5	1.8	2.4
Diámetro (mm)	9.8	9.7	9.8	9.5	10.2	9.9

La Tabla 15, el diámetro de las pastillas muestra una casi nula variabilidad, la muestra sin dopar (x = 0), el diámetro es de 9.8 mm y se mantiene en valores cercanos a este en la mayoría de las composiciones, con ligeras variaciones entre 9.5 mm y 10.2 mm. Se observa que para x = 0.05 se alcanza el diámetro más bajo (9.5 mm), mientras que en x = 0.1 se obtiene el mayor valor (10.2 mm).

Tabla 16. Espesor y diámetro de pellets calentados a 4 °C/min

4 °C/min	x = 0	x = 0.005	x = 0.01	x = 0.05	x = 0.1	x = 0.2
Espesor (mm)	2.2	2.3	2.5	2.5	2.5	3
Diámetro (mm)	9.1	9.5	9.7	10	10	9.8

El diámetro de las pastillas muestra un aumento inicial desde 9.1 mm en $x = 0$, llegando a un valor de 9.5 mm en $x = 0.005$, 9.7 para $x = 0.01$ hasta 10 mm en $x = 0.05$ y $x = 0.1$. Sin embargo, en $x = 0.2$, se observa una ligera contracción, reduciéndose a 9.8 mm.

Tabla 17. Espesor y diámetro de pellets calentados a 6 °C/min

6 °C/min	$x = 0$	$x = 0.005$	$x = 0.01$	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.2$
Espesor (mm)	2.8	2.4	2.2	2.2	2.5	2.8
Diámetro (mm)	9.2	9.9	9.5	9.8	9.9	9.5

La muestra sin dopar ($x = 0$) presenta un diámetro de 9.2 mm, que aumenta a 9.9 mm con $x = 0.005$. Posteriormente, en $x = 0.01$, el diámetro disminuye a 9.5 mm, para después volver a incrementarse a 9.8 mm en $x = 0.05$ y alcanzar nuevamente 9.9 mm en $x = 0.1$. Finalmente, en $x = 0.2$, el diámetro vuelve a reducirse a 9.5 mm.

La Figura 35 muestra los resultados de permitividad relativa (ϵ) o también llamada constante dieléctrica, obtenida en 1 kHz de frecuencia para las pellets dopadas a Ni^{2+} para composiciones de $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2 (% en peso) en una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los valores máximos de (ϵ) se registraron para la muestra de $x = 0.005$ con un valor de 7057.9. Mientras, el valor más bajo registrado es de 569.7. Estos valores de permitividad son similares a los ya reportados (Barrientos Hernández , y otros, 2014) para electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con Nb, pero con una diferente temperatura de Curie.

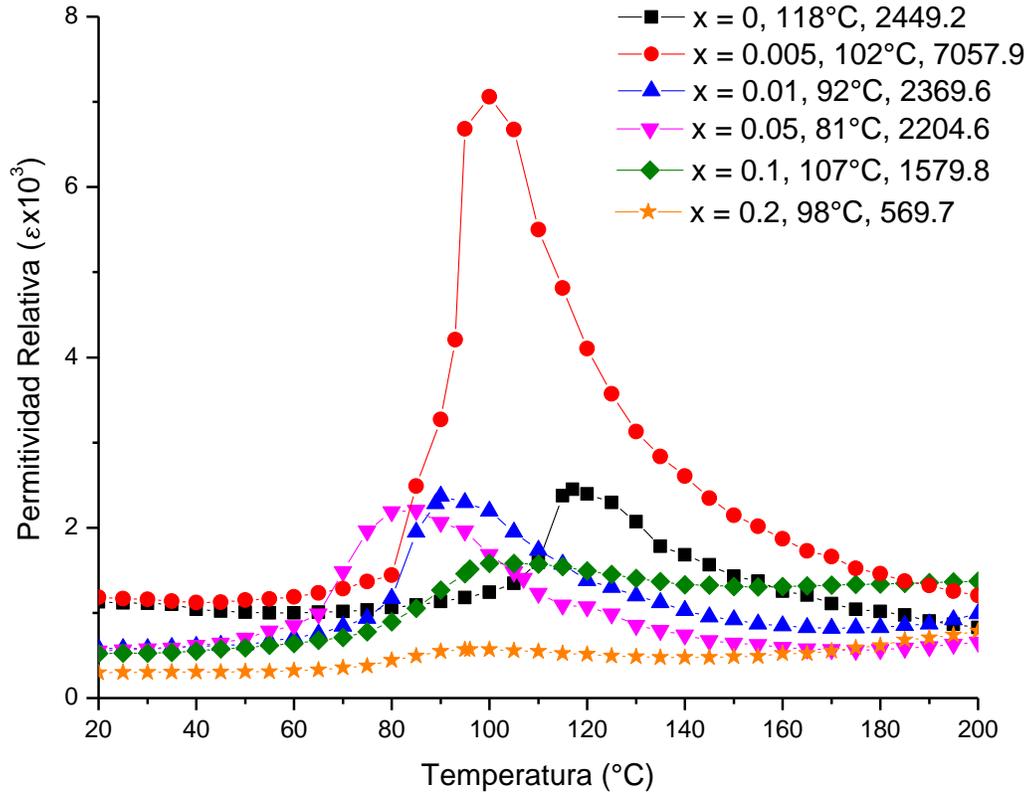


Figura 35. Permittividad a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 2 °C/min

La Figura 36 presenta los valores de permitividad relativa (ϵ) a una frecuencia de 1 kHz para pellets, calentados con una rampa de 4 °C/min, en composiciones dopadas de Ni^{2+} para $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2 (% en peso). Se observa que la mayor permitividad se registró en la muestra de $x = 0.005$ a un valor máximo de 12431.4. Mientras, el valor más bajo medido es de 1262.9. Estos resultados son comparables con los reportados en la literatura (Barrientos Hernández , y otros, 2014) para electrocerámicos basados en BaTiO_3 dopados con Nb, aunque con diferencias en la temperatura de Curie.

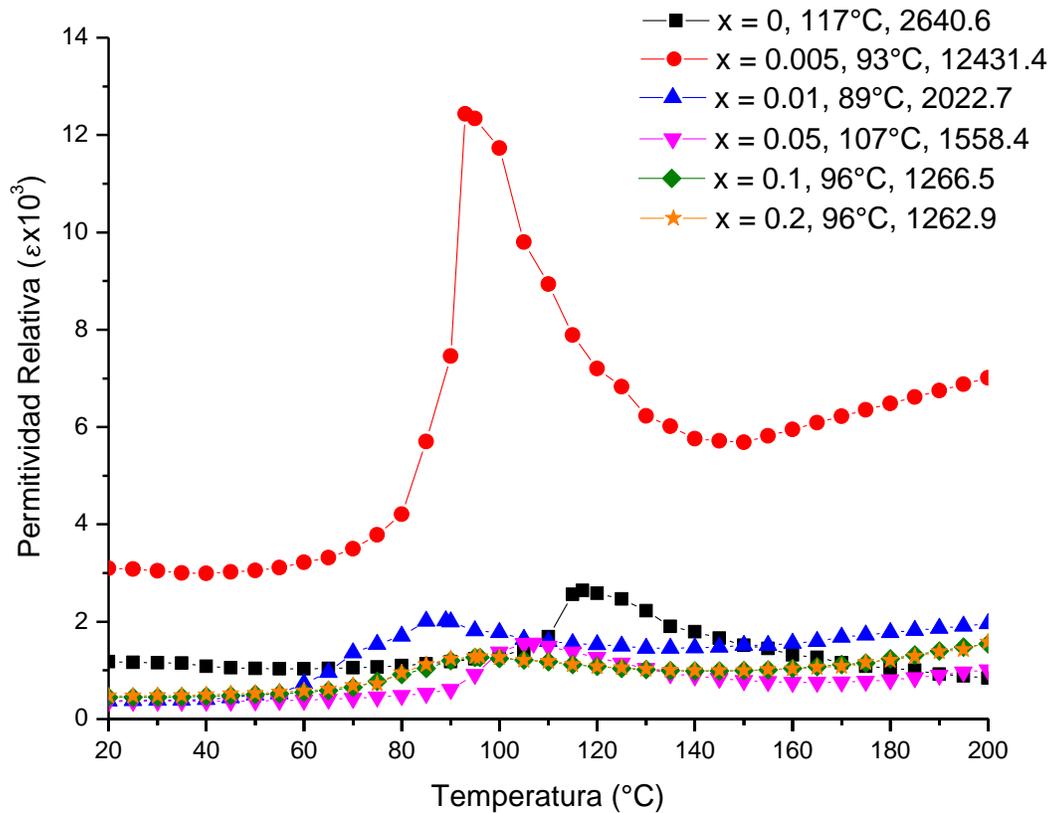


Figura 36. Permittividad a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 4 °C/min

La Figura 37 muestra la variación de la constante dieléctrica (ϵ) en función de la temperatura a 1 kHz para pellets sometidos a un calentamiento con una rampa de 6 °C/min; se evaluaron seis diferentes composiciones dopadas con Ni^{2+} ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.2). El mayor valor corresponde a la muestra $x = 0.005$ con un valor de 4482. Sin embargo, el menor valor de constante dieléctrica es de 809.7. Estos valores son similares con los reportados en la literatura (Hernández Lara, y otros, 2016) para electrocerámicos basados con BaTiO_3 dopados con Gd^{3+} , aunque con diferencias en la temperatura de Curie.

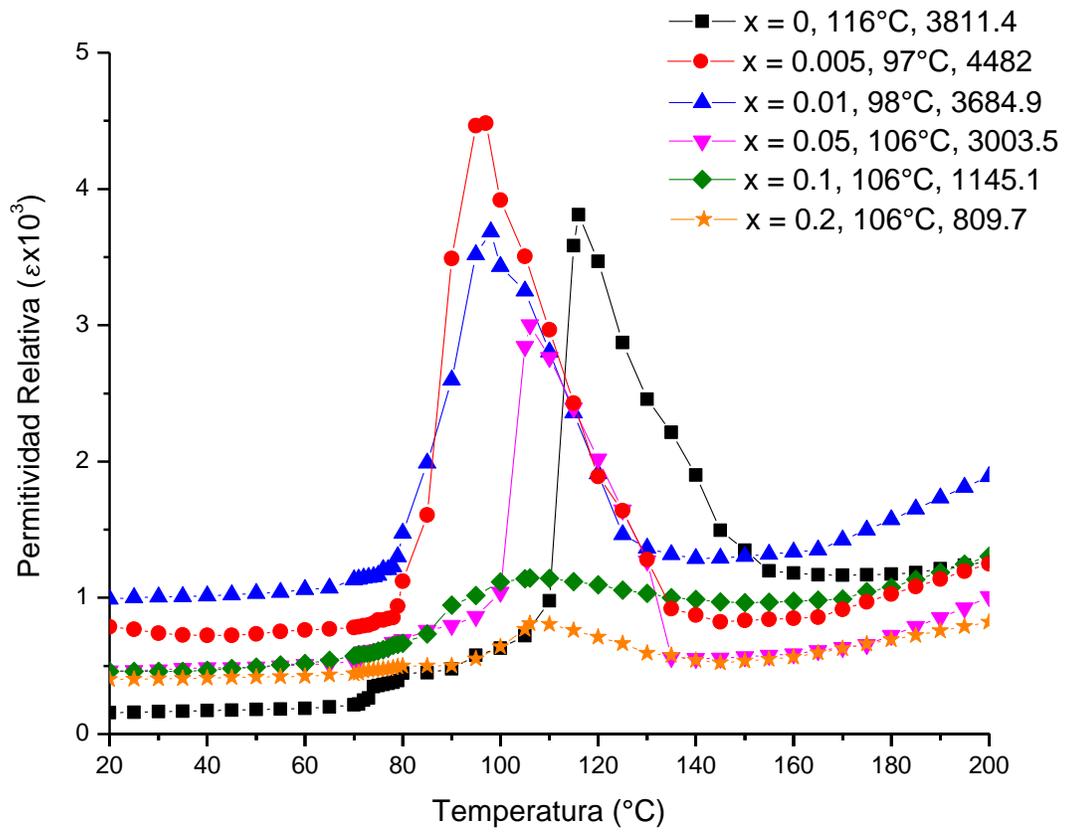


Figura 37. Permittividad a 1 kHz en función de la temperatura para condensadores elaborados a 6 °C/min

8. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se sintetizó BaTiO₃ dopado con Ni²⁺ mediante el método de reacción en estado sólido usando como base el mecanismo Ba_{1-x}Ni_xTi_{1-x/4}O₃ para obtener las composiciones de x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2 (% en peso), evaluando el efecto térmico de tres diferentes rampas de calentamiento (2, 4 y 6 °C/min) sobre sus propiedades estructurales y dieléctricas.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) mostraron un pequeño desplazamiento hacia la derecha, lo que indica una incorporación del Ni²⁺ en la estructura cristalina del BaTiO₃. También se puede observar la presencia de fases secundarias en las concentraciones más altas de dopante (x = 0.1 y 0.2); para las rampas de calentamiento de 2, 4 y 6 °C/min, se identificó la fase secundaria Ni₃TiO₅; mientras que para la rampa de 6 °C/min en la concentración de x = 0.2, se obtuvo también la fase secundaria NiTiO₃, lo que indica que una mayor velocidad de calentamiento favorece la segregación de esta fase.

El análisis por microscopía electrónica de barrido de alta definición (HRMEB) muestra que el tamaño de grano se ve influenciado por la velocidad de calentamiento y la cantidad dopante. La rampa con un calentamiento más alto (6 °C/min) generó una microestructura con menor tamaño de grano, mientras que una rampa de calentamiento más baja (2 °C/min) favorece el crecimiento del grano.

En cuanto a las propiedades dieléctricas, se encontró que la constante dieléctrica (ϵ) para las tres rampas de calentamiento alcanzó su máximo valor en la composición de x = 0.005, superando incluso a las composiciones sin dopaje dentro de cada rampa evaluada. Se observó que existe una tendencia a disminuir la constante dieléctrica a mayor concentración de Ni²⁺. Además, se observó un desplazamiento de la temperatura de Curie en todas las concentraciones dopadas, con un rango de 107 °C a 81 °C, dependiendo del contenido de Ni²⁺ y la rampa de calentamiento aplicada.

9. REFERENCIAS

- Eckard Picht, Zima A.V. et al. (2007). SparkMaster: automated calcium spark analysis with ImageJ. . American Journal of Physiology-Cell Physiology.
- Abreo Juárez, P. (Julio de 2018). Tesis "Síntesis y evolución estructural de electrocerámicos base BaTiO₃ dopados con La³⁺". Hidalgo, México : UAEH.
- Ahn, H., Lee, E. J., Cho, Y., Dongyeon, B., Jung, P. H., Yang, J., . . . Cho, S. (2021). Ferroelectric Transition in Sr- and W-Doped BaTiO₃ Solid Solutions. Seoul, Korea : Materials Science and Engineering.
- Alvarez Morales , I. G. (Febrero de 2015). Tesis "Procesamiento de películas gruesas de titanato de bario (BaTiO₃) por extrusión. CDMX, México: IPN.
- Babatope O. , Omotayo A. , & Nonhlangabezo, M. (2022). Evaluation of FTO-BaTiO₃/NiTiO₃ electrode towards sonoelectrochemical degradation of emerging pharmaceutical contaminants in water. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129201>.
- Barrientos Hernández , F., Lira Hernández, I., Gómez Yáñez, C., Arenas Flores, A., Cabrera Sierra, R., & Pérez Labra, M. (Septiembre de 2014). Structural evolution of Ba₈Ti₃Nb₄O₂₄ from BaTiO₃ using a series of Ba(Ti_{15x}Nb_{4x})O₃ solid solutions. México: 583, 587-592.
- Barrientos Hernández, F., Pérez Labra, M., Reyes Pérez , M., Juárez Tapia, J., Abreo Juárez , P., Hernández Lara, J., & Teja Ruiz, A. (2022). Efecto del dopaje de La³⁺ sobre la estructura cristalina de cerámicos base BaTiO₃. México: Tópicos de Investigación en Ciencia de la Tierra y Materiales, 5 (5), 26-32.
- Barry Carter, C., & Grant Norton, M. (2007). *Ceramic Material Science and Engineering*. Minnesota: Springer.
- Basu, B., & Balani, K. (2011). *Advanced Structural Ceramics*. Wiley.
- Böttcher, R., Langhammer, H., & Müller, T. (2011). Paramagnetic resonance study of nickel ions in hexagonal barium titanate. Halle, Alemania: Journal of physics: Condensed matter.
- Caballero, A., Fernandez , J., Duran , P., & Moure, C. (1994). Titanato de bario cerámico. Madrid, España.

- Cabrera Arista, C. (2018). Caracterización estructural del YBaZCu₃O₇ obtenido por el método de reacción de estado sólido. Callao, Perú: Universidad Nacional del Callao.
- Cross, L., & Newnham, R. (1987). History of Ferroelectrics. Pennsylvania, EEUU.
- Dorta Dorta, V. M. (2017). Introducción a los ferroeléctricos cerámicos. España .
- Fernández Perdomo, C. P., & Rodríguez Páez, J. E. (Agosto de 2010). Conformación de termistores utilizando polvos de BaTiO₃ sintetizados por el método pechini.
- Fernández, J. F., Durán, P., & Moure, C. (1993). *Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones*. Obtenido de <https://boletines.secv.es/upload/199332005.pdf>
- Fernández-Perdomo, C., Rivera-Figueroa, E., & Rodríguez-Páez, J. (2008). BaTiO₃ Obtenido por el método de coprecitación. España.
- Flores-Ramírez, J. A, Morales-Anzures, F, Salinas-Hernández, P, Castro-Arellano, J. J, Mejía-García, C., & Chávez-Rivas, F. (2021). Caracterización por XRD y UV-Vis-DR de nanocatalizadores CuO/ZrO₂. XXVI Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas.
- Gallo Castrillón, W. H. (2019). Caracterización de Materiales Ferroeléctricos en Frecuencias de Microondas . Colombia.
- Ganguly, M., Rout, S., Woo, W. S., Ahn, C. W., & Kim, I. W. (2013). Characterization of A-site deficient samarium doped barium titanate. *Physica B: Condensed Matter*, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.006>.
- Gevorgian, S. (2019). Ferroelectrics in microwave tunable devices.
- Gómez Aleixandre, C., Albella, J., Ojeda, F., & Martí, F. (2003). Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase de vapor (CVD). Madrid, España.
- Gómez Badillo, Y. I. (2021). Generación de altos armónicos en el rango de Terahertz con paraeléctricos. Morelos, México .
- Guillén Rodríguez, J., Zapata Navarro, A., Zapata Torres, M., & Márquez Herrera, A. (2009). Desarrollo de un sistema para obtener ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos utilizando un potencióstato. Tamaulipas, México.
- Hernández , O., Bornacelli, J., Díaz, M., Chavez, E., Tróchez, J., & Ortíz , E. (2009). Efecto del tamaño de grano sobre las transiciones de fase ortorrómbica a tetragonal y tetragonal a cúbica en titanato de bario. Colombia .

- Hernández Lara, J., Pérez Labra, M., Barrientos Hernández, F., Romero Serrano, J., & Ávila Dávila, E. (2016). *Synthesis, structural and electrical properties of BaTiO₃ doped with Gd³⁺*. *Mex. J. Mat. Sci. Eng.* 3(2016)7-12.
- Hernández Lara, J., Pérez Labra, M., Barrientos Hernández, F., Romero Serrano, J., Ávila Dávila, E., Pandiyan Thangarasu, & Hernández Ramirez, A. (2016). *Determinación de propiedades eléctricas de BaTiO₃ dopado con Gd³⁺*. Obtenido de file:///C:/Users/52771/Downloads/9632-Manuscrito-55724-1-10-20220909%20(5).pdf
- Hernández-Lara, J., Pérez Labra, M., Gutierrez-Hernández, C., & Barrientos-Hernández, F. (2019). Structural Analysis of Sintered Products of BaTiO₃ Doped with Sm³⁺. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer.
- Hreniak, D., Lukowaik, E., Maruszewski, K., Pazik, R., & Strek, W. (2002). Structure, spectroscopy and dielectric properties of BaTiO₃:Eu³⁺ nanocrystallites prepared by the sol–gel method. Opole, Polonia.
- Huang, J. Q., Du, P. Y., Weng, W. J., & Han, G. R. (2017). Effect of doped Ni²⁺ on the dielectric properties of NiO-BaTiO₃ composites. *Journal of Electroceramics*.
- Huang, Y., Zhao, C., Wu, B., & Zhang, X. (Junio de 2022). Grain size effects and structure origin in high-performance BaTiO₃-based piezoceramics with large grains. *Journal of the European Ceramic Society*.
- Ihlefeld, J. F. (2006). Synthesis and properties of barium titanate solid solution thin films deposited on copper substrates. Carolina del Norte, EEUU.
- Il Lee, S. (Diciembre de 2006). Defect-phase equilibrium and ferroelectric phase transition behavior in nan-stoichiometric BaTiO₃ under various equilibrium conditions.
- Kamalasanan, M., Deepak Kumar, N., & Subhas Chandra. (Julio de 1993). Dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ thin films grown by the sol-gel process. India .
- Lines, M., & Glass, A. (2001). *Principles and applications of ferroelectric* Oxford.
- Lozano Gorrín, A. D. (2003). Estudio estructural y magnético de perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio. España.
- Maiti, T. (2008). R. G 91, 1769 .
- Martínez López, R., Pérez Labra, M., Romero Serrano, J., Barrientos Hernández, F., Reyes Pérez, M., Valenzuela Carrillo, M., & Dávila Pulido, G. (2023). BaTiO₃ solid solutions co-doped with Gd³⁺ and Eu³⁺: Synthesis, structural

evolution and dielectric properties. . México: Journal of Rare Earths.
DOI:10.1016/j.jre.2023.09.013.

- Morales Güeto, J. (2005). *Tecnología de los materiales cerámicos* . España: Díaz de Santos .
- Morales Leal, F. (2016). Estabilidad en catalizadores modificados en alúmina y sintetizados por Sol-Gel para la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la deshidratación de fructosa en un reactor continuo. Nuevo León, México.
- Moreno Mendoza, R. (2017). Síntesis y caracterización óptica y estructural de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crecidas por PVD método de coevaporación. Colombia.
- Ouedraogo, A., Palm, K., & Chanussot, G. (Abril de 2009). Ferroelectric Phase Transition in Cu-doped BaTiO_3 Crystals. Journal Of Scientific Research .
- Palacio Santos, L. A. (Diciembre de 2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. Colombia: Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia.
- Parra, R., Ramajo, L., & Miriam S. , C. (2011). Desarrollo de los materiales electrocerámicos en Intema. Mar de la Plata, Argentina: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales.
- Pascual, A., & Acero, J. (2021). Sistemas avanzados de ebullición mediante materiales con temperatura de Curie y tecnología de inducción. Zaragoza, España.
- Pinto, A. (2011). *Materiales y materias primas* . Buenos Aires, Argentina: Educar .
- Pintos , M., & Ruso, J. M. (2008). *Introducción al electromagnetismo*. Universidad de Santiago de Compostela.
- Ponce Mendoza, K. T. (Diciembre de 2010). Determinación de propiedades electromagéticas de materiales sólidos utilizando guías de onda rectangulares en el rango de frecuencias de 8-12 GHz. Ensenada, Baja California , México .
- Prades Tena, M. (Marzo de 2011). Tesis Doctoral "Materiales ferroeléctricos basados en BaTiO_3 y $\text{Ba}_2(\text{Nd.Sm})\text{Ti}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. Caracterización eléctrica por espectroscopía de impedancia". Universitat Jaume I.
- Quan Qi, J., Peng, T., Ming Hu, Y., Sun, L., Wang, Y., Ping Chen, W., . . . Wah Chan, H. L. (2011). Direct synthesis of ultrafine tetragonal BaTiO_3 nanoparticles at room temperature. China.

- Rea López, S. O. (2013). Tesis. *Síntesis y propiedades piezoeléctricas de la solución sólida de BaTiO₃ con Zn²⁺ y Zr⁴⁺*. México.
- Rodríguez Páez, J., Díaz, F., & Villaquirán Raigoza, C. (2002). Síntesis de polvos de BaTiO₃ por mecanoquímica. España .
- Rosas Mondragón, A. (Noviembre de 2018). Estudio del efecto en las propiedades mecánicas y eléctricas en la fabricación de materiales compuestos dopados con cobre y plata. Atizapán de Zaragoza, Estado de México, México.
- The Ceramic Society Of Japan. (2012). *Advanced Ceramic Technologies & Products*. Japón: Springer.
- Uchino, K. (2017). *Advanced Piezoelectric Materials*. Woodhead Publishing.
- Valenzuela Carrillo, M. I., Pérez Labra, M., Barrientos Hernández , F. R., Martínez López, R., Reyes Pérez, M., Juárez Tapia, J. C., & Reyes Cruz, V. E. (Septiembre de 2022). Síntesis y caracterización estructural de BaTiO₃ dopado con La³⁺ y Bi³⁺. Hidalgo, México .
- Villegas, M., Moure, C., Jurado, J., & Duran, P. (1993). Estudio de materiales cerámicos del sistema Pb(Mg^{1/3}Nb^{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ obtenidos mediante un proceso de reaccion-sinterizacion. Madrid , España.
- Xu, Q., Huang, W., & Deng, R. (2021). Effects of NiO addition on structure and dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics. *Journal of Materials Science*.
- Yances Morales, C. A. (Enero de 2024). *Fenómeno discontinuos, de compensación histéresis en un sistema magnéticamente ordenado*. Obtenido de <https://repositorio.unicordoba.edu.co/server/api/core/bitstreams/f486fff8-1dc3-4ce5-b2b5-8ebed96d4f6e/content>
- Younas, U., Atif, M., Anjum, A., Nadeem, M., Ali, T., Shaheen, R., . . . Ali, Z. (Febrero de 2023). Fabrication of La³⁺ doped Ba_{1-x}La_xTiO₃ ceramics with improved dielectric and ferroelectric properties. Islamabad, Pakistan: Royal Society of Chemistry .

ANEXOS

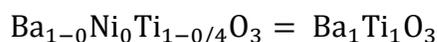
Anexo A – Cálculos Estequiométricos

Mediante la aplicación del mecanismo $Ba_{1-x}Ni_xTi_{1-x/4}O_3$, se determinaron los cálculos estequiométricos para las diferentes composiciones de $BaTiO_3$ dopado ($x = 0, 0.01, 0.005, 0.05, 0.1, 0.2$) x100 en peso de Ni^{2+} .

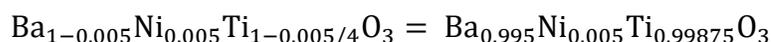
La metodología aplicada fue la siguiente:

1. Aplicación de mecanismo.

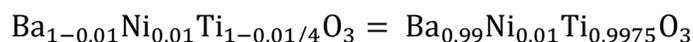
- Composición $x = 0$



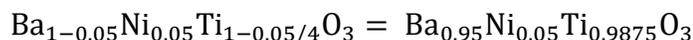
- Composición $x = 0.005$



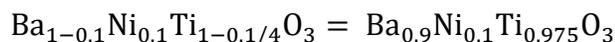
- Composición $x = 0.01$



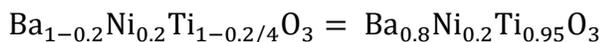
- Composición $x = 0.05$



- Composición $x = 0.1$

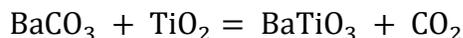


- Composición $x = 0.2$



2. Balanceo

- Composición $x = 0$



- Composición $x = 0.005$



- Composición $x = 0.01$



- Composición x = 0.05



- Composición x = 0.1



- Composición x = 0.2



3. Cálculos estequiométricos.

Para los cálculos estequiométricos se utilizó la masa molar de cada precursor utilizado, los cuales fueron multiplicados por el número de moles correspondiente a cada precursor, obteniendo el peso por cada precursor. Posteriormente, se realizó la suma de los tres pesos obtenidos para obtener el peso total. A partir de este valor, se realizó una regla de tres para ajustar la cantidad de cada precursor y dar como resultado un peso total de 7.42 g. Las operaciones mencionadas se pueden observar en las Tablas 18 y 19.

Tabla 18. Cálculos estequiométricos para la obtención del BaTiO₃ en las composiciones dopadas de Ni²⁺ (x = 0, 0.005 y 0.01, % de peso).

Cálculos estequiométricos							
Compuesto		x = 0		x = 0.005		x = 0.01	
Precursores	Masa Molar (g/mol)	Moles	Peso a 7.42g Total	Moles	Peso a 7.42g Total	Moles	Peso a 7.42g Total
BaCO ₃	197.34	1	5.2815712	0.995	5.26871569	0.99	5.25579371
TiO ₂	79.9	1	2.1384288	0.99875	2.14126358	0.9975	2.14411303
NiO	74.69	0	0	0.005	0.01002072	0.01	0.02009326

Tabla 19. Cálculos estequiométricos para la obtención del BaTiO₃ en las composiciones dopadas de Ni²⁺ (x = 0, 0.005 y 0.01, % de peso).

Cálculos estequiométricos							
Compuesto	x = 0.05		x = 0.1		x = 0.2		
Precursores	Masa Molar (g/mol)	Moles	Peso a 7.42g Total	Moles	Peso a 7.42g Total	Moles	Peso a 7.42g Total
BaCO₃	197.34	0.95	5.14996149	0.9	5.01121396	0.8	4.70984959
TiO₂	79.9	0.9875	2.16745024	0.975	2.19804565	0.95	2.26449993
NiO	74.69	0.05	0.10258827	0.1	0.21074039	0.2	0.44565048

Anexo B – Rampas de Calentamiento

Las Figuras 38, 39 y 40 describen las rampas de calentamiento usadas, para 2, 4 y 6 °C/min respectivamente.

La rampa de 2 °C/min inicia en la temperatura ambiente (25 °C) y sube hasta los 1200 °C, el tiempo que tarda en subir hasta esta temperatura es de 588 minutos. Posteriormente, la temperatura de 1200 °C se mantiene durante 300 minutos y luego desciende hasta temperatura ambiente en un lapso de tiempo de 588 minutos.

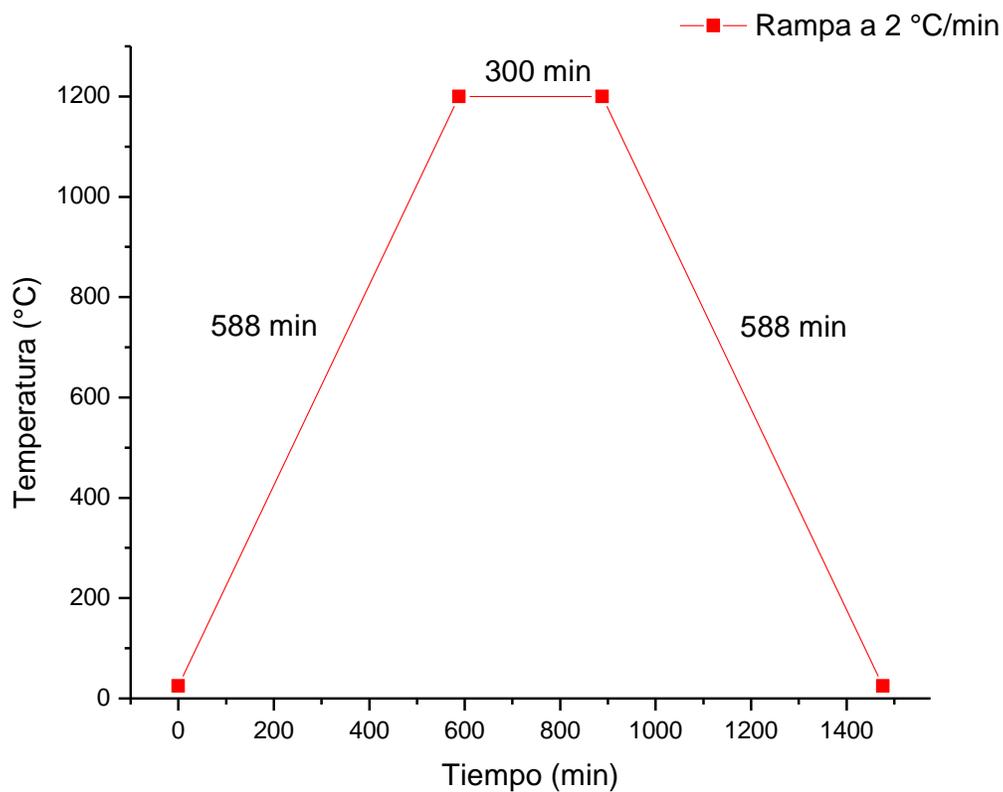


Figura 38. Rampa de Calentamiento a 2 °C/min

La rampa de calentamiento de 4 °C/min comienza desde los 25 °C (temperatura ambiente) y asciende hasta alcanzar los 1200 °C, en un lapso de tiempo de 294 minutos. Una vez alcanzada la temperatura máxima, esta se mantiene durante 300 minutos. Finalmente, el enfriamiento se lleva a cabo en un periodo de tiempo de 294 minutos hasta llegar a temperatura ambiente.

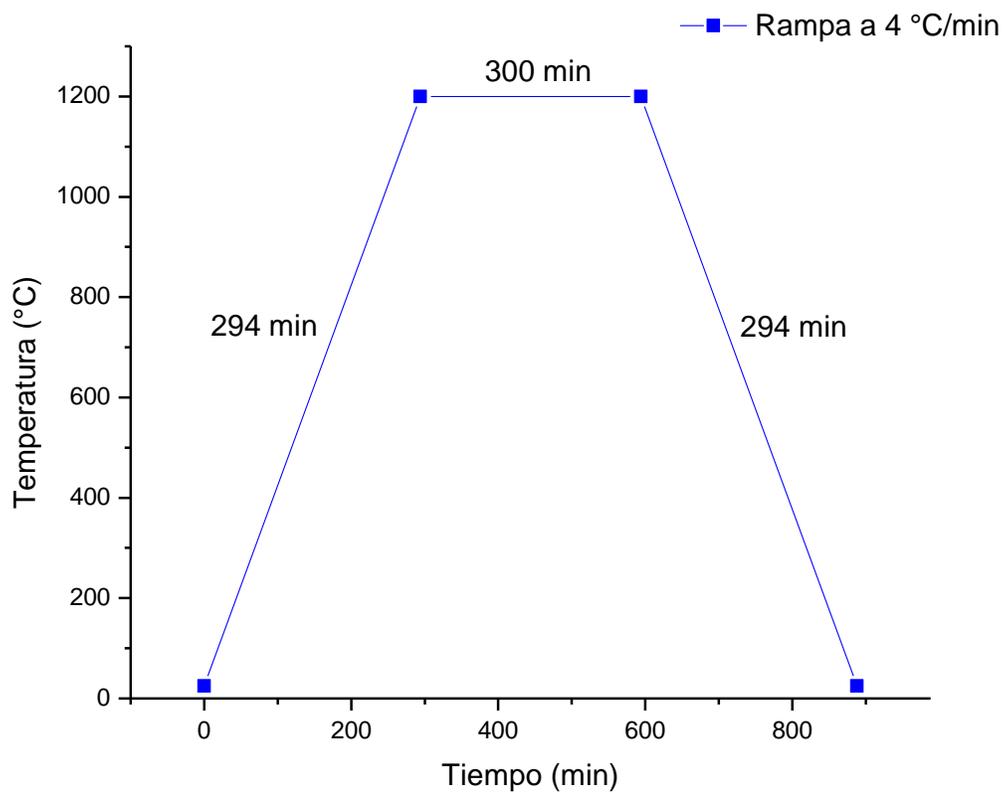


Figura 39. Rampa de Calentamiento a 4 °C/min

La rampa de calentamiento de 6 °C/min inicia en los 25 °C (temperatura ambiente), ascendiendo en un lapso de 196 minutos hasta llegar a los 1200 °C. Después de llegar a esta temperatura, se mantiene estable durante 300 minutos. Posteriormente, el enfriamiento se realiza en un lapso de 196 minutos hasta bajar a los 25 °C.

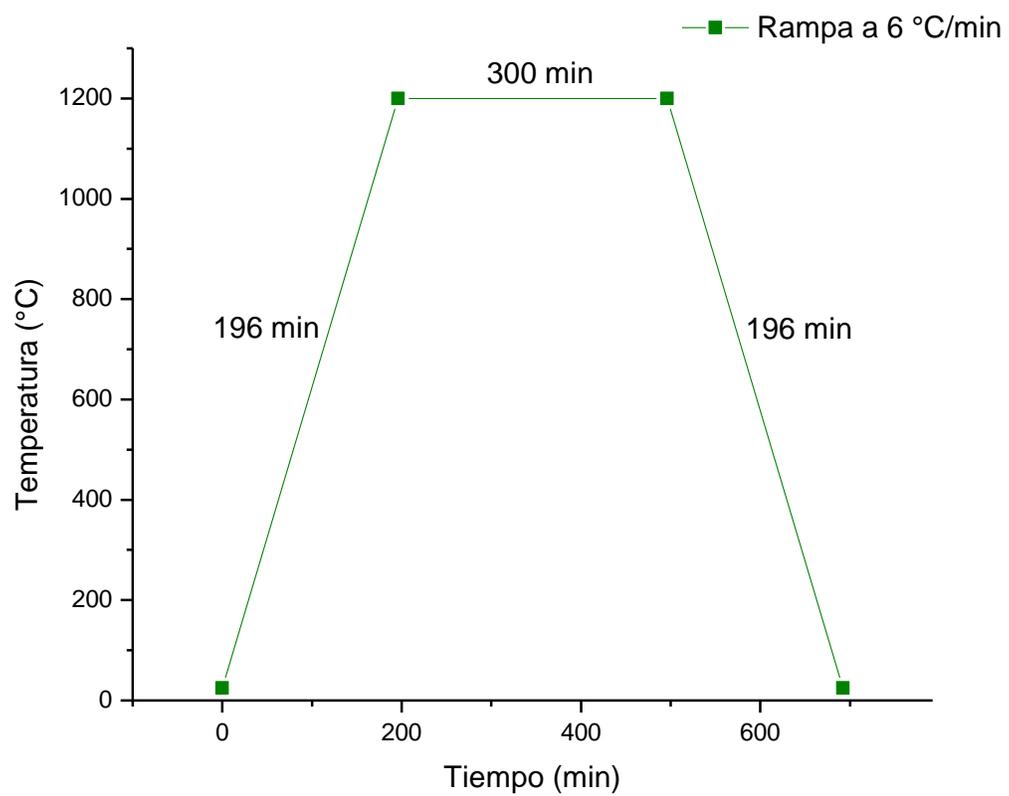


Figura 40. Rampa de Calentamiento a 6 °C/min

GLOSARIO

1. **BaTiO₃ (Titanato de Bario):** Material cerámico con propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y dieléctricas.
2. **Capacitancia:** Capacidad de un sistema para almacenar carga eléctrica en un campo eléctrico.
3. **Composición:** Proporción y tipo de elementos o compuestos en un material.
4. **Constante de red:** Distancia entre átomos en la celda unitaria de un cristal.
5. **Constante dieléctrica:** Mide la capacidad de un material para polarizarse bajo un campo eléctrico.
6. **Cristalito:** Unidad estructural básica en un material policristalino.
7. **Defectos estructurales:** Irregularidades en la red cristalina, como dislocaciones o vacancias.
8. **Difracción de Rayos X (DRX):** Técnica usada para analizar la estructura cristalina de los materiales.
9. **Difusión iónica:** Movimiento de iones en un material durante la sinterización.
10. **Dopaje:** Introducción de impurezas en un material para modificar sus propiedades.
11. **Fase cúbica:** Estructura cristalina del BaTiO₃ estable a altas temperaturas (>130 °C).
12. **Fase ortorrómbica:** Estructura del BaTiO₃ entre -90 °C y 0 °C, con propiedades ferroeléctricas.
13. **Fase romboédrica:** Estructura del BaTiO₃ presente por debajo de -90 °C.
14. **Fase secundaria:** Compuestos adicionales formados durante la síntesis, como NiTiO₃.
15. **Fase tetragonal:** Estructura cristalina del BaTiO₃ entre 0 °C y 130 °C, con polarización espontánea.
16. **Histéresis ferroeléctrica:** Cambio no lineal de la polarización en respuesta a un campo eléctrico.

17. **Homogeneidad microestructural:** Uniformidad en la distribución de granos, fases y defectos en un material.
18. **HRSEM-EDX:** Microscopía electrónica de barrido de alta resolución para analizar la microestructura y composición química.
19. **Método de reacción en estado sólido:** Técnica de síntesis en la que los reactivos sólidos se combinan a altas temperaturas.
20. **NiO (Óxido de Níquel):** Precursor usado como fuente de Ni^{2+} en la síntesis del BaTiO_3 .
21. **Perovskita:** Estructura cristalina tipo ABO_3 , donde A es un catión grande y B un catión más pequeño.
22. **Polarización espontánea:** Propiedad de los materiales ferroeléctricos de mantener una polarización sin campo eléctrico externo.
23. **Polarización inducida:** Polarización generada en un material dieléctrico al aplicar un campo eléctrico externo.
24. **Porosidad:** Presencia de vacíos dentro de un material, que afecta su densidad y resistencia mecánica.
25. **Rampa de calentamiento:** Velocidad con la que aumenta la temperatura durante la sinterización.
26. **Rampa de enfriamiento:** Velocidad a la que desciende la temperatura en la sinterización.
27. **Sinterización:** Proceso de calentamiento de polvos cerámicos para consolidarlos y densificarlos.
28. **Tamaño de grano:** Dimensión promedio de los granos en un material policristalino.
29. **Vacancias:** Defectos puntuales en una estructura cristalina donde falta un átomo.
30. **Condensador cerámico:** Dispositivo que utiliza materiales cerámicos como dieléctricos.
31. **Constante de Curie:** Temperatura a la cual un material ferroeléctrico pierde su polarización espontánea.

32. **Dominio ferroeléctrico:** Región en un material ferroeléctrico donde los dipolos están alineados.
33. **Microestructura:** Distribución y tamaño de granos, poros y fases en un material.
34. **NiTiO₃ (Niquelato de Titanio):** Fase secundaria presente en altas concentraciones de Ni²⁺.
35. **Ni₃TiO₅:** Fase secundaria detectada en el BaTiO₃ dopado con Ni²⁺.
36. **Temperatura de Curie:** Temperatura a la cual un material ferroeléctrico se convierte en paraeléctrico.
37. **Constante piezoeléctrica:** Relación entre la deformación mecánica y el campo eléctrico aplicado.
38. **Resistencia dieléctrica:** Capacidad de un material dieléctrico para soportar un campo eléctrico sin romperse.
39. **Ciclo de histéresis:** Representación gráfica de la variación de la polarización con el campo eléctrico.
40. **Material paraeléctrico:** Material que no presenta polarización espontánea.
41. **Coefficiente piezoeléctrico:** Medida de la eficiencia de un material para convertir energía mecánica en eléctrica y viceversa.
42. **Microscopía de barrido (SEM):** Técnica de análisis de la morfología superficial de los materiales.
43. **Dieléctrico no lineal:** Material cuya permitividad cambia con la intensidad del campo eléctrico aplicado.
44. **Material ferroeléctrico:** Material con polarización eléctrica reversible aplicando un campo eléctrico externo.
45. **Técnica de pulverización catódica:** Método para depositar películas delgadas de materiales.
46. **Distribución de tamaño de grano:** Variación en el tamaño de los granos dentro de un material.
47. **Límite de solubilidad:** Cantidad máxima de un dopante que puede incorporarse en una matriz sin formar fases secundarias.

Effect of Sintering Speed (2 °C/min and 6 °C/min) on Microstructural and Morphological Properties of Ni²⁺-Doped BaTiO₃



H. Pizaña-Porras, M. Pérez-Labra, F. R. Barrientos-Hernández, J. A. Palmas-León, M. Reyes-Pérez, V. Acosta-Sánchez, J. C. Juárez Tapia, and V. E. Reyes-Cruz

Abstract Solid solutions of the Ba_{1-x}Ni_xTi_{1-x/4}O₃ type, with x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 (% by weight) were synthesized from high purity precursor powders (BaCO₃, TiO₂, and NiO) using the solid-state reaction method evaluating two sintering ramps (2 °C/min and 6 °C/min). The precursor mixture was decarbonated at 900 °C for 8 h, and sintered at 1200 °C for 5 h using 2 heating ramps: 2 °C/min and 6 °C/min in air atmosphere. The structural evolution and morphological characteristics of the obtained synthesized solid solutions as a function of the sintering rate were evaluated by X-ray diffraction (XRD) and high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM-EDX). The results obtained by XRD indicated the presence of the pure ferroelectric tetragonal BaTiO₃ phase for the samples with x = 0, and doped with nickel for x = 0.005, 0.01, 0.05 (% by weight) using the sintering ramp of 2°/min and 6°/min, while a combination of BaTiO₃ and the secondary phase identified as Ni₃TiO₅ was identified for the samples with x = 0.1, 0.2 (wt%), while in the ramp 6 °C/min ramp in sample x = 0.2 (wt%) the secondary phase NiTiO₃ was identified. The morphologies of the synthesized samples were characterized by agglomerated faceted granular structures of various sizes. The EDS analysis revealed that the doped BaTiO₃ ceramics (0.0 ≤ x ≤ 0.05) contained Ba, Ti, O and Ni elements near their surfaces.

Keywords BaTiO₃ · Doping · Ni²⁺ · Sintering speed

H. Pizaña-Porras (✉) · M. Pérez-Labra · F. R. Barrientos-Hernández · J. A. Palmas-León · M. Reyes-Pérez · V. Acosta-Sánchez · J. C. J. Tapia · V. E. Reyes-Cruz
Academic Area of Earth Sciences and Materials, Autonomous University of Hidalgo State, Road Pachuca-Tulancingo Km 4.5 Mineral de La Reforma 42184, Pachuca, Hidalgo, México
e-mail: pi203354@uaeh.edu.mx

© The Minerals, Metals & Materials Society 2025
B. Li et al. (eds.), *Advances in Ceramic Materials and Processing*, The Minerals, Metals & Materials Series, https://doi.org/10.1007/978-3-031-80664-3_11

129