



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

SÍNTESIS Y EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE
ELECTROCERÁMICOS BASE BaTiO_3 DOPADOS
CON La^{3+}

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Ingeniería
Minero Metalúrgica

P R E S E N T A:

PERLA ABREO JUÁREZ

DIRECTORES DE TESIS:

DR. FRANCISCO RAÚL BARRIENTOS HERNÁNDEZ

DR. MIGUEL PÉREZ LABRA





Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de julio de 2018

Número de control: ICBI-D/655/2018
 Asunto: Autorización de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica: Perla Abreo Juárez, quien presenta el trabajo de "Síntesis y Evolución Estructural de Electrocerámicos Base BaTiO₃ dopados con La³⁺", después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Julio Cesar Juárez Tapia
- PRIMER VOCAL: Dr. Miguel Pérez Labra
- SEGUNDO VOCAL: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández
- TERCER VOCAL: M. en C. Juan Pablo Hernández Lara
- SECRETARIO: Dr. Edgar Cardoso Legorreta
- PRIMER SUPLENTE: Ing. Leonardo Juárez Tapia
- SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Martín Reyes Pérez

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSCmVL

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

DEDICATORIA

A mi familia y a mi novio,

Perla Orlanda Juárez Martínez

Marcelo Abreo Juárez

Marcelo Abreo Badillo

Jesús Vladimir Torres Hernández

A mi mamá que me motivó a iniciar la realización de mi tesis y por creer en mí para poder llevarla a cabo animándome día con día, esta tesis es para ti ma. A mi hermano porque siempre nos apoyamos mutuamente en todo lo que podemos y a quien admiro por su desempeño académico y deportivo, él es una inspiración para mí. A mi papá que siempre ha depositado su confianza en mí, con tu apoyo y enseñanzas a lo largo de mi vida, ha sido posible a llegar hasta aquí pa, y ahora voy a ir por más papá. A mi Vladi que me ha motivado a esforzarme para ser mejor cada día y de quien he aprendido a luchar por mis sueños. Este trabajo es para ustedes porque ustedes me comprendieron y estuvieron conmigo en todo momento, los quiero con todo mi ser, gracias, por tanto.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios nuestro señor por acompañarme en todo momento, por ser mi luz en los momentos de oscuridad, por ser mi guía en los momentos de duda, por darme la confianza que necesitaba en mí para poder escribir y nunca darme por vencida. Le agradezco por darme la oportunidad de vivir esta experiencia de vida que me anima a aprender cosas nuevas dando lo mejor de mí en todo momento.

A los doctores Miguel Pérez Labra y Francisco Raúl Barrientos Hernández por la dirección en este proyecto, por haberme dado la oportunidad y confianza de trabajar con ellos y transmitirme sus conocimientos, pero sobre todo su paciencia durante todo el desarrollo de la presente investigación.

Al coordinador Leonardo Juárez Tapia por todo su apoyo y asesoría durante toda mi carrera universitaria, con sus consejos y críticas constructivas se volvió un pilar indiscutible en mi formación académica.

Al doctor Juan Pablo Hernández Lara por su asesoría y valioso apoyo en el análisis de muestras.

A mi alma máter, la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por darme las herramientas y conocimientos necesarios a lo largo de mi vida estudiantil.

A mis padres y hermano por su confianza y comprensión. A mis abuelitos por su apoyo incondicional. A mi novio por brindarme todo su amor y apoyo.

Solo me queda agradecer a todas las personas que siempre confiaron en mí y que de una forma u otra han contribuido a la realización de este logro.

¡Muchas gracias a todos!

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABLAS	8
RESUMEN	9
ABSTRACT	10
INTRODUCCIÓN	11
JUSTIFICACIÓN	15
OBJETIVO GENERAL	17
OBJETIVOS PARTICULARES	17
CAPÍTULO 1	19
1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS	19
1.1 Clasificación de los Materiales	19
1.2 Cerámicos	19
1.2.1 Cerámicos electrónicos	19
1.2.2 Cerámicos Piezoeléctricos	19
1.2.3 Cerámicos Ferroeléctricos	20
1.3 Ferroelectricidad	20
1.3.1 Materiales Ferroeléctricos	21
1.3.1.1 Materiales Dieléctricos	21
1.3.1.2 Materiales Piezoeléctricos	22
1.3.1.3 Materiales Piroeléctricos	22
1.4 Temperatura de Curie	23
1.5 BaTiO ₃	24
1.5.1 Estructura y transformaciones estructurales	26
1.6 Métodos de síntesis	28
1.6.1 Reacción en estado sólido	28
1.6.1.2 Etapa inicial: Formación de cuellos	31
1.6.1.3 Etapa intermedia: Concentración de poros	32
1.6.1.4 Etapa Final: Crecimiento de grano.	33
1.6.2 Método Sol-Gel	34
1.6.3 Método de coprecipitación	35
1.6.4 Método de química suave	36
1.6.4.1 Intercambio iónico	36

1.6.5 Métodos en fase vapor	37
1.6.6 PVD	37
1.6.7 CVD	38
1.7 Estado del arte del BaTiO ₃	39
1.7.1 Dopajes del BaTiO ₃ en la historia	41
1.7.2 Dopaje de BaTiO ₃ con La ³⁺	46
CAPÍTULO 2	51
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
2.1 Primera etapa: cálculos estequiométricos, pesado de las materias primas y decarbonatación de las muestras.	51
2.2 Segunda etapa: mezcla de polvos precursores, fabricación de los pellets y tratamiento térmico.	54
2.3 Tercera etapa: caracterización de los pellets sinterizados utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS) y Difracción de rayos X (DRX)	57
CAPÍTULO 3	59
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1 Caracterización de pellets sinterizados a 1200°C.	59
3.1.1 Aspecto físico de los productos sinterizados	59
3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	61
3.1.2.1 Determinación de tamaño de grano	68
3.1.2.1.1 Determinación del tamaño de grano para los polvos sinterizados a 1200°C en las reflexiones de los planos (110) y (111).	69
3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)	72
3.1.3.1 Porcentaje de porosidad superficial	83
3.1.4 Mapeos de distribución elemental de los pellets sinterizados a 1200°C	88
CONCLUSIONES	98
Apéndices	99
Apéndice A. Cálculo para el mecanismo Ba _{1-4x} Ti _{1-x} La _{4x} O ₃	99
Apéndice B. Difracción de rayos X (DRX)	99
Apéndice C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	100
REFERENCIAS	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) en ausencia de un campo eléctrico, los dominios tienen orientación aleatoria de polarización; b) la polarización dentro de los dominios está alineada en la dirección del campo eléctrico.	20
Figura 2 Polarización eléctrica de un material piezoeléctrico.....	21
Figura 3. Diagrama de fase del BaTiO ₃	25
Figura 4. a) Célula unitaria de BaTiO ₃ y b) Proyección {100} muestra el desplazamiento de los iones Ti ⁴⁺ y O ²⁻ desde el centro de la cara.....	26
Figura 5. Estructura cristalina de la perovskita. a) Modelo atómico; b) Poliedro.	27
Figura 6. Esquema de la reacción al estado sólido en polvos mezclados.	29
Figura 7. Modelo de dos esferas que muestran el desarrollo de un cuello de sinterización entre las dos partículas que finalmente coalescen formando una partícula mayor.	31
Figura 8. Diagrama que muestra los cambios en la estructura de poros, durante el proceso de reacción en estado sólido.....	33
Figura 9. Diagrama de la estructura de (a) Gel particulado formado a partir de una suspensión de partículas finas y (b) Gel polimérico formado a partir de una solución. (Rahaman, 2003)	35
Figura 10. Decarbonatación de la muestra. Rampa de calentamiento y enfriamiento (2°C/min) a 900°C durante 720 minutos.	53
Figura 11. Diagrama de la primera etapa.	
Figura 12. Rampa de calentamiento y enfriamiento de la sinterización a los pellets a 1200°C durante 6 horas, 360 minutos (5°C/min).	56
Figura 13. Diagrama de la Segunda Etapa.	
Figura 14. Diagrama de la tercera etapa.	
Figura 15. Secuencia global de la metodología experimental utilizada.	
Figura 16. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.01).	62

Figura 17. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0125).	63
Figura 18. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.015).....	63
Figura 19. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.025).....	64
Figura 20. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0375).	64
Figura 21. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0425).	65
Figura 22. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.05).....	65
Figura 23. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.055).....	66
Figura 24. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0625).	66
Figura 25. Difractogramas de los pellets sinterizados a 1200°C (0.01<x<0.0625)	67
Figura 26. Espectros DRX de los polvos sinterizados a 1200°C durante 6 horas para diferentes valores de x (amplificación de 34.5° a 37.5°).....	68
Figura 27. Difractograma de los polvos sinterizados a 1200°C (0.01 ≤ x ≤ 0.0625) con los planos indicados.	70
Figura 28. % en peso La ³⁺ vs tamaño de grano (nm) de las reflexiones en los planos (110) y (111).....	71
Figura 29. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 3,500X, b) 5,000X, c) 7,000X, d) 10,000X y e) EDS.....	74
Figura 30. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 1,500X, b) 2,000X, c) 3,000X, d) 3,500X y e) EDS.....	75
Figura 31. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 2,500X, b) 3,000X, c) 5,000X, d) 10,000X y e) EDS.....	76
Figura 32. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 1,000X, b) 1,500X, c) 2,000X, d) 3,000X y e) EDS.....	77
Figura 33. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 1,500X, b) 2,000X, c) 2,500X, d) 3,000X y e) EDS.....	78
Figura 34. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 1,000X, b) 1,500X, c) 2,000X, d) 3,000X y e) EDS.....	79
Figura 35. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 1,000X, b) 1,500X, c) 2,000X, d) 3,000X y e) EDS.....	80

Figura 36. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 500X, b) 1,000X, c) 1,500X, d) 2,000X y e) EDS.....	81
Figura 37. Micrografías MEB-EDS de BaTiO ₃ dopado con La ³⁺ . a) 500X, b) 1,000X, c) 1,500X, d) 2,000X y e) EDS.....	82
Figura 38. Ejemplo de cálculo de porcentaje porosidad superficial para x = 0.0625. Micrografía con diagonales en los poros visibles.	84
Figura 39. Representación gráfica del porcentaje de porosidad superficial para x= 0.0625 % en peso de La ³⁺	86
Figura 40. % en peso La ³⁺ vs Tamaño de poro promedio en micras de pellets sinterizados a 1200°C.....	87
Figura 41. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	89
Figura 42. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	90
Figura 43. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	91
Figura 44. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	92
Figura 45. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	93
Figura 46. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	94
Figura 47. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	95
Figura 48. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	96
Figura 49. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.....	97

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Dopajes del BaTiO ₃ en la historia.....	41
Tabla II. Dopaje de BaTiO ₃ con La ³⁺	46
Tabla III. Ejemplo de cálculo de cantidades de precursores, cantidades de precursores tomando x=0.01 con una base de 5 gramos.	99
Tabla IV. Pellets sinterizados a 1200°C, muestras 0.01≤x≤0.0625.	59
Tabla V. Evolución física de coloración del material sinterizado a 1200°C.	60
Tabla VI. Tamaños de grano (nm) en las reflexiones de los planos (110) y (111).	70
Tabla VII. EDS de las composiciones 0.01 ≤ x ≤ 0.0625.	83
Tabla VIII. Tabla del tamaño de poro en micras.	85
Tabla IX. Tamaño de poro promedio en micras de todas las muestras (0.01<x<0.0625).	87

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y evolución estructural de electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con La^{3+} mediante el mecanismo $\text{Ba}_{1-4x}\text{Ti}_{1-x}\text{La}_{4x}\text{O}_3$ utilizando el método de reacción en estado sólido con $x = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055, 0.625$ % en peso de La^{3+} . Los polvos se decarbonataron a 900°C durante 12 horas, se fabricaron pellets en verde y se sinterizaron a 1200°C durante 6 horas. Los productos de sinterización a 1200°C de BaTiO_3 dopados con La^{3+} presentaron un cambio de coloración de amarillo claro hasta amarillo oscuro atribuido al aumento de dopante. Los resultados de DRX para la sinterización a 1200°C mostraron la presencia de BaTiO_3 con estructura cúbica (JCPDS 750211) para las posiciones $2\theta \approx 27.5^\circ, 36.6^\circ, 45.3^\circ, 52.9^\circ, 59.8^\circ, 66.2^\circ$ y 78.2° ; así como también se encontró la presencia de la fase secundaria $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS 390831) para $2\theta \approx 24.8^\circ, 35.7^\circ, 44.4^\circ, 52^\circ, 58.9^\circ, 65.4^\circ, 77.4^\circ$ para $x \geq 0.05$. El tamaño de grano para los planos (110) y (111) disminuyó con el aumento de La^{3+} en las muestras. Los tamaños promedios determinados fueron de 2.16nm y 2.11nm para los planos (110) y (111) respectivamente. Los análisis de morfología de MEB-EDS de los pellets sinterizados a 1200°C mostraron granos equiaxiales del orden de $10\mu\text{m}$ y superiores para $x = 0.0425$ y $x = 0.05$ % en peso de La^{3+} y granos menores a $10\mu\text{m}$ para $x = 0.055$ y 0.0625 % en peso de La^{3+} . Los análisis EDS mostraron la presencia de La^{3+} en el sistema analizado. El contenido de La^{3+} analizado en las muestras por EDS aumentó con el aumento de dopante y el contenido de Ba disminuyó por lo que se atribuye una sustitución de La^{3+} por Ba^{2+} . Se observaron porosidades considerables en el orden de $4.92\mu\text{m}$ promedio para las muestras sinterizadas a 1200°C . Esta porosidad puede afectar las propiedades eléctricas del material. Los mapeos de distribución elemental mostraron una distribución homogénea de La, Ba, Ti y O en las muestras.

ABSTRACT

In this work we present the results of the synthesis and structural evolution of BaTiO₃ based electroceramics doped with La³⁺ through the mechanism Ba_{1-4x}Ti_{1-x}La_{4x}O₃ using the solid state reaction method with x= 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055, 0.625 % in weight of La³⁺. The powders were decarbonated at 900°C, green pellets were made and sintered at 1200°C for 6 hours. The sintering products at 1200°C of BaTiO₃ doped with La³⁺ showed a change in coloration from light yellow to dark yellow attributed to the increase in dopant. The results of DRX for sintering at 1200°C showed the presence of BaTiO₃ with cubic structure (JCPDS 750211), for the positions 2θ≈ 27.5°, 36.6°, 45.3°, 52.9°, 59.8°, 66.2° y 78.2°; as well as it was found the presence of a secondary phase La₄BaTi₄O₁₅ (JCPDS 390831) for 2θ≈ 24.8°, 35.7°, 44.4°, 52°, 58.9°, 65.4°, 77.4° for x ≥ 0.05. The grain size for planes (110) and (111) decreased with the increase of La³⁺ in the samples. The average sizes determined were 2.16nm and 2.11nm for planes (110) and (111) respectively. MEB-EDS morphology analysis of the pellets sintered at 1200°C showed equiaxed grains of the order of 10μm and higher for x=0.0425 and x=0.05% in weight of La³⁺ and grains smaller than 10μm for x=0.055 and 0.0625% in weight of La³⁺. The EDS analysis showed the presence of La³⁺ in the system analyzed. The content of La³⁺ analyzed in the samples by EDS increased with the increase of dopant and the content of Ba decreased, which is why a substitution of La³⁺ for Ba²⁺ is attributed. Considerable porosities were observed in the order of 4.92μm average for the samples sintered at 1200°C. This porosity can affect the electrical properties of the material. The elemental distribution mappings showed a homogeneous distribution of La, Ba, Ti and O in the samples.

INTRODUCCIÓN

Desde la prehistoria el hombre ha necesitado de los minerales para poder llevar a cabo actividades como la de cazar para alimentarse, la construcción de viviendas, la producción de fuego, y otras más, desarrollándose poco a poco hasta llegar a las comodidades de nuestro día a día. Con esto podemos decir que sin la minería no sería posible el progreso de la humanidad, debido a que se utilizan una gran cantidad de materias primas minerales para que las industrias del acero, vidrio, cemento, cerámica y muchas más puedan trabajar, la sociedad necesita minerales para desarrollarse, por lo que es necesario conocerlos, y estudiarlos para estar conscientes de su potencial y cómo sería la vida sin ellos, pero algo aún mejor, las innovaciones y mejoras que se pueden lograr con nuevos compuestos.

Los materiales sólidos se pueden dividir de acuerdo a sus fases, como lo son los monofásicos que son polímeros, metálicos o cerámicos, también se dividen en bifásicos o estar compuestos de múltiples fases las cuales serían cualquiera de los tres materiales monofásicos.

Las cerámicas, especialmente las monolíticas se definen como monofásicas, estas son compuestos químicos de átomos de uno o más elementos metálicos, con uno o más metaloides o elementos no metálicos, las cerámicas más desarrolladas son en su mayoría compuestos de dos tipos de átomos, es decir compuestos binarios, también hay cerámicos ternarios, los cuales contienen un tipo de átomo metálico con dos tipos de átomos de designación metaloide o no metálica, o la combinación de uno de cada uno, estos son denominados por sus últimos átomos, por ejemplo, como oxilcidas para compuestos que contienen oxígeno y átomos de silicio. También hay compuestos cerámicos de orden superior, consisten en cuatro o más constituyentes atómicos, estos compuestos ofrecen la oportunidad de extender la tecnología cerámica a través de propiedades más diversas.

La diversidad de las cerámicas y sus propiedades (termoquímicas, mecánicas, conductividad térmica, eléctricas, magnéticas, y electromagnéticas) se amplía por

el hecho de que las propiedades de un compuesto cerámico dado se pueden variar, a menudo sustancialmente, cambiando la microestructura a través de diferencias en la fabricación / procesamiento. La diversidad también es significativamente extendida por la adición de uno o más compuestos cerámicos que forman una solución sólida con el compuesto cerámico base (Rice, 2003).

Existen treinta y dos clases de cristales, once de ellos siendo centrosimétricos, no pueden tener un carácter polar, los veintinueve restantes carecen de un centro de simetría, pueden tener uno o más ejes polares, estos muestran efectos piezoeléctricos, es decir, que la aplicación de presión hace que una corriente eléctrica fluya en una cierta dirección, y la aplicación de un esfuerzo contrario de tracción da lugar a un flujo de la carga en la dirección opuesta. De las veinte clases piezoeléctricas, diez tienen un solo eje polar y se polarizan espontáneamente, dependiendo de la temperatura, esto debido a efectos piroeléctricos, esta propiedad tiene algo que ver con el calentamiento/enfriamiento del mineral en cuestión. Existen varias clases piroeléctricas, a las cuales, pertenecen todos los cristales ferroeléctricos, estos tienen la propiedad de que un campo externo puede revertir su polarización.

Un cristal ferroeléctrico muy conocido es el Titanato de Bario (BaTiO_3), el prototipo de muchas perovskitas ferroeléctricas tipo óxido, estas tienen un papel muy importante debido a su amplia aplicación electrónica (Julio A. Gonzalo, 2005).

El BaTiO_3 es un compuesto ferroeléctrico con una estructura cristalina perovskita, la cual tiene la capacidad para alojar iones de diferente tamaño, por lo que se pueden acomodar un gran número de diferentes dopantes en la red cristalina BaTiO_3 , lo que hace al BaTiO_3 semiconductor. Cuando este material se encuentra a una determinada temperatura, llamada temperatura de Curie (alrededor de los 120°C) sucede un cambio de fase denominada transición de fase de desplazamiento, por encima de esta temperatura se tiene una estructura cúbica y al enfriar cambia a una estructura tetragonal con distorsión de octaedros y desplazamiento de iones positivos fuera de la posición central, provocando que las

células unitarias se polaricen permanentemente, lo que conduce a una polarización espontánea a lo largo del eje c. Puesto que hay 6 ejes equivalentes <100> en la fase cúbica al enfriar, la polarización puede surgir paralelamente a cualquiera de esas 6 direcciones equivalentes (He, 2012).

El BaTiO₃ tiene la capacidad de reorientar la polarización espontánea con un campo eléctrico externo y mantiene una parte de la polarización después de aplicarle el campo eléctrico, haciéndolo un material ferroeléctrico (Fred D. Barlow, 2007). La ferroelectricidad es la polarización eléctrica espontánea en ausencia de un campo eléctrico aplicado (Barry C. Carter, 2007).

Tiene una amplia gama de aplicaciones eléctricas debido a que puede formularse en un gran número de sistemas y soluciones, para obtener características requeridas para diferentes aplicaciones, como la modificación de sus propiedades eléctricas se realiza el dopaje de las cerámicas de BaTiO₃. se puede producir BaTiO₃ semiconductor utilizando donantes de iones trivalentes (lantano, ltrio, antimonio) en los sitios de iones de Ba, o con iones heptavalentes (Niobio, antimonio, tantalio) en los sitios de iones de Ti (M.M. Vijatovic', 2010).

El Lantano (La³⁺) es un elemento químico de la tabla periódica cuyo símbolo es La y su número atómico es 57. Tiene propiedades como ductilidad, maleabilidad, buena conductividad calorífica y eléctrica. Se ha utilizado en variadas aplicaciones, como en la práctica clínica por ser un captor de fósforo ampliamente estudiado, potente, que ofrece la posibilidad de mejorar el control del fósforo sérico en pacientes con enfermedad renal crónica, sin efectos secundarios relevantes, así como es un ingrediente importante en la manufactura del vidrio, ya que proporciona un alto índice de refracción al vidrio y se utiliza en la fabricación de lentes de gran calidad. Debido a sus propiedades el La³⁺ es utilizado en aleaciones para baterías de coches híbridos ya que son sistemas de conservación de energía. En el caso de los cerámicos dopados con La³⁺ hay estudios que reportan que se han preparado polvos de BaTiO₃ dopados con diferentes concentraciones de La³⁺ mediante el proceso de Pechini, sinterizados a 1300 °C, durante 2, 4 y 8 h y se ha obtenido que el tiempo de sinterización y la

concentración de La^{3+} tiene influencia en el crecimiento del grano, si la concentración de La^{3+} incrementa, el tamaño de partícula disminuye, también se obtuvo que hay una mejora en las propiedades dieléctricas. La concentración de La^{3+} influye en el desplazamiento de la temperatura de Curie a las temperaturas más bajas y el aumento de la constante dieléctrica, identificando que es un material adecuado para producir catalizadores (M.M. Vijatovic', 2010).

En trabajos anteriores, se han encontrado trabajos de síntesis de cerámicas de BaTiO_3 con La^{3+} del año 2001 al 2012, utilizando diferentes técnicas de procesamiento de cerámicos como el procedimiento de precursor polimérico (proceso Pechini), síntesis por combustión y por intercambio iónico, la diferencia de este trabajo, radica en que los rangos de porcentajes de concentraciones de La^{3+} son demasiado bajos, buscando el dopaje del BaTiO_3 , sin llegar a formar un compuesto al crear fases secundarias, además del método de reacción en estado sólido empleados en este trabajo, para monitorear cambios en su evolución estructural.

JUSTIFICACIÓN

Las cerámicas piezoeléctricas pertenecen al grupo de materiales ferroeléctricos. Las cerámicas más usadas, se basan en el titanato Zirconato de plomo (PZT), es decir en Zirconato de Plomo (PbZrO_3) y titanato de plomo (PbTiO_3), sin embargo, su uso genera muchas contradicciones en el sentido ambiental, debido a que la volatilización del PbO durante la sinterización a alta temperatura provoca contaminación ambiental y daños a la salud. Por lo que fue necesario desarrollar una cerámica piezoeléctrica libre de Plomo, que fuera menos contaminante.

Se descubrió que el BaTiO_3 es un material cerámico muy importante debido a sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, para mejorar estas propiedades se realizaron investigaciones para realizar dopajes con elementos metálicos, como lo son Cerio, Niobio y Lantano.

Los nuevos materiales dopados mejoraron considerablemente algunas de sus propiedades al alcanzar la formación de granos finos como las utilizadas para aplicaciones electrónicas, como poder llegar a ser semiconductores, tener una elevada resistividad eléctrica, poseer una alta constante dieléctrica, excelentes propiedades electromecánicas, etc.

Se ha observado que el La^{3+} tiene un efecto significativo en el tamaño de grano de partícula de los polvos y en el tamaño de grano de las cerámicas, la concentración de La^{3+} y el tiempo de sinterización tienen influencia en el crecimiento del grano, si la concentración de La^{3+} incrementa, el tamaño de partícula disminuye, se ha observado que usándose como dopante en cerámicos base BaTiO_3 mejora las propiedades ferroeléctricas. Los trabajos reportados en la literatura en los que se ha utilizado como dopante muestran que M.M. Vijatovic' preparó polvos de BaTiO_3 puros y otros dopados con diferentes concentraciones de La^{3+} mediante el procedimiento de precursor polimérico (Proceso Pechini). La sinterización de polvos prensados se realizó a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2, 4 y 8 h. Se encontró que se obtienen mejoras en el desplazamiento de la temperatura de Curie a las temperaturas más bajas y un aumento de la constante dieléctrica (M.M. Vijatovic',

2010). Sin embargo los rangos de dopaje y métodos difieren en las cantidades de dopante utilizadas, las técnicas de preparación para la síntesis de los materiales electrocerámicos, las temperaturas de sinterización, su curva de enfriamiento, y un sinnúmero de variables más, por lo tanto en el siguiente trabajo se realiza la síntesis de electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con diferentes concentraciones de La^{3+} en el rango de $0.01 \leq x \leq 0.0625$ utilizando el método de reacción en estado sólido para estudiar la evolución estructural de los compuestos.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con La^{3+} mediante el mecanismo de reacción en estado sólido para analizar la evolución estructural.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con diferentes cantidades de La^{3+} mediante el método de síntesis de reacción en estado sólido para conocer hasta qué cantidad es posible obtener un dopaje sin crear fases secundarias.
- Analizar la evolución estructural de los compuestos obtenidos mediante equipos de caracterización estructural para conocer la influencia del dopante en la cerámica base.

CAPÍTULO 1

1. ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 Clasificación de los Materiales

Los materiales sólidos pueden dividirse en:

- Monofásicos: poliméricos (plásticos o cauchos), metálicos o cerámicos
- Bifásicos
- Múltiples fases: compuestos de constituyentes de cualquiera de los tres materiales básicos monofásicos o combinaciones de dos o tres de los materiales monofásicos (Rice, 2003).

1.2 Cerámicos

Las cerámicas son compuestos químicos de átomos, de uno o más elementos metálicos, con uno o más metaloides o elementos no metálicos. Estas incluyen materiales elementales como el azufre o las diversas formas de carbono.

1.2.1 Cerámicos electrónicos

Se utilizan en diversas aplicaciones como dieléctricos de condensadores, varistores, sistemas micro electromecánicos (MEMS), sustratos y paquetes para circuitos integrados.

Incluyen Titanato de Bario (BaTiO_3), óxido de Zinc (ZnO), Titanato de Zirconato de Plomo [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$], Nitruro de Aluminio (AlN) y HTSCs (Barry C. Carter, 2007).

1.2.2 Cerámicos Piezoeléctricos

La clase más grande de cerámicos piezoeléctricos está compuesta de óxidos mixtos estos contienen octaedros de iones O^{2-} que comparten los vértices del

cubo en la celda unitaria. Los materiales más importantes tecnológicamente de esta clase son las perovskitas de fórmula general ABO_3 , donde $A = Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba$ o Pb y $B = Ti, Sn, Zr, Nb, Ta$ o W , por ejemplo: Titanato de Bario ($BaTiO_3$) y Titanato de Plomo ($PbTiO_3$) (Andrei Kholkin, 2002).

1.2.3 Cerámicos Ferroeléctricos

Se pueden preparar cerámicos ferroeléctricos policristalinos estos cerámicos deben ser polarizados para inducir piezoelectricidad, debido a que la aleatoriedad de sus granos produce un material centro simétrico no piezoelectrico. No se podrán alinear todos los dominios en una cerámica debido a limitaciones de simetría, pero se puede obtener una cerámica cuya polarización neta a lo largo del eje de polarización tenga propiedades eléctricas suficientemente altas (Andrei Kholkin, 2002). En la **Figura 1** se puede observar el proceso de polarización en un cerámico piezoelectrico.

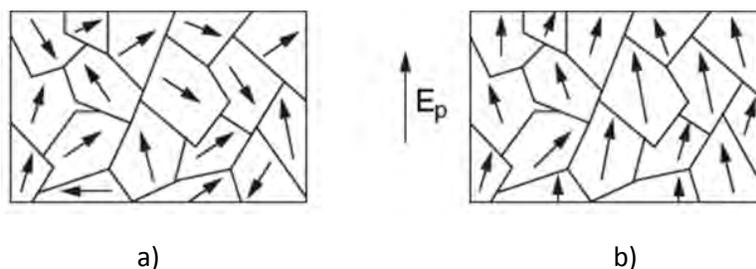


Figura 1. a) En ausencia de un campo eléctrico, los dominios tienen orientación aleatoria de polarización; b) la polarización dentro de los dominios está alineada en la dirección del campo eléctrico.

1.3 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad se puede definir como la reversibilidad de los dipolos eléctricos espontáneos en un cristal, mediante la aplicación de un campo eléctrico (J.F. Fernández, 1993).

Desde su descubrimiento se ha ampliado la investigación de cerámicas policristalinas dando lugar a grandes progresos tecnológicos en el campo de materiales ferroeléctricos. Las perovskitas ferroeléctricas pertenecen a un gran grupo de ferroeléctricos y cuentan con una amplia aplicación electrónica.

1.3.1 Materiales Ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son materiales aislantes que mantienen una parte de la polarización después de aplicarle un campo eléctrico estático (histéresis de polarización espontánea) (Fred D. Barlow, 2007). La polarización espontánea de una celdilla unidad interacciona con las adyacentes, orientándolas en el mismo sentido. En la **Figura 2** se representa la polarización (P) de un material ferroeléctrico en función del campo eléctrico aplicado (E), se obtiene y una curva que muestra un ciclo de histéresis a partir del cual se pueden definir una polarización remanente P_r , que es una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico aplicado, y un campo coercitivo E_c , que es un campo eléctrico aplicado en la dirección opuesta, necesario para hacer cero la polarización espontánea del material (J.F. Fernández, 1993).

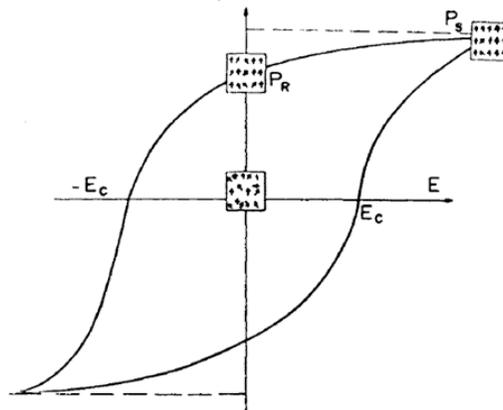


Figura 2 Polarización eléctrica de un material piezoeléctrico.

Los materiales ferroeléctricos se pueden utilizar como:

1.3.1.1 Materiales Dieléctricos

Aquellos materiales que poseen una alta permitividad o constante dieléctrica son denominados dieléctricos de alto-K, se basan en materiales ferroeléctricos

(BaTiO₃, Titanato de Estroncio y Bario, o mezclas con diferentes temperaturas de Curie). Se debe estabilizar el coeficiente de temperatura de la capacitancia (TCC) para el rango de temperatura ambiente de las aplicaciones más comunes, es necesaria una permitividad más baja para obtener este mejoramiento de la temperatura. El control de ciertos parámetros de procesamiento, es vital para la repetitividad de la constante dieléctrica. La temperatura de sinterización y el tiempo de pico tienen fuerte impacto en el valor de la capacitancia final.

La mayoría de los materiales de alta K no son estables. Tienen a presentar constantes dieléctricas reducidas con el tiempo (Fred D. Barlow, 2007). Por su alta constante dieléctrica y su variación con la temperatura y el campo eléctrico, se usan en condensadores.

1.3.1.2 Materiales Piezoeléctricos

Un efecto piezoeléctrico es el enlace entre el campo eléctrico y la deformación mecánica de la célula unitaria, nos permite convertir una señal eléctrica en una mecánica y viceversa (Barry C. Carter, 2007).

La variación de polarización o carga eléctrica con una tensión mecánica produce una deformación mecánica, creando un efecto directo, y un efecto inverso cuando la aplicación de un campo eléctrico produce una deformación mecánica. Se utilizan en transductores electromecánicos.

1.3.1.3 Materiales Piroeléctricos

En un Material piroeléctrico la polarización espontánea se debe a la distribución asimétrica de los iones en la celdilla unidad, por lo que no es posible un cambio sin destrucción de la red cristalina (J.F. Fernández, 1993).

Estos materiales no tienen la posibilidad de cambiar la dirección de polarización como los materiales ferroeléctricos, una característica que tienen en común es la variación de la polarización espontánea con la temperatura (J.F. Fernández, 1993).

Se utilizan en detectores de radiación infrarroja, por su variación de la polarización espontánea con la temperatura.

1.4 Temperatura de Curie

Es la temperatura a la cual se produce la transición estructural desde una fase de alta simetría a una fase de simetría baja, teniendo una fase ferroeléctrica, siendo una precondition para la polarización de los materiales (He, 2012).

Por encima de la transición cristalina la constante dieléctrica obedece la Ley de Curie – Weiss (**Ecuación 1**):

$$K - 1 = \frac{C}{T - T_c} \quad (1)$$

Siendo K la constante dieléctrica, C la constante de Curie y Tc la Temperatura de Curie.

En un material ferroeléctrico cuya transición de fase sea de segundo orden (sin discontinuidad en las propiedades), la temperatura de Curie y el Punto de Curie pueden ser idénticos. En el caso de una transición de primer orden (cambio continuo en las propiedades), la temperatura de Curie puede ser menor que el punto de Curie. Sin embargo, existen excepciones a la ley de Curie – Weiss.

A esta temperatura (alrededor de 120°C para BaTiO₃) la permitividad alcanzará su límite. Para reducir las características de la temperatura, se utilizan los conmutadores de temperatura Curie y los depresores de permitividad (Fred D. Barlow, 2007). En la **Tabla 1** se observan temperaturas y constantes de Curie para ciertos materiales cerámicos.

Tabla I. Temperaturas y constantes de Curie para ciertos materiales cerámicos.

Cerámica	Estructura	θ_c (K)	C (K)	Óxido	Estructura	θ_c (K)	C(K)
SrTiO₃	Perovskita	-0	7.0x10 ⁴	LiNbO₃	Ilmenita	1470	
BaTiO₃	Perovskita	393	12.0x10 ⁴	LiTaO₃	Ilmenita	890	
PbTiO₃	Perovskita	763	15.4x10 ⁴	Cd₂Nb₂O₇	Pyrochlore	185	7.0 x10 ⁴
CdTiO₃	Perovskita	1223	4.5x10 ⁴	PbNb₂O₆	Bronce tungsteno	843	30.0 x10 ⁴

1.5 BaTiO₃

El BaTiO₃ es el material ferroeléctrico más investigado de todos los tiempos debido a que en 1945 se observó que tiene una constante dieléctrica muy alta, la cual aumenta con la temperatura, poco después se observó un comportamiento ferroeléctrico, siendo el primer cerámico en el que se observaba esta propiedad.

El BaTiO₃ cambia de la fase cúbica paraeléctrica a la fase tetragonal ferroeléctrica a 120°C. Tiene una estructura típica de perovskita (ABO₃) (Barry C. Carter, 2007).

Los cristales simples de BaTiO₃ cúbicos puros no pueden crecer a partir de una masa fundida de esa composición debido a que la fase hexagonal está en equilibrio con el líquido a la temperatura de solidificación (1618°C). La fase hexagonal cambia a la fase cúbica a 1460°C (**Figura 3**), este cambio de fase es lento y, por lo tanto, la fase hexagonal puede existir a temperatura ambiente, pero esta forma de BaTiO₃ no es ferroeléctrica, la cual es la propiedad más buscada en este material.

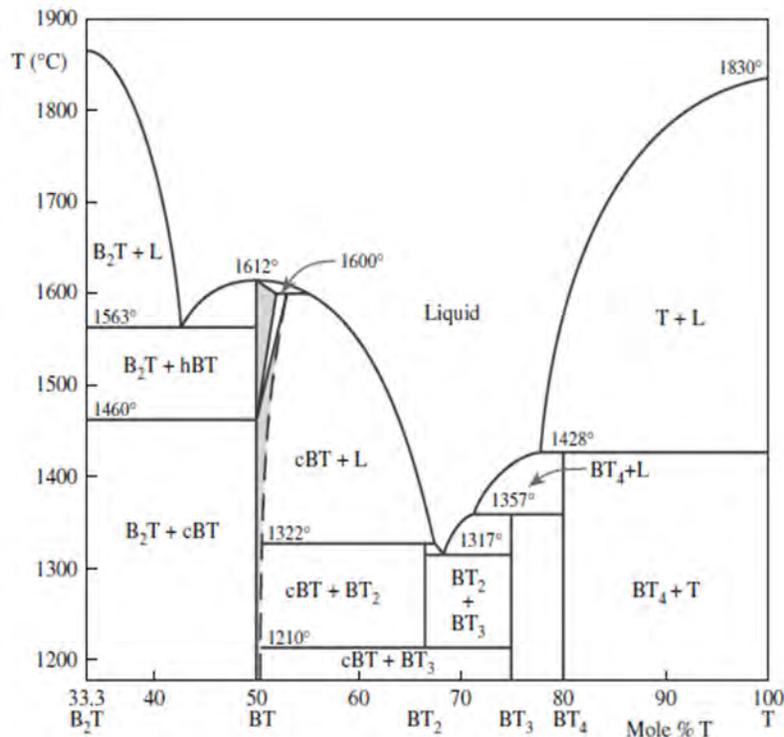


Figura 3. Diagrama de fase del BaTiO₃. (Barry C. Carter, 2007)

Ha sido uno de los mejores materiales ferroeléctricos libres de Pb para aplicaciones de dispositivos micro electrónicos en familias de óxido de perovskita. Hasta hoy en día es utilizado en condensadores, anteriormente se utilizaba en su forma pura pero actualmente se ha encontrado una manera de mejorar sus propiedades de condensador básico. También ha sido un modelo ideal para discutir la ferroelectricidad y la polarización espontánea desde el punto de vista de la estructura cristalina (Naresh S. Dalal, 2007).

El BaTiO₃ ha sido ampliamente investigado en estado sólido en física y química debido a razones tales como:

- Su estructura cristalina simple.
- Su amplia estabilidad estructural.
- Su fácil fabricación.
- Su alta durabilidad.
- Ferroeléctrico a temperatura ambiente.

- Se prepara fácilmente como una cerámica policristalina, monocristalina o película delgada

1.5.1 Estructura y transformaciones estructurales

El BaTiO₃ es cúbico con una estructura perovskita por encima de su Temperatura de Curie, dependiendo del contenido de impurezas, la celda unitaria de BaTiO₃ es cúbica con $a = 4.009 \text{ \AA}$, con los iones dispuestos a la temperatura de Curie, el cristal experimenta una transición de fase que también se denomina transición de fase de desplazamiento. A diferencia de muchos otros cristales de óxido, los aniones de oxígeno en la perovskita no forman una estructura de red cerrada. La estructura cristalina de BaTiO₃ también depende de la temperatura y la tensión.

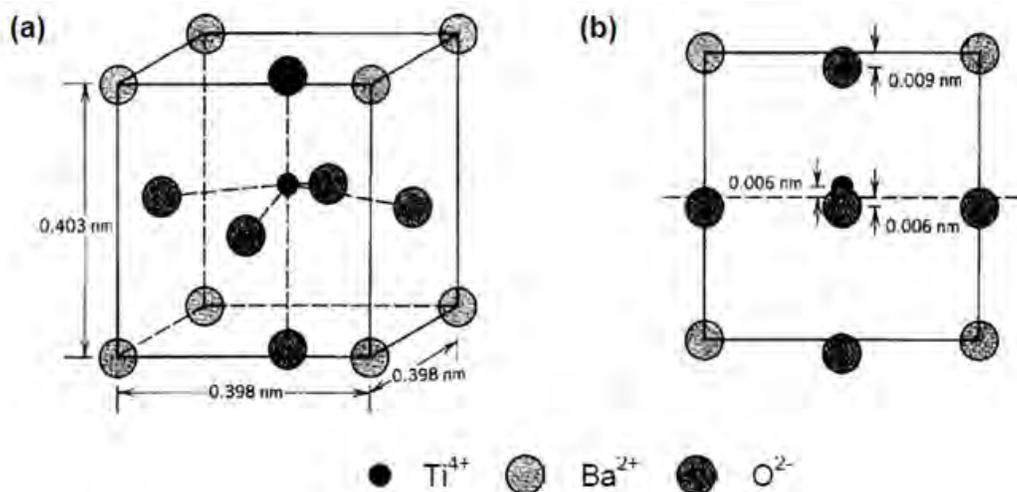


Figura 4. a) Célula unitaria de BaTiO₃ y b) Proyección {100} muestra el desplazamiento de los iones Ti⁴⁺ y O²⁻ desde el centro de la cara.

A temperatura ambiente (debajo de la temperatura de Curie de 120°C) es tetragonal, se forma una disposición cúbica centrada en las caras (**Figura 4**), con los iones de Bario (A iones), Ba²⁺, de dimensiones muy grandes que ocupan los lugares en las esquinas, cada uno rodeado por doce iones de oxígeno, con la entrada en los intersticios octaédricos de titanio (B iones), Ti⁴⁺ de tamaño pequeño que se ubican en los centros del cubo oxígeno octaédrico, cada uno con seis vecinos de iones de oxígeno, los aniones de oxígeno están en los centros faciales,

los sitios octaédricos son expandidos por los grandes iones de Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.136$ nm) a comparación del ion Ti^{4+} que es bastante pequeño ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.064$ nm), con el oxígeno tiene una relación de radio de $r_{\text{Ti}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.44$, el cual está cerca al valor límite (≥ 0.414) para un número de coordinación de 6, por lo que en ocasiones el Ti^{4+} se encuentra fuera de su octaedro de coordinación, y puede tener un descentramiento a lo largo de una de las seis direcciones $\langle 001 \rangle$, una de las 8 $\langle 111 \rangle$ direcciones o una de las 12 $\langle 110 \rangle$ direcciones.

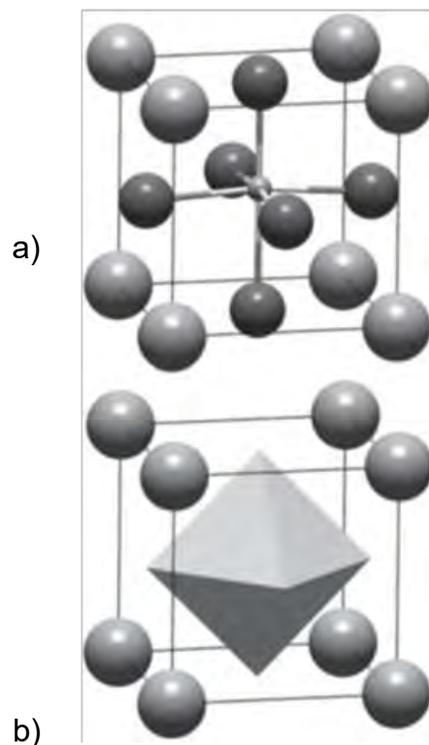


Figura 5. Estructura cristalina de la perovskita. a) Modelo atómico; b) Poliedro. (Barry C. Carter, 2007)

En la **Figura 5** se puede observar la estructura cristalina de la perovskita. La red cristalina es cúbico simple con varios cationes capaces de ocupar el octaedro central. La estructura es importante ya que la mayoría de estas son ferroeléctricas, piezoeléctricas y tienen una alta constante dieléctrica.

Con este cambio de estructura cristalina, a temperaturas inferiores a 120°C , el catión pequeño (Ti^{4+}) desplaza su posición simétrica ideal en el centro de cada intersticio octaédrico. Este cambio crea un dipolo eléctrico, con lo que se genera

una polarización eléctrica espontánea de la estructura en la dirección del eje c, lo que a su vez hace que el material se convierta en no cúbico, cambiando las dimensiones de la celda a una formación de estructura tetragonal, la cual hace que las células unitarias resulten ser polarizadas permanentemente. Esta polarización espontánea sin necesidad de un campo eléctrico aplicado es lo que hace al Titanato de Bario un material ferroeléctrico.

Puesto que hay seis ejes equivalentes $\langle 100 \rangle$ en la fase cúbica, al enfriar, la polarización puede surgir paralelamente a cualquiera de estas seis direcciones equivalentes. La capacidad de reorientar la polarización espontánea con un campo eléctrico externo hace que este material ferroeléctrico sea tan interesante de estudiar (He, 2012).

1.6 Métodos de síntesis

Existen diferentes técnicas de procesamiento de cerámicos, algunas más utilizadas que otras, pero todas tienen el objetivo de la obtención de un producto sólido con la forma deseada a partir de materiales precursores, tal como una película, fibra o monolito con la microestructura requerida. Los métodos de procesamiento de cerámicos pueden dividirse en tres grupos según la fase en la que se encuentren los materiales precursores, ya sea sólida, líquida o gaseosa (Rahaman, 2003).

A continuación, se presenta una descripción general de las técnicas de preparación más utilizadas para la síntesis de materiales cerámicos, iniciando con el método de reacción en estado sólido, utilizado en este trabajo.

1.6.1 Reacción en estado sólido

Es la técnica más importante y más simple en la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante reacción directa de una mezcla de materiales de inicio (reactantes). Una reacción de estado sólido, también llamada reacción de mezcla de óxidos en

seco, es una reacción química en la cual no se utilizan disolventes. Involucra la reacción entre dos fases sólidas, A y B, para producir una solución sólida C. A y B son comúnmente elementos metálicos, mientras que para cerámicos son compuestos cristalinos. Después de iniciada la reacción, A y B son separadas por el producto de reacción sólida C, esto se observa en la **Figura 6**.

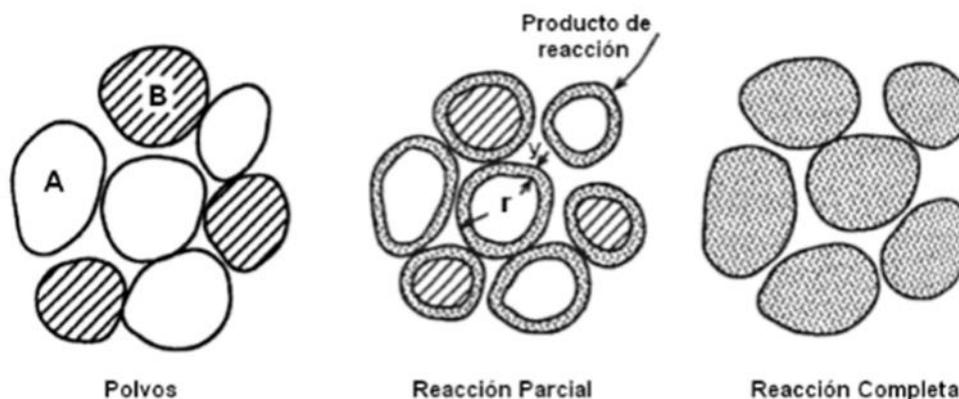


Figura 6. Esquema de la reacción al estado sólido en polvos mezclados. (Rahaman, 2003)

La reacción involucra el transporte de átomos, iones o moléculas mediante varios posibles mecanismos a través de límites de fase y el producto de reacción. Las reacciones entre polvos mezclados son importantes tecnológicamente para la síntesis de polvos cerámicos. Sin embargo, los estudios de los mecanismos de reacción son facilitados mediante el uso de mono cristales, debido a la geometría simplificada y las condiciones de límites. La reacción de formación de la espinela $AO+B_2O_3=AB_2O_4$ es una de las reacciones más estudiadas.

Los mecanismos de reacción involucran moléculas de O_2 las cuales son transportadas a través de la fase gaseosa manteniendo su electro neutralidad mediante el transporte de electrones hacia la capa de producto. El segundo mecanismo involucra la difusión de los cationes con los iones de oxígeno remanentes estacionarios, y el tercer mecanismo en los cuales los iones O^{2-} difunden a través de la capa de producto (Rahaman, 2003). El método más común para la obtención de $BaTiO_3$ es el hacer reaccionar $BaCO_3$ y TiO_2 (anatasa o rutilo) mediante la reacción en estado sólido. Esta reacción inicia mediante la formación inicial en una atmósfera de aire de $BaTiO_3$ en los límites de grano $BaCO_3-TiO_2$, después de lo cual, el proceso es controlado mediante difusión.

Conforme progresa la reacción, BaTiO_3 y BaCO_3 reaccionan para formar Ba_2TiO_4 hasta que se agota. El TiO_2 remanente reacciona con el Ba_2TiO_4 para formar BaTiO_3 . La formación de Ba_2TiO_4 es inhibida por debajo de 1100°C debido a la presencia de CO_2 de la atmósfera. Aunque la reacción se completa por debajo de 1200°C durante varias horas, es recomendable trabajar a 1350°C (B. Jaffe, 1971).

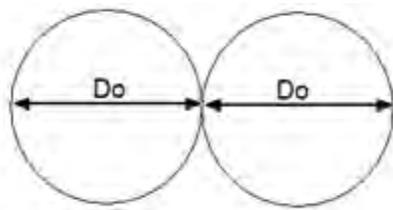
Las ventajas de este método son principalmente económicas (comparado con otras técnicas) y en algunos casos (dependiendo de los reactivos) es ecológico. Así mismo se puede mencionar que a través de este proceso se pueden lograr rendimientos muy importantes y una baja contaminación de los productos obtenidos.

Cabe hacer mención que, en este método, en algunas ocasiones se utiliza algún medio líquido como etanol, con el objetivo de facilitar la homogeneización en la mezcla, a fin de evitar aglomeración de los compuestos durante la síntesis.

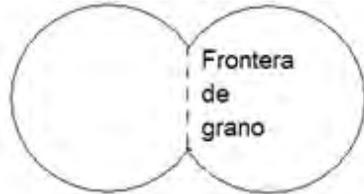
Las condiciones más generales en las que una reacción de estado sólido se puede llevar a cabo son mediante una técnica de fusión en un horno a diferentes temperaturas y una atmósfera que dependerá de las características deseadas del producto.

Con el fin de lograr una mezcla homogénea de partículas muy pequeñas en muchas ocasiones se realiza un proceso previo de molienda. Dicho proceso asegura tamaños diminutos de grano e incluso de partícula y un incremento en las propiedades de compactación de los mismos cuando se desea la obtención de pastillas.

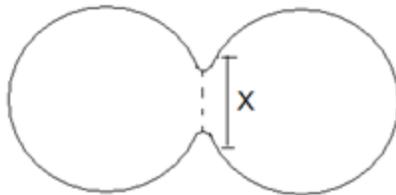
El proceso de reacción en estado sólido, se lleva a cabo en tres etapas simultáneas: la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de grano; mismos que se describen a continuación (**Figura 7**).



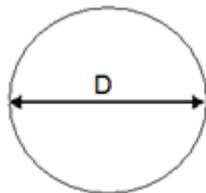
1) Adhesión:
Contacto Puntual



2) Etapa inicial:
Crecimiento de cuello
(tiempo Breve)



3) Etapa intermedia:
Densificación:
Crecimiento de cuello
(Tiempo largo)



4) Etapa final:
Coalescencia total de
las esferas

Figura 7. Modelo de dos esferas que muestran el desarrollo de un cuello de sinterización entre las dos partículas que finalmente coalescen formando una partícula mayor.

A continuación, se describen las etapas de desarrollo de la sinterización de las partículas.

1.6.1.2 Etapa inicial: Formación de cuellos

Esta etapa se caracteriza por el crecimiento de los cuellos de sinterización entre partículas. Virtualmente no hay aumento en el tamaño de las partículas, y la densificación prosigue con el aumento del tamaño de los cuellos de sinterización. Este proceso continúa hasta que los diámetros de cuello han aumentado entre un quinto y un tercio de diámetro de las partículas y finaliza cuando se alcanza una

concentración de 3-5%; con un aumento en la densidad de ~ 65% de la teórica (si operan los mecanismos de densificación) o cuando la relación de tamaño de cuello, X/D , adquiere un valor ≤ 0.3 . La cinética del crecimiento del cuello se expresa de manera general por la (**Ecuación 2**):

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = \frac{Bt}{D^n} \quad (2)$$

Donde t es el tiempo de sinterización isotérmico y B es una función que contiene los parámetros geométricos y materiales del sistema de polvos; m y n son exponentes numéricos que dependen del mecanismo de sinterización.

1.6.1.3 Etapa intermedia: Concentración de poros

En esta etapa el área superficial disminuye debido a la difusión de átomos, desde las fronteras de grano recién formadas hacia la superficie del poro. La geometría de los poros y de las fronteras de grano controla la velocidad de reacción. La porosidad o estructura de poros es continua e interconectada. El intervalo de densidad relativa es ~65% a 90%. La densificación y la consiguiente contracción del poro son características de esta etapa y determinan las propiedades de compactación de la reacción. En este caso, la densificación tiene la dependencia logarítmica con el tiempo (**Ecuación 3**)

$$f_s = f_i + B \ln\left(\frac{t}{t_i}\right) \quad (3)$$

Donde f_s es la densidad de sinterización fraccionaria, en el tiempo $t > t_i$, t_i es el tiempo de inicio de la etapa intermedia, t es el tiempo donde $t > t_i$, f_i es la densidad en verde (antes de someterse a sinterización) y B es el parámetro dependiente de la temperatura.

El tamaño de grano promedio D aumenta con el tiempo t de acuerdo con la siguiente ecuación (**Ecuación 4**).

$$D^3 = D_0^3 + kt \quad (4)$$

k es un parámetro térmicamente activado y D_0 es el tamaño de grano inicial.

1.6.1.4 Etapa Final: Crecimiento de grano.

La densificación se lleva a cabo por la eliminación de poros cerrados o no conectados y por el crecimiento de grano. En la mayoría de los casos no se puede lograr la densificación completa debido a que los poros llegan a quedar atrapados y le es imposible migrar a una frontera.

En la **Figura 8** se muestra como la estructura de poros cambia con el proceso de sinterización. La interacción entre poros y fronteras de grano pueden ser: a) que los poros retarden el crecimiento de granos, b) que los poros sean arrastrados por el movimiento de fronteras de granos durante cualquier crecimiento de grano, c) que las fronteras de grano puedan alejarse de los poros, dejando poros aislados en el interior del grano.

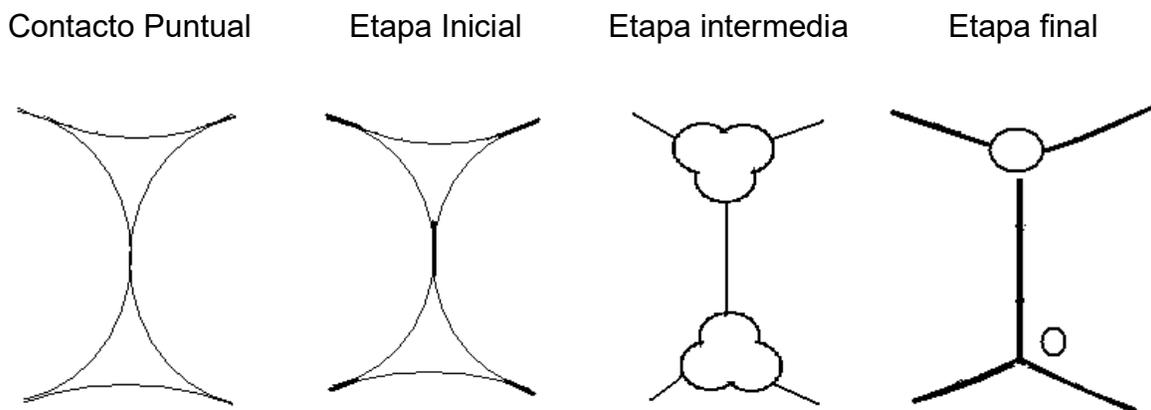


Figura 8. Diagrama que muestra los cambios en la estructura de poros, durante el proceso de reacción en estado sólido.

Para finalizar con el crecimiento de grano y una densidad relativa alrededor de 95%. La velocidad de sinterización disminuye continuamente y es muy sensible a la morfología de la frontera de grano.

En esta etapa, en la mayoría de los materiales, la distribución en el tamaño de partícula y el empaquetamiento crean una distribución en el tamaño de poro. Con tiempo de sinterización prolongado, el número de poros disminuye y su tamaño aumenta, aunque la porosidad total podría incrementar.

La consecuencia principal de las fronteras de grano, es promover el crecimiento de grano y del poro durante la sinterización, un proceso conocido como engrosamiento. En este proceso no hay cambio dimensional neto, pero si una gran reducción en el área superficial y un aumento ofrece una ruta alternativa por lo cual, se reduce la energía libre de las partículas. Es común en los procesos de sinterización que se observen conjuntamente la densificación y el engrosamiento. Esto conduce a cambios complejos en el tamaño, en la forma de porosidad y el tamaño de grano. El balance entre las velocidades de engrosamiento y de densificación, determina la microestructura y las propiedades de los materiales sinterizados.

1.6.2 Método Sol-Gel

El método de sol-gel, aplicado tanto a materiales cerámicos como vítreos, consiste en que una solución, generalmente de compuestos organometálicos (tal como alcoxidos metálicos), es convertida en una masa altamente viscosa (gel), que en la mayoría de los casos consiste en una red de cadenas de polímeros formadas a través de reacciones de hidrólisis y condensación. Otra alternativa consiste en preparar una suspensión estable de partículas muy finas en un líquido (sol) precedentes de la hidrólisis del precursor. El material gelificado, es denominado coloidal, debido a que consiste de partículas coloidales que deben unirse mediante fuerzas superficiales para formar una red, esto se obtiene por la evaporación del disolvente (Partlow D. P., 1981) (J.D., 1998).

En la **Figura 9** se muestra un diagrama de las estructuras formadas a partir de un sol o una solución.

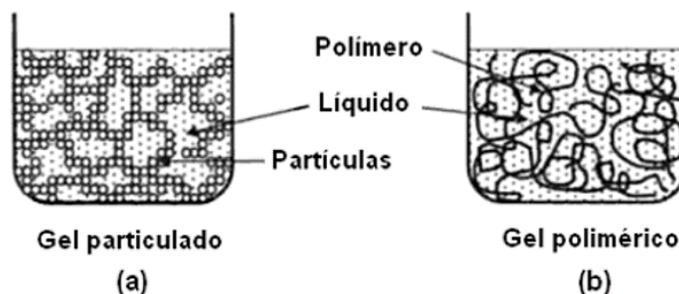


Figura 9. Diagrama de la estructura de (a) Gel particulado formado a partir de una suspensión de partículas finas y (b) Gel polimérico formado a partir de una solución. (Rahaman, 2003)

1.6.3 Método de coprecipitación

Es un método de síntesis de polvos cerámicos a partir de una solución. El proceso de precipitación de los precursores correspondientes en la solución líquida se realiza mediante la adición de un compuesto químico (agente precipitante) que reacciona con la solución o también por la evaporación del disolvente.

La otra alternativa es que la solución precursora sea añadida sobre la solución que contiene el agente precipitante, en exceso. En ambos casos, se produce una disminución de la solubilidad que conduce a la precipitación del metal, generalmente en forma de hidróxido u óxido. Se trata, por tanto, de procesos de hidrólisis de organometálicos en soluciones alcohólicas o de soluciones acuosas de sales metálicas inorgánicas u orgánicas:

Las principales etapas que ocurren en esta técnica son:

- 1.- Nucleación. Formación de semilla y núcleos. En la solución se aprecia turbidez.
- 2.- Crecimiento. La turbidez es más intensa; en un principio el tamaño de la partícula del precipitado es muy pequeño formando estas partículas una suspensión estable.
- 3.- Sedimentación y Envejecimiento. Las partículas crecen y se depositan continuando su crecimiento y aumentando el estado de aglomeración.

Variables a considerar:

- a) La concentración de los reactivos, que afecta el tamaño de la partícula. Así como, el aumento de la concentración del ion metálico que incrementa el número de núcleos (alto grado de sobresaturación) y reduce el tamaño de partícula.
- b) La temperatura; afecta la solubilidad de las sales.

Las principales desventajas de este método son la contaminación o impurezas causadas por los agentes precipitantes durante las etapas de síntesis.

1.6.4 Método de química suave

Otros métodos de síntesis realizados a baja temperatura han presentado resultados sobresalientes para la obtención de nuevas fases y estructuras, la cual ha enriquecido el área conocida como "Química Suave". Cabe hacer mención que en este tipo de síntesis se dan reacciones de tipo intercambio iónico, deshidratación, algunas reacciones redox, e intercalación.

A continuación, solo se describirán uno de los métodos más utilizados para la obtención de materiales cerámicos con propiedades piezoeléctricas (Wold A., 1993) (Cheetman A. K., 1987) (edition, 1997) (Rouxel J., 1966).

1.6.4.1 Intercambio iónico

El Intercambio iónico es una técnica empleada para obtener compuestos metaestables y fases nuevas derivadas de sistemas conocidos (Rouxel J., 1966) (England W. A., 1983). El intercambio iónico más fuerte es el que se lleva a cabo en medio acuoso. La facilidad con que se realiza el intercambio iónico se debe a la presencia de canales interconectados o capas con la dimensión adecuada para permitir el transporte del ion. La movilidad iónica en sistemas sólidos sigue un mecanismo similar. El intercambio entre cationes se puede llevar a cabo fácilmente a temperatura ambiente en soluciones acuosas o a la temperatura de una sal fundida. Existe una gran variedad de óxidos metálicos que presentan intercambio iónico en solución a temperatura ambiente o a las condiciones de temperatura dentro de una sal fundida para producir fases

isoestructurales. El método experimental (England W. A., 1983) (A. V.-C. M.-P., 1992) consiste en la compactación de polvos y se recubre con una cantidad suficiente de sales seguido de un tratamiento térmico a temperaturas ligeramente superiores al punto de fusión de la sal, hasta alcanzar el equilibrio. Así el intercambio iónico durante la reacción puede provocar transformaciones polimórficas, o fases nuevas que implican cambios estructurales drásticos o fases metaestables.

1.6.5 Métodos en fase vapor

Los materiales electrocerámicos se pueden depositar sobre un sustrato para formar una película delgada sólida o un polvo adherido al sustrato mediante técnicas de deposición que utilizan precursores en fase vapor. Las cuales se clasifican en dos categorías (Chopra K. L., 1983). Depósito físico PVD (Physical Vapor Deposition) y depósito químico CVD (Chemical Vapor Deposition).

1.6.6 PVD

En esta técnica, el depósito se forma mediante la producción de un vapor a partir de una fuente sólida (vaporización), el transporte físico de este hacia el sustrato, seguido del proceso físico de condensación de las unidades moleculares o atómicas que forman el vapor. El vapor puede producirse mediante:

1. Calentamiento del sólido hasta el punto de evaporación.
2. Extracción mecánica de los átomos o moléculas de la superficie de un sólido (llamado blanco) generada por el bombardeo de partículas (iones) de masa muy grande y energética.
3. Expulsión de moléculas o átomos de la superficie de un blanco generada por la incidencia de un haz de luz de energía alta.

En el primer caso la técnica de depósito se conoce como evaporación térmica, en el segundo las técnicas de depósito pueden ser de: erosión catódica por plasma (sputtering) o erosión por haz de iones (Ion Beam Sputtering), mientras que en el tercer caso se denomina deposición por ablación láser (laser ablation). En el proceso de PVD, es necesario que la fuente sólida y el sustrato se encuentren dentro de una misma cámara, y que exista vacío (gas o vapor a presión menor que la atmosférica) (A. R. , 1982).

Generalmente, las técnicas PVD se realizan en cámaras y sistemas de vacío que permiten alcanzar presiones del orden de 10^{-5} - 10^{-6} Torr, con los aditamentos necesarios para producir de manera controlada la evaporación, erosión o ablación de la fuente sólida, según sea el caso.

1.6.7 CVD

En las técnicas CVD el depósito resulta de las reacciones químicas heterogéneas que se llevan a cabo en la superficie de un sustrato que se encuentra inmerso en un vapor activado químicamente (vapor químico). Los materiales utilizados en proceso de CVD se encuentran en estado de gas o de vapor, cuyas moléculas o compuestos moleculares no reaccionan por sí solos o entre sí para producir el depósito. Para generar éste, es requisito descomponer o disociar las moléculas del vapor suministrándole energía de manera continua para producir radicales químicos (vapor químico), que reaccione entre sí y forme nuevos compuestos sólidos sobre la superficie del sustrato. Se establece una presión constante dentro de la cámara y se renueva de manera continua el material fuente al que se le suministra energía para activar las reacciones. Para formar películas delgadas, las condiciones de depósito como presión total, tasa de flujo de gas, temperatura de gas y/o sustrato, etc., deben ser que las reacciones ocurran solamente en o cerca de la superficie del sustrato (reacciones heterogéneas) y no en la fase gaseosa (reacciones homogéneas) ya que estas últimas dan lugar a la formación de polvos.

1.7 Estado del arte del BaTiO₃

En 1880 los hermanos Curie descubrieron la piezoelectricidad en Francia y 40 años después fue descubierta la ferroelectricidad en 1921, por Valasek en los Estados Unidos de América. En la segunda mitad del siglo veinte la investigación de los efectos de la piroelectricidad, piezoelectricidad y ferroelectricidad de los materiales floreció y se han encontrado un gran número de variadas aplicaciones (Julio A. Gonzalo, 2005).

Por muchos años se creyó que el fenómeno de la ferroelectricidad se producía solamente en la sal de Rochelle. Luego se observó en el di hidrógeno fosfato de Potasio (KH₂PO₄) y en un número de sus isomorfos, que fueron conocidos como ferroeléctricos. Tiempo después durante la segunda guerra mundial, fue descubierto el primer material cerámico en el que se observó un comportamiento ferroeléctrico, el Titanato de Bario (BaTiO₃) (Julio A. Gonzalo, 2005). Pertenece a un grupo de cerámicas ferroeléctricas cristalinas preparadas, las cuales cuentan con una gran aleatoriedad de sus granos, por lo que son materiales no centro simétricos, y no piezoeléctricos. Para inducir la piezoelectricidad se requiere polarizar la cerámica a lo largo de su eje de polarización. La mayoría de estas cerámicas piezoeléctricas son óxidos mixtos, algunos de estos cuentan con la estructura cristalina típica perovskita, con la fórmula general ABO₃, hoy en día son los cerámicos ferroeléctricos más importantes tecnológicamente hablando, como lo son el titanato de Bario (BaTiO₃), titanato de Plomo (PbTiO₃), etc.

El efecto piezoeléctrico en el BaTiO₃, se descubrió por primera vez en 1940 y se convirtió en la primera cerámica piezoeléctrica reconocible ya que cuenta con coeficientes piezoeléctricos relativamente altos (Andrei Kholkin, 2002). En 1945 se observó que tiene una constante dieléctrica muy alta, la cual aumenta con la temperatura (Naresh S. Dalal, 2007) y poco después se observó un comportamiento ferroeléctrico (Barry C. Carter, 2007).

El hallazgo de la ferroelectricidad en un óxido de perovskita mostró claramente que los enlaces de hidrógeno no son exclusivos de los materiales ferroeléctricos

previamente conocidos (Naresh S. Dalal, 2007). Posteriormente, gracias a los esfuerzos de varios investigadores como Mathías, Pepinsky, Solemski y otros, se descubrieron nuevas perovskitas que eran ferroeléctricas, aumentando el número de materiales ferroeléctricos de manera espectacular.

El campo de aplicación de los ferroeléctricos experimentó una enorme expansión, desde que, no solo se podían usar cristales individuales, si no también, sus equivalentes cerámicos (Naresh S. Dalal, 2007), por lo que fue reconocida la necesidad de un esquema de clasificación para ferroeléctricos (Julio A. Gonzalo, 2005).

Para poder explicar las propiedades del BaTiO_3 como un cristal de dominio único, se amplió una teoría previa, del efecto ferroeléctrico en la sal de Rochelle, a la tridimensional estructura del BaTiO_3 . Esto implica 6 posiciones de equilibrio y resultados positivos en significativas diferencias del tipo de enlace simple de la sal de Rochelle.

El BaTiO_3 ha sido una de los mejores materiales ferroeléctricos libres de Pb, para aplicaciones de dispositivos micro electrónicos en familias de óxidos de perovskitas y también un modelo ideal para discutir la ferroelectricidad y la polarización espontánea desde el punto de vista de la estructura cristalina (He, 2012). Hay varias razones más por las que el BaTiO_3 es ampliamente estudiado como:

- Su estructura cristalina relativamente simple.
- Su larga duración.
- Ferroeléctrico a temperatura ambiente.
- Se prepara fácilmente como una cerámica poli cristalina, monocristalina o como película delgada (Naresh S. Dalal, 2007).

Hasta hoy en día es utilizado en condensadores, anteriormente se utilizaba en su forma pura pero actualmente se ha encontrado una manera de mejorar sus propiedades de condensador básico.

1.7.1 Dopajes del BaTiO₃ en la historia

El BaTiO₃ cuenta con la estructura perovskita, la cual tiene la capacidad de alojar iones de diferente tamaño en el octaedro central, por lo que se pueden acomodar diferentes dopantes en su red cristalina, haciendo al BaTiO₃ semiconductor.

Con el dopaje de cerámicas de BaTiO₃ pueden obtener características requeridas para diferentes aplicaciones. Se han utilizado dopantes en los sitios A y B para modificar sus propiedades eléctricas.

El BaTiO₃ semiconductor puede ser producido formando vacantes de oxígeno, por medio de reducción atmosférica o mediante el dopaje de donantes con iones trivalentes como el Lantano, el Itrio o el Antimonio en los sitios de iones de Ba, o con iones heptavalentes como el Niobio, el Antimonio y el Tantalio en los iones de Ti. El sitio de sustitución será determinado por el radio iónico.

La pureza del BaTiO₃ debe ser alta debido a que las concentraciones de los dopantes o aceptores es muy baja. Se debe tener alto control de cada paso del proceso.

Tabla II. Dopajes del BaTiO₃ en la historia

Dopante	Autor	Fecha	Datos importantes
Co	Atsushi Ito, Akihiko Machida, and Minoru Obara	22 de abril de 1997	Se fabricaron películas delgadas de BaTiO ₃ dopadas con Co utilizando ablación con láser pulsado de dos objetivos con recocido láser in situ. Con un rango de concentraciones de 0.08% a 5%. Todas las películas de Co: BaTiO ₃ se cultivaron epitaxialmente en sustrato de MgO (100). Los coeficientes de absorción óptica se midieron en la región visible del espectro con concentraciones crecientes de dopante

(Atsushi Ito, 1997).

Rh	L. Corner, M.J. Damzen	1999	Presentan un método holográfico de transmisión de imágenes unidireccionales con corrección de distorsión en "tiempo real" a través de un sistema óptico, utilizando el cristal como medio holográfico, corrige las distorsiones de fase impuestas en un gráfico de prueba. (L. Corner, 1999).
Nb	K. Kowalski, M. Ijjaali, T. Bak, B. Dupre, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell	14 de Julio del 2000	El BaTiO ₃ se ha dopado con Nb en el rango de temperatura de 1073 ± 1373 K en atmósferas oxidantes y reductoras, para medir su conductividad eléctrica, se obtuvieron límites de solubilidad de Nb en BaTiO ₃ y que la energía de activación de la conductividad eléctrica para BaTiO ₃ dopado con Nb depende del contenido de p(O ₂) y Nb (K. Kowalski, 2000).
Cr, Co, Fe, Ni, Y, Er, Tb, Gd, Pr y La	M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova	2000	Se estudió la influencia de los siguientes elementos Cr, Co, Fe, Ni, Y, Er, Tb, Gd, Pr y La cómo dopantes sobre la estructura cristalina de BaTiO ₃ a temperatura ambiente y a 250°C mediante difracción de rayos x. Se hizo una comparación de las variaciones experimentales del borde de celda unitaria de BaTiO ₃ cúbico (250°C) con los resultados de simulaciones informáticas atomísticas, y se observó un sitio de incorporación preferencial de

acuerdo con el dopante. En particular, La^{3+} y Pr^{3+} prefieren sustituir en el sitio Ba, mientras que Tb^{3+} y Gd^{3+} dan una sustitución parcial en el sitio Ti. Para Er^{3+} e Y^{3+} se predice la sustitución preferencial en el sitio Ti. Para iones de metales de transición, se confirma la sustitución en el sitio de Ti con compensación de vacante de oxígeno, aunque su comportamiento se reproduce con menos precisión (M.T. Buscaglia, 2000).

Mn	Hans Theo Langhammer, er, Thomas Müller, 2000 Karl-Heinz Felgner, and Hans- Peter Abicht	2000	<p>Se investiga la influencia del manganeso en la fase cristalográfica y la microestructura de las cerámicas $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$). La estructura cristalina a temperatura ambiente cambia de tetragonal a hexagonal entre $x=0.005$ y 0.017, lo que provoca un cambio drástico en la microestructura. El recocido de las muestras en cocción tanto en una atmósfera reductora como oxidante restablece la fase tetragonal (Hans Theo Langhammer, 2000).</p>
Nb	R. Zhang, 2 de J. F. Li, y enero D. del del 2003 Viehland	2 de enero del 2003	<p>Se investigaron sistemáticamente las modificaciones de composición de BaTiO_3 ferroeléctrico para los sustituyentes de Nb^{+5} (x). Se indujo el comportamiento de relajador ferroeléctrico para $x \geq 4$ en % (R. ZHANG, 2003).</p>

Sm, Ho, Bi,
La, Ce y Ta

Zhi Cheng
Li, Bill
Bergman

21 de
Julio
del
2004

Las mezclas se prepararon y envejecieron en el aire. Considerando las reacciones de oxidación y reducción del interior y la electronegatividad de los elementos dopantes, se midió la resistividad a temperatura ambiente y se determinó la relación entre el cambio de resistividad frente al tiempo de envejecimiento. La resistividad eléctrica de las muestras dopadas con Bi y Ta disminuye en la etapa temprana de envejecimiento y luego aumenta con el tiempo de envejecimiento; las otras cerámicas dopadas muestran un aumento monótono de la resistividad con el tiempo de envejecimiento (Zhi Cheng Li*, 2004).

Dy

Y. Pu, W.
Chen, S.
Chen,
Hans T.
Langhammer

2005

Se estudió el comportamiento de sustitución y el parámetro reticular del BaTiO_3 , entre su solubilidad con una concentración de Dy como elemento dopante, en el intervalo de 0.25 a 1.5 molar. Se observó que a una concentración de Dy de 0.75% molar, se inhibe el crecimiento de grano y los parámetros reticulares del grano se elevan al máximo debido a la menor concentración de vacantes. La constante dieléctrica relativa (25°C) alcanza a 4100. Los valores obtenidos de capacitancia y la intensidad

del campo eléctrico de descomposición (corriente alterna), sugieren que este titanato de bario podría usarse en la fabricación de condensadores cerámicos de alto voltaje (Y. Pu, 2005).

Ag	Sue Hao, Dongshen g Fu, Jialong Li, Wei Wang, y Bin Shen	15 de diciem bre del 2011	Los polvos BaTiO ₃ dopados con Ag a diferentes relaciones molares Ag/Ba se prepararon por el método sol-gel. Las investigaciones de XRD y FTIR demostraron que no se formó ninguna nueva sustancia después del proceso de dopado y calcinación, pero el tamaño de partícula y la resistencia del enlace Ti-O en la célula de cristal BaTiO ₃ modificada cambiaron (Sue Hao, 2011).
----	---	------------------------------------	--

Gd	Lingxia Li, Mingjing Wang, Dong Guo, Ruixue Fu & Qinglei Meng	23 de noviem bre del 2012	Se prepararon cerámicas basadas en BaTiO ₃ (dopadas con una pequeña cantidad de Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Nb ⁵⁺ , Ca ²⁺ y Zr ⁴⁺) con diversas concentraciones de Gd ₂ O ₃ mediante el método de reacción en estado sólido convencional. Se dedujo de los patrones XRD que diferentes sitios de sustitución de iones Gd ³⁺ podrían verse afectados por la cantidad de dopaje de Gd ₂ O ₃ , a partir de cierta concentración se observó una mejora en la constante dieléctrica de las cerámicas basada en BaTiO ₃ (Lingxia Li, 2012).
----	---	------------------------------------	--

1.7.2 Dopaje de BaTiO₃ con La³⁺

Tabla III. Dopaje de BaTiO₃ con La³⁺.

Dopante	Autor	Fecha	Datos importantes
La	Finlay D. Morrison, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West	Febrero del 2001	La semiconductividad en cerámicas de BaTiO ₃ dopadas con La ³⁺ después de la combustión a alta temperatura, por ejemplo, 1350°C en el aire, se atribuye a la no estequiometría del oxígeno. En las composiciones dopadas con mayor concentración, el aumento de resistividad observado se atribuye a la oxidación de la superficie de los granos durante el enfriamiento (Derek C. Sinclair, 2001).
La	Finlay D. Morrison, Alison M. Coats, Derek C. Sinclair & Anthony R. West	2001	El mecanismo de dopaje de BaTiO ₃ dopado con La se ha investigado mediante DRX, MEB y TEM, micronálisis con sonda de electrones y medidas de impedancia. Los resultados del diagrama de fase confirman que el principal mecanismo de dopaje implica una compensación iónica mediante la creación de vacantes de Titanio. Todas las muestras calentadas en Oxígeno a 1350-1400°C son aislantes eléctricos, consistentes con un mecanismo de compensación iónica. Las muestras calentadas en el aire o en atmósferas de baja presión parcial de Oxígeno, a temperaturas similares, son semiconductoras. El cambio de

comportamiento aislante a semiconductor es reversible, al cambiar la atmósfera al calentar a 1350-1400°C (Finlay D. Morrison, 2001).

La Finlay D. Morrison, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West 2001

Se estudiaron las propiedades eléctricas de dos fases monofásicas, de composiciones de BaTiO₃ dopado con La, x=0.03 y x=0.20, en Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ se investigaron mediante espectroscopia de impedancia después del tratamiento térmico en oxígeno, argón y aire a 1350°C. Se observó que dependiendo del medio usado se tenían comportamientos eléctricos diferentes y se propone un modelo para cada uno basado en la no estequiometría del Oxígeno dentro de la cerámica (Anthony R. West, 2001).

La M.M. Vijatovic', B.D. Stojanovic', J.D. Bobic, T. Ramoska, P. Bowen 2010

M.M. Vijatovic' preparó polvos de BaTiO₃ puros y otros dopados con diferentes concentraciones de La mediante el procedimiento de precursor polimérico (Proceso Pechini). La sinterización de polvos prensados se realizó a 1300°C, durante 2, 4 y 8 h. El análisis XRD mostró polvos cúbicos de BT con tamaños de cristalinos entre 20 y 25 nm y estructura cristalina tetragonal de cerámicos BT. Se encontró que el tiempo de sinterización y la concentración de La tiene influencia en

el crecimiento del grano, si la concentración de La incrementa, el tamaño de partícula disminuye, también se obtuvo que hay una mejora en las propiedades dieléctricas. La concentración de La influye en el desplazamiento de la temperatura de Curie a las temperaturas más bajas y el aumento de la constante dieléctrica (M.M. Vijatovic', 2010).

Las propiedades eléctricas en función de la temperatura se investigaron a temperaturas elevadas (300K-800K) en muestras templadas del sistema La-BaTiO₃ dopado por el donante. La resistividad y la concentración del portador aumentaron con el aumento de la temperatura. A partir de los datos de conductividad, se calculó la energía de activación (0,036 eV) y se reveló que el mecanismo de conducción en este sistema se activa térmicamente (A. I. Ali, 2011).

Se observó que dopando CaTiO₃ o SrTiO₃ con unidades de fórmula ~0.05 (f.u.) de iones trivalentes de tierras raras sustituidas por Ca puede producir la aniquilación del tiempo de vida t₁ de la mayoría de los positrones de hasta 30% debido a la presencia de vacantes cationes, y en un dopaje similar de BaTiO₃ se producen

La A. I. Ali & Saleh H. Kaytbay 24 de mayo del 2011

La y Gd E. R. Vance, J. V. Hanna and J. H. Hadley, Jr 2012

aumentos de solo ~10%. La diferencia se atribuye al atrapamiento de agujeros alrededor de las vacantes de cationes en BaTiO₃.

La resonancia magnética nuclear en estado sólido mostró que una fracción significativa de los iones La en BaTiO₃ que contenía 0.04 f.u. de La estaban en coordinación cúbica, independientemente del esquema de compensación de carga empleado (E. R. Vance, 2012).

En la bibliografía previamente mostrada en la (**Tabla 2**) se puede observar que durante el lapso de tiempo del año 2001 al 2012 se han desarrollado trabajos experimentales de síntesis de cerámicas de BaTiO₃ dopadas con La³⁺, por medio de diferentes técnicas de procesamiento de cerámicos como el procedimiento de precursor polimérico (proceso Pechini), síntesis por combustión y por intercambio iónico, también se puede apreciar que en cada trabajo se utilizan composiciones de dopante diferente con el objetivo de buscar resultados específicos en cada uno de estos como por ejemplo: en el 2001, Finlay D. Morrison, estudió las propiedades eléctricas de solamente dos composiciones de BaTiO₃ dopado con La³⁺, x=0.03 y x=0.20, en Ba_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃, observó que dependiendo del medio usado se tenían comportamientos eléctricos diferentes (Anthony R. West, 2001). En el presente trabajo, a diferencia de los anteriormente revisados se estudia la síntesis de electrocerámicos base BaTiO₃ dopados con La³⁺ en un amplio rango de composición de La³⁺, con la finalidad de esclarecer la evolución estructural durante el proceso de sinterización, así como también el límite de solubilidad de La³⁺ en BaTiO₃.

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la metodología experimental empleada para la obtención y caracterización de cerámicos de BaTiO_3 dopados con La^{3+} .

En este trabajo de investigación se empleó el mecanismo $\text{Ba}_{1-4x}\text{Ti}_{1-x}\text{La}_{4x}\text{O}_3$ con diferentes composiciones $x= 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055, 0.0625$ La^{3+} % en peso.

El método de síntesis empleado es el método de reacción en estado sólido, debido a su simplicidad es el método más utilizado a nivel industrial para la preparación de óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas, sin embargo en este método de síntesis las reacciones de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren a muy baja velocidad, requiriendo de temperaturas muy elevadas, ocasionando grandes consumos de energía, y una falta de homogeneidad (tamaño de grano) de los materiales preparados (Palacio Santos, 2004).

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

2.1 Primera etapa: cálculos estequiométricos, pesado de las materias primas y decarbonatación de las muestras.

Como primer paso se seleccionaron las materias primas de alta pureza con las que se utilizarán en el presente trabajo: BaCO_3 , TiO_2 y La_2O_3 .

Se utilizaron los siguientes materiales de laboratorio, reactivos equipos en el proceso de pesado de los reactivos, los cuales se muestran en la **Tabla IV**.

Tabla IV. Materiales de laboratorio, reactivos y equipos utilizados en la primera etapa

Materiales de laboratorio y reactivos		Equipos	
Vidrio de reloj		Balanza analítica	
Espátula		Mufla	
Acetona		Horno	
Algodón			

El proceso de pesado de los polvos precursores se describe de manera detallada en los siguientes puntos:

1. Selección de los polvos precursores: BaCO_3 , TiO_2 y La_2O_3 .
2. Realización de cálculos para las cantidades necesarias de los polvos precursores BaCO_3 , TiO_2 y La_2O_3 mediante el mecanismo $\text{Ba}_{1-4x}\text{Ti}_{1-x}\text{La}_{4x}\text{O}_3$. (Apéndice A)
3. Pesado de los reactivos en la balanza analítica, con ayuda de la espátula y vidrios de reloj, los cuales se deberán limpiar con acetona y algodón para evitar la contaminación de nuestros reactivos.
4. Los polvos ya pesados son introducidos en vasos de precipitado limpios, se les coloca un vidrio de reloj encima y son introducidos en el horno mufla durante 7 horas a 250°C , para posteriormente introducirlos al desecador y garantizar que los reactivos estén completamente secos.
5. Los polvos fueron introducidos a un horno para llevar a cabo la decarbonatación a 900°C utilizando una rampa de calentamiento y

enfriamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante 12 horas (720 minutos), la cual podemos observar en la **Figura 10**.

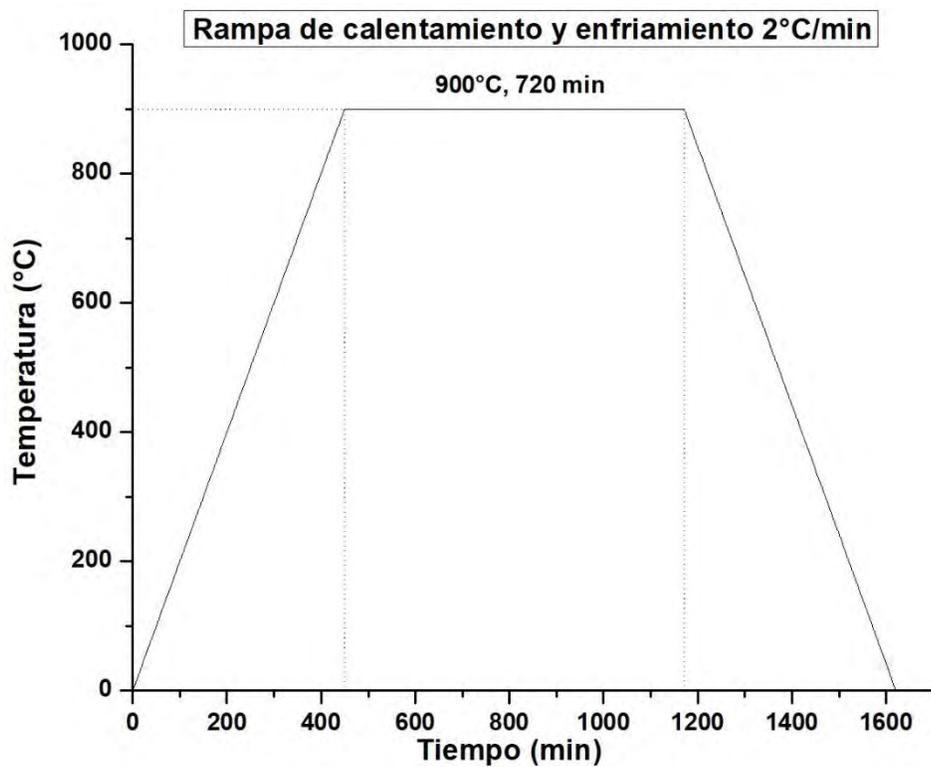


Figura 10. Decarbonatación de la muestra. Rampa de calentamiento y enfriamiento ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a 900°C durante 720 minutos.

La metodología descrita en la primera etapa se muestra en la **Figura 11**:

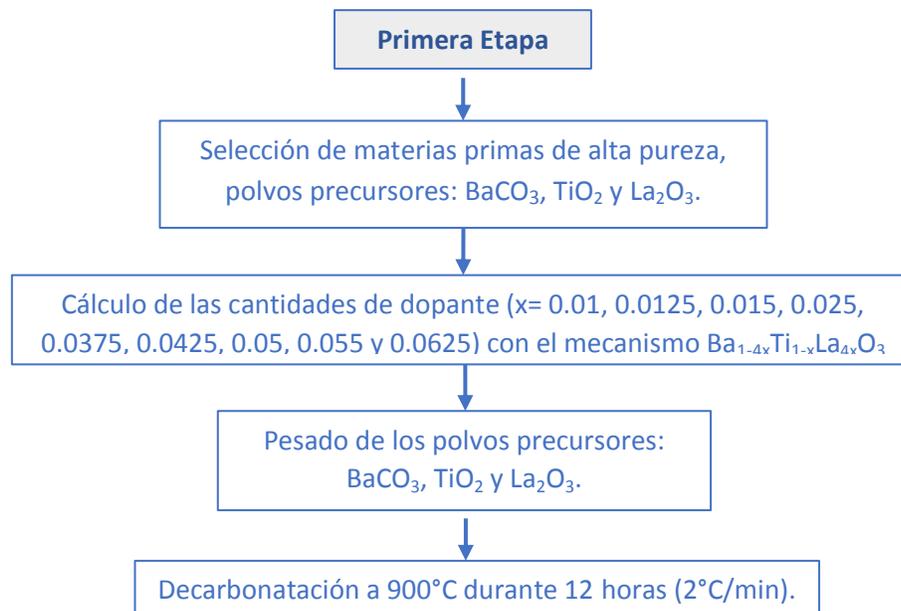


Figura 11. Diagrama de la primera etapa.

2.2 Segunda etapa: mezcla de polvos precursores, fabricación de los pellets y tratamiento térmico.

Una vez obtenidas las mezclas decarbonatadas de polvos precursores, se introdujeron en bolsas ziploc y fueron identificadas mediante etiquetas con su composición específica y fecha de decarbonatación. El siguiente paso en la fabricación de las cerámicas de BaTiO₃ dopadas con Lantano es la mezcla de polvos precursores y la fabricación de pellets para su posterior sinterización.

Los materiales de laboratorio, reactivos y equipos a utilizar se muestran en la **Tabla V**.

Tabla V. Materiales de laboratorio, reactivos y equipos utilizados en la segunda etapa.

Materiales de laboratorio y reactivos		Equipos	
Mortero de ágata		Horno	
Acetona		Prensa hidráulica	
Algodón			
Bolsas Ziploc de 5 x 5cm			
Etiquetas			
Dado de acero inoxidable de 1cm de diámetro			

A continuación, se describen los procesos de mezclado, térmicos y de fabricación de los pellets.

1. Los polvos precursores previamente decarbonatados se homogenizaron durante diez minutos en un mortero de ágata usando acetona como medio de control de molienda.
2. Para la fabricación de los pellets en verde, los polvos son compactados en un dado de acero inoxidable de 1 cm de diámetro en una prensa hidráulica a una presión uniaxial de 6 psi en frío.

3. Los pellets en verde obtenidos se sinterizaron en una mufla a 1200°C durante 6 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 5°C/min. (Figura 12)

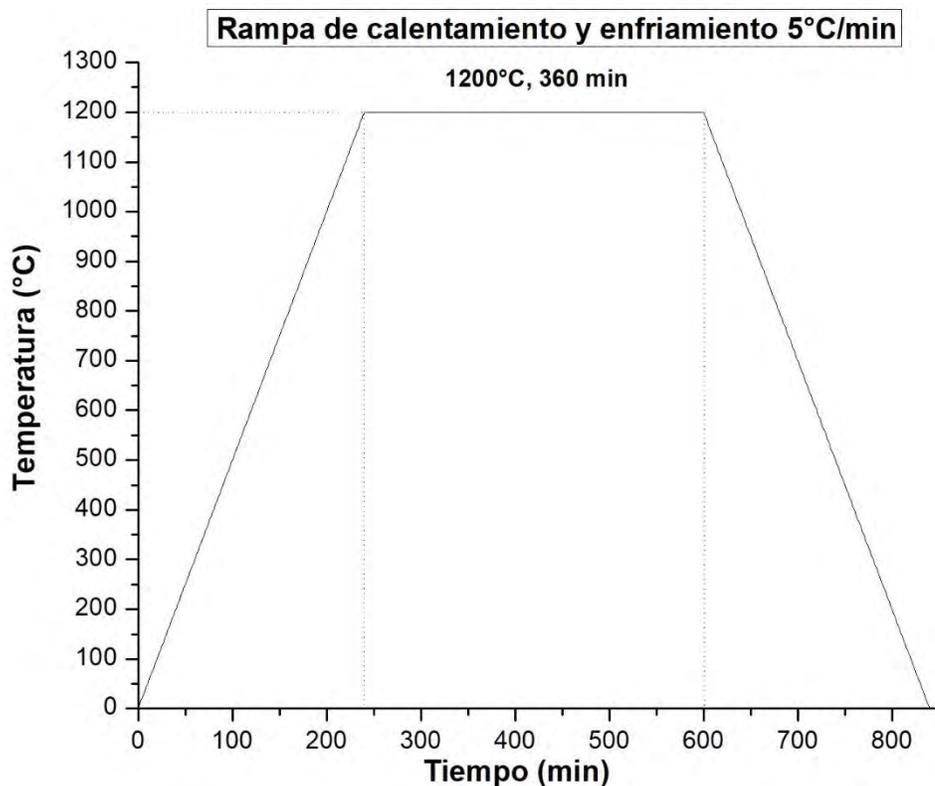


Figura 12. Rampa de calentamiento y enfriamiento de la sinterización a los pellets a 1200°C durante 6 horas, 360 minutos (5°C/min).

En la **Figura 13** se describen los puntos realizados en la segunda etapa.

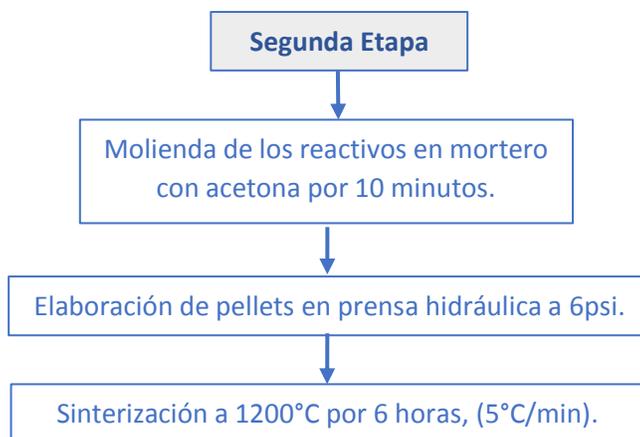


Figura 13. Diagrama de la Segunda Etapa.

2.3 Tercera etapa: caracterización de los pellets sinterizados utilizando las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDS) y Difracción de rayos X (DRX)

Los equipos utilizados en la tercera etapa se pueden apreciar en la **Tabla VI**.

Tabla VI. Equipos utilizados en la segunda etapa.

Equipos	
Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6300	
Difractómetro de rayos X INEL	
Mufla	

Una vez obtenidos los pellets sinterizados, fueron caracterizados mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDS) y Difracción de rayos X (DRX) con radiación $K\alpha$ de Co.

En la **Figura 14** podemos observar la metodología empleada en la tercera etapa.

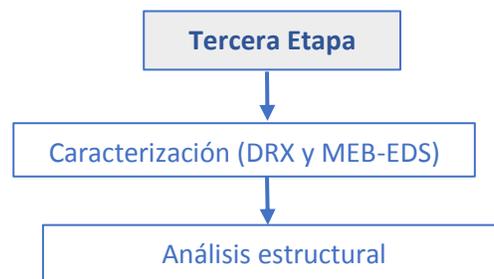


Figura 14. Diagrama de la tercera etapa.

La secuencia global de la metodología experimental utilizada se muestra en la **Figura 15**.

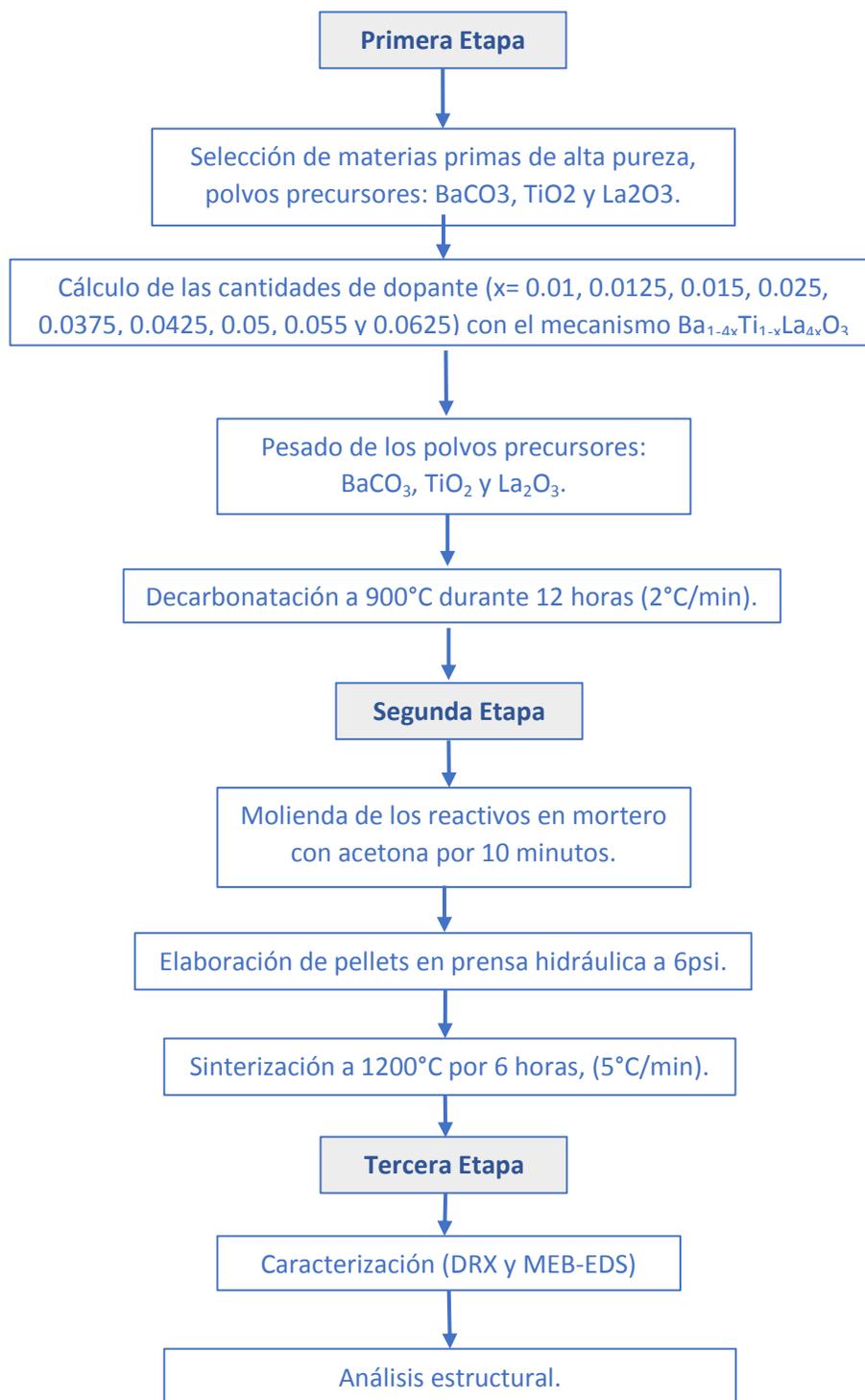


Figura 15. Secuencia global de la metodología experimental utilizada.

CAPÍTULO 3

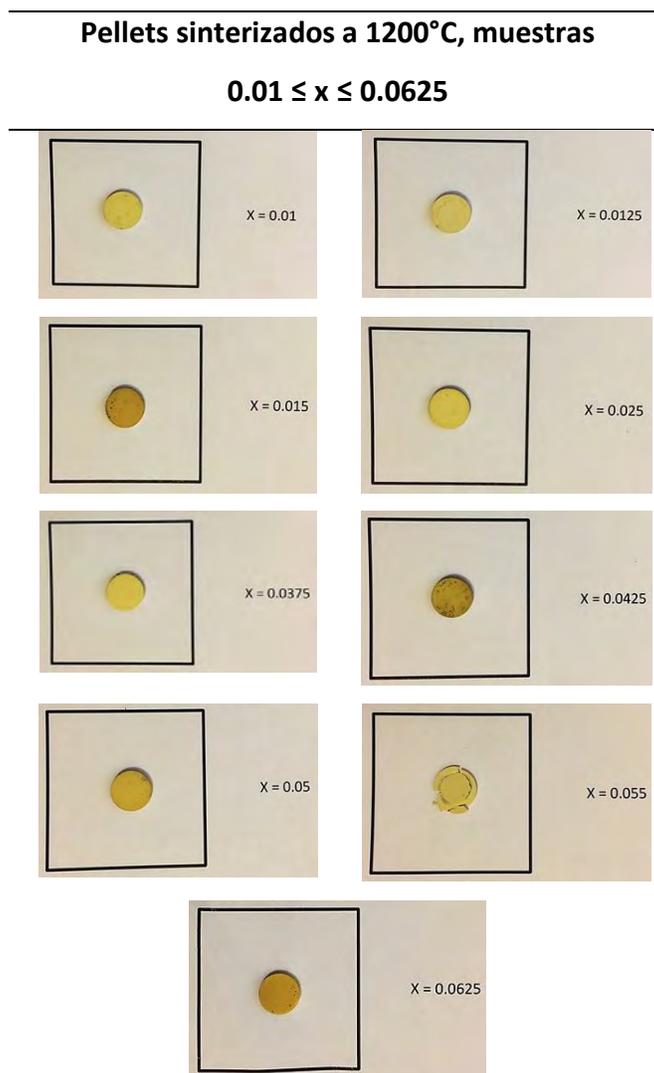
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de pellets sinterizados a 1200°C.

3.1.1 Aspecto físico de los productos sinterizados

Se fabricaron pellets en verde utilizando el procedimiento descrito en la metodología anterior, para su posterior sinterización a 1200°C. El aspecto físico de los pellets sinterizados se puede observar en la **Tabla VII**.

Tabla VII. Pellets sinterizados a 1200°C, muestras $0.01 \leq x \leq 0.0625$.



Físicamente el material sinterizado presentó una evolución de color la cual se describe en la **Tabla VIII**. J.P. Hernández et. al. (J. P. Hernández Lara, 2017) indicó una evolución en la coloración de productos sinterizados de BaTiO₃ dopados con Gd³⁺. Lo cual fue atribuido al igual que el volumen final de cada muestra al porcentaje de dopante en la misma.

Tabla VIII. Evolución física de coloración del material sinterizado a 1200°C.

Composición	Coloración	Pellet
X = 0.01	Colorido amarillo claro.	
X= 0.0125	Amarillo claro, con tonalidades gris claro.	
X= 0.015	Amarillo quemado fuerte, con tonalidades oscuras.	
X =0.025	Amarillo claro con tonalidad grisácea.	
X= 0.0375	Amarillo claro.	
X =0.0425	Amarillo oscuro quemado con diminutos granos color gris oscuro.	
X =0.05	Amarillo oscuro, parecido a un color café claro.	
X =0.055	Amarillo claro con tonalidad grisácea.	
X =0.0625	Amarillo oscuro quemado con incrustaciones diminutas color gris oscuro.	

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

De la **Figura 16** a la **Figura 24** se observan los difractogramas correspondientes para cada muestra sintetizada y sinterizada a 1200°C durante 6 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. Evidentemente este proceso generó cambio de fases en el sistema y, por consiguiente, un cambio estructural. En la **Figura 25** para comodidad de visualización se ordenaron todos los difractogramas en orden creciente en el contenido de La^{3+} de abajo hacia arriba. En las figuras se puede notar la presencia de BaTiO_3 con estructura cúbica (JCPDS 750211) para $2\theta \approx 25.7^\circ, 36.6^\circ, 45.3^\circ, 52.9^\circ, 59.8^\circ, 66.2^\circ$ y 78.2° respectivamente. De igual modo se puede notar en la **Figura 25** en las composiciones de $\text{La}^{3+} \geq 0.05$ en peso la presencia de la fase secundaria identificada como $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS 390831) para $2\theta \approx 24.8^\circ, 35.7^\circ, 44.4^\circ, 52^\circ, 58.9^\circ, 65.4^\circ$ y 77.4° . A partir de la composición mencionada, la especie BaTiO_3 no prevalece como una especie dopada con La^{3+} , ya que como se observa **Figura 26** existe una mezcla con la fase secundaria que de igual modo contiene La^{3+} en el rango de composiciones mencionado. Ha sido reportado por C. Vineis, and P.K Davies que la especie secundaria $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ pertenece a un grupo de óxidos de perovskitas hexagonales que se caracterizan por tener una alta relatividad eléctrica ($39 < \epsilon_r < 46$), alta permitividad eléctrica y bajas pérdidas dieléctricas ($11,538 < Q. f < 31,839$), y además de pequeños coeficientes de temperatura de frecuencia resonante¹ ($-36 < T_f < 79$) y puede ser material deseable para aplicaciones en resonadores dieléctricos (C. Vineis, 1996).

De la **Figura 25** se puede concluir entonces que el límite de solubilidad de La^{3+} en electrocerámicos base BaTiO_3 es de 0.0425% en peso La^{3+} . A partir de esta composición y para composiciones mayores prevalece la formación de la fase secundaria mencionada.

Es importante mencionar que el presente estudio contempla la síntesis y evolución

¹**Frecuencia resonante:** es una frecuencia característica de un cuerpo o sistema que alcanza el grado máximo de oscilación

estructural de BaTiO_3 dopado con La^{3+} . Sin embargo, durante el proceso de síntesis de electrocerámicos dopados con tierras raras para composiciones determinadas de dopante se generan fases secundarias que, para el electrocerámico, resulta en un contaminante, sin embargo, por sí solas. Estas fases secundarias tienen aplicaciones muy específicas y de relevante importancia.

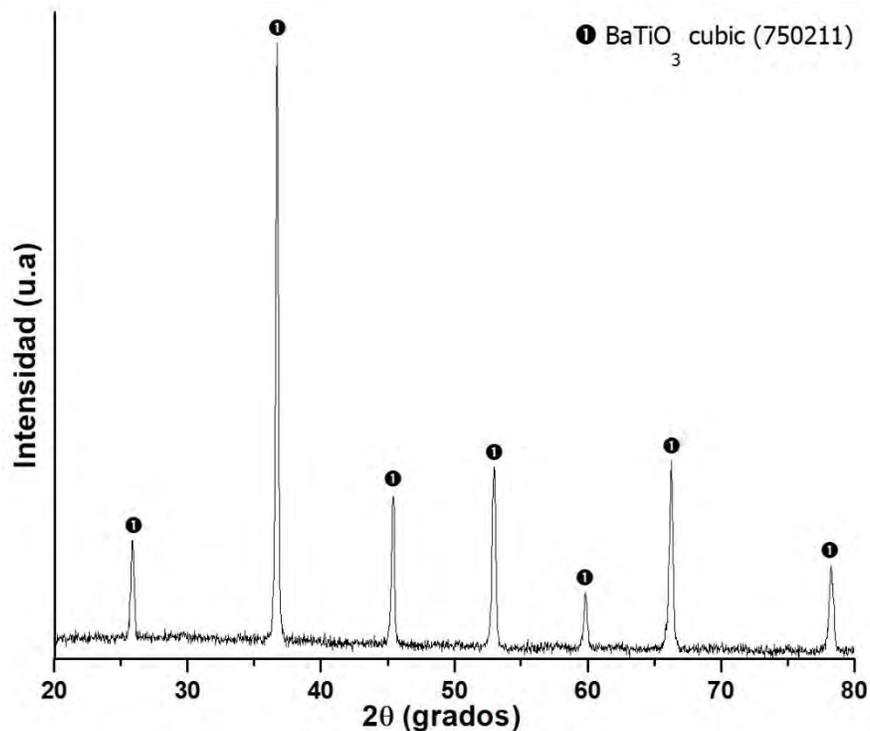


Figura 16. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C ($x=0.01$).

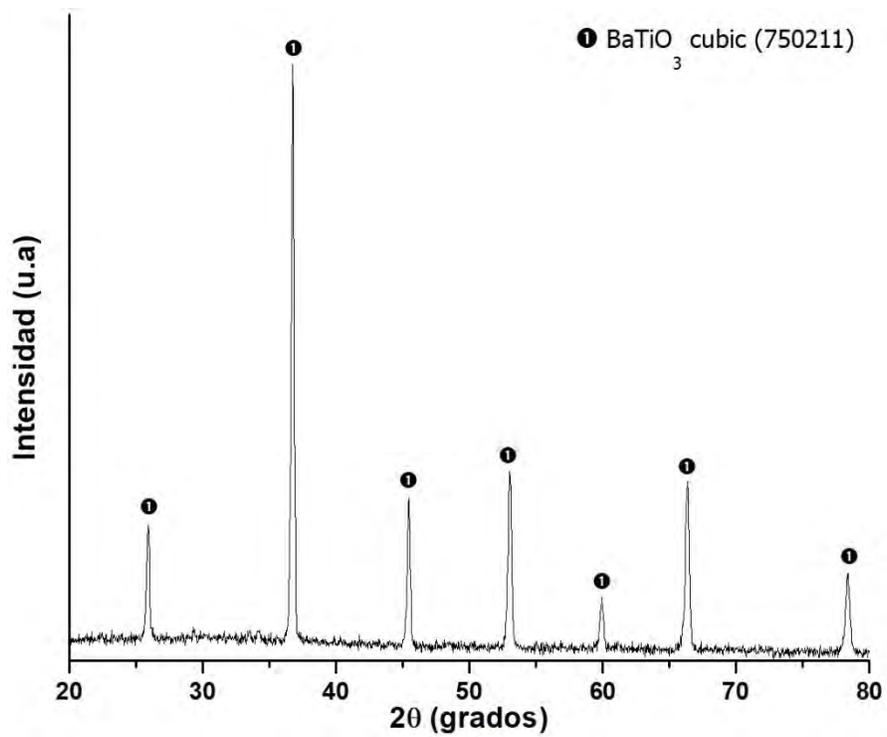


Figura 17. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0125).

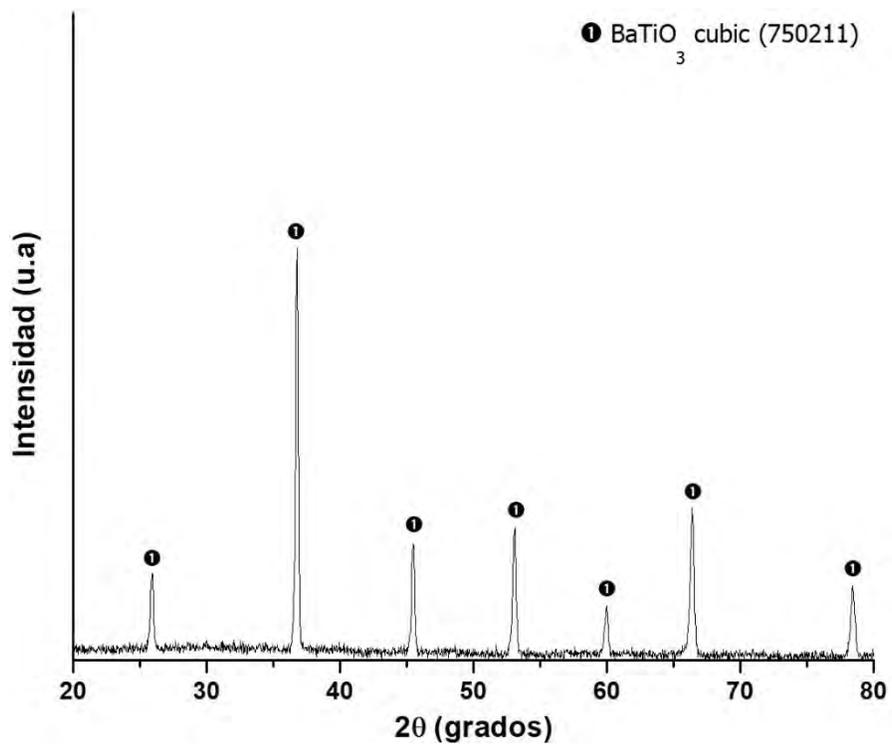


Figura 18. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.015).

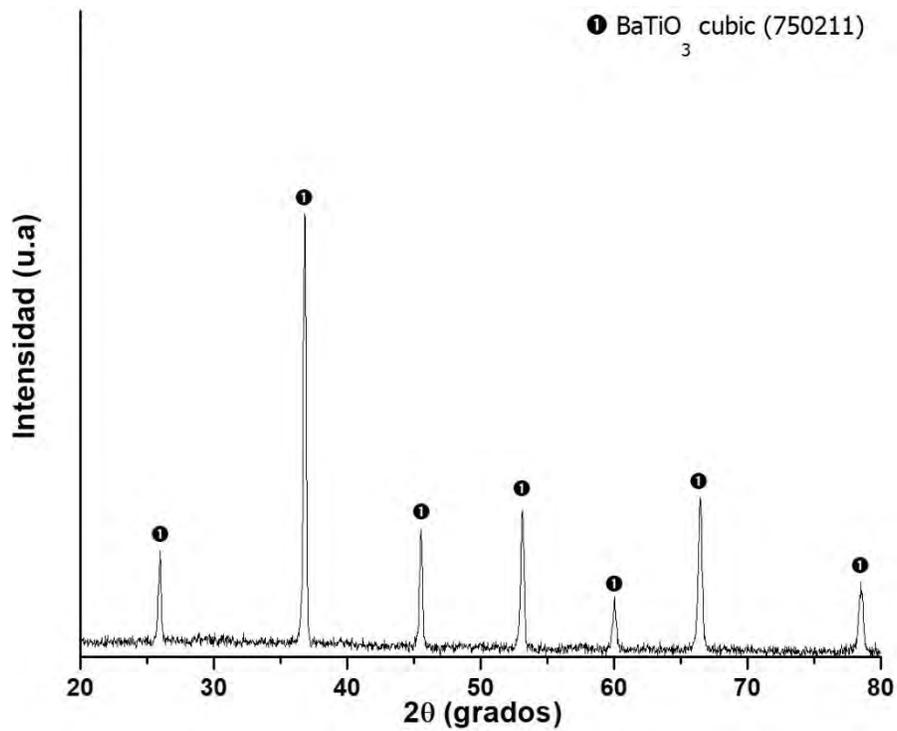


Figura 19. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.025).

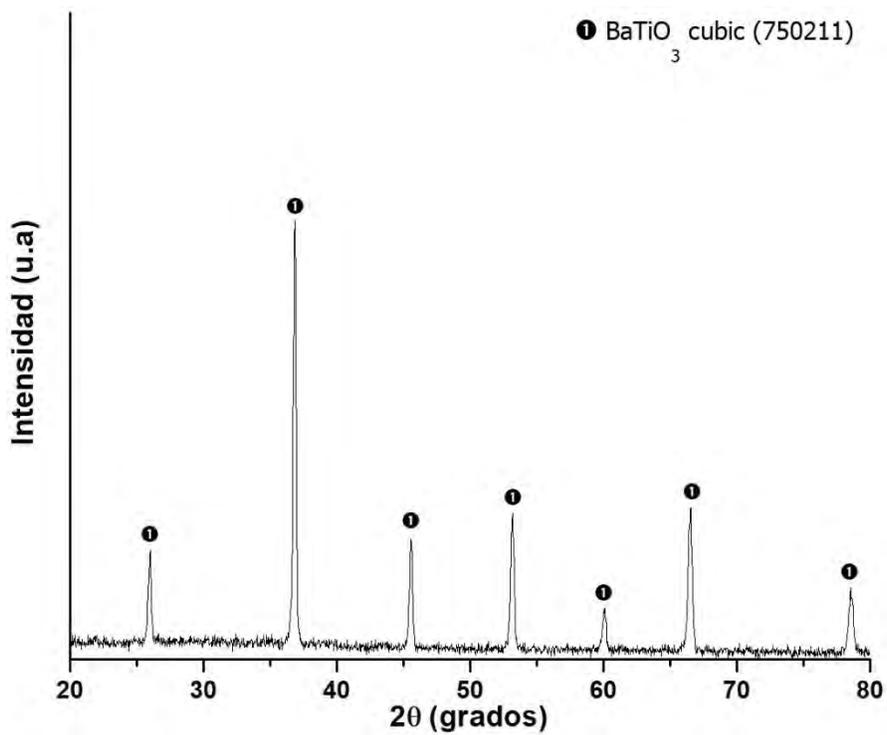


Figura 20. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0375).

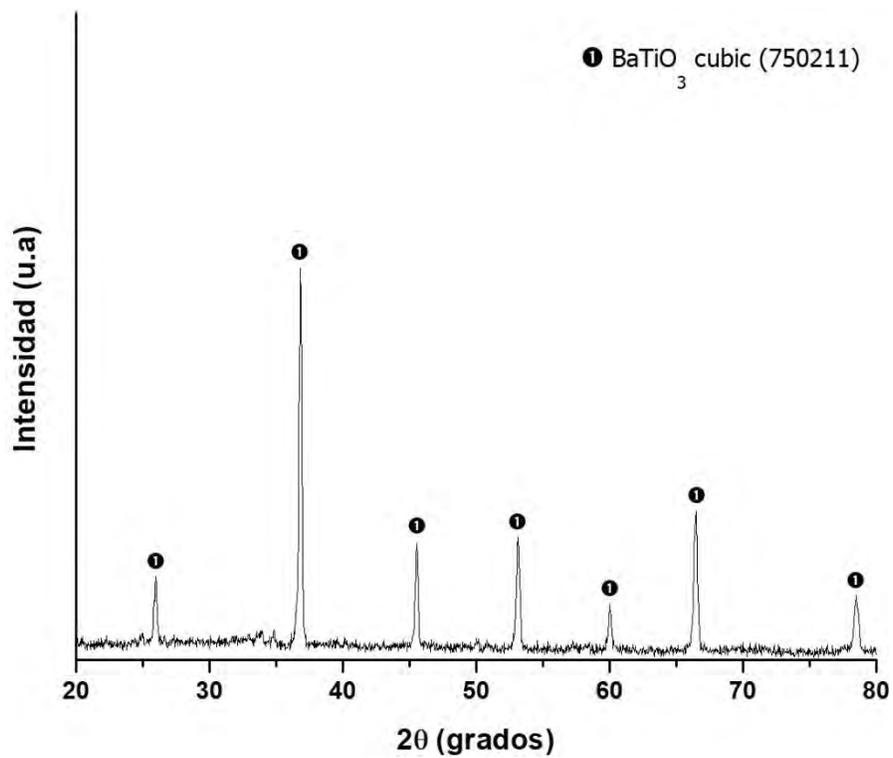


Figura 21. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C ($x=0.0425$).

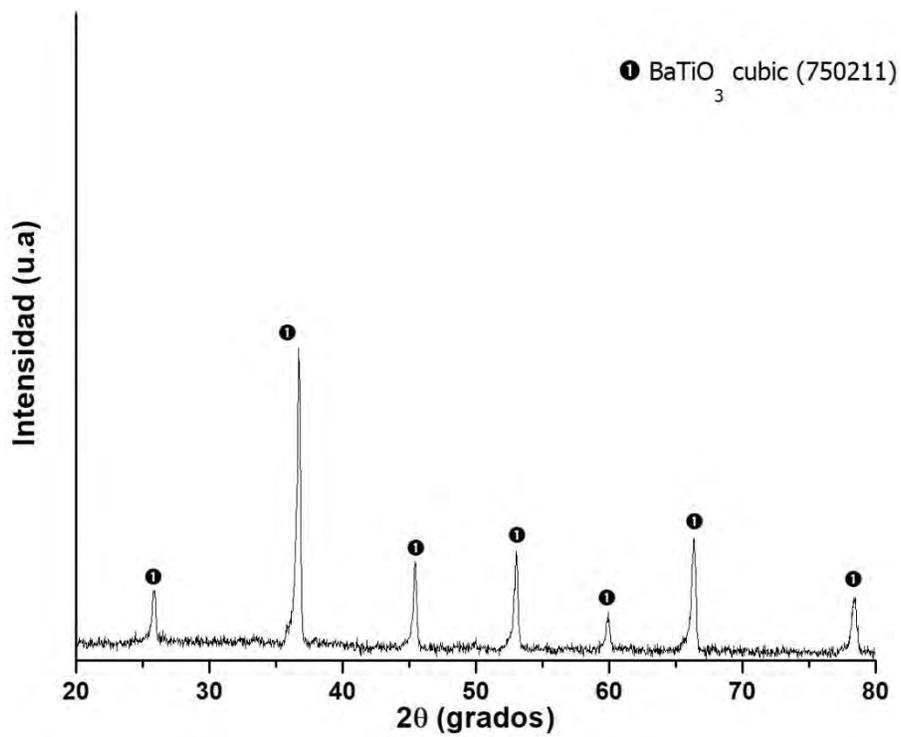


Figura 22. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C ($x=0.05$).

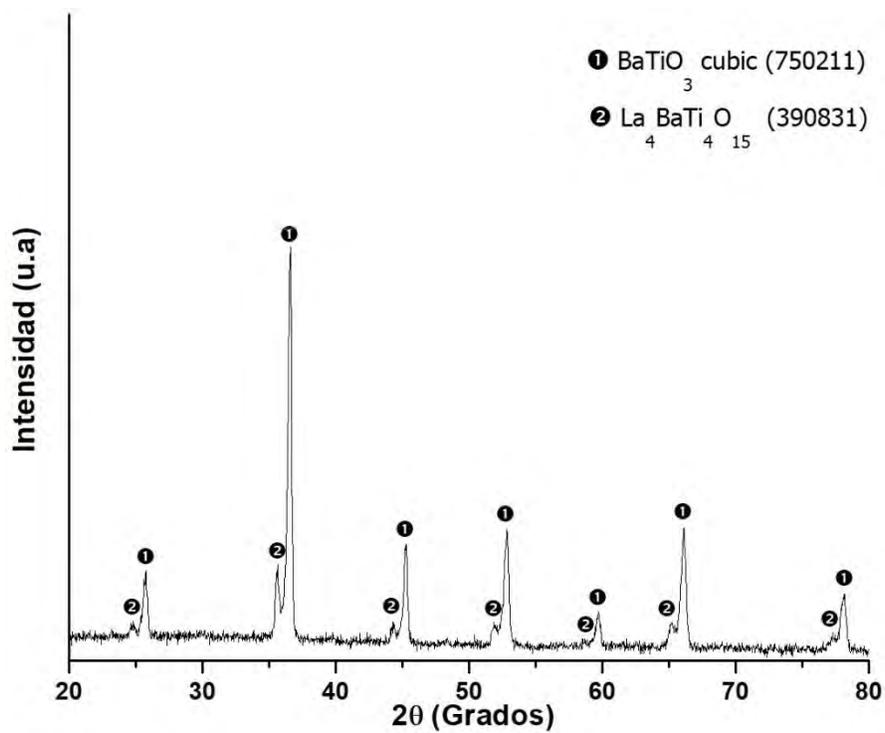


Figura 23. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.055).

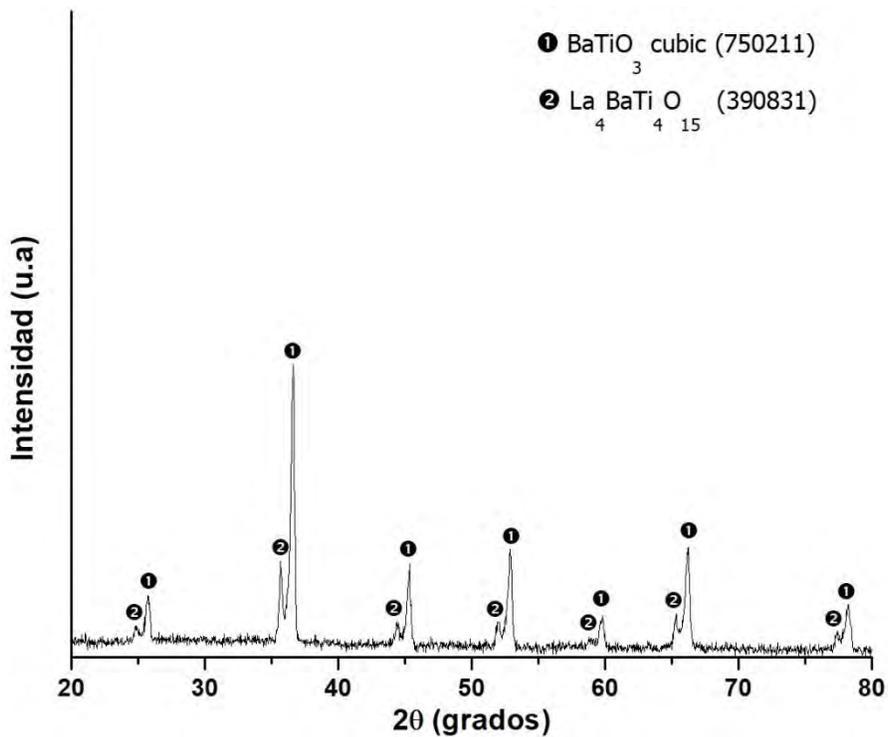


Figura 24. Difractograma del pellet sinterizado a 1200°C (x=0.0625).

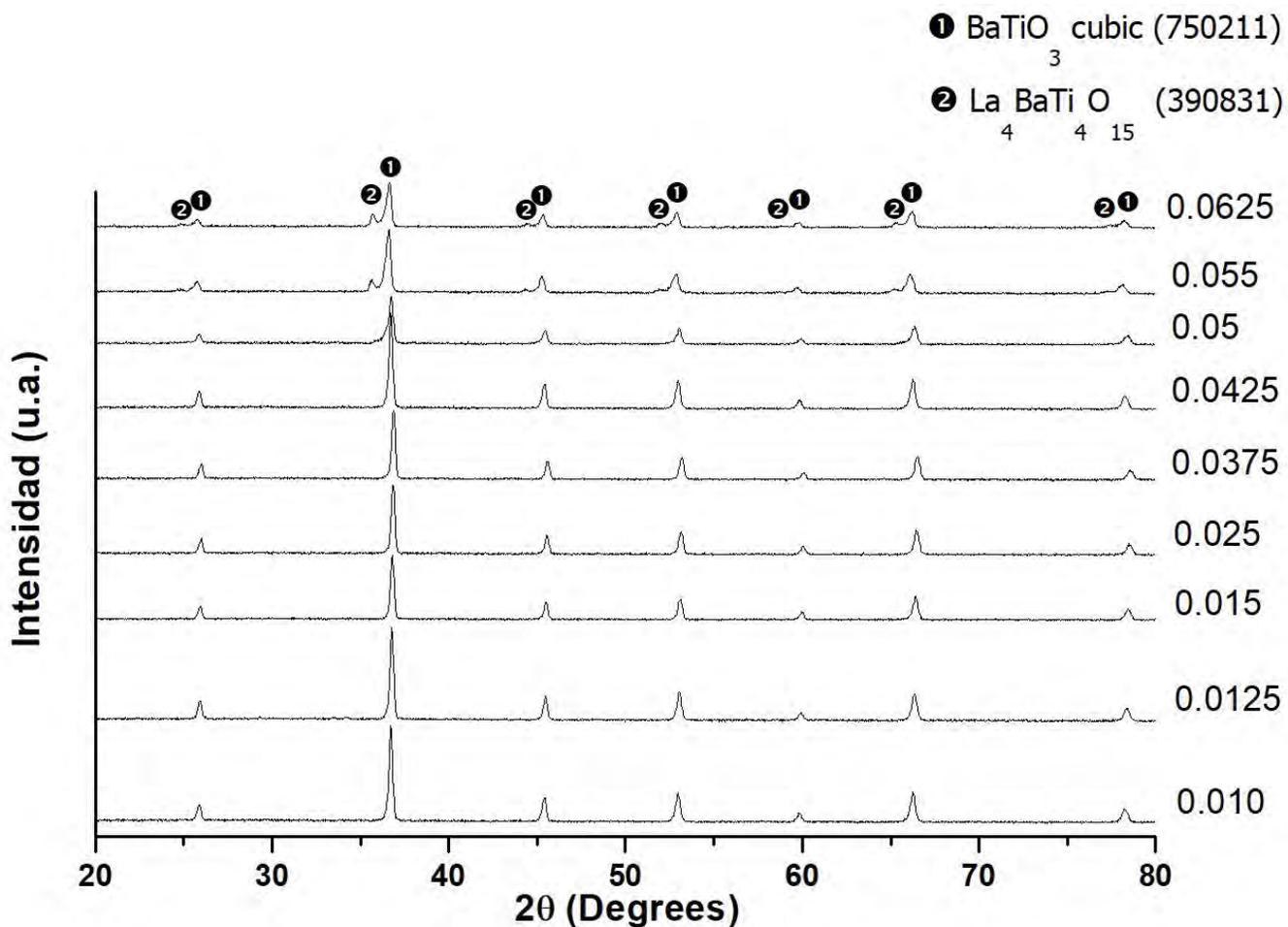


Figura 25. Difractogramas de los pellets sinterizados a 1200°C (0.01<x<0.0625)

Debido a la diferencia de radio iónico, la cual es la distancia entre el centro del núcleo del átomo y el electrón estable más alejado del mismo (haciendo referencia entre el La³⁺ (rLa³⁺=1.15) y Ti (rTi⁴⁺= 0.68) la inserción de La³⁺ en la red cristalina del BaTiO₃ puede generar una expansión de esta a medida que se incrementa la cantidad de La³⁺ en el sistema desde 0.05 ≤ x ≤ 0.0625. Debido a esta expansión las reflexiones del patrón de rayos x observados en la **Figura 25** para 2θ≈36.75° se desplazan a ángulos más bajos. Lo anteriormente dicho se observa de manera detallada en la **Figura 26**.

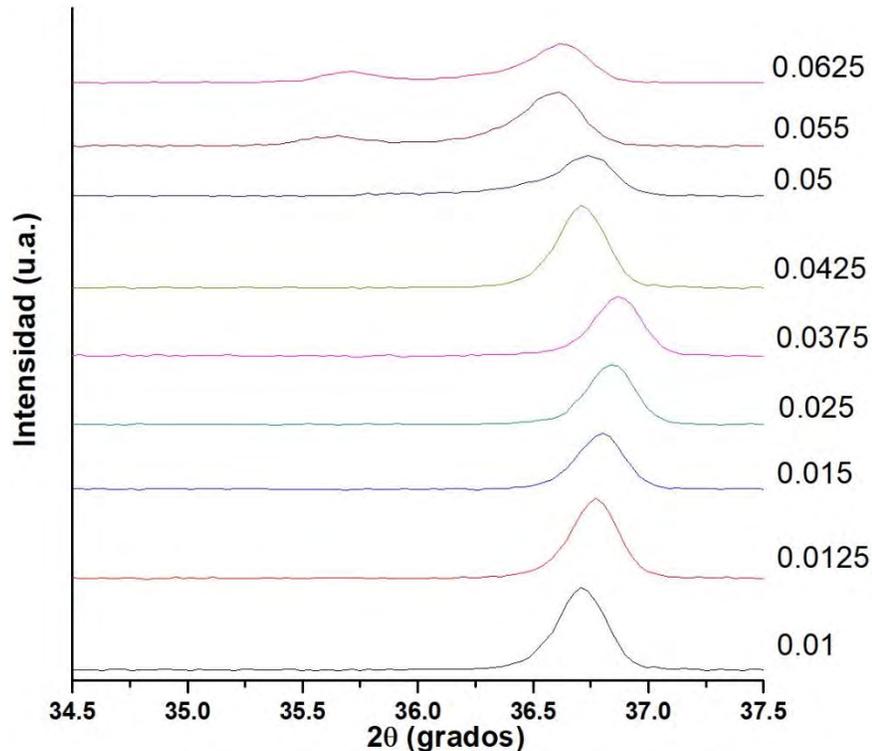


Figura 26. Espectros DRX de los polvos sinterizados a 1200°C durante 6 horas para diferentes valores de x (amplificación de 34.5° a 37.5°).

3.1.2.1 Determinación de tamaño de grano

Para determinar los tamaños de grano no se requiere conocer previamente la estructura del compuesto, razón por la que se decidió calcularlos utilizando la ecuación de **Scherrer (Ecuación 5)**, la cual es una herramienta para el estudio de las propiedades microestructurales de la muestra analizada, iniciada por Scherrer en 1918, quien demostró que el ancho del perfil de difracción variaba de manera inversa con el tamaño de la cristalita² de la muestra estudiada (Lozano, 2007), considerando perfiles de líneas gaussianas y cristales cúbicos pequeños de tamaño uniforme (Suryanarayana C., 1998).

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (5)$$

²**Cristalita:** El término (cristalita” se emplea en sustitución de los términos como “dominio coherente de difracción” o “tamaño de grano”.

Donde t = tamaño de grano (nm), λ = longitud de onda (radiación $K\alpha$ del Cu, 1.5405 Å), B = ancho total en la intensidad media (nm), θ = ángulo de Bragg, k = factor de forma (constante).

Esta ecuación se usa para estimar tamaños de grano de materiales cúbicos y no cúbicos. Estrictamente hablando, $k = 0.9$ cuando las partículas son esféricas, pertenecen al sistema cúbico y son de tamaño uniforme. Sin embargo, las distribuciones de forma y tamaño en un cerámico sintetizado usualmente no se conocen.

En la práctica, cuando la forma no se conoce, debe usarse un valor de $k = 1.15$ (C.W, 1961). Se ha determinado que la constante k varía entre 0.89 y 1.39, pero usualmente se toma como cercana a la unidad (Suryanarayana C., 1998).

3.1.2.1.1 Determinación del tamaño de grano para los polvos sinterizados a 1200°C en las reflexiones de los planos (110) y (111).

Tomando como base los resultados obtenidos de la caracterización por difracción de rayos X para los polvos sinterizados se determinó el tamaño de grano para las composiciones de $X = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055$ y 0.0625% en peso de La^{3+} , utilizando un valor de $k = 1.15$. En la **Figura 26** se muestran los difractogramas mencionados de los cuales fueron tomadas las variables involucradas en la ecuación 5. En la **Figura 27** se indican los planos cristalográficos para los cuales se realizaron las mediciones. Los resultados del tamaño de grano (nm) se muestran en la **Tabla IX**.

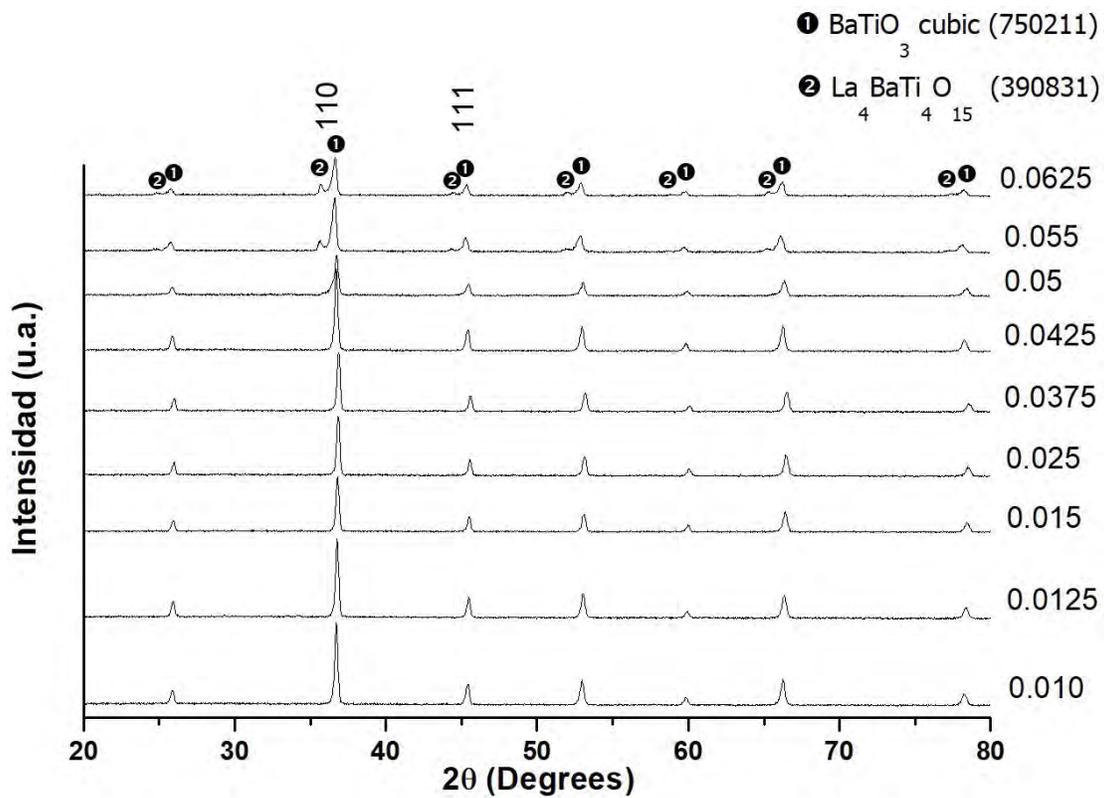


Figura 27. Difractograma de los polvos sinterizados a 1200°C ($0.01 \leq x \leq 0.0625$) con los planos indicados.

Tabla IX. Tamaños de grano (nm) en las reflexiones de los planos (110) y (111).

Composición (x% en peso)	Plano	
	(110)	(111)
0.0100	2.46	2.53
0.0125	2.26	2.32
0.0150	2.41	2.23
0.0250	2.28	2.19
0.0375	1.94	2.13
0.0425	2.26	1.97
0.0500	1.88	1.94
0.0550	1.99	1.92
0.0625	1.92	1.76
Total	19.4	19.0
Promedio	2.16	2.11

En la **Figura 28**, se presentan de forma gráfica los resultados de la evolución de tamaño de grano para los planos (110) y (111) respectivamente. Puede observarse que existe una diferencia inicial de 2.84% de incremento en el tamaño de grano para el plano (111) con respecto al (110) para la composición $x=0.01$ % en peso de La^{3+} . A medida que aumenta el porcentaje de dopante en el sistema disminuye el tamaño de grano para ambos planos. Los tamaños promedio medidos fueron 2.16nm y 2.11nm para los planos (110) y (111) respectivamente. Se puede observar también de la **Figura 28** la tendencia marcada a disminuir el tamaño de grano en cada uno de los planos esto puede ser debido a que los radios iónicos de La^{3+} es cercano al del Ba^{2+} (1.15Å) y (1.42Å) respectivamente, por lo que el La^{3+} puede sustituir al ion Ba^{2+} (Hao, 2011).

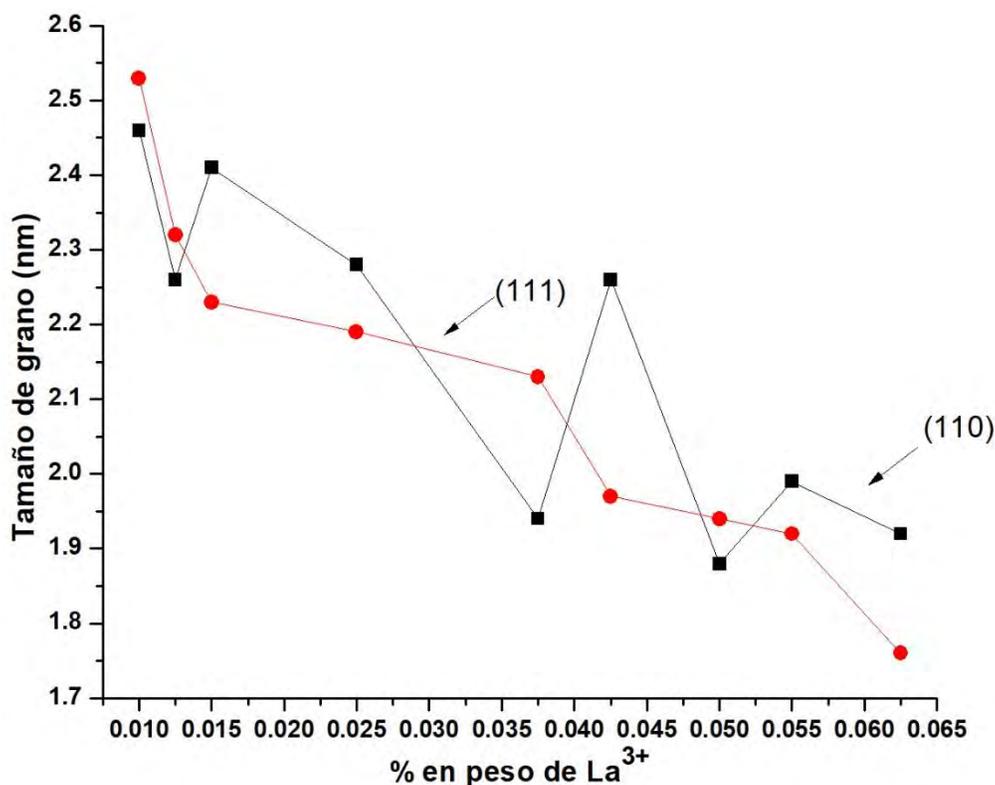


Figura 28. % en peso La^{3+} vs tamaño de grano (nm) de las reflexiones en los planos (110) y (111).

3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

Los pellets sinterizados se caracterizaron microestructuralmente mediante Microscopía electrónica de Barrido (MEB), los productos se prepararon mediante técnicas metalográficas convencionales, adicionalmente se recubrieron con una capa micrométrica metálica de Au-Pd mediante evaporación para su mejor observación; el equipo utilizado fue un microscopio JEOL 6300, equipado con EDS software NORAN INSTRUMENTS.

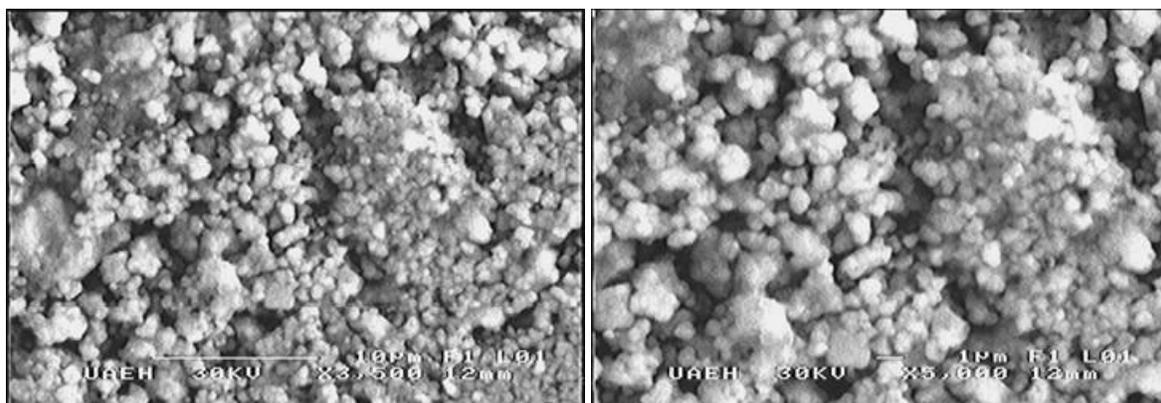
En las **Figuras 29 a 37** se aprecian las imágenes obtenidas por MEB a diferentes aumentos para todas las composiciones. Puede observarse partículas redondeadas y subredondeadas semiconsolidadas. En la **Figura 29 d)** pueden observarse partículas en el rango de tamaños de 1 μm las cuales presentan los cuellos característicos de un proceso de sinterización. Sin embargo, se puede notar que el material presenta un porcentaje importante de porosidad. En la **Figura 30** se observa una distribución más homogénea de las partículas sinterizadas, así como también la porosidad mencionada. En la **Figura 31 y 32** ($x=0.015$ y 0.025% en peso de La^{3+} respectivamente) se pudo notar un producto morfológicamente más compacto con granos sinterizados más grandes, del orden de 10 μm (**Figura 32 d**). Este efecto de crecimiento de grano se hace más notable en la **Figura 34 y 35** para $x= 0.0425$ y 0.05% en peso de La^{3+} respectivamente en las cuales los granos alcanzaron tamaños del orden de 10 μm y superiores. Es deducible entonces que el incremento en el porcentaje de La^{3+} en BaTiO_3 genera un aumento en el tamaño de grano estructural. En las **Figuras 36 y 37** para $x=0.055$ y 0.0625% en peso de La^{3+} respectivamente se observan granos menores a 10 μm mucho más consolidados y mejor definidos, en la observación secuencial de las muestras pudo notarse el efecto considerable del contenido de La^{3+} sobre el producto final.

Se ha reportado en la literatura que cuando los granos son mayores a 3 μm , la formación de paredes de dominios ferroeléctricos a 90° es favorecida. Esto tiende a disminuir los esfuerzos residuales y, por lo tanto, el material alcanza una

constante dieléctrica, a temperatura ambiente, de 1500-1900. Cuando el proceso se controla y el tamaño de grano es de 1.5 mm o menos, no se forman los dominios a 90°. Por lo tanto, el material mantiene los esfuerzos residuales y la constante dieléctrica tiene un valor en el rango de 2500-3500 (W. D. Kingery, 1960).

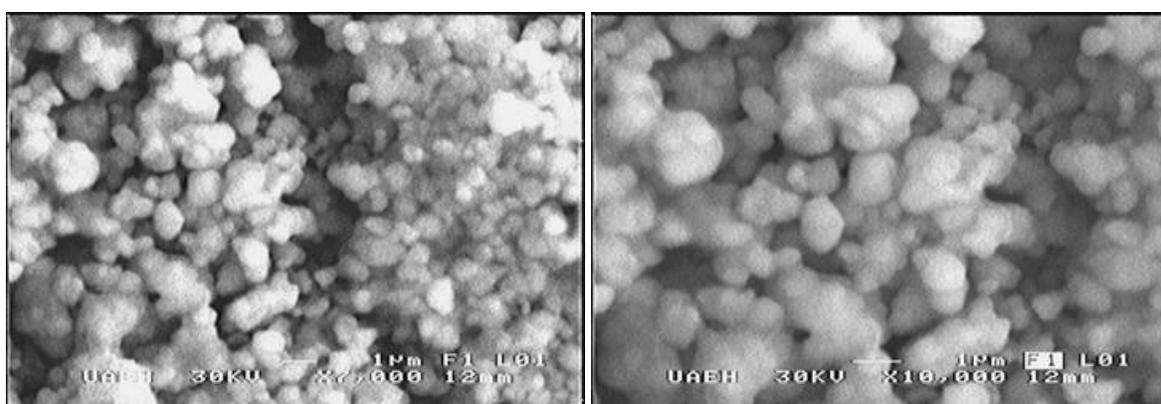
De igual manera se muestran los espectros EDS correspondientes (**Figura 29 e**), **30 e**), **31 e**), **32 e**), **33 e**), **34 e**), **35 e**), **36 e**), **37 e**)), en los cuales se puede notar la presencia superficial de La^{3+} en el sistema. Un resumen de los porcentajes en peso analizados semicuantitativamente en la superficie de las muestras se muestra en la **Tabla X**.

X=0.01



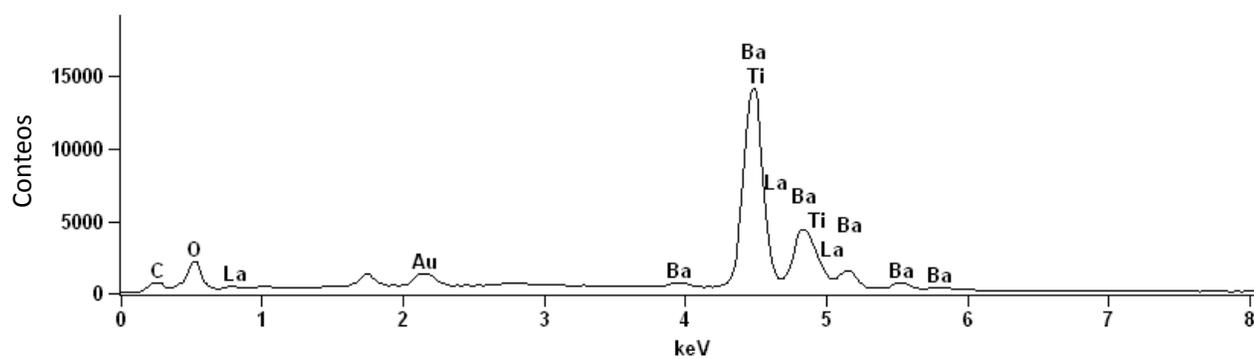
a)

b)



c)

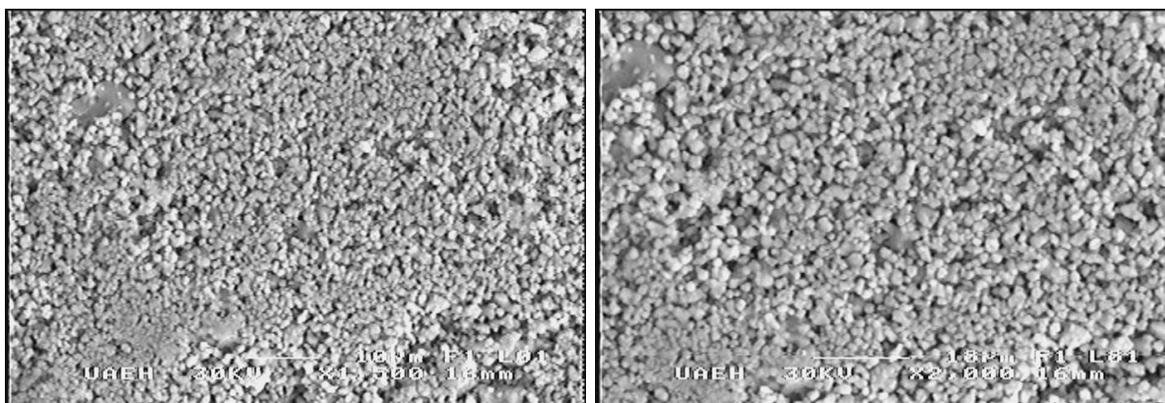
d)



e)

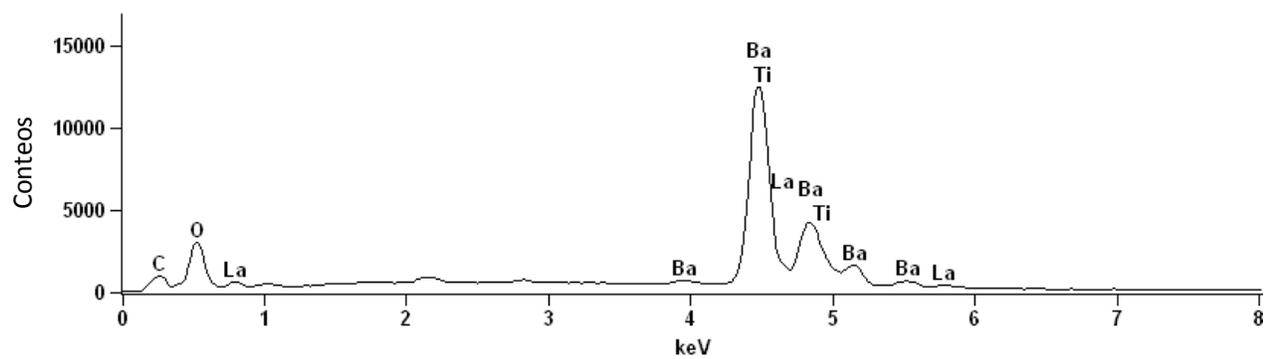
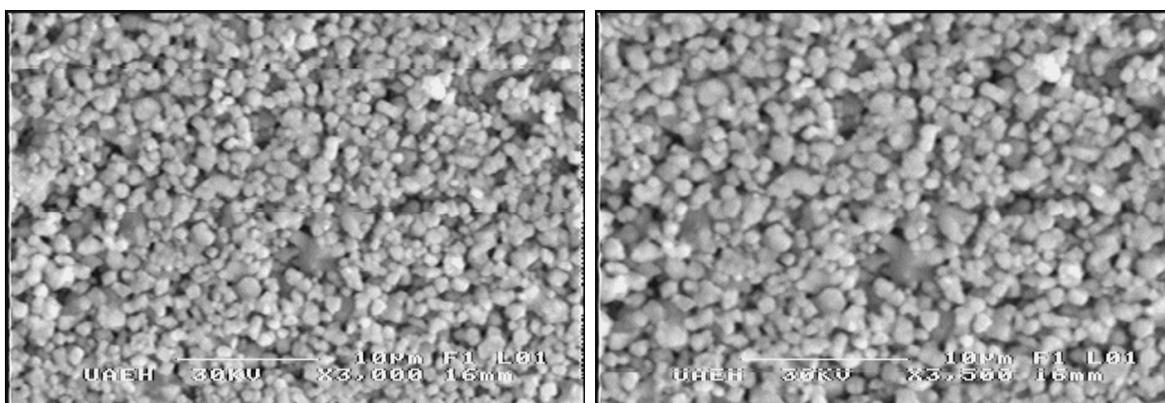
Figura 29. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 3,500X, b) 5,000X, c) 7,000X, d) 10,000X y e) EDS

X= 0.0125



a)

b)



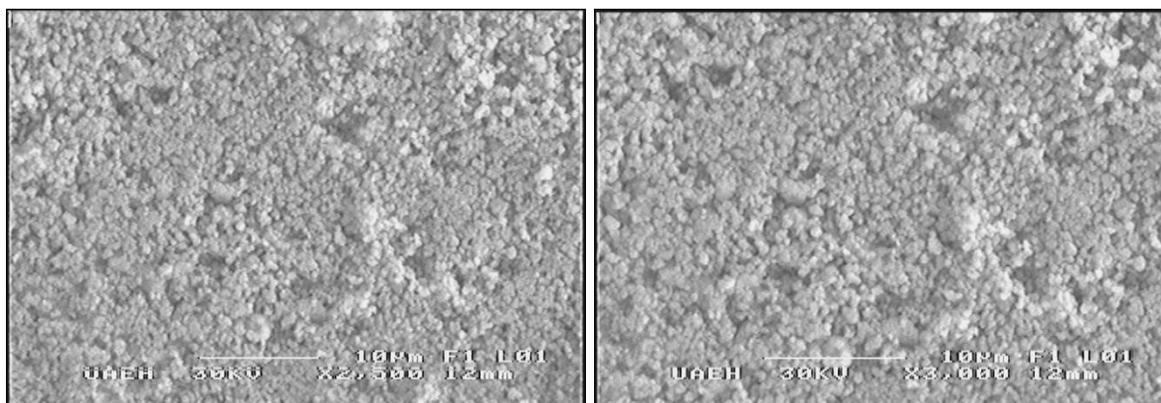
c)

d)

e)

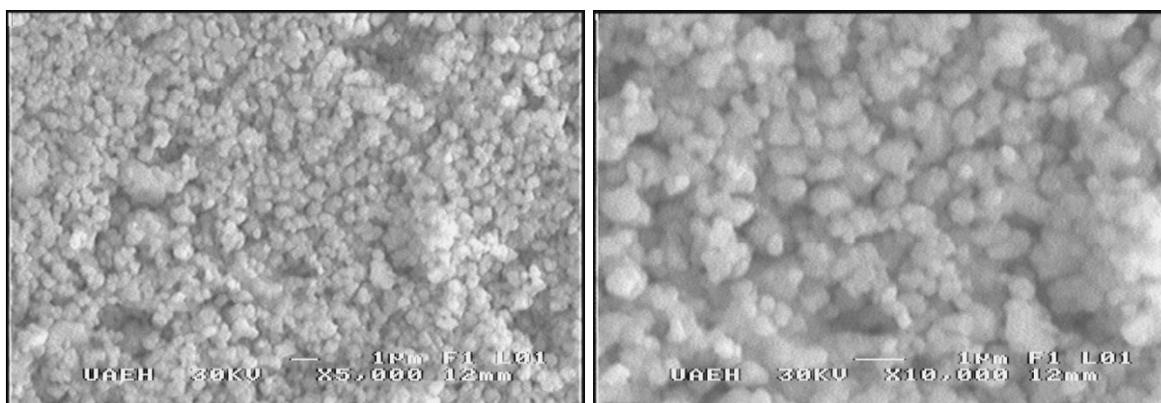
Figura 30. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 1,500X, b) 2,000X, c) 3,000X, d) 3,500X y e) EDS

X= 0.015



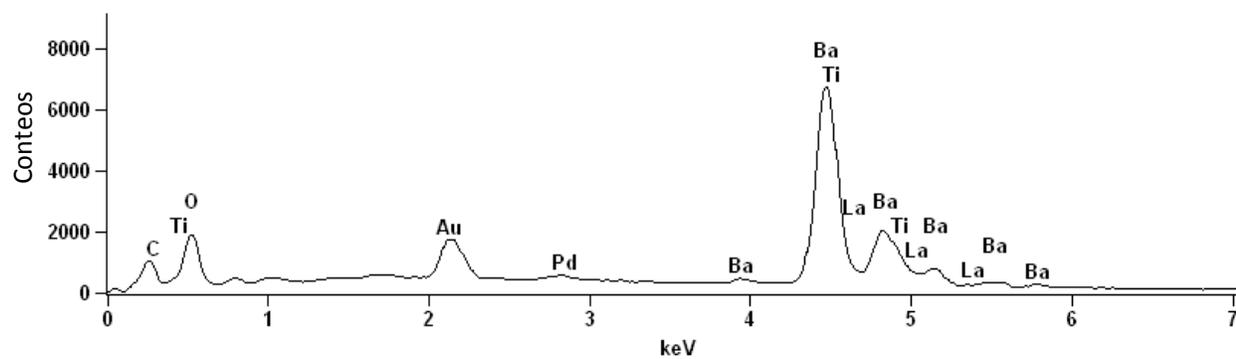
a)

b)



c)

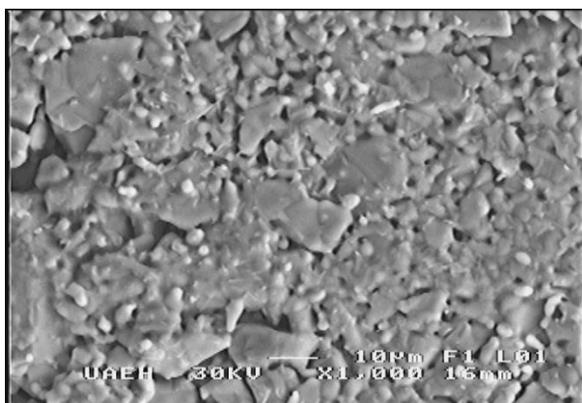
d)



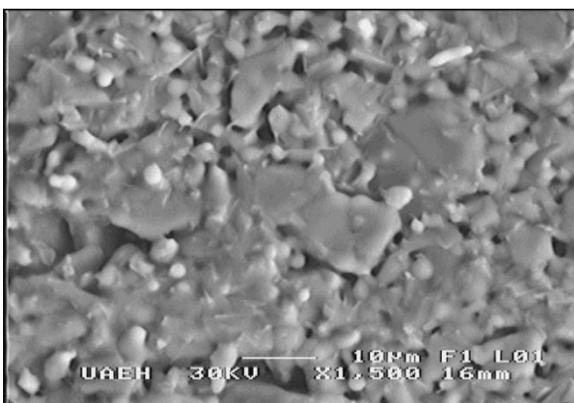
e)

Figura 31. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 2,500X, b) 3,000X, c) 5,000X, d) 10,000X y e) EDS

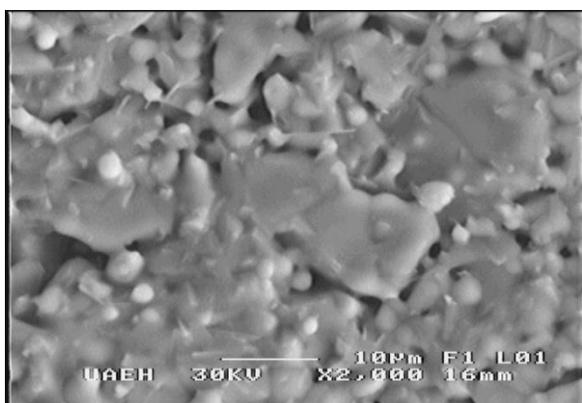
X= 0.025



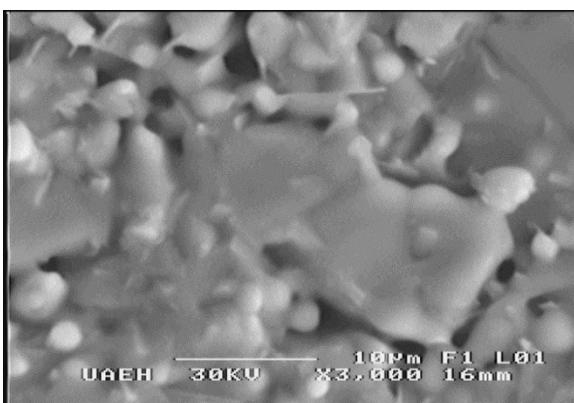
a)



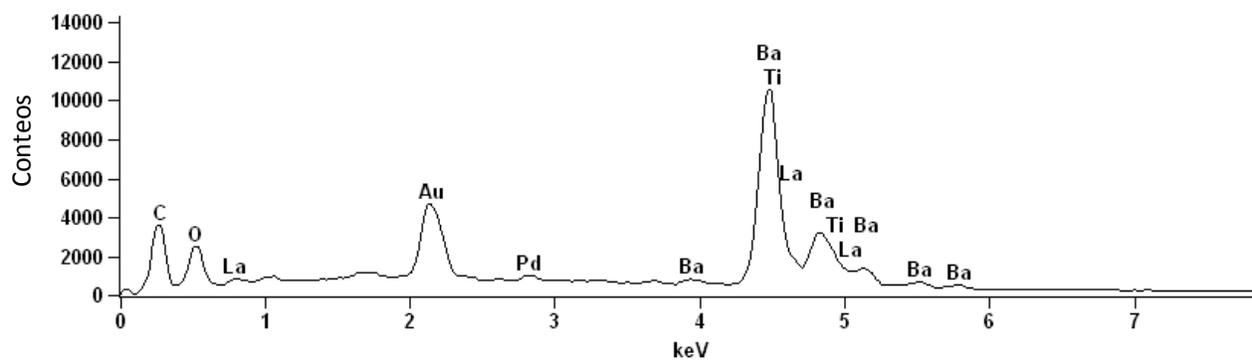
b)



c)



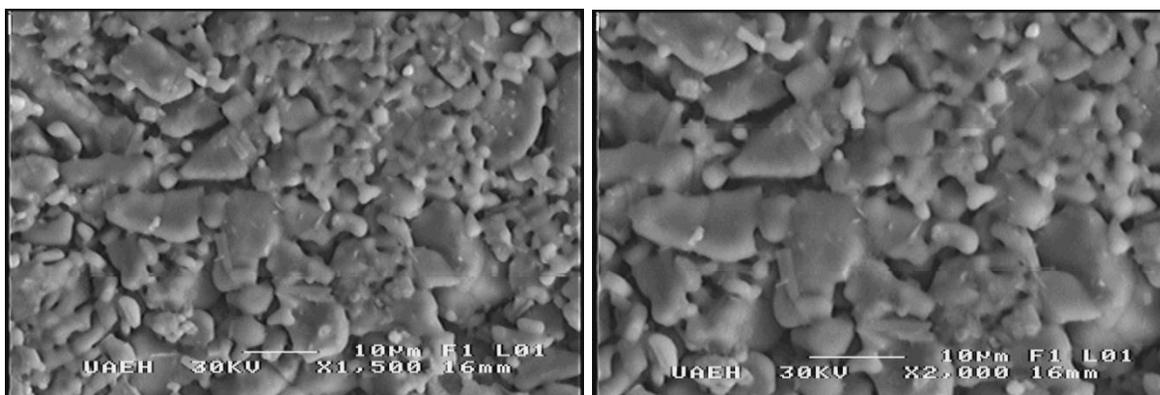
d)



e)

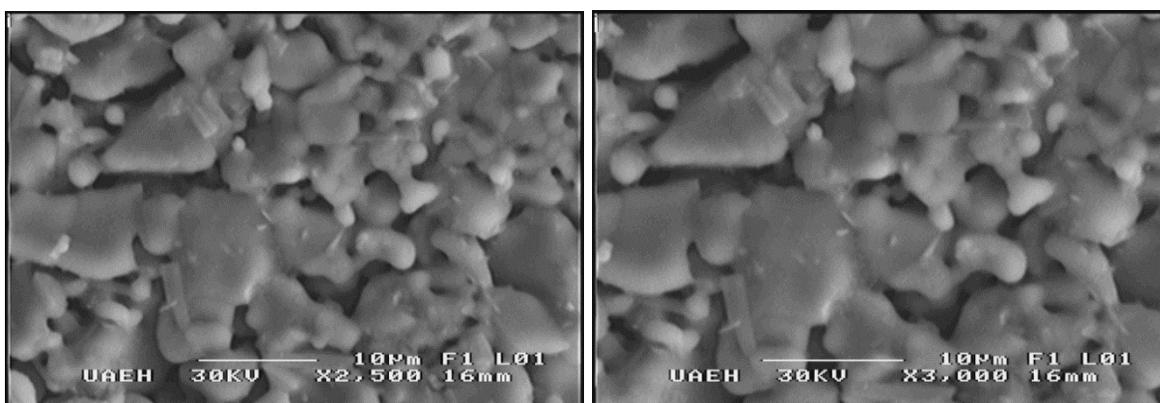
Figura 32. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 1,000X, b) 1,500X, c) 2,000X, d) 3,000X y e) EDS

X= 0.0375



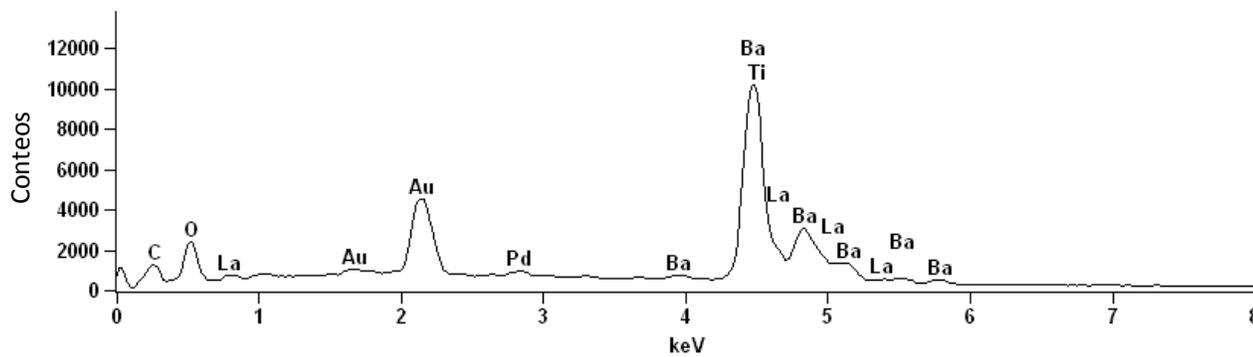
a)

b)



c)

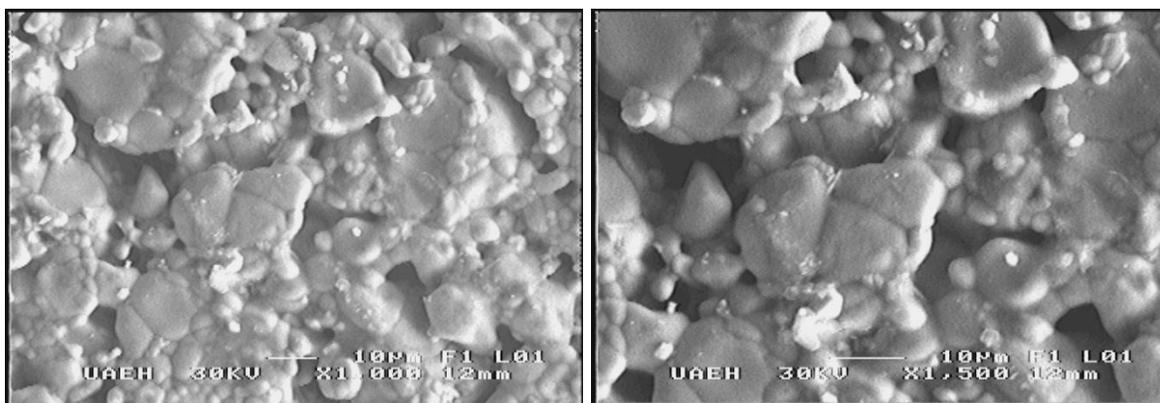
d)



e)

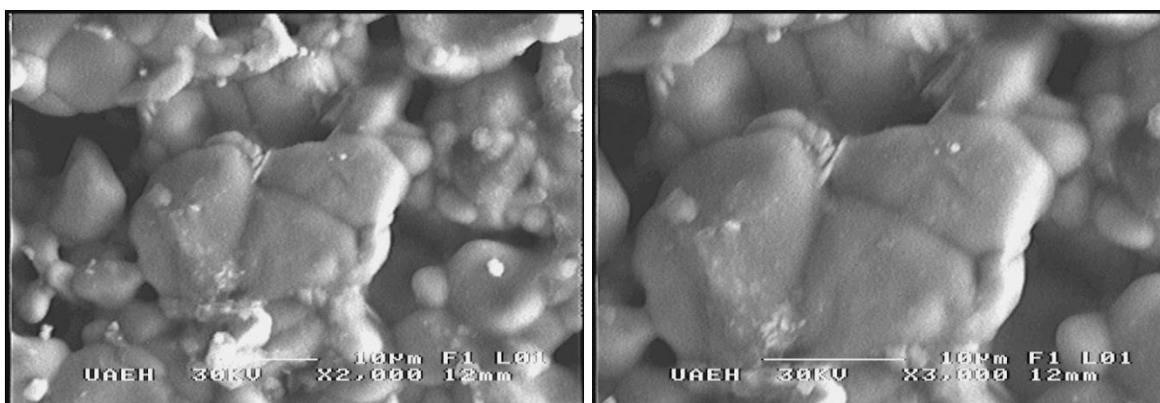
Figura 33. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 1,500X, b) 2,000X, c) 2,500X, d) 3,000X y e) EDS

X= 0.0425



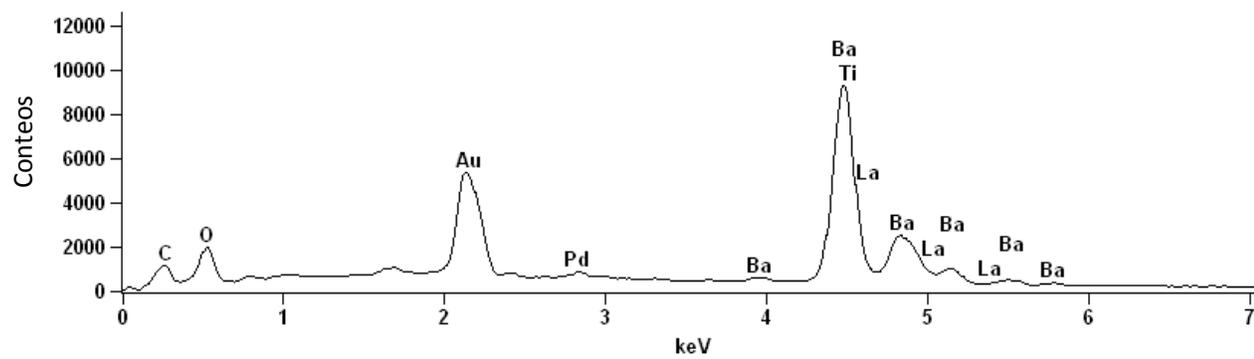
a)

b)



c)

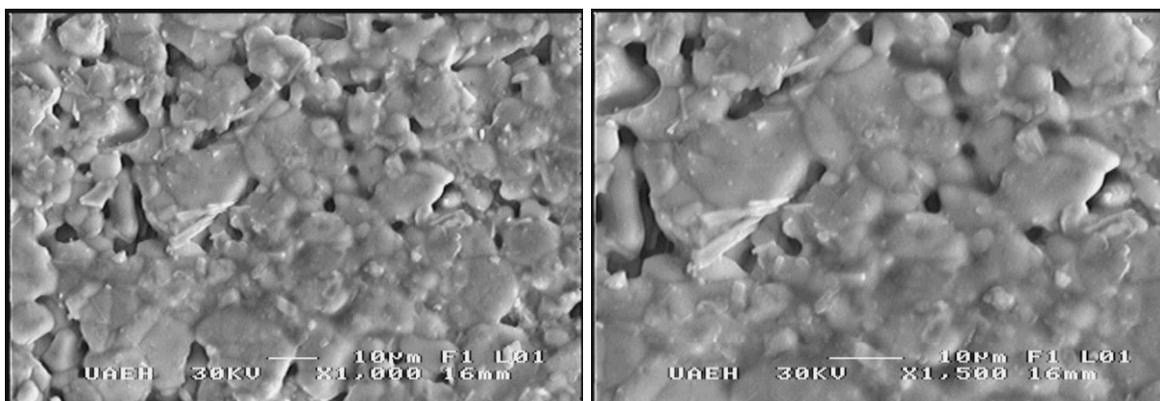
d)



e)

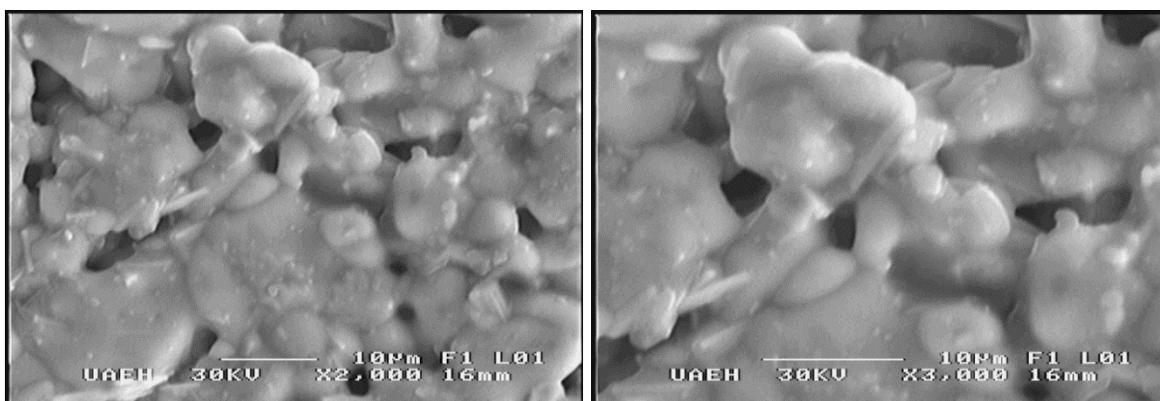
Figura 34. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 1,000X, b) 1,500X, c) 2,000X, d) 3,000X y e) EDS

X= 0.05



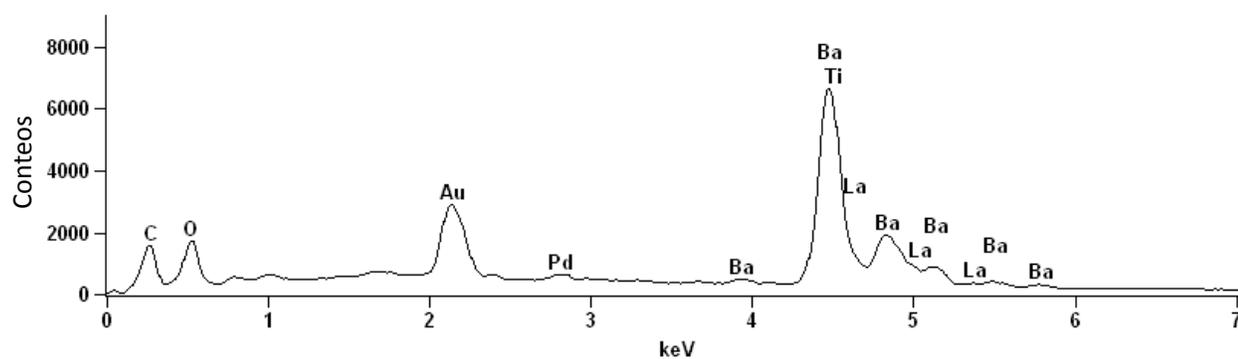
a)

b)



c)

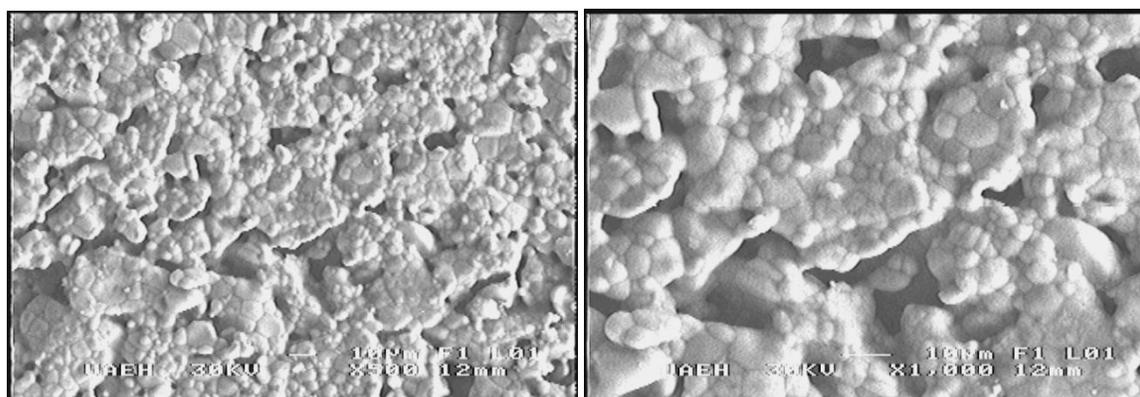
d)



e)

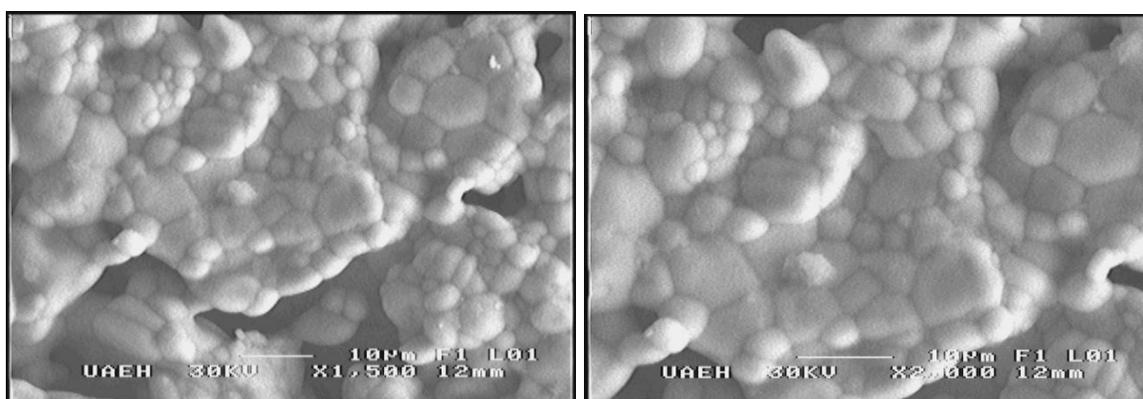
Figura 35. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 1,000X, b) 1,500X, c) 2,000X, d) 3,000X y e) EDS

X= 0.055



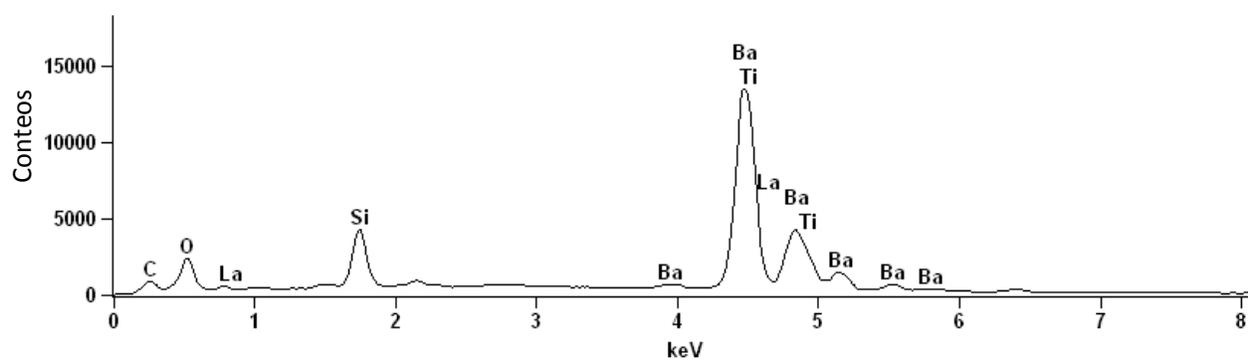
a)

b)



c)

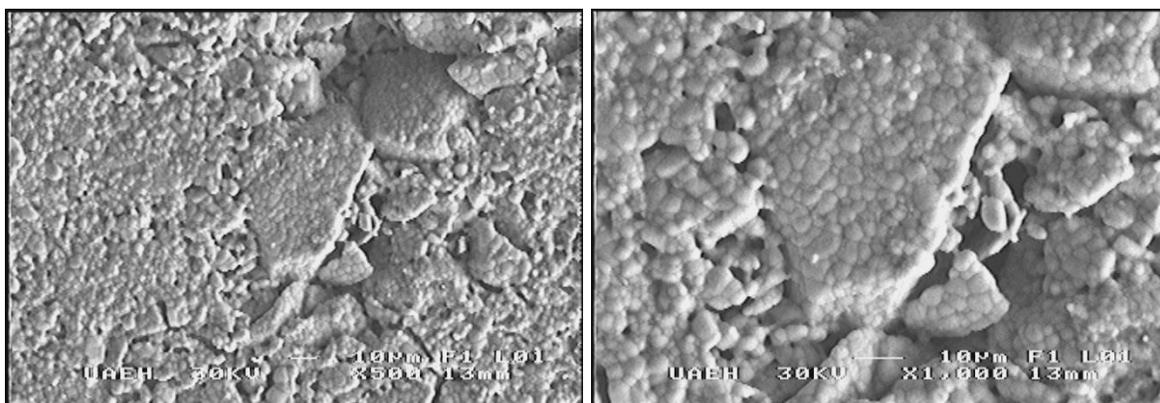
d)



e)

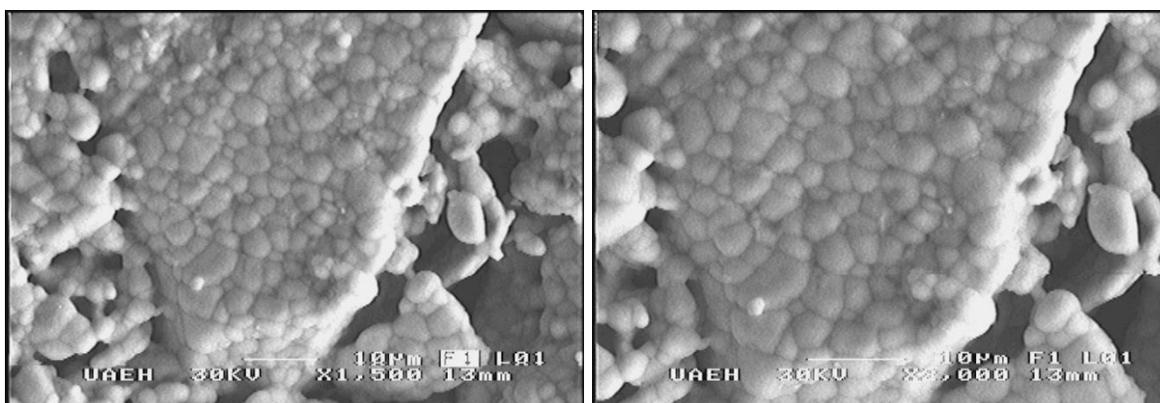
Figura 36. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 500X, b) 1,000X, c) 1,500X, d) 2,000X y e) EDS

X= 0.0625



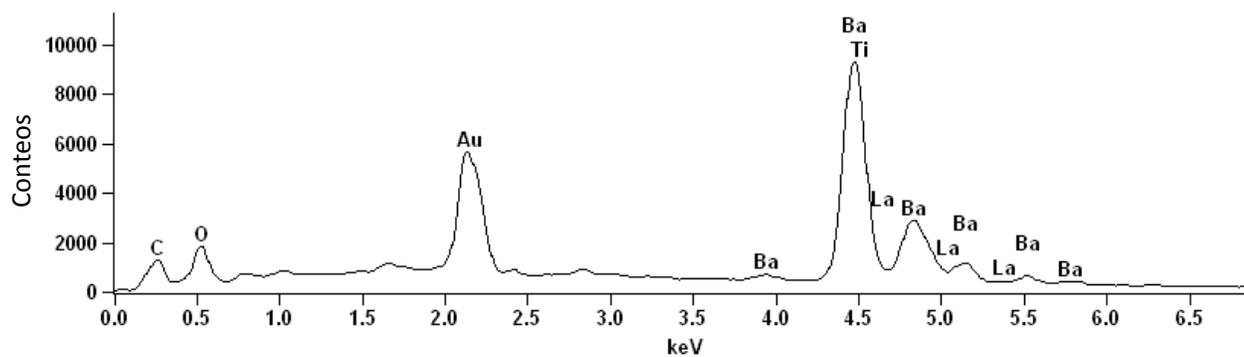
a)

b)



c)

d)



e)

Figura 37. Micrografías MEB-EDS de BaTiO₃ dopado con La³⁺. a) 500X, b) 1,000X, c) 1,500X, d) 2,000X y e) EDS

Tabla X. EDS de las composiciones $0.01 \leq x \leq 0.0625$.

Composición	% en peso			
	Ba	Ti	O	La
x= 0.0100	57.68	23.21	17.55	1.56
x= 0.0125	56.89	21.65	18.47	2.99
x= 0.0150	49.95	24.75	15.19	10.11
x= 0.0250	56.55	22.11	7.65	13.69
x= 0.0375	52.30	22.81	9.91	14.99
x= 0.0425	52.97	21.98	11.83	13.22
x= 0.0500	49.30	23.93	13.83	12.93
x= 0.055	50.52	23.76	12.27	13.45
x= 0.0625	51.93	24.39	10.13	13.55

Se puede observar de la **Tabla X** que conforme se aumenta el contenido de dopante, el bario tiende a disminuir, y el titanio se mantiene casi constante; por lo que se puede concluir que efectivamente el La^{3+} puede sustituir al Ba^{2+} .

3.1.3.1 Porcentaje de porosidad superficial

Es necesario estudiar la porosidad de la muestra debido a varios factores como lo son, una disminución de la resistencia dieléctrica y mecánica de los materiales conforme incrementa la porosidad, debido a que discontinuidades tales como poros pueden ionizar gases de manera localizada, provocando una generación de calor y eventualmente una condición similar a los daños térmicos (Hebert, 2003), (Bengisu, 2001), (Richerson, 2005), (Pollock, 1993).

En 1996 Hirata et al. (T. Hirata, 1996) encontraron que los efectos de la porosidad sobre la constante dieléctrica eran casi inexistentes para granos de tamaño submicrométrico. Sin embargo, disminuyendo el nivel de porosidad se encontró que se reducía drásticamente la pérdida dieléctrica.

Con el objetivo de determinar el porcentaje de porosidad superficial y subsuperficial en las muestras sinterizadas, se realizaron 20 mediciones de los tamaños de poros apreciados en las microfotografías tomadas por MEB, de las cuales se calculó el promedio y se generó el resultado. En la **Figura 38** se muestra un ejemplo de la medición del porcentaje de porosidad superficial. De la misma manera en la **Tabla XI** se observan los tamaños (mm) de los poros observados, así como el promedio obtenido. En la **Figura 39** se observa una representación gráfica de los datos de la **Tabla XII**, Puede observarse una variedad de tamaño de poro en el rango de 2 a 13 mm para la muestra analizada.

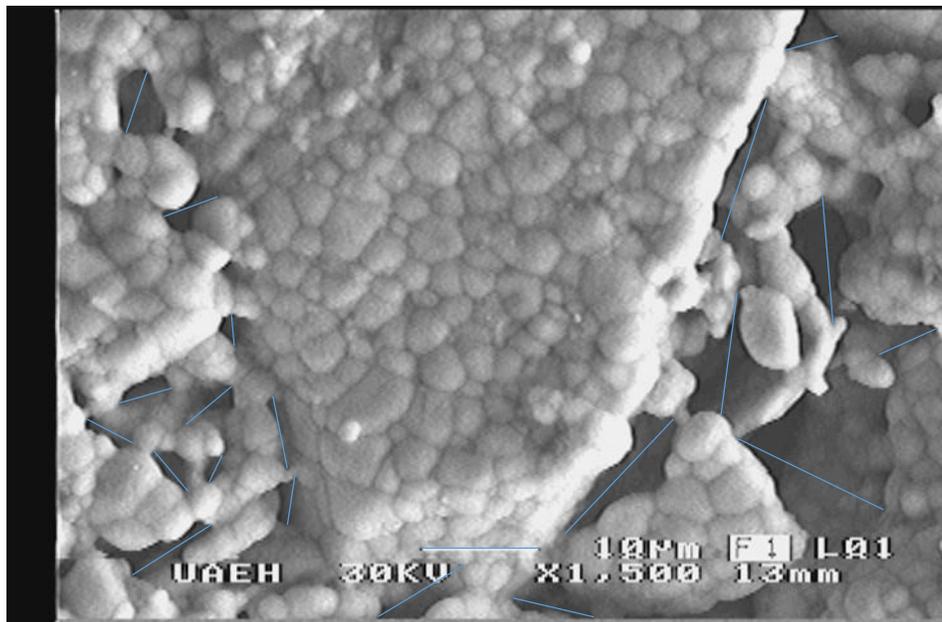


Figura 38. Ejemplo de cálculo de porcentaje porosidad superficial para $x = 0.0625$. Micrografía con diagonales en los poros visibles.

Tabla XI. Tamaño de poro en micras.

Mediciones	Tamaño en micras
1	9.79
2	12.42
3	10.36
4	10.77
5	11.96
6	5.26
7	4.59
8	2.73
9	3.51
10	3.87
11	4.48
12	3.87
13	2.32
14	6.70
15	4.48
16	4.12
17	7.32
18	6.86
19	6.13
20	4.85
Total	126.39
Promedio	6.32

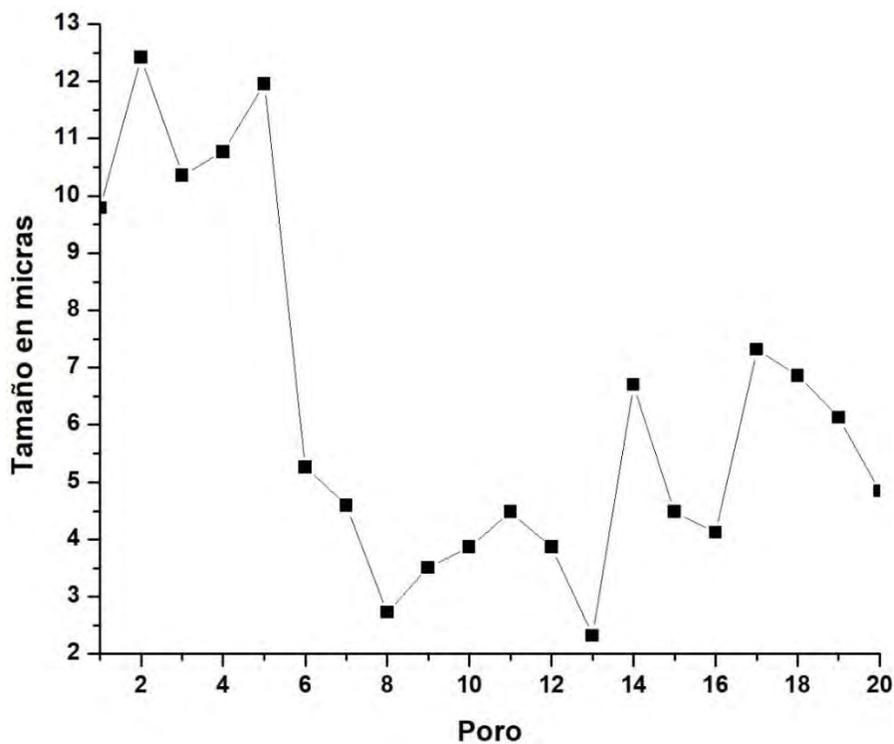


Figura 39. Representación gráfica del porcentaje de porosidad superficial para $x = 0.0625$ % en peso de La^{3+} .

Un resumen del tamaño de porosidad de promedio se muestra en la **Tabla XII**. La representación gráfica de los datos obtenidos para todas las muestras se muestra en la **Figura 40**. En esta última figura puede observarse que existe un incremento en la porosidad con el aumento del % en peso de La^{3+} , este resultado sin duda afectará los resultados de propiedades eléctricas en trabajos futuros. De acuerdo a lo anteriormente reportado por Hirata et al. (T. Hirata, 1996). Es importante mencionar que todas las muestras (pellets en verde) fueron compactadas con el mismo valor de presión (6psi), además del mismo tiempo de molienda mecánica para cada una.

Tabla XII. Tamaño de poro promedio en micras de todas las muestras ($0.01 < x < 0.0625$).

Composición La^{3+}	Tamaño de poro promedio (μm)
0.0100	1.28
0.0125	1.18
0.0150	1.04
0.0250	7.44
0.0375	5.14
0.0425	6.38
0.0500	6.57
0.0550	8.95
0.0625	6.32
Total	44.3
Promedio	4.92

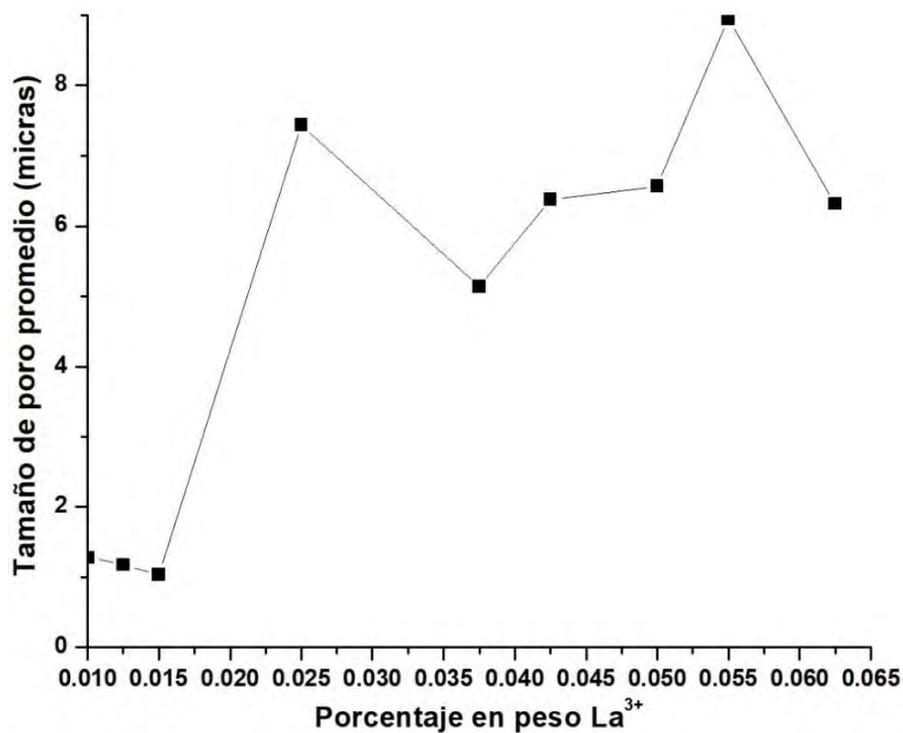


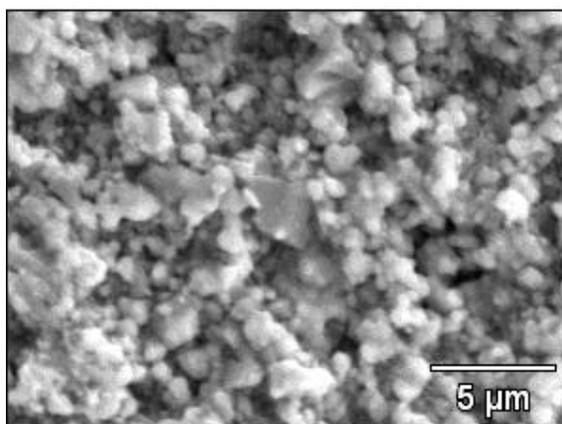
Figura 40. % en peso La^{3+} vs Tamaño de poro promedio en micras de pellets sinterizados a 1200°C .

3.1.4 Mapeos de distribución elemental de los pellets sinterizados a 1200°C

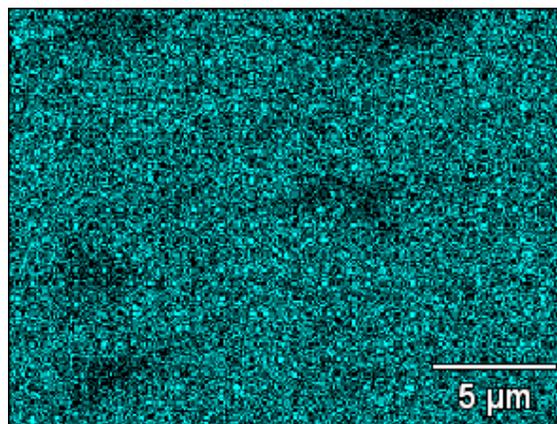
Con el objetivo de determinar la distribución homogénea del dopante en los cerámicos sinterizados se realizaron mapeos de distribución elemental para Lantano (La), Bario (Ba), Titano (Ti) y Oxígeno (O) respectivamente, para las composiciones $x = 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055$ y 0.0625 % en peso La^{3+} .

Las **Figuras 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48 y 49** muestran los resultados de los análisis anteriormente mencionados. En las imágenes se puede observar el gradiente de concentración de cada elemento correspondiente, las áreas más brillantes se adjudican a zonas ricas en Lantano, Bario, Titanio y Oxígeno, por el contrario, las zonas oscuras corresponden a zonas pobres en los mismos elementos. Puede notarse que para el caso del La^{3+} este se encuentra homogéneamente distribuido en la muestra, es decir no existe algún gradiente de segregación elemental. Las zonas oscuras corresponden a las áreas con porosidad en la muestra. El análisis de estas imágenes se puede concluir que los análisis EDS realizados en la muestra son representativos de la misma ya que en el caso de no haber observado una distribución homogénea pudieron haber sido erróneos sin embargo esto no sucedió.

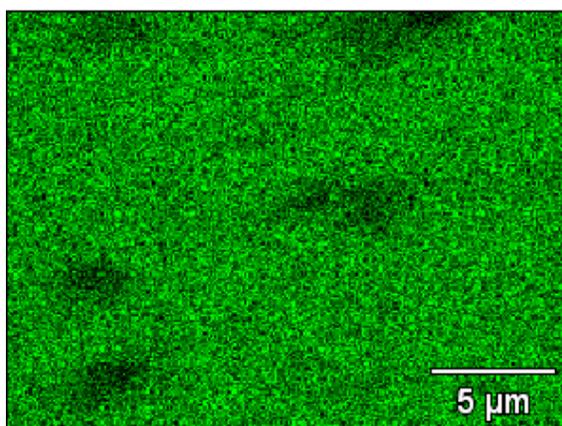
X= 0.01



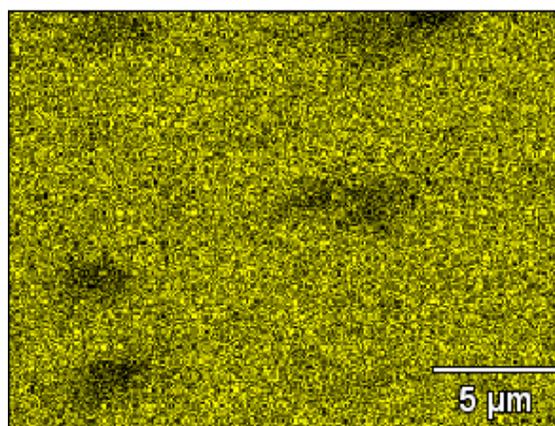
Original



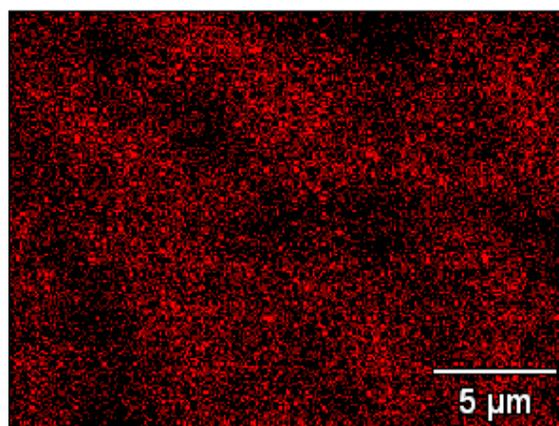
La
a)



Ba
b)



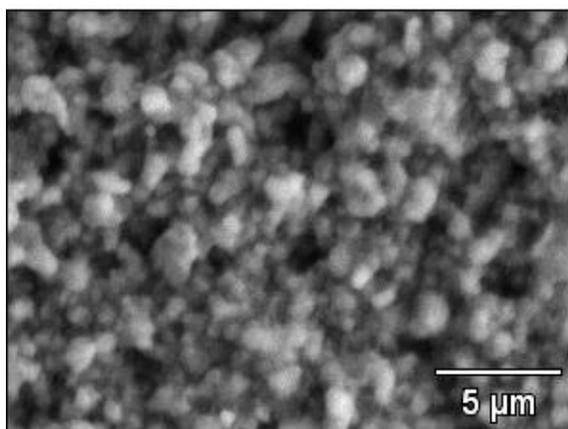
Ti
c)



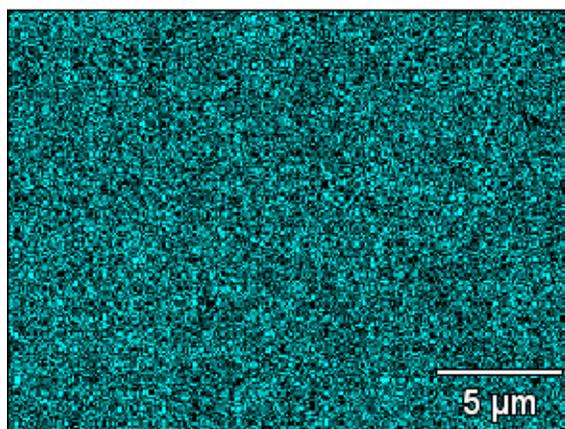
O
d)

Figura 41. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

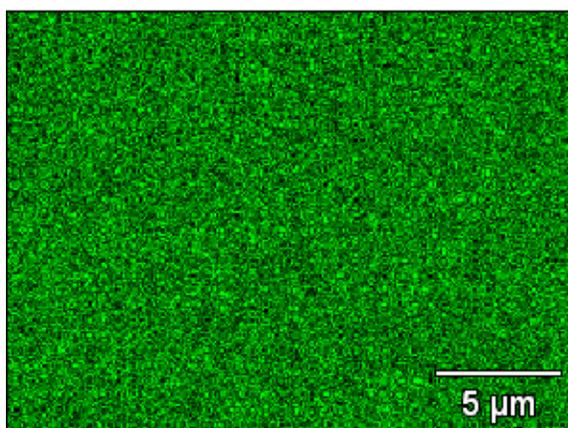
X= 0.0125



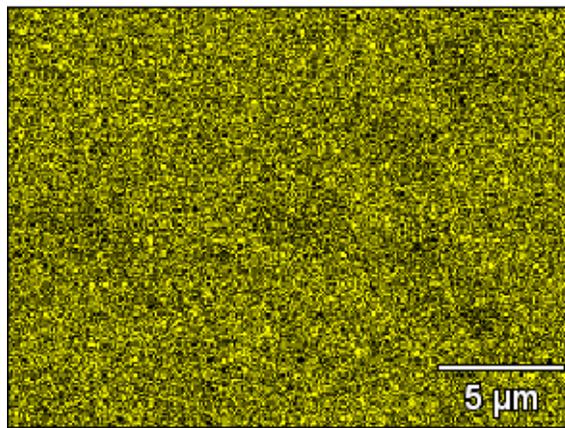
Original



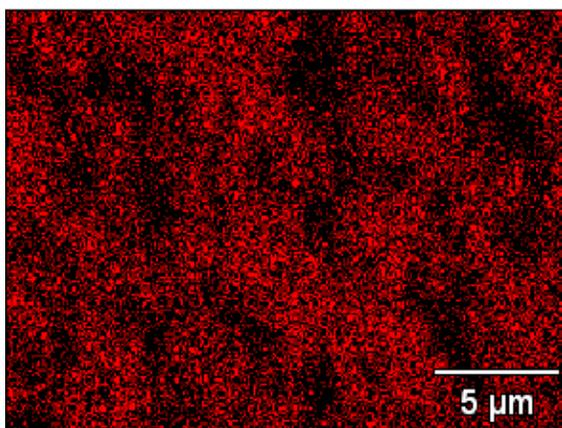
La
a)



Ba
b)



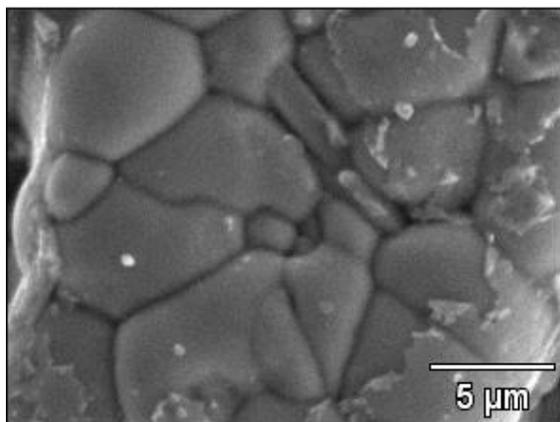
Ti
c)



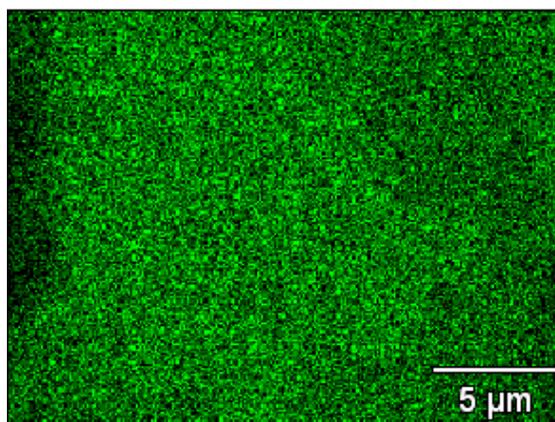
O
d)

Figura 42. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

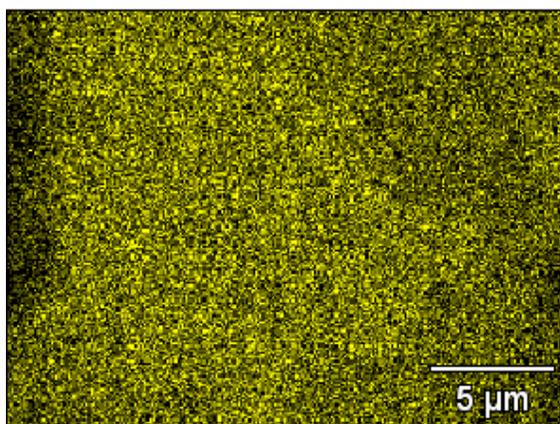
X= 0.015



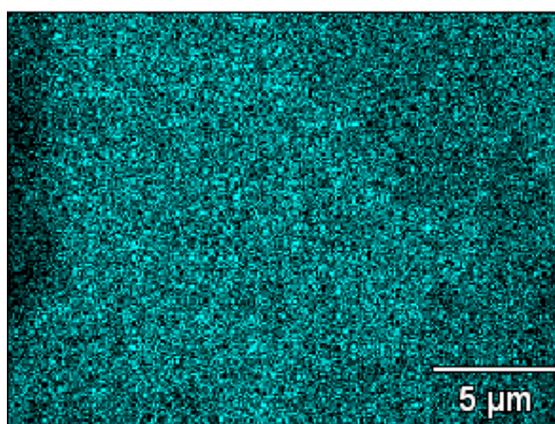
Original



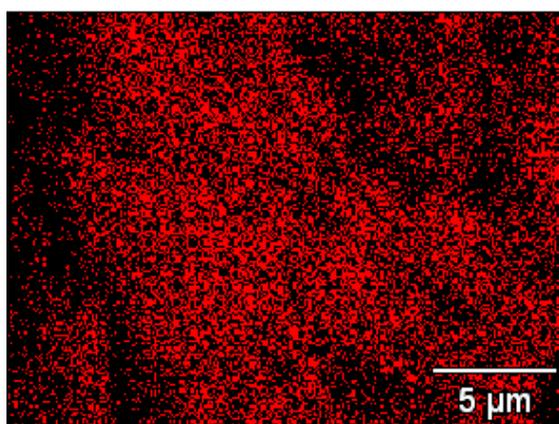
La
a)



Ba
b)



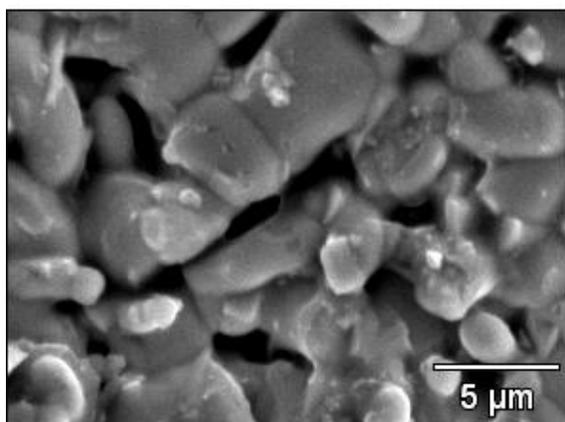
Ti
c)



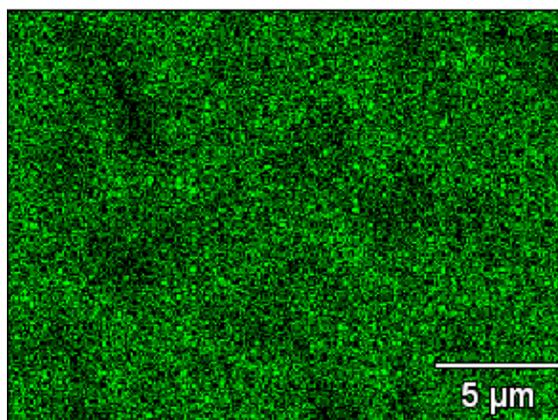
O
d)

Figura 43. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

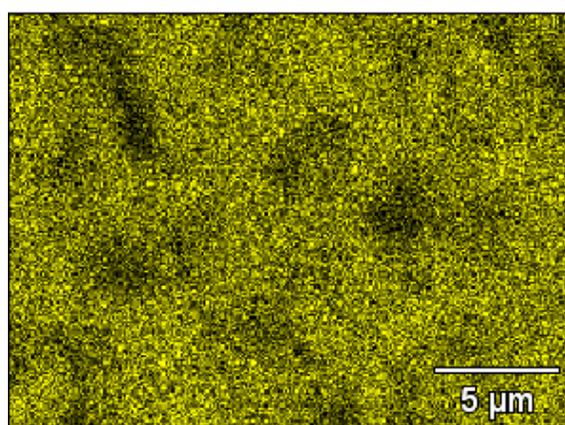
X= 0.025



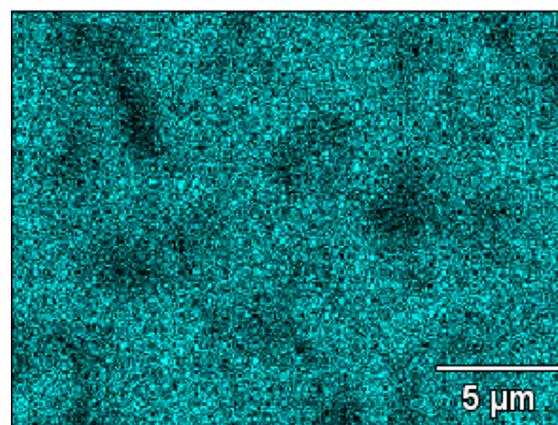
Original



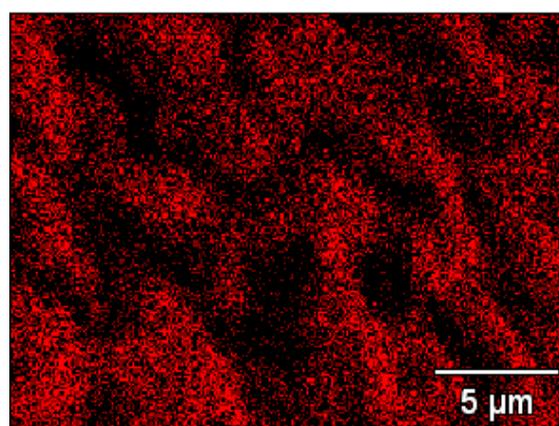
La
a)



Ba
b)



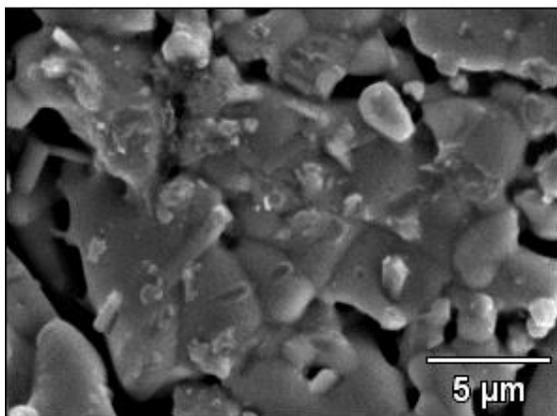
Ti
c)



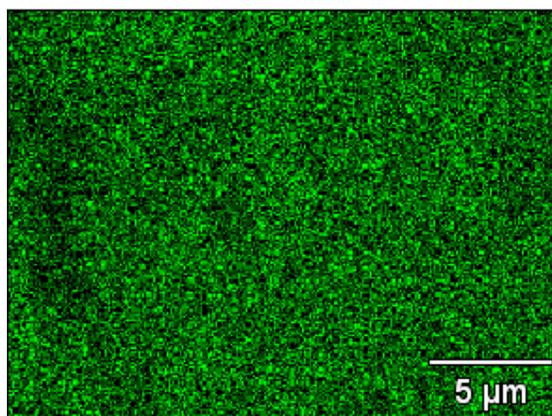
O
d)

Figura 44. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

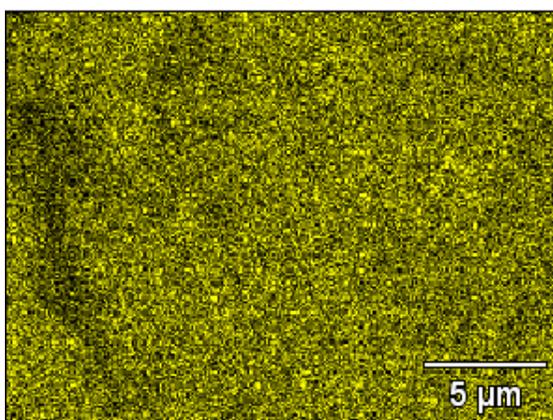
X= 0.0375



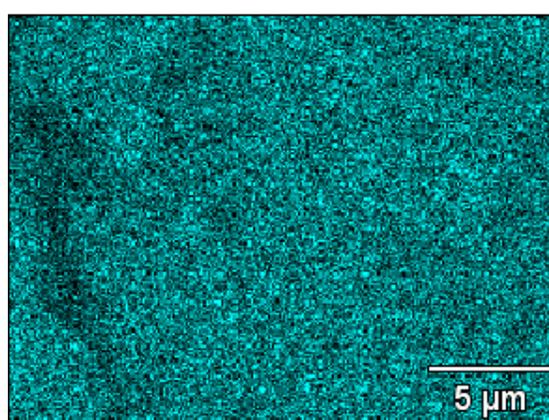
Original



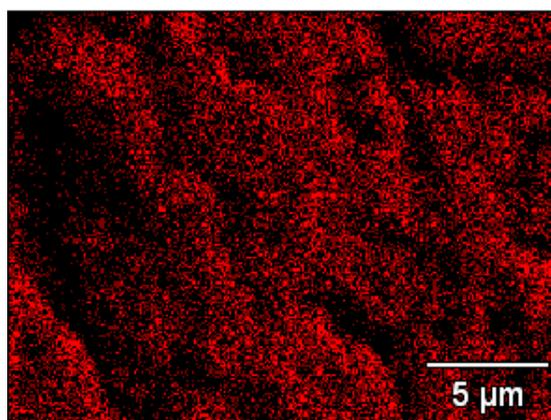
La
a)



Ba
b)



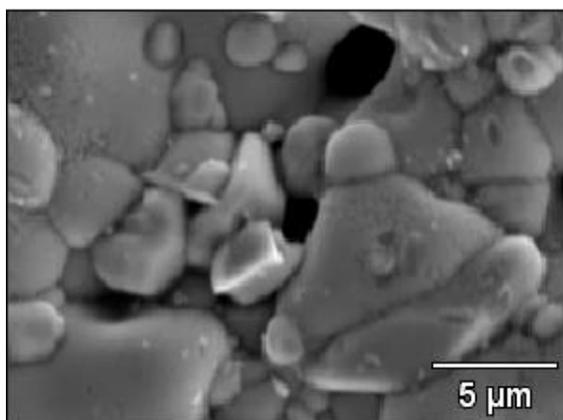
Ti
c)



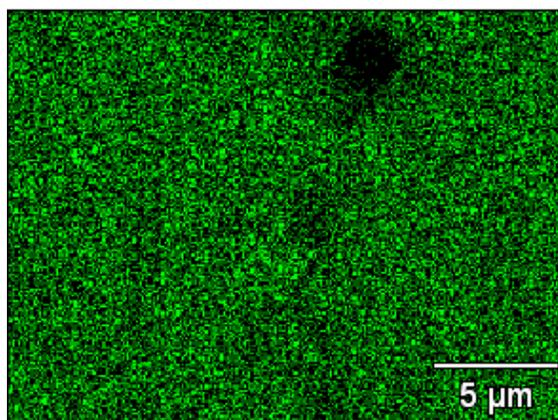
O
d)

Figura 45. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

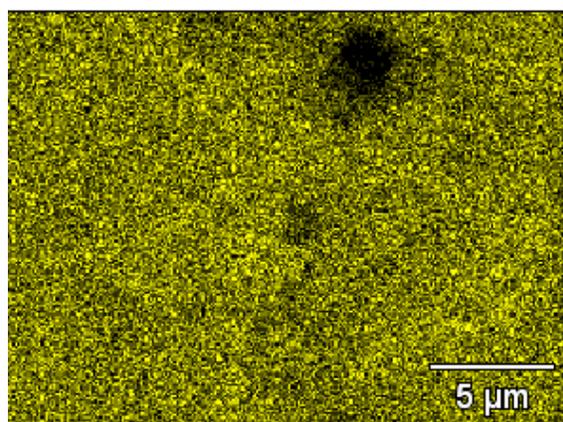
X= 0.0425



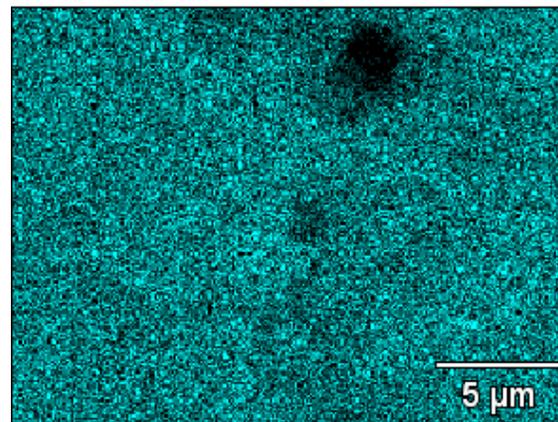
Original



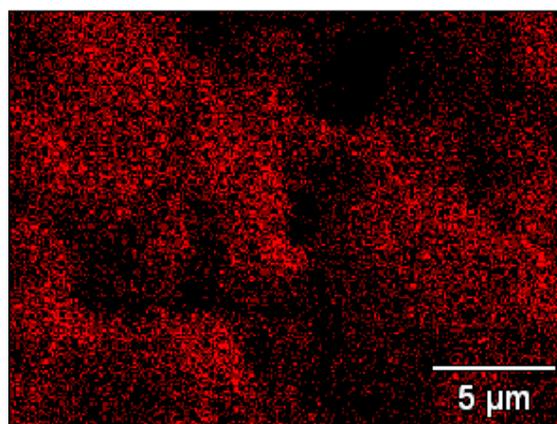
La
a)



Ba
b)



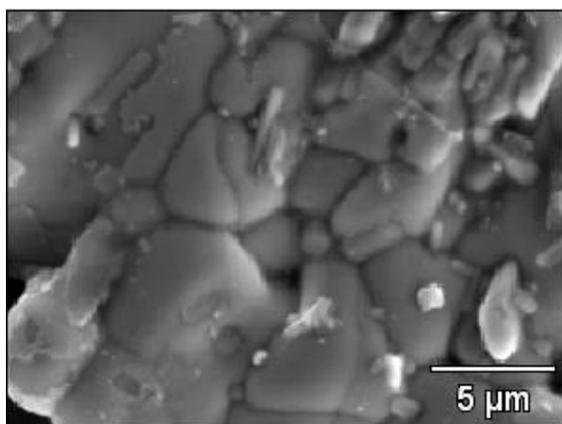
Ti
c)



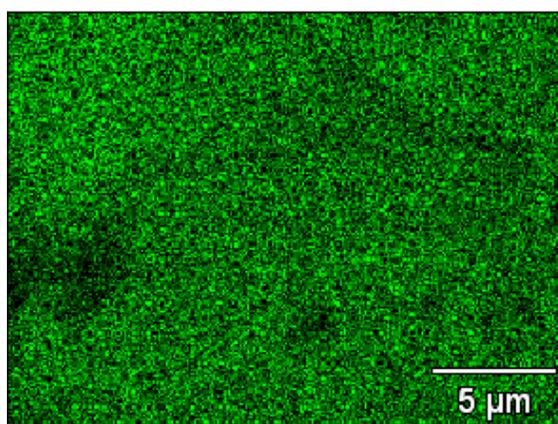
O
d)

Figura 46. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

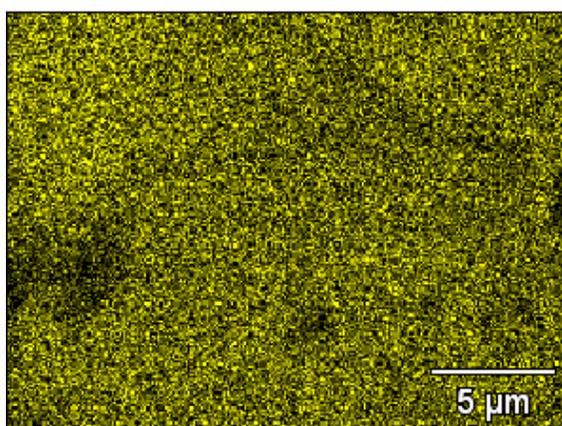
X= 0.05



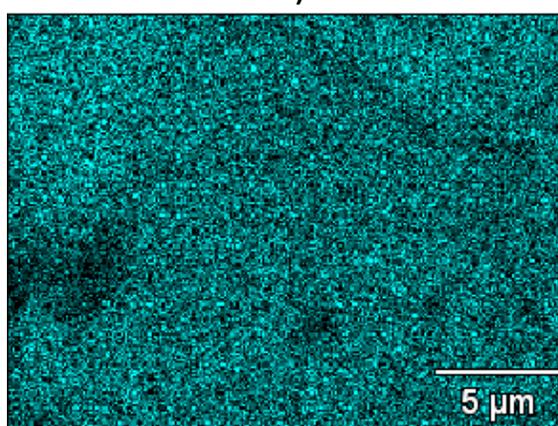
Original



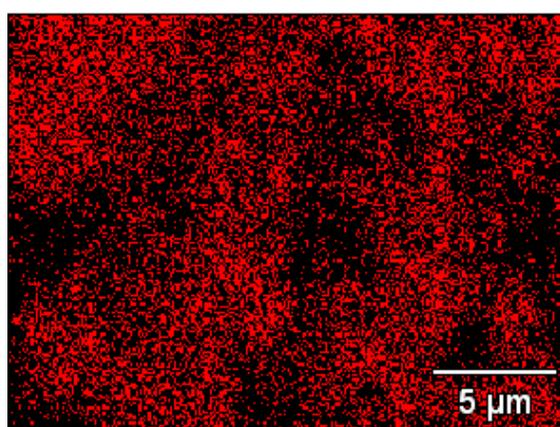
La
a)



Ba
b)



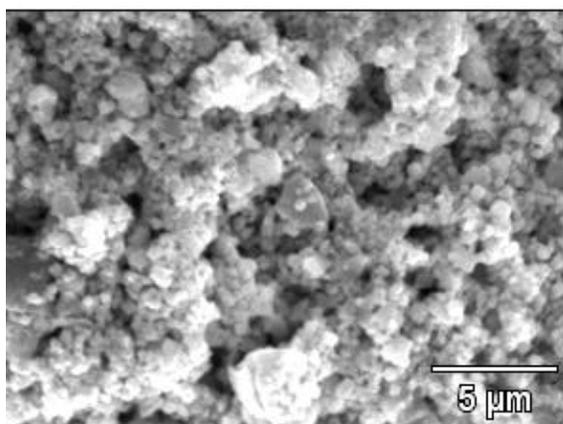
Ti
c)



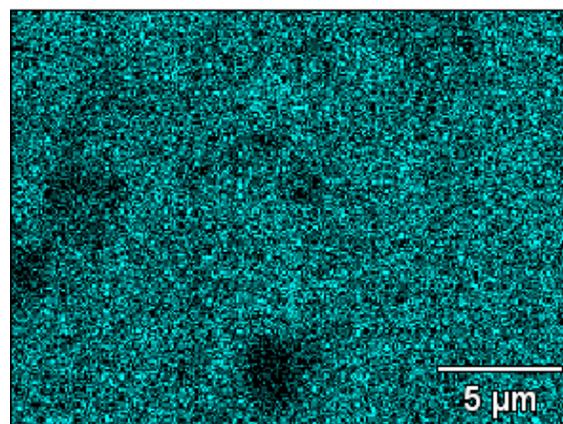
O
d)

Figura 47. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

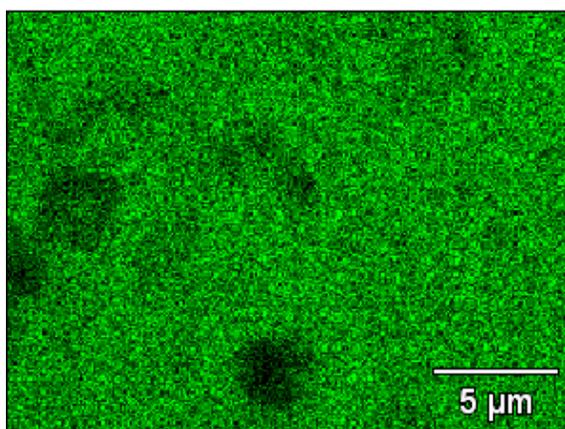
X=0.055



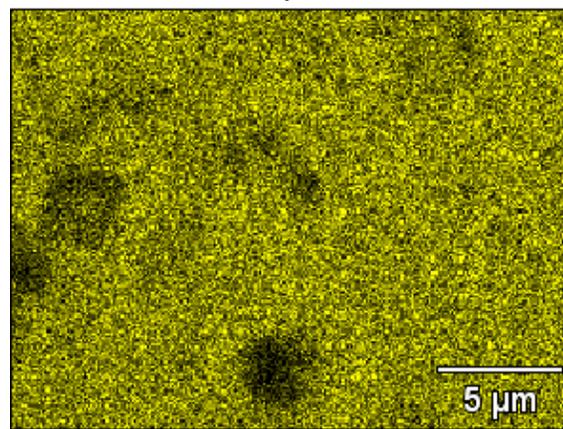
Original



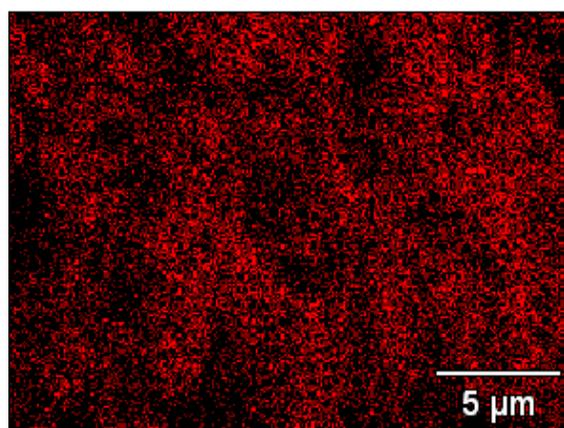
La
a)



Ba
b)



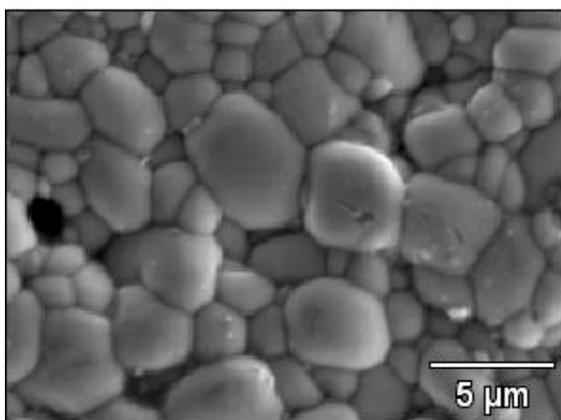
Ti
c)



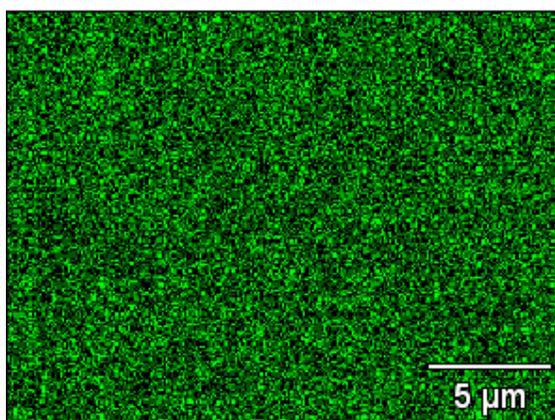
O
d)

Figura 48. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

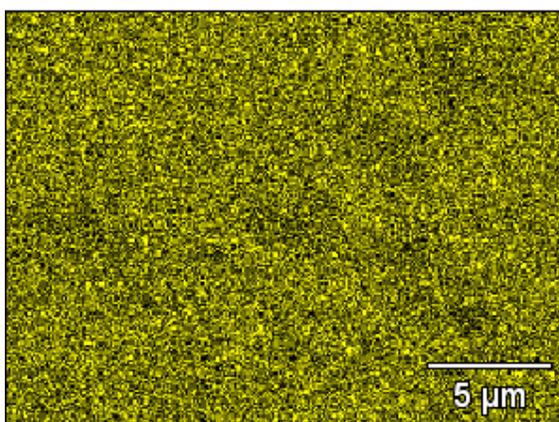
X= 0.0625



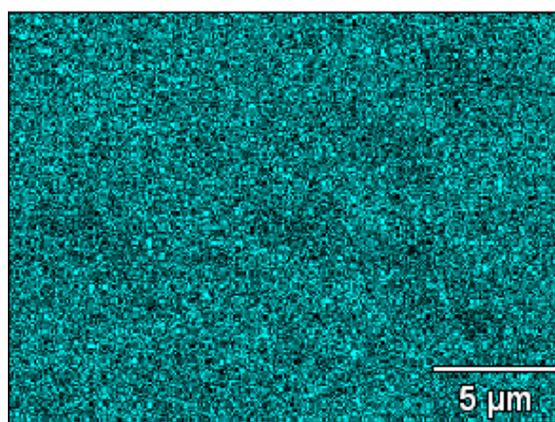
Original



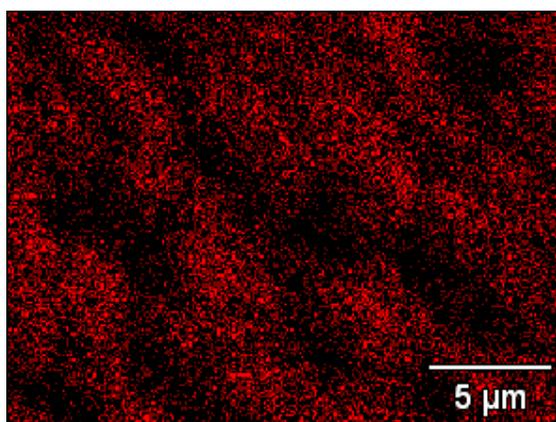
La
a)



Ba
b)



Ti
c)



O
d)

Figura 49. Mapeos de distribución elemental para a) Lantano, b) Bario, c) Titanio y d) Oxígeno.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con La^{3+} mediante el método de reacción en estado sólido $\text{Ba}_{1-4x}\text{Ti}_{1-x}\text{La}_{4x}\text{O}_3$ con $x= 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.55, 0.0625\%$ en peso de La^{3+} . Las conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Los productos de sinterización a 1200°C de BaTiO_3 dopados con La^{3+} presentaron un cambio de coloración de amarillo claro hasta amarillo oscuro atribuido al aumento de dopante.
- Los resultados de DRX para la sinterización a 1200°C mostraron la presencia de BaTiO_3 con estructura cúbica (JCPDS 750211).
- Se encontró la presencia de la fase secundaria $\text{La}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS 390831) para $2\theta \approx 24.8^\circ, 35.7^\circ, 44.4^\circ, 52^\circ, 58.9^\circ, 65.4^\circ, 77.4^\circ$ para x mayor o igual 0.05.
- El tamaño de grano para los planos (110) y (111) disminuyó con el aumento de La^{3+} en las muestras. Los tamaños promedios determinados fueron de 2.16nm y 2.11nm para los planos (110) y (111) respectivamente.
- Los análisis de morfología de MEB-EDS de los pellets sinterizados a 1200°C mostraron granos equiaxiales del orden de $10\mu\text{m}$ y superiores para $x= 0.0425$ y $x= 0.05$ % en peso de La^{3+} y granos menores a 10mm para $x= 0.055$ y 0.0625 % en peso de La^{3+} .
- El contenido de La^{3+} analizado en las muestras por EDS aumentó con el aumento de dopante y el contenido de Ba^{2+} disminuyó por lo que se atribuye una sustitución de La^{3+} por Ba^{2+} .
- Se observaron porosidades considerables en el orden de $4.92\mu\text{m}$ promedio para las muestras sinterizadas a 1200°C . Esta porosidad puede afectar las propiedades eléctricas del material.
- Los mapeos de distribución elemental mostraron una distribución homogénea de La, Ba, Ti y O en las muestras.

Apéndices

Apéndice A. Cálculo para el mecanismo $Ba_{1-4x}Ti_{1-x}La_{4x}O_3$

Se utiliza el mecanismo $Ba_{1-4x}Ti_{1-x}La_{4x}O_3$ y composiciones de $x= 0.01, 0.0125, 0.015, 0.025, 0.0375, 0.0425, 0.05, 0.055$ y 0.0625 en peso de La^{3+} . Considerando los pesos moleculares de los polvos precursores y tomando como base el cálculo de 5 gramos se obtienen las cantidades para cada polvo precursor, como se muestra en la **Tabla XIII**:

Tabla XIII. Ejemplo de cálculo de cantidades de precursores, Cantidades de precursores tomando $x=0.01$ con una base de 5 gramos.

Polvo precursor	Peso molecular	Porcentaje	W (gr.)
$BaCO_3$	197.348	1.8945408	3.451202774
TiO_2	79.8980	0.7850502	1.430091887
La_2O_3	325.817	0.0651634	0.118705338
Total	603.063	2.7447544	5.000

Apéndice B. Difracción de rayos X (DRX)

Con la técnica de DRX es posible identificar las estructuras cristalinas de los cerámicos, a pesar de que estas sean más complejas que las de los metales, debido a que los cerámicos están compuestos de dos, tres o cuatro elementos. Además, diferentes estructuras cristalinas pueden identificarse en un mismo cerámico dependiendo de las estructuras de enlace, composiciones y tamaños de átomos. A diferencia de los metales, donde el nombre de la estructura cristalina se define per se. En los cerámicos se nombran de acuerdo al compuesto para el que se caracterizó por primera vez la estructura (perovskita, ilmenita, wurzita, etc.) Por esta razón al sintetizar un nuevo material cerámico. Los rayos-X interactúan con electrones en la materia, cuando un haz de rayos-X choca sobre la superficie de un material éste haz se dispersa en varias direcciones por las nubes de electrones de los átomos. Si la longitud de onda de los rayos-X es comparable a la separación entre los átomos entonces ocurre la interferencia. Para un arreglo ordenado de centros dispersos (tal como átomos o iones en un sólido cristalino),

esto puede dar lugar a una interferencia máxima y mínima. Las longitudes de onda de rayos-X usadas en experimentos de DRX están típicamente entre 0.6 y 1.9 Å. Los electrones del haz son creados por calentamiento en vacío de un filamento de tungsteno (emisión termoiónica) y acelerados mediante alto voltaje (típicamente 30000 V) a través del metal objetivo. Los electrones del centro son expulsados del metal objetivo produciéndose rayos-X característicos de este metal. Mediante una ventana de berilio en el tubo el haz de rayos-X escapan del tubo, ya que el berilio por tener un número atómico bajo es transparente a los rayos-X. (Dann, 2000) La técnica de DRX es de gran importancia ya que es una técnica común para identificar directamente fases cristalinas (y una mezcla de fases cristalinas) de un compuesto. DRX no puede aplicarse a muestras no cristalinas ya que esta técnica está basada en las distancias entre los planos ordenados en cristales. (Dinger, 2005)

Apéndice C. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica es utilizada para la obtención de imágenes de superficies, estructuras, morfologías de materiales precursores y sinterizados; también es posible observar superficies de fracturas y secciones pulidas con alta resolución. Para la obtención de imágenes el MEB utiliza electrones de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. A comparación con la microscopía óptica, el MEB cuenta con ventajas sobre esta, como lo son, una mayor capacidad de magnificación (hasta 300.000x) y mayor profundidad de campo. En esta técnica, un haz de electrones barre la superficie de la muestra y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen superficie de la muestra. Se utilizan principalmente electrones secundarios para obtener la imagen, debido a que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica. (Spence, 2007)

REFERENCIAS

- A. I. Ali, & S. (24 de mayo de 2011). Electrical transport properties of La-batio_3 . Materials sciences and application.
- A., r. (1982). Vacuum technology. North holland, amsterdam: second, revised edition.
- A., v.-c. M.-p. (1992). Materials research society symposium proceedings, 271, 187-192.
- Adams a. C. (1998). In vlsi technology. Singapore: s. M. Sze, editor.
- Andrei kholkin, b. J. (s.f.). Ceramics, piezoelectrics and electrostrictive. Rutgers university , 143.
- Anthony r. West, d. C. (2001). Characterization of lanthanum-doped barium titanate ceramics using impedance spectroscopy. Journal of the american ceramic society—morrison et al.
- Atsushi ito, a. M. (22 de april de 1997). Cobalt doping in batio_3 thin films by two-target pulsed krf laser ablation. Department of electronics and electrical engineering, faculty of science and technology, keio university.
- B. Jaffe, w. R. (1971). "piezoelectrics ceramics". Academic press, 60-61.
- Barry c. Carter, m. G. (2007). Ceramics materials - sience and engineering. Springer.
- Bengisu, m. (2001). Engineering ceramics (first ed.). Springer.
- C. Vineis, p. D. (1996). Microwave dielectric properties of hexagonal perovskites. Materials research bulletin , 431-437.
- C.w, b. (1961). Chemycal crystallography. An introduction to optical and x-ray methods. Claredon press, segunda edición, 509.
- Cheetman a. K., d. P. (1987). Press oxford.
- Chopra k. L., a. K. (1983). Thin film technology. New york: plenum press.
- Dann, s. (2000). Reactions and characterization of solids. Royal society of chemistry, 48-50.
- Derek c. Sinclair, f. D. (february de 2001). An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped batio_3 . Communications of the american ceramic society.
- Dinger, d. (2005). Characterization techniques for ceramists. Published by dennis dinger, 101.

- E. R. Vance, J. V. (2012). Cation vacancies in perovskites doped with La. *Advances in applied ceramics*.
- Edition, R. C. (1997). Cambridge university press.
- England W. A., G. J. (1983). *Journal solid state chemistry*, 49, 289-299.
- Finlay D. Morrison, A. M. (2001). Charge compensation mechanisms in La-doped BaTiO₃. *Journal of electroceramics*.
- Fred D. Barlow, I. A. (2007). *Ceramic interconnect technology handbook*. Crc press.
- Hans Theo Langhammer, T. M.-h.-p. (2000). Crystal structure and related properties of manganese-doped barium titanate ceramics. Departments of physics and chemistry, Martin-Luther-universität halle-wittenberg.
- Hao, J. Y. (2011). Electric-induced and modulation of upconversion photoluminescence in epitaxial Ba-TiO₃:yb/er thin films. *Angew. Chem. Int.*, 50.
- He, J. (2012). Growth mechanism and interface effects on microstructure of perovskite-type barium titanate-based epitaxial films. 16.
- Hebert, A. J. (2003). *Electroceramics, materials, properties and applications* (second ed.). Chapman and Hall.
- Instrumentos de medida, s.l. (s.f.). Obtenido de <http://idm-instrumentos.es/medidores-de-impedancia-lcr/>
- J. P. Hernández Lara, M. P. (2017). Structural evolution and electrical properties of BaTiO₃ doped with Gd³⁺.
- J.D., M. (1998). *Journal non-crystalline solids*(100), 162-168.
- J.F. Fernández, p. D. (1993). *Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones*. Bol. Soc esp. Ceram. Vidr. 32, 2.
- Julio A. Gonzalo, B. J. (2005). *Ferroelectricity*. Madrid: Wiley-vch verlag cmbh & co. Kcaa.
- K. Kowalski, M. I. (14 de julio de 2000). Electrical properties of Nb-doped BaTiO₃. *Journal of physics and chemistry of solids*, pág. 1.
- Kingery, W. (1960). *Introduction to ceramics*.

- L. Corner, M. D. (12 de abril de 1999). A method for single-pass distortion correction using holography. *Applied physics b lasers and optics*.
- Lingxia Li, M. W. (23 de november de 2012). Effect of Gd amphoteric substitution on structure and dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics. *Springer science+business media* .
- Lozano, G. M. (2007). Análisis de parámetros estructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto.
- M.M. Vijatovic', B. S. (2010). Properties of lanthanum doped BaTiO₃ produced from nanopowders. *Ceramics international*, 1.
- M.T. Buscaglia, V. B. (21 de febrero de 2000). Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃. *Journal of the european ceramic society* 20.
- Naresh S. Dalal, A. B.-H. (2007). Ferro- and antiferroelectricity. En a. B.-h. Naresh s. Dalal, ferro- and antiferroelectricity, order/disorder versus displacive (pág. 14). Berlin: springer.
- Palacio Santos, L. A. (2004). *Revista facultad de ingeniería universidad de antioquía*(32), 61-61.
- Partlow D. P., Y. B. (1981). *Journal non-crystalline solids*, 46, 153-161.
- Pollock, D. D. (1993). *Physical properties of materials for engineers (second ed.)*. Crc press.
- R. Zhang, J. F. (2 de january de 2003). Ba(t_i1₅=4xnbx)o₃ relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics letters*.
- Rahaman, M. N. (2003). "Ceramic processing and sintering". Crc press, second edition.
- Rice, R. W. (2003). *Ceramic fabrication technology*. New york: marcel dekker, inc.
- Richerson, D. W. (2005). *Modern ceramic engineering (third ed.)*. Marcel dekker.
- Rouxel J., T. M. (1966). *Solid state ionics*, 84, 141-149.
- Spence, P. H. (2007). *Science of microscopy*. 133-142.
- Sue Hao, D. F. (15 de diciembre de 2011). Preparation and characterization of ag-doped batio₃ conductive powders. *International journal of inorganic chemistry*, 1.
- Suryanarayana C., G. N. (1998). *X-ray diffraction. A practical approach*. Plenum press, 273.

Suryanarayana C., Grant Norton M. (1998). X-ray diffraction. A practical approach. Plenum. Press, n. Y.

T. Hirata, K. L. (1996). Concentration dependence of optical phonons in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ system. Phys. Rev.

W. D. Kingery. (1960). Introduction to ceramics. New York: John Wiley & sons.

Wold A., D. K. (1993). Chapman and Hall,inc.

Y. Pu, W. C. (2005). Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. Ceramica, 1.

Zhi Cheng Li, B. B. (21 de julio de 2004). Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO_3 . Journal of the european ceramic society 25.