



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES
DIELÉCTRICAS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE TIPO $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$.

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

M.C. Ricardo Martínez López.

Director:

Dr. Miguel Pérez Labra.

Codirector:

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández.

Contenido

Índice de figuras	2
Índice de tablas	5
Introducción	10
Planteamiento del problema.	13
Justificación.....	14
Hipótesis.	16
Objetivo general y objetivos específicos.....	16
Objetivo general.....	16
Objetivos específicos	16
Resumen	6
Abstract	8
Antecedentes	17
Estado del arte	28
Desarrollo experimental	35
1. Determinación estequiométrica y pesado de los reactivos.	35
2. Mezcla de polvos precursores, tratamiento térmico, fabricación de los pellets y caracterización. ...	36
Resultados y discusión	38
1. Difracción de rayos x.	38
2. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución de polvos precursores BaCO ₃ , TiO ₂ , Gd ₂ O ₃ y Eu ₂ O ₃ , análisis de tamaño de grano, morfología y densidad.	54
3. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución de polvos sintetizados.	61
4. Espectroscopia Raman.	64
5. Microscopia electrónica de barrido de pellets análisis de tamaño de grano, morfología y porcentaje de densidad teórica.....	66
6. Microscopia electrónica de barrido (MEB) de pellets (Mapeo elemental)	87
7. Pruebas dieléctricas de pellets.....	103
8. Análisis microestructural puntual y lineal por EDS.....	119
9. Análisis de aplicación.....	137
Conclusiones	144
Bibliografía	147

Índice de figuras

Figura 1. Estructura tipo perovskita de BaTiO ₃	17
Figura 2. Ciclo de histéresis en BaTiO ₃	19
Figura 3. Etapa inicial del proceso de sinterización; (a) partículas esféricas en contacto, (b) formación de cuellos de sinterización entre partículas y (c) micrografía de morfología de partículas esféricas con cuellos de sinterización formados, con porosidad continua. Imagen obtenida de Rahaman, M. N. (2017).	21
Figura 4. Etapa intermedia del proceso de sinterización, (a) tetracaidecaedro con porosidad en las aristas y (b) morfología con porosidad continua y cerrada o aislada. Imagen obtenida de Rahaman, M. N. (2017).	22
Figura 5. Etapa final del proceso de sinterización, (a) tetracaidecaedro con porosidad en los vértices y (b) morfología con porosidad continua y cerrada o aislada. Imagen obtenida de Rahaman, M. N. (2017).	22
<i>Figura 6. (a) Ilustración concepto de capacitancia, (b) Ilustración capacitor paralelo.</i>	<i>25</i>
Figura 7. Difractograma de la composición x = 0.0 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	39
Figura 8. Difractograma de la composición x = 0.001 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	40
Figura 9. Difractograma de la composición x = 0.0015 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	41
Figura 10. Difractograma de la composición x = 0.003 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	42
Figura 11. Difractograma de la composición x = 0.0045 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	43
Figura 12. Difractograma de la composición x = 0.006 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	44
Figura 13. Difractograma de la composición x = 0.0075 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	45
Figura 14. Difractograma de la composición x = 0.01 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	46
Figura 15. Difractograma de la composición x = 0.05 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	47
Figura 16. Difractograma de la composición x = 0.1 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	48
Figura 17. Difractograma de la composición x = 0.15 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	49
Figura 18. Concentrado de composiciones x = 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.15 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	50
Figura 19. Relación de tetragonalidad y parámetros de red a y c x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01 y 0.05 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	51
Figura 20. Volumen de la estructura cristalina de las composiciones x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01 y 0.05 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	52
Figura 21. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor BaCO ₃	55
Figura 22. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor TiO ₂	57
Figura 23. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor Gd ₂ O ₃	59
Figura 24. (a, b, c, d, e, f) Micrografías a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor Eu ₂ O ₃	60
Figura 25. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición x=0.001 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	61
Figura 26. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición x=0.0015 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	62
Figura 27. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición x=0.003 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	62

Figura 28. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	63
Figura 29. Espectros Raman a temperatura ambiente de las composiciones $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	65
Figura 30. (a, b, c, d, e, f) Micrografías a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	67
Figura 31. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	69
Figura 32. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	70
Figura 33. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	72
Figura 34. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	74
Figura 35. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	75
Figura 36. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.0075$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	77
Figura 37. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	79
Figura 38. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	81
Figura 39. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	83
Figura 40. (a, b, c, d, e, f) Micrografía MEB a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	85
Figura 41. Tamaño promedio de grano y porcentaje de densidad teórica de las composiciones $x = 0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	86
Figura 42. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	88
Figura 43. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	89
Figura 44. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	91
Figura 45. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	93
Figura 46. Mapeo elemental a 3000 aumentos de la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	95
Figura 47. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	97
Figura 48. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	99
Figura 49. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.050$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	101
Figura 50. Porcentaje en peso de los elementos (Ti, Ba, O, Eu, Gd) en las composiciones $x= 0, 0.0015, 0.0030, 0.0060, 0.01, 0.05, 0.1$ Y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .	102
Figura 51. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 100 Hz.	103
Figura 52. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 100 Hz.	104
Figura 53. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 100 Hz. ...	105
Figura 54. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 120 Hz.	106
Figura 55. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 120 Hz.	107
Figura 56. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 120 Hz. ...	108
Figura 57. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 1 kHz.	109

Figura 58. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 1 kHz.....	110
Figura 59. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 1 kHz.	111
Figura 60. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 10 kHz.	112
Figura 61. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 10 kHz.....	113
Figura 62. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 10 kHz. ...	114
Figura 63. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 100 kHz.	115
Figura 64. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 100 kHz.....	116
Figura 65. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 100 kHz. .	117
Figura 66. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	120
Figura 67. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	122
Figura 68. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.003$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	124
Figura 69. (a) micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.006$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	126
Figura 70. (a) microscopía electrónica de barrido del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) microscopía electrónica de barrido del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	128
Figura 71. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	130
Figura 72. (a) Microscopía electrónica de barrido del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía de los análisis lineales y (e)(f) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	132
Figura 73. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía de los análisis lineales y (e)(f)(g) espectros de los análisis lineales de la composición $x = 0.15$ de Gd^{+3} y Eu^{+3}	135
Figura 74. Porcentaje en peso de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio en las composiciones $x= 0, 0.0015, 0.003, 0.006, 0.01, 0.05, 0.1$ y $0.15 Ga^{+3}$ y Eu^{+3}	136
Figura 75. Capacitores cerámicos, (a) de chip multicapa de montaje en superficie, (b) multicapa con terminales radiales y (c) de disco.	138
Figura 76. Variación de Capacitancia a 100 Hz para todas las composiciones.....	139
Figura 77. Variación de Capacitancia a 120 Hz para todas las composiciones.	140
Figura 78. Variación de Capacitancia a 1 kHz para todas las composiciones.....	141
Figura 79. Variación de Capacitancia a 10 kHz para todas las composiciones.	142
Figura 80. Variación de Capacitancia a 100 kHz para todas las composiciones.	143

Índice de tablas

Tabla 1. Dopantes en el BaTiO ₃ , sustitución sencilla.....	28
Tabla 2. Lista de dopantes dobles en BaTiO ₃	32
Tabla 3. Materiales y equipos para realizar la etapa 1.	35
Tabla 4. Materiales y equipos para llevar a cabo la mezcla de polvos precursores, tratamiento térmico y fabricación de los pellets.	37
Tabla 5. Concentrado de composiciones y fases.	49
Tabla 6. Parámetros de red, volumen y parámetro de confianza de Refinamiento Rietveld de composiciones x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01 y 0.05 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	52
Tabla 7. Tamaño promedio de partícula.	63
Tabla 8. Tamaño promedio de grano y porcentaje de densidad teórica de las composiciones x = 0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.15 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	86
Tabla 9. Presencia de los elementos químicos titanio, bario, oxígeno, europio y gadolinio en las composiciones x= 0, 0.0015, 0.003, 0.006, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.15 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	102
Tabla 10. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 100 Hz.	105
Tabla 11. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 120 Hz.	108
Tabla 12. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 1 kHz.	111
Tabla 13. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 10 kHz.	114
Tabla 14. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 10 kHz.	117
Tabla 15. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	120
Tabla 16. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0.0015 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	122
Tabla 17. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0.003 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	124
Tabla 18. porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0.006 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	126
Tabla 19. porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0.01 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	128
Tabla 20. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0.05 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	130
Tabla 21. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineales de la composición x = 0.1 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	133
Tabla 22. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición x = 0.15 de Gd ³⁺ y Eu ³⁺	135
Tabla 23. Especificaciones para capacitores cerámicos multicapa, multicapa con terminaciones radiales y de disco.	137

Resumen

Se crearon dispositivos electrocerámicos; condensadores con un sistema que consiste en dopaje doble con elementos de tierras raras de radio iónico intermedio con un mecanismo del tipo $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$ donde se estudie la sustitución doble con el análisis de sustitución en titanio, bario o ambos en el rango de dopaje de $x=0$ hasta $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a una temperatura de sinterización de $1300^{\circ}C$ por 6 horas. Se analizó el efecto del dopaje en la estructura cristalina, morfología de las muestras, composición química, temperatura de Curie y las propiedades dieléctricas como capacitancia, permitividad relativa y pérdida de energía por disipación. Además, para el estudio de los dispositivos electrocerámicos se realizó la caracterización por medio de difracción de rayos x en un difractómetro Inel modelo Equinox 2000 con radiación $K\alpha_1$ de Co (1.78901 \AA) (para determinar evolución estructural e identificación de fases de forma cuantitativa), microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva en un equipo JEOL JSM 6701F – 6701 (para determinar morfología y composición química de forma semi-cuantitativa), espectroscopia Raman en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Gx en un rango de longitud de onda de 0 a 1200 (para el estudio estructural y químico de la transición de fase), Refinamiento Rietveld usando el software Fullprof y la función de forma de perfil Pseudo-Voigt (para determinar evaluación estructural de forma cuantitativa) y estudios dieléctricos (para determinar la funcionalidad en el rango de temperatura de $0^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ y en las frecuencias de 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz). Los pellets sinterizados se recubrieron con una pasta de plata/platino ESL ElectroScience, por ambas caras y se secaron a $200^{\circ}C$ por 1 hora en un horno Mufla marca Linderberg. Las pruebas de capacitancia de los pellets recubiertos se realizaron dentro de un horno tubo marca Barnstead Thermolyne modelo 21100 con un capacitmetro LCR meter DE-5000 en un rango de $25^{\circ}C$ a $200^{\circ}C$ en las frecuencias de 100 Hz, 120 Hz, 1KHz, 10 kHz y 100 kHz. Se determinó que el dopaje doble con Gd^{+3} y Eu^{+3} tiene efectos significativos en los parámetros estructurales a, c y volumen, al aumentar sus valores debido a la sustitución predominante en el sitio de titanio, el límite de solubilidad se observó en entre la composición $x = 0.01$ y 0.05 de Gd^{+3} y Eu^{+3} debido a un pequeño desplazamiento en los picos $2\theta \approx 36.99, 53.14$ y 66.38 en los patrones de difracción de rayos x, en la composición $x= 0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , y la presencia de fases secundarias encontradas en la composición $x =0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} . La presencia y transición de fases se verifico por medio de los modos vibracionales correspondientes a cada fase $BaTiO_3$ tetragonal (señales a $716 \text{ cm}^{-1}, 515 \text{ cm}^{-1}, 305 \text{ cm}^{-1}, 200 \text{ cm}^{-1}$ y 258 cm^{-1}), Eu_2TiO_5 (señal a 778 cm^{-1}), $BaTi_2O_5$ (señales a 218, 245, 281, 312, 344, 370, 414, 440, 489, 589, 648, 711 y 880 cm^{-1}). La morfología y tamaño de los granos de las composiciones mostraron una fuerte relación con la concentración de los elementos dopantes, al aumentar la concentración de los dopantes, la morfología se hace más homogénea y el tamaño de grano disminuye hasta la composición $x=0.003$, posteriormente con el aumento de la

concentración de los dopantes, el tamaño de grano aumenta y la morfología se hace menos homogénea. La densificación aumenta hasta la composición $x=0.0015$ (85% de densidad teórica) y posteriormente disminuye con el aumento de la concentración de los dopantes. La homogeneidad de la composición química se evaluó de forma semi-cuantitativa por estudios de EDS y se determinó una concentración en peso acorde a la fórmula estequiométrica $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$ en el rango de dopaje de $x=0$ hasta $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Se estudiaron las propiedades dieléctricas de los dispositivos electrocerámicos, y se determinó que a medida que la concentración de dopantes aumenta desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} la temperatura de Curie disminuye desde $110^{\circ}C$ hasta $100^{\circ}C$, el valor más alto de capacitancia fue de $4,500$ pF para la composición $x = 0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} a 100 Hz y en la temperatura de Curie de $105^{\circ}C$ con un valor máximo de permitividad relativa de $6,591$. Los valores de capacitancia y permitividad relativa aumentan con el aumento de la temperatura hasta la temperatura de Curie y a medida que aumenta la frecuencia, aumenta la temperatura a la que la pérdida de energía por disipación es mayor al 10%, en todas las composiciones. Finalmente, todas las composiciones cumplen la especificación Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de $-10^{\circ}C$ hasta 85° , a 1 kHz), excepto $x=0.0015$ y 0.0045 de Gd^{+3} y Eu^{+3} a 10 kHz y 100 kHz y $x= 0.0075$ % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} a 10 kHz. Las especificaciones de las series KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a $85^{\circ}C$, a 1 kHz) las cumplen las composiciones $x=0, 0.001, 0.0015,$ y 0.05 % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} en la frecuencia de 100 Hz, 120 Hz y 1 kHz. En la frecuencia de 10 kHz las composiciones $x=0, 0.001, 0.1, 0.05$ y 0.15 % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen las especificaciones de la serie KHB. En la frecuencia de 100 kHz solo la composición $x=0.001$ % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumple con las especificaciones de la serie KHB. En el rango de $25^{\circ}C$ a $85^{\circ}C$ la variación de la capacitancia disminuye con composiciones bajas de dopante ($x=0.001$ y 0.0015 de Gd^{+3} y Eu^{+3}) y con la presencia de segundas fases (Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$).

Abstract

Electroceramic devices were created; capacitors with a system consisting of double doping with rare earth elements of intermediate ionic radius with a mechanism of the type $\text{Ba}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Eu}_{4x}\text{O}_3$ where double substitution is studied with substitution analysis in titanium, barium or both in the doping range from $x=0$ to $x=0.15$ of Gd^{3+} and Eu^{3+} at a sintering temperature of 1300°C for 6 hours. The effect of doping on the crystalline structure, morphology of the samples, chemical composition, Curie temperature and dielectric properties such as capacitance, relative permittivity and energy loss due to dissipation were analyzed. In addition, for the study of the electroceramic devices, the characterization was carried out by means of x-ray diffraction in an Inel Equinox 2000 diffractometer with $\text{K}\alpha_1$ radiation of Co (1.78901 \AA) (to determine structural evolution and identification of phases quantitatively), scanning electron microscopy and dispersive energy spectroscopy in a JEOL JSM 6701F – 6701 equipment (to determine morphology and chemical composition in a semi-quantitative way), Raman spectroscopy in a Perkin Elmer Spectrum Gx spectrometer in a wavelength range from 0 to 1200 (for the structural and chemical study of the phase transition), Rietveld refinement using the Fullprof software and the Pseudo-Voigt profile shape function (to determine structural evaluation quantitatively) and dielectric studies (to determine the functionality in the temperature range from 0°C to 200°C and in the frequencies of 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz and 100 kHz). The sintered pellets were coated with an ESL ElectroScience silver/platinum paste on both sides and dried at 200°C for 1 hour in a Linderberg Muffle furnace. The capacitance tests of the coated pellets were carried out inside a Barnstead Thermolyne model 21100 tube furnace with an LCR meter DE-5000 capacitance meter in a range of 25°C to 200°C at the frequencies of 100 Hz, 120 Hz, 1kHz, 10kHz and 100kHz. It was determined that the double doping with Gd^{+3} and Eu^{+3} has significant effects on the structural parameters a , c and volume, increasing their values due to the predominant substitution in the titanium site, the solubility limit was observed between the composition $x = 0.01$ and 0.05 of Gd^{+3} and Eu^{+3} due to a small shift in the $2\theta \approx 36.99$, 53.14 and 66.38 peaks in the x-ray diffraction patterns, in the composition $x= 0.01$ of Gd^{+3} and Eu^{+3} , and the presence of secondary phases found in the composition $x =0.05$ of Gd^{+3} and Eu^{+3} . The presence and transition of phases was verified by means of the vibrational modes corresponding to each tetragonal BaTiO_3 phase (signals at 716 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 305 cm^{-1} , 200 cm^{-1} and 258 cm^{-1}), Eu_2TiO_5 (signal at 778 cm^{-1}), BaTi_2O_5 (signals at 218 , 245 , 281 , 312 , 344 , 370 , 414 , 440 , 489 , 589 , 648 , 711 and 880 cm^{-1}). The morphology and size of the grains of the compositions showed a strong relationship with the concentration of the doping elements, as the concentration of the dopants increases, the morphology becomes more homogeneous and the grain size decreases until the composition $x=0.003$, subsequently with increasing dopant concentration, the grain size increases and the morphology becomes less homogeneous. Densification increases up to composition

$x=0.0015$ (85% of theoretical density) and subsequently decreases with increasing dopant concentration. The homogeneity of the chemical composition was evaluated semi-quantitatively by EDS studies and a weight concentration was determined according to the stoichiometric formula $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$ in the doping range of $x=0$ to $x=0.15$ of Gd^{3+} and Eu^{3+} . The dielectric properties of electroceramic devices were studied, and it was determined that as the dopant concentration increases from the $x=0$ composition of Gd^{3+} and Eu^{3+} to the $x=0.01$ composition of Gd^{3+} and Eu^{3+} , the Curie temperature decreases from 110°C up to 100°C , the highest value of capacitance was $4,500\text{ pF}$ for the composition $x = 0.0015$ of Gd^{3+} and Eu^{3+} at 100Hz and at the Curie temperature of 105°C with a maximum value of relative permittivity $6,591$. The capacitance and relative permittivity values increase with increasing temperature up to the Curie temperature and as the frequency increases, the temperature at which the energy loss due to dissipation is greater than 10% increases, in all compositions. Finally, all the compositions meet the Z5U specification (capacitance variation of +80% and -20% in a temperature range of -10°C up to 85° , at 1 kHz), except $x=0.0015$ and 0.0045 of Gd^{3+} and Eu^{3+} at 10 kHz and 100kHz and $x=0.0075\%$ by weight of Gd^{3+} and Eu^{3+} at 10 kHz . The KHB series specifications ($\pm 10\%$ capacitance variation over the temperature range of -30° to 85°C , at 1 kHz) are met by compositions $x=0$, 0.001 , 0.0015 , and 0.05 wt\% of Gd^{3+} and Eu^{3+} at the frequency of 100 Hz , 120 Hz and 1 kHz . At the frequency of 10 kHz , the compositions $x=0$, 0.001 , 0.1 , 0.05 and 0.15% by weight of Gd^{3+} and Eu^{3+} meet the specifications of the KHB series. At the frequency of 100 kHz only the composition $x=0.001\%$ by weight of Gd^{3+} and Eu^{3+} meets the specifications of the KHB series. In the range from 25°C to 85°C , the capacitance variation decreases with low dopant compositions ($x=0.001$ and 0.0015 of Gd^{3+} and Eu^{3+}) and with the presence of second phases (Eu_2TiO_5 and $BaTi_2O_5$).

Introducción

Los materiales cerámicos desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, son aquellos materiales inorgánicos y no metálicos (los que incluyen la mayoría de los minerales y rocas) [1,2]. Los materiales cerámicos en base a sus propiedades (eléctricas, dieléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, térmicas, químicas, etc.) se pueden clasificar en cerámicos tradicionales y cerámicos avanzados [1]. Los cerámicos avanzados tienen propiedades mecánicas superiores a los materiales tradicionales, resistencia a la corrosión / oxidación, propiedades eléctricas, ópticas, dieléctricas, magnéticas, etc. Entre sus aplicaciones se incluyen, por ejemplo; cerámica piezoeléctrica, cerámica para memorias dinámicas de acceso aleatorio, capacitores multicapa, condensadores de chip, capacitores cerámicos de disco, interruptor óptico de capa delgada, láseres de estado sólido, paquetes para circuitos integrados, entre otras. La producción de estos cerámicos es costosa y en cantidades pequeñas, debido a los procesos de conformación especializados y la materia prima específicas y costosas. Las propiedades de los materiales son la base para determinar sus aplicaciones [1].

La mayoría de los materiales cerámicos son aislantes, su constante dieléctrica es baja y la conductividad es básicamente determinada por impurezas [2]. Existen algunos cerámicos que poseen propiedades dieléctricas de interés como lo es una rápida polarización. También los caracteriza su resistencia a la compresión y su baja resistencia a la tensión [1]. Los cerámicos comúnmente no presentan propiedades magnéticas, a excepción de las ferritas y granates. Finalmente, con el calor los cerámicos se comportan como un aislante y se aplican en industrias metalúrgicas, químicas y del vidrio. El proceso dominante para la fabricación de cerámica de alta tecnología es el sinterizado, principalmente sin presión, de cuerpos preformados fabricados mediante diversas técnicas de consolidación de polvos [3]. Los procesos de consolidación de polvo típicos son; prensado de troquel, extrusión, moldeo por inyección, deposición química en fase de vapor, diversos procesos coloidales, etc. Estos procesos tienen una capacidad de forma considerable y complejidad similar [3].

En este trabajo se estudian los materiales dieléctricos ya que son materiales eléctricamente aislantes y exhibe o se puede hacer que exhiba una estructura dipolo eléctrica [4]. Cuando a estos materiales se les aplica un campo eléctrico (E), no son inertes a él, ya que el equilibrio de la carga dentro del material sufre un ligero cambio debido al campo eléctrico aplicado sobre el material, lo que provoca que el sistema adquiera un momento dipolar eléctrico (P) proporcional al campo eléctrico [5-6]. Una de las propiedades que determinan la aplicación de materiales dieléctricos como condensadores es la constante dieléctrica o permitividad relativa, por ejemplo, para aplicaciones de aisladores eléctricos los materiales con baja constante dieléctrica se pueden utilizar, en condensadores se necesitan materiales con alta constante dieléctrica, etc [6]. Los ejemplos de dieléctricos incluyen; óxido de zinc para varistores, titanato de circonio y plomo para piezoeléctricos, titanato de bario para

condensadores, sensores de óxido de estaño como gas, titanato de circonio, lantano de plomo y niobato de litio para dispositivos electroópticos.

El material de estudio de este trabajo es el titanato de bario (BaTiO_3), material con excelentes propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas. BaTiO_3 es un material ferroeléctrico, con polarización espontánea a temperatura ambiente debido a su estructura tetragonal de perovskita; no centro simétrica con posiciones alternativas para el átomo de titanio lo que permitir la inversión del dipolo y la retención de la polarización después de que se elimine el voltaje [5]. La cerámica ferroeléctrica no absorbe la humedad ni se disuelve en agua, pudiendo funcionar en un amplio rango de temperaturas de operación. Sin embargo, cada ferroeléctrico tiene un punto de temperatura por encima del cual el material se vuelve sustancialmente dieléctrico, conocido como su temperatura Curie [11]. La alineación máxima de dominios se puede lograr enfriando el cristal de BaTiO_3 a través de los $120\text{ }^\circ\text{C}$ (transición cúbica a tetragonal o temperatura de Curie) mientras se aplica un campo eléctrico. El sondeo obliga a que se forme un número máximo de dominios en una dirección y da como resultado una polarización máxima [5].

Las propiedades dieléctricas del BaTiO_3 también dependen del tamaño de grano. La cantidad de dominios formados es proporcional al tamaño de grano, teniendo como efecto, por ejemplo, un grano mayor a $10\text{ }\mu\text{m}$ hay múltiples dominios, cuyo movimiento aumentan la constante dieléctrica en la temperatura de Curie lo que no pasa en un grano fino, por ejemplo, de $1\text{ }\mu\text{m}$ con un solo dominio. A temperatura ambiente, se encontró que la constante dieléctrica de la cerámica BaTiO_3 de grano grueso estaba en el rango de 1500-2000. Por otro lado, BaTiO_3 de grano fino exhibe una constante dieléctrica a temperatura ambiente entre 3500-6000. Esto se debe a que las tensiones internas en BaTiO_3 de grano fino son mayores que en el material de grano grueso, lo que conduce a una mayor permitividad a temperatura ambiente [12].

Algunas de las técnicas más representativas en la síntesis de materiales cerámicos ferroeléctricos como lo es el BaTiO_3 son; el método de reacción en estado sólido de polvos mixtos BaCO_3 y TiO_2 a altas temperaturas ($1100\text{ -}1400\text{ }^\circ\text{C}$) con las ventajas de ser un proceso único y una técnica de bajo costo, el proceso de reacción en estado sólido con activación mecánica de alta energía, el método hidrotermal, el procesamiento de sol-gel, la pirólisis en aerosol, la ruta del oxalato, el calentamiento por microondas, un proceso de microemulsión, un método precursor polimérico, etc. [5-10].

Finalmente, para modificar las propiedades del BaTiO_3 y poder ampliar el número de aplicaciones potenciales se utiliza la técnica de dopaje con pequeñas cantidades de impurezas [5-8], ya que se modifica la estructura cristalina y la polarización de BaTiO_3 . El BaTiO_3 presenta un sitio octaédrico muy grande debido al tamaño de los iones de Ba, en consecuencia, los iones de titanio (Ti) pueden moverse fácilmente en él. Cuando el Ba es sustituido por iones más pequeños reduce el tamaño del sitio octaédrico y restringe el movimiento del ion Ti. El dopaje puede, por ejemplo; disminuir de la sensibilidad a la

temperatura, disminuir la temperatura de Curie, disminuir el tamaño del grano, aumentar las propiedades dieléctricas, inhibir el crecimiento de grano, aumentar la densidad, aumentar la resistencia dieléctrica, etc. [5].

La globalización ha cambiado los hábitos del hombre. Este fenómeno, demanda la transferencia de una enorme cantidad de información, promueve una mayor movilidad de las personas e impulsa la redistribución geográfica entre los centros de fabricación, investigación/tecnología, administración y consumo. De manera que ha nacido una nueva necesidad: la portabilidad. Lo anterior impone un reto importante para mejorar la comunicación y la administración de información entre las personas que se encuentran en los diferentes centros de suministro o consumo. Para cubrir esta necesidad, la industria electrónica ha contribuido con la creación de componentes portátiles, los cuales, logran integrar una mayor cantidad de funciones en un mismo aparato con un consumo energético más eficiente. Por dar un ejemplo, se menciona el caso de los teléfonos celulares, tabletas, laptop, etc., que actualmente poseen funciones adicionales como: cámara, video, conexión a una red móvil (Wi-Fi), procesadores de texto, etc. Estas funciones integradas permiten al usuario una interacción importante no solo a nivel local o regional, sino, a nivel mundial [15]. Es así, que la creciente demanda en integración de un sinnúmero de componentes sin sacrificar la “eficiencia energética” (almacenaje de energía y suministro de energía), ha dado pie a la integración en componentes electrónicos pasivos como los capacitores, gracias a los avances realizados en los procesos de síntesis e innovación de polvos ferroeléctricos y a la mejora en los procesos de conformación de estos dispositivos [16, 17].

Las propiedades necesarias para asegurar un buen desempeño de un capacitor; como la variación de la capacitancia, la pérdida de energía por disipación y la resistencia dieléctrica, están normadas por el Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos (IEEE, por sus siglas en inglés), la Comisión Electrotécnica Internacional (Normal IEC 60384-9), y Alianza de Industrias Electrónicas (Norma EIA 198). Para verificar las propiedades de los capacitores se determina caracterizar por medio de difracción de rayos x (para determinar evolución estructural e identificación de fases de forma cuantitativa), microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (para determinar morfología y composición química de forma semi-cuantitativa), espectroscopía Raman (para verificar fases), Refinamiento Rietveld (para determinar evaluación estructural de forma cuantitativa) y estudios dieléctricos (para determinar la funcionalidad en el rango de temperatura de 0°C a 200°C y en las frecuencias de 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz).

Planteamiento del problema

El desarrollo tecnológico requiere de componentes con mejores características a las actuales. En la industria electrónica se requiere componentes portátiles que integren una gran cantidad de funciones. Actualmente, dispositivos electrónicos como teléfonos, tabletas, laptops, etc., tienen diversas funciones, entre ellas; cámara, video, red móvil, procesadores de texto, linterna, etc. Todas estas funciones podrían ejecutarse de forma simultánea y un aspecto común a todas ellas y fundamental para su buen desempeño es el consumo de energía eléctrica que conlleva su actividad. Por lo tanto, las propiedades eléctricas de abastecimiento, almacenamiento y consumo de la energía (eficiencia energética), es uno de los aspectos más importantes para el desarrollo de esta área [15].

Además, la integración de todos los componentes necesarios para realizar las funciones mencionadas, requiere mantener la “eficiencia energética”. Los dispositivos electrónicos pasivos, como los capacitores han sido integrados de forma exitosa a los dispositivos móviles gracias a los avances realizados en los procesos de síntesis e innovación de polvos ferroeléctricos y a la mejora en los procesos de conformación de estos dispositivos [16]. Para mejorar las propiedades eléctricas de los componentes se debe de analizar, controlar y mejorar el proceso de creación de los mismos. Las propiedades deseadas en los componentes son determinadas por la composición química y la estructura de los elementos que los componen [18].

Por lo tanto, se debe considerar materiales que sean energéticamente eficientes para satisfacer las funciones de los dispositivos electrónicos (como el BaTiO_3), además, se tiene que utilizar un proceso de fabricación que genere las propiedades necesarias (entre ellos el método de reacción en estado sólido). Para incrementar el desempeño de los materiales se deben implementar técnicas como las de dopaje para conferir propiedades con mejores resultados (menor sensibilidad a la temperatura, disminución de la temperatura de Curie, disminución del tamaño de grano, aumento de la permitividad relativa, disminución de la pérdida dieléctrica, aumento del factor de calidad, aumento de la densidad, aumento de la resistencia dieléctrica, etc.) y experimentar en una amplia gama de condiciones (composiciones, temperatura y frecuencias) para determinar las mejores alternativas [17].

Derivado de lo anterior, en este trabajo se propone dopar el BaTiO_3 , entre las concentraciones 0.1% a 15% en peso, con elementos anisovalentes Gd^{3+} y Eu^{3+} que sustituirán tanto en el sitio Ba^{2+} y sitio Ti^{4+} y así presentará propiedades ferroeléctricas; alta constante dieléctrica, baja pérdida dieléctrica, buena sintonización dieléctrica, polarización espontánea y la temperatura de Curie. Mediante la síntesis por método de reacción de estado sólido y con el uso de materiales precursores de alta pureza se logrará obtener características microestructurales deseadas como; un tamaño de grano adecuado (aproximadamente de $1 \mu\text{m}$) y una fase con propiedades ferroeléctricas para su posible aplicación en dispositivos electrocerámicos (condensadores).

Justificación

El BaTiO₃, es un material dieléctrico con propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, que ha sido ampliamente investigado debido a sus importantes aplicaciones como; material dieléctrico usado en la fabricación de condensadores cerámicos, material piezoeléctrico para la fabricación de micrófonos y transductores, material para aplicaciones que requieren de gran estabilidad química y mecánica, material en la fabricación de cuerpos cerámicos policristalinos, etc. [19-22]. Las aplicaciones de BaTiO₃ son determinadas por sus propiedades físicas, mecánicas, magnéticas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, térmicas, químicas. Las propiedades del BaTiO₃ son definidas por su composición química y la microestructura [1]. Entre las propiedades más importantes del BaTiO₃, para este estudio, se encuentran las dieléctricas; alta constante dieléctrica, baja pérdida dieléctrica, resistencia dieléctrica, buena sintonización dieléctrica y la temperatura de Curie [23-25].

Las propiedades dieléctricas dependen en gran medida del tamaño de grano. Los cerámicos BaTiO₃, a temperatura ambiente, presentan su mayor constante dieléctrica cuando poseen grano fino [22]. Para mejorar las propiedades del BaTiO₃ se deben de controlar la microestructura y la composición química, a través del uso de métodos de sinterización adecuados y la incorporación de elementos dopantes [17, 21-22].

Cuando el BaTiO₃ se encuentra dopado con elementos anisovalentes requieren de la formación de defectos de compensación de carga opuesta (vacancias de cationes y aniones) para mantener la neutralidad eléctrica [22, 25]. El dopaje anisovalente normalmente, reemplaza los iones de Ba por iones trivalentes (La³⁺, Sb³⁺ o Y³⁺) o los de Ti por los iones pentavalentes (Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Ta⁵⁺) [25], en BaTiO₃ a temperatura ambiente se puede llegar a provocar la conducción en el material convirtiéndolo en un semiconductor. La síntesis de BaTiO₃ dopado se realiza por activación térmica u otras técnicas como condensación de vapor, combustión, termoquímicas, sol-gel, precipitación química, rutas mecanoquímicas entre otras. Sin embargo, algunas de estas técnicas presentan problemas como; requerimiento de altas temperaturas y tiempos largos de permanencia en hornos, descomposición de precursores, aglomeración de partícula debido a su tamaño nanométrico, entre otros [26].

La reacción en estado sólido es el método de síntesis más utilizado actualmente debido a que es un proceso único y de bajo costo que utiliza polvos mixtos BaCO₃ y TiO₂ (pureza de 99.9%) a altas temperaturas que van desde 1100°C a 1400 °C, lo que ocasiona gran tamaño de partículas, distribución de gran tamaño y alto grado de aglomeración de partículas [27], para obtener polvo de BaTiO₃ con una estructura fina y homogénea [28-29] se activa mecánicamente el polvo mediante un proceso de molienda manual o de bolas de alta energía [17, 30-33].

De lo anterior se establece realizar la síntesis de BaTiO₃ dopado con tierras raras; gadolinio (Gd³⁺) y europio (Eu³⁺), dopantes anivalentes que sustituyen tanto en el sitio de bario Ba²⁺ como en el sitio de titanio Ti⁴⁺ para poder conferirle distintas propiedades entre ellas, las de interés para este estudio, las ferroeléctricas; alta constante dieléctrica, baja pérdida dieléctrica, buena sintonización dieléctrica, resistencia dieléctrica, polarización espontánea y la temperatura de Curie. Además, se debe controlar la composición química y la microestructura del BaTiO₃ para obtener las propiedades deseadas, para lograr esto se propone realizar la síntesis mediante el método de reacción en estado sólido para obtener control de las características de las partículas. Además, se utiliza material precursor de alta pureza (99.9%) para alcanzar las propiedades estructurales que están en función del grano y la morfología de las partículas. Finalmente, se somete el material obtenido a distintas condiciones de operación (temperatura de 25°C a 200°C y distintas frecuencias; 100 Hz, 120 Hz, 1KHz, 10kHz, 100 kHz) y se caracterizará el material por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de alta resolución, espectroscopia Raman y Refinamiento Rietveld.

Hipótesis.

Se espera que el BaTiO₃ dopado, entre las concentraciones 0.1% a 15% en peso, con elementos anisovalentes Gd³⁺ y Eu³⁺ sustituyan en el sitio Ba²⁺ y/o Ti⁴⁺ y presenten propiedades ferroeléctricas, alta constante dieléctrica, baja pérdida dieléctrica, buena sintonización dieléctrica, resistencia dieléctrica, polarización espontánea y baja temperatura de Curie. Mediante la síntesis por método de reacción de estado sólido y con el uso de materiales precursores de alta pureza (99.9%) se logrará obtener características microestructurales deseadas como; un tamaño de grano adecuado (~1 μm) y una fase con propiedades ferroeléctricas.

Objetivo general y objetivos específicos

Objetivo general

Crear dispositivos electrocerámicos, mediante el método de reacción en estado sólido, la fórmula estequiométrica Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃ y dopaje en el rango de 0.001 hasta 0.15 de Gd³⁺ y Eu³⁺, para su aplicación como dispositivos condensadores.

Objetivos específicos

- Sintetizar compactos cerámicos tipo Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃ mediante el método de reacción en estado sólido para su aplicación como condensadores.
- Analizar la evolución estructural de soluciones sólidas tipo Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃, mediante DRX, Refinamiento Rietveld y espectroscopia Raman para determinar los efectos del dopaje en la estructura de BaTiO₃.
- Analizar la morfología y la composición química de las soluciones sólidas por medio de microscopia electrónica de barrido y EDS para determinar la concentración de dopante adecuada.
- Determinar las propiedades dieléctricas en el rango de dopaje de 0.001 a 0.15 de Gd³⁺ y Eu³⁺, para su posible aplicación como condensadores.
- Crear dispositivos electrocerámicos que cumplan con las especificaciones de la serie KHB (variación de capacitancia de ± 10% en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz) del Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos (IEEE), la Comisión Electrotécnica Internacional (Normal IEC 60384-9), y la Alianza de Industrias Electrónicas (Norma EIA 198), de condensadores cerámicos de disco con terminales radiales.

Antecedentes

El BaTiO_3 es un material cerámico con estructura cúbica centrada en las caras tipo perovskita; los iones de bario (Ba) están rodeados por 12 iones de oxígeno como se muestra en la Figura 1. El titanio se localiza en los espacios intersticiales octaédricos formados por los iones de oxígeno. Comparando los radios atómicos de los iones de Ba con los del titanio (Ti) se observa que los espacios intersticiales son demasiado grandes para que el ion de Ti sea estable en ellos. Con un campo eléctrico aplicado a la estructura del BaTiO_3 se logra que los iones de Ti se alineen y generen una gran polarización y una alta constante dieléctrica, debido al alto grado de polarización por la existencia de posiciones de energía mínima descentradas a la dirección de cada ion de oxígeno y a la carga de +4 del Ti [5].

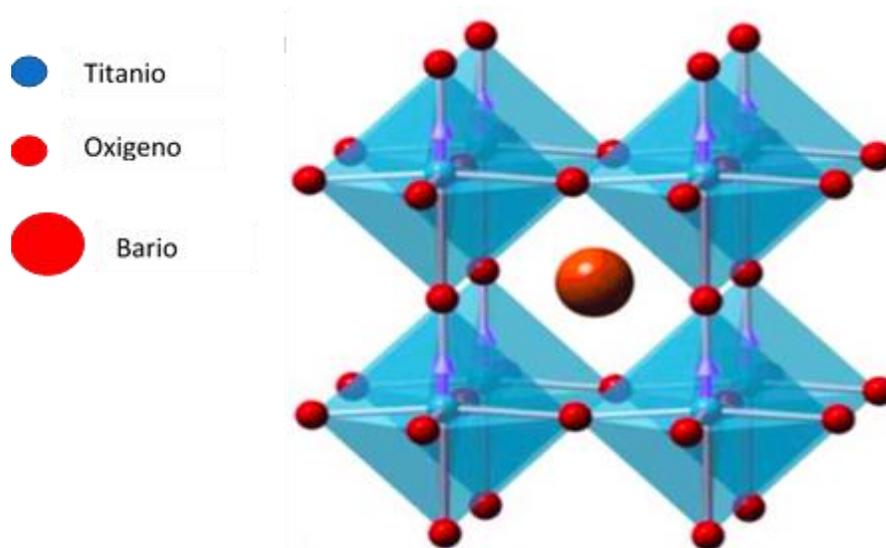


Figura 1. Estructura tipo perovskita de BaTiO_3 .

Cuando la temperatura de BaTiO_3 se reduce ligeramente por debajo de 120°C (temperatura de Curie), se produce una transformación en la que la estructura de BaTiO_3 cambia de cúbica a tetragonal. La estructura tetragonal y tiene un comportamiento ferroeléctrico y por lo tanto presenta histéresis en la polarización cuando se le aplica un campo eléctrico, además que también presenta propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas [1-4]. En la transición de fase de cúbica a tetragonal un eje cristalográfico aumenta en longitud (de 4.010 a 4.022 Å) y los otros dos disminuyen en longitud (de 4.010 a 4.004 Å). La carga positiva en una dirección aumenta cuando el ion Ti^{4+} se desplaza hacia ella.

Polarización

BaTiO₃ posee polarización espontánea; conservan un dipolo incluso después de que se haya eliminado un voltaje aplicado. El comportamiento ferroeléctrico depende de la estructura cristalina. El cristal debe ser no centro simétrico y contener posiciones alternativas del átomo u orientaciones moleculares para permitir la inversión del dipolo y la retención de la polarización después de que se elimine el voltaje [5]. La polarización es un momento dipolar por unidad de volumen y existen distintos mecanismos de polarización existentes son: la polarización electrónica que se origina en todos los materiales dieléctricos, cuando un campo eléctrico, (E), actúa sobre un átomo individual, los electrones que rodean cada núcleo se desplazan muy ligeramente en la dirección del electrodo positivo y luego el núcleo se desplaza muy ligeramente en la dirección del electrodo negativo, la polarización desaparece inmediatamente cuando el campo eléctrico se elimina [5] [6]. Mientras que, la polarización de orientación se presenta si el sistema está compuesto de moléculas heteronucleares (no simétricas), la disposición de los átomos individuales dentro de la molécula puede ser tal que la molécula tenga un momento dipolar permanente. Los ejemplos son H₂O, HCl, CH₃Br, Hf y C₂H₅ (NO₂) [6]. Este mecanismo tiene un grado de polarización mucho mayor que la polarización electrónica [5]. Sin embargo, en los sólidos, las moléculas generalmente están demasiado unidas para que ocurra la polarización de orientación.

Por otra parte, la polarización por carga espacial se origina por cargas aleatorias causadas por radiación cósmica, deterioro térmico o están atrapados en el material durante el proceso de fabricación [5]. Finalmente, la polarización atómica o iónica se origina al aplicarse un campo eléctrico que tiene como resultado el desplazamiento de átomos o iones dentro de una estructura cristalina, cambiará el momento de la molécula debido a que el campo tiende a estirar los enlaces entre los iones. Los efectos de polarización, a través de este mecanismo, son variados, ya que dependen de la estructura cristalina, la presencia de solución sólida y otros factores [5] [6]. Cuando se aplica un campo eléctrico a dos placas planas de un metal, una placa se vuelve positiva y la otra negativa. El campo eléctrico causa polarización en el material en el espacio entre las placas conductoras [5].

Los cristales ferroeléctricos poseen regiones con polarización uniforme llamada dominios ferroeléctricos. Dentro de un dominio, todos los dipolos eléctricos están alineados en la misma dirección. Hay muchos dominios en un cristal separados por interfaces llamadas paredes de dominio. Un dominio único puede obtenerse mediante el movimiento de la pared del dominio hecho posible mediante la aplicación de un campo eléctrico. Un campo muy fuerte podría conducir a la inversión de la polarización en el dominio, conocido como cambio de dominio [12]. La característica clave de un cristal ferroeléctrico es que la dirección de la polarización se puede revertir mediante la aplicación de un campo eléctrico y que se producen bucles de histéresis.

Proceso de sinterización

La sinterización es una técnica de densificación de compactos cerámicos en la cual se eliminan los poros gracias a que los granos iniciales adyacentes crecen y se enlazan fuertemente. Para que la sinterización ocurra se debe contar con un mecanismo de transporte de material de sinterización como la difusión atómica o el flujo viscoso, y es necesaria una fuente de energía para activar y sostener este transporte de material. La principal fuente de energía es el calor lo que permite disminuir la energía libre de la superficie de los granos o límites de grano. El mecanismo de transporte de materia se realiza por difusión atómica desde el interior de los granos hacia los poros lo que conduce a la densificación del compacto o por engrosamiento de la microestructura con el remordimiento de los granos alrededor de los poros sin lograr realmente una disminución del volumen de los poros. Durante el proceso de sinterización el pellet sufre cambios físicos que se clasifican en tres etapas;

- 1) En la etapa inicial los granos se reordenan, con un pequeño movimiento o rotación adyacente para incrementar el número de puntos de contacto entre ellos, posteriormente se forman cuellos en los puntos de contacto entre los granos donde el mecanismo de transporte de materia se lleva a cabo, posteriormente se da un crecimiento bastante rápido del cuello entre partículas por difusión, transporte de vapor, flujo plástico o flujo viscoso. Al inicio, la gran diferencia entre las curvaturas de las superficies se elimina y la contracción (o densificación) acompaña el crecimiento del cuello para los mecanismos densificadores. En la Figura 3(a) se presenta un material que consta de partículas esféricas en contacto, en la Figura 3(b) se muestra las partículas con cuellos de sinterización formados y en la Figura 3(c) se presenta una micrografía de la morfología de las partículas con cuellos de sinterización formados, las cuales representan el proceso de la etapa uno que se desarrolla hasta que el radio del cuello entre las partículas alcanza un valor aproximado de 40% al 50% del radio de la partícula. El porcentaje de densidad teórica del compacto en verde se estima en un rango del 50% al 60%, durante la etapa uno se desarrolla una contracción lineal de 3 a 5% o un aumento del porcentaje de densidad teórica hasta aproximadamente el 65% cuando dominan los mecanismos densificadores.

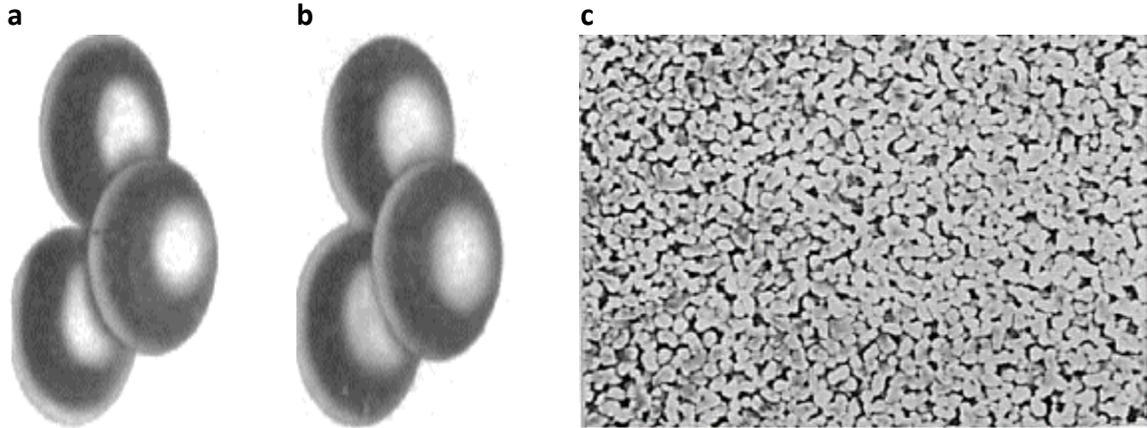


Figura 3. Etapa inicial del proceso de sinterización; (a) partículas esféricas en contacto, (b) formación de cuellos de sinterización entre partículas y (c) micrografía de morfología de partículas esféricas con cuellos de sinterización formados, con porosidad continua. Imagen obtenida de Rahaman, M. N. (2017).

- 2) En la etapa intermedia, los cuellos entre los granos aumentan, los granos crecen al moverse el límite de grano consumiendo granos adyacentes lo que permite cambios geométricos que son necesarios para acomodar más cuellos en crecimiento los centros de los granos originales se acercan y se consolidan en un nuevo grano con una estructura de tetracaidecaedro (formado con seis caras cuadradas y ocho hexagonales) como se muestra en la Figura 4(a), lo que origina la contracción del compacto. La porosidad durante esta etapa es continua como un espagueti que se asienta a lo largo de los bordes del grano, como se muestra en la micrografía de la Figura 4(b), posteriormente la densificación ocurre cuando los poros se encogen en su sección transversal y se vuelven inestables lo que ocasiona que se desprenda y se origina porosidad aislada, este proceso representa la mayor parte del proceso de sinterización y termina cuando se alcanza aproximadamente el 90% de densidad teórica.

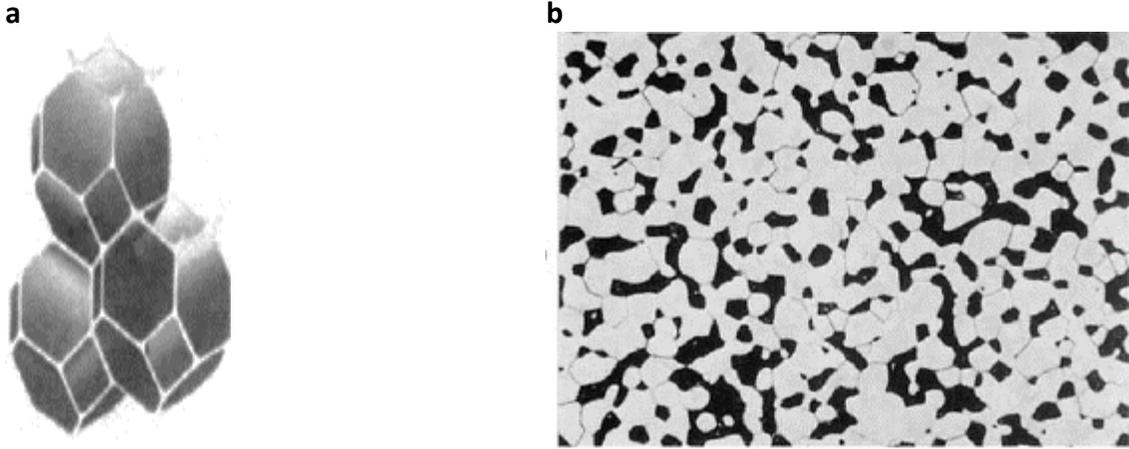


Figura 4. Etapa intermedia del proceso de sinterización, (a) tetracaidecaedro con porosidad en las aristas y (b) morfología con porosidad continua y cerrada o aislada. Imagen obtenida de Rahaman, M. N. (2017).

- 3) En la etapa final, se caracteriza por el crecimiento de grano los granos crecen hasta alcanzar su tamaño final, los poros son desplazados a las esquinas de los granos con estructura de tetracaidecaedro, como se muestra en la Figura 5(a) y posteriormente esos poros se encogen continuamente y pueden ser eliminados por completo como se muestra en la micrografía de la Figura 5(b) [46].

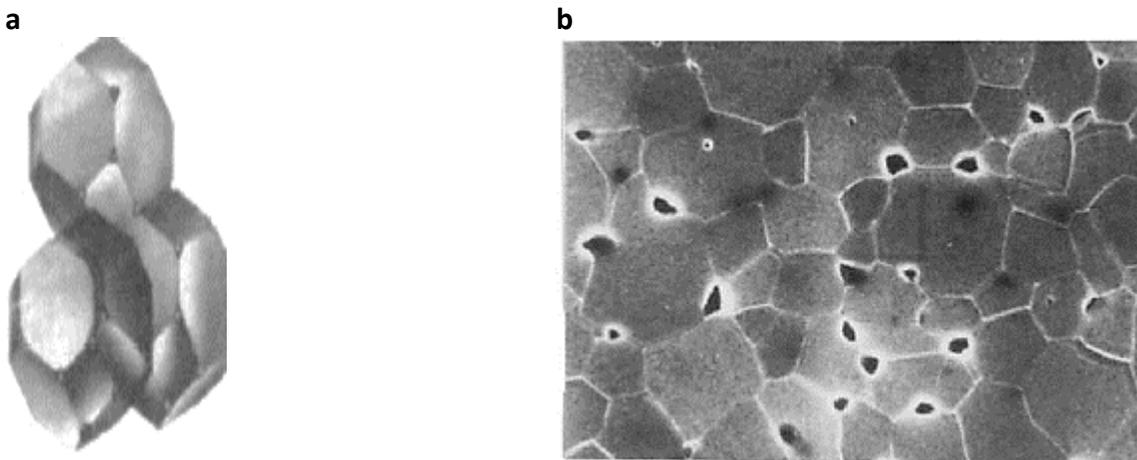


Figura 5. Etapa final del proceso de sinterización, (a) tetracaidecaedro con porosidad en los vértices y (b) morfología con porosidad continua y cerrada o aislada. Imagen obtenida de Rahaman, M. N. (2017).

Piezoelectricidad

La capacidad de ciertos materiales cristalinos para desarrollar una carga eléctrica proporcional a una tensión mecánica se denomina piezolectricidad [8]. Solo los cristales que son anisotrópicos sin centro de simetría son piezoeléctricos (hay 32 clases de cristales, 20 de ellos son los piezoeléctricos). Incluso estos no son piezoeléctricos en todas las direcciones. El efecto piezoeléctrico es reversible al someter a un voltaje aplicado externamente porque los cristales piezoeléctricos cuando se someten cambian de forma en una pequeña cantidad [5]. El efecto piezoeléctrico fue descubierto por Pierre y Jacques Curie y se informó por primera vez en 1880. Los Curie identificaron la piezolectricidad en varios cristales individuales producidos de forma natural y en laboratorio. Los ejemplos incluyeron cuarzo, blenda de zinc (esfalerita), boracita, turmalina, topacio, azúcar y sal de Rochelle (tetrahidrato de tartrato de sodio-potasio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)). El fenómeno piezoeléctrico ha llevado al uso generalizado de cerámicas piezoeléctricas como transductores en dispositivos ultrasónicos, micrófonos, pastillas de fonógrafo, acelerómetros y dispositivos de sonar [5]. De hecho, la primera aplicación significativa de estos materiales ocurrió durante la Primera Guerra Mundial, cuando Langevin desarrolló un medio para generar ondas acústicas en el agua para señalar y detectar submarinos alemanes. Estas primeras formas de sonar activo emplearon el uso de cuarzo piezoeléctrico. Los materiales piezoeléctricos policristalinos que pueden formarse fácilmente en varias formas y tamaños utilizando el procesamiento convencional y que presentan un comportamiento ferroeléctrico son el centro de atención [10].

Los materiales piezoeléctricos pueden realizar las funciones de sensor y actuador, se les puede considerar materiales inteligentes llegando incluso a un dispositivo sintonizable "muy inteligente" o más, en una "estructura inteligente" cuyas funciones de sensor y actuador están inter-correlacionadas con un chip de procesamiento integrado [9]. La polarización se produce en cristales individuales de algunos materiales cuando existe tensión aplicada, un lado del cristal deriva una carga positiva neta y el lado opuesto deriva una carga negativa neta.

Constante dieléctrica

La constante dieléctrica o permitividad relativa, que es la capacidad de un material para permitir el flujo del campo eléctrico a través de él. La constante dieléctrica se ve afectada por la frecuencia, la frecuencia del campo eléctrico aplicado o la frecuencia de otros campos electromagnéticos que inciden en el material. La polarización requiere tiempo para responder a un campo eléctrico aplicado. La polarización electrónica ocurre muy rápidamente y está presente incluso a altas frecuencias. Por ejemplo, la luz visible es de frecuencia relativamente alta (10¹⁵ ciclos por segundo) y tiene una interacción eléctrica con la polarización electrónica de un dieléctrico. La polarización de la orientación molecular solo se ve afectada por las bajas frecuencias. En el campo de alta frecuencia, las moléculas no tienen tiempo para realinearse con cada ciclo [5].

Pérdida dieléctrica

La pérdida dieléctrica determina el desempeño de un dispositivo electrocerámico. Un dieléctrico que no permite el flujo de carga eléctrica, solo un desplazamiento de carga por polarización se considera un dieléctrico ideal. Por lo tanto, la corriente conduce el voltaje en 90° ; o fuera de fase por un cuarto de ciclo. Los materiales reales siempre tienen alguna pérdida. El ángulo de fase entre la corriente y el voltaje no es exactamente 90° ; la corriente conduce el voltaje por $90-\delta$, donde δ se define como el ángulo de retraso. El ángulo de retraso, δ , es la medida de la pérdida de potencia dieléctrica. *Pérdida de potencia* = $\pi f V_0^2 \epsilon_r \tan \delta$. El producto " $\epsilon_r \tan \delta$ " se llama factor de pérdida y " $\tan \delta$ " se conoce como tangente de pérdida o factor de disipación. Por lo tanto, el factor de pérdida caracteriza la utilidad de un material como dieléctrico o como aislante; en ambos casos es deseable una tangente de baja pérdida [7]. La pérdida dieléctrica resulta de varios mecanismos: migración de iones, polarización electrónica, vibración iónica y deformación. La migración de iones es el mecanismo más importante para la mayoría de las cerámicas. Este mecanismo se ve fuertemente afectado por la temperatura y la frecuencia. Las pérdidas debidas a la migración de iones aumentan a bajas frecuencias y a medida que aumenta la temperatura [5]. Otra pérdida de energía indeseable en los dieléctricos surge del sobrecalentamiento o calentamiento cíclico, lo que conduce a la degradación del dieléctrico y la ruptura [7].

Resistencia dieléctrica

La propiedad de la resistencia dieléctrica, es la capacidad del material para soportar un campo eléctrico sin degradarse y permitir que pase la corriente eléctrica. Tiene unidades de voltios por unidad de espesor del material dieléctrico, voltios por mil (milésima de una pulgada) o voltímetro porcentual se utilizan a menudo [5]. Si el campo aplicado excede cierto valor crítico, el material dieléctrico se descompone y conduce electricidad y esto limita las condiciones de funcionamiento de los dieléctricos que se usan en aisladores o condensadores [6]. En los condensadores antiguos, la ruptura puede ocurrir a intensidades de campo relativamente bajas si el dieléctrico ha sufrido abuso químico y mecánico [7].

Capacitancia

La capacitancia es la propiedad que tiene un material de recoger, almacenar y suministrar energía en forma de carga eléctrica. Los campos eléctricos estáticos surgen de cargas eléctricas, líneas de campo eléctrico que comienzan y terminan en cargas eléctricas. Así la presencia del campo indica la presencia tanto de cargas eléctricas positivas y negativas en las dos placas de la Figura 6(a)(b). Deja que la carga $+Q$ coulombs en una placa y $-Q$ coulombs en la otra. La propiedad de este par de placas que determina cuánta carga corresponde a una determinada diferencia de potencial entre las placas se llama su capacitancia (definida por la ecuación 1) [39]:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde;

C = capacitancia

Q = carga

V = voltaje

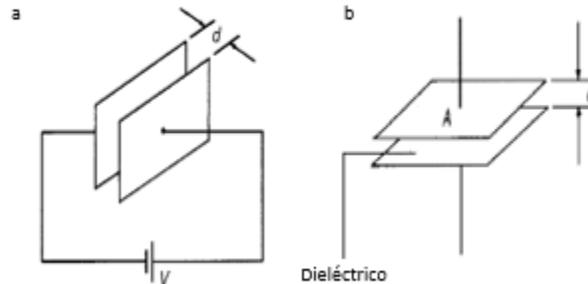


Figura 6. (a) Ilustración concepto de capacitancia, (b) Ilustración capacitor paralelo.

La unidad de capacitancia es el faradio (f) (o más generalmente μF (10^{-6} f) o pF (10^{-12} f), que es definida como la capacitancia cuando una diferencia de potencial de un voltio aparece a través de las placas cuando se carga con un coulomb.

Cada sistema de conductores eléctricos posee capacitancia, por ejemplo, hay capacitancia entre los conductores de líneas de transmisión aérea y también entre los cables de un teléfono. En estos ejemplos, la capacitancia es indeseable, pero tiene que ser aceptado, minimizado o compensado. Hay otras situaciones en las que la capacitancia es una propiedad deseable. Los dispositivos especialmente contruidos para poseer capacidad se denominan capacitores (o condensadores). En su forma más simple, un capacitor consta de dos placas que están separadas por un material aislante conocido como dieléctrico. El condensador tiene la capacidad de almacenar una cantidad de electricidad estática [39].

Permitividad relativa

En cualquier punto de un campo eléctrico, su fuerza eléctrica (E), mantiene el flujo eléctrico y produce un valor particular de densidad de flujo eléctrico (D), en ese punto. Para un campo establecido en el vacío (o para propósitos prácticos en el aire), la relación D/E es una constante (ϵ_0), es decir (ecuación 2)

$$\epsilon_0 = \frac{D}{E} \quad (\text{ec. 2})$$

Donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío con un valor de $8.85 \times 10^{-12} \text{f/m}$

Cuando un medio aislante, como mica, papel, plástico o cerámica, se introduce en la región de un campo eléctrico se modifica la relación de D/E (ecuación 3)

$$\epsilon_0 \epsilon_r = \frac{D}{E} \quad (\text{ec. 3})$$

Donde ϵ_r , la permitividad relativa del aislante del material, indica su poder aislante comparado con el del vacío $\epsilon_r = \frac{\text{densidad de flujo en el material}}{\text{densidad de flujo en el vacío}}$.

Capacitor de placas paralelas; para un capacitor de placas paralelas, como el mostrado en la Figura 6(b), la capacitancia (C) es proporcional al área de las placas, inversamente proporcional a la separación entre las placas (el espesor del dieléctrico) y depende de la naturaleza del dieléctrico, definido por la ecuación 4.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (\text{ec. 4})$$

Los capacitores se encuentran en los circuitos eléctricos y electrónicos de una gran cantidad de dispositivos electrónicos, en los cuales su principal función es la de almacenar energía y suministrarla al circuito al que se encuentran conectados, de ahí la importancia de estudiar la propiedad que les permite cumplir con su función [39].

Factor de calidad

Otra propiedad importante de los capacitores es el factor de calidad que involucra un término que considera la máxima energía almacenada por ciclo sobre la energía pérdida por difusión como se muestra en ecuación 5. Entre mayor sea el factor de calidad menores serán las pérdidas de energía por lo tanto es fundamental estudiar esta característica. Por ejemplo, en la aplicación de cerámicos piezoeléctricos en algunos dispositivos de alta potencia como motores ultrasónicos y en aplicaciones donde se desee reducir el calor generado por la pérdida mecánica ($1/Q_m$). El desarrollo de la fórmula del factor de calidad se muestra a continuación [40].

$$Q_m = 2\pi * \frac{\text{Máxima energía almacenada por ciclo}}{\text{Energía perdida por disipación por ciclo}} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde.

Q_m = Factor de calidad del material

I_m = Intensidad de corriente en el material

R_m = Resistencia

$$\text{Máxima energía almacenada por ciclo} = \frac{1}{2} C \left(\frac{I_m}{2\pi F C} \right)^2 \quad (\text{ec. 6})$$

Donde.

I_m = Intensidad de corriente en el material

C= capacitancia

F= frecuencia

$$\text{Energía perdida por disipación por ciclo} = \frac{1}{2}(I_m)^2 \frac{R}{F} \text{ (ec. 7)}$$

Donde.

I_m = Intensidad de corriente en el material

C = Resistencia

F = frecuencia

Sustituyendo la ecuación 6 y ecuación 7 en la ecuación 5 se obtiene la ecuación 8.

$$Q_m = 2\pi * \frac{\frac{1}{2}C \left(\frac{I_m}{2\pi FC}\right)^2}{\frac{1}{2}(I_m)^2 \frac{R}{F}} \text{ (ec. 8)}$$

Eliminando términos semejantes se obtiene la ecuación 9

$$Q_m = 2\pi * \frac{\frac{1}{C(2\pi F)^2}}{\frac{R}{F}} \text{ (ec. 9)}$$

Y finalmente, resolviendo las operaciones, tenemos la ecuación 10.

$$Q_m = \frac{1}{2\pi FCR} \text{ (ec. 10)}$$

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de capacitancia para todas las composiciones en estudio y en las frecuencias de 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz.

Estado del arte

A continuación, se enlistan el estado del arte de los dopante en BaTiO₃ (ver Tabla 1) con una sustitución sencilla, se presentan el elemento dopante, el año, las técnicas de síntesis, los autores y los resultados obtenidos.

Tabla 1. Dopantes en el BaTiO₃, sustitución sencilla.

Dopante	Año	Técnicas de síntesis	Autores	Resultados obtenidos
Li(+)	2019	Reacción en estado sólido	C. Meric Guvenc y Umut Adem	La supresión de la polarización por debajo de la temperatura de Curie debido al efecto del envejecimiento de las cerámicas BaTiO ₃ dopadas con Li ⁺ hasta un 23% en TC.
Ni	2019	Reacción en estado sólido	Nguyen Xuan Duong, et al.	Transición de fase polimórfica de interés para la realización artificial de una fase exótica en materiales complejos de óxido por dopaje.
Ca	2019	Sol-Gel, precalentando el gel seco con microondas antes de la calcinación	A. Salhia, S. Sayouri, et al.	El estudio de impedancia indica la presencia de efectos de relajación dieléctrica en el límite de granos y granos en las muestras. Los valores de la energía de activación sugieren que la conducción puede ser el resultado de defectos y portadores de carga.
Eu	2017	Reacción en estado sólido	I. Jankowska-Sumara, et al.	La adición de iones Eu conduce a la formación de una nueva fase intermedia. Las mediciones XPS revelaron que los iones Eu pueden tener un estado de oxidación 2+ y 3+ y que los mismos ocupan la posición A y/o B en la red de perovskita.
Mn	2019	Reacción en estado sólido y enfriamiento por agua	Da Jeong Kim, et al.	La cerámica enfriada por agua dopada con Mn ²⁺ mostró el mayor coeficiente del sensor piezoeléctrico directo de 313 pC / N y el coeficiente del actuador piezoeléctrico inverso, coeficiente del sensor piezoeléctrico directo de 352pm / V, con alta temperatura de transición de fase Curie (482 ° C).
Fe y Mo	2017	Cálculos teóricos.	Fan Yang, et al.	Se podría reducir la banda prohibida del BaTiO ₃ , la masa efectiva del orificio aparentemente disminuye, mejora la transferencia de carga, mejora la propiedad fotoeléctrica.

Sn	2019	Solución coloidal.	M. Selvaraj, et al.	El Sn ⁴⁺ dopando BaTiO ₃ ha creado no centro-simetría, que podría utilizarse para mejorar la eficiencia en las células solares romboédricas basadas en BaTiO ₃ .
Ho	2018	Óxidos mixtos	Da-Yong Lu, et al.	El límite de solubilidad de Ho ³⁺ en el BHTH de grano fino (0.5 μm) es x = 0.03. Se observó un fenómeno anormal: la temperatura de Curie de BHTH cambió hacia temperaturas altas de 128 °C a x = 0.01 a 131 °C a x = 0.03. Se infiere que Ho ³⁺ es un co-dopante potencial para lograr la especificación X8R cuando BaTiO ₃ está dopado con Ho ³⁺ y otros tipos de iones.
Ce y Eu	2006	Prensado en frío	ZHANG, Ya-min, et al.	El pico Curie de BaTiO ₃ se desplaza hacia la temperatura ambiente a velocidades de 3 °C/mol de átomos de Ce y 10 °C/mol de átomos de Eu (Eu≤5%), respectivamente. En comparación con las cerámicas CBT, las cerámicas EBT muestran ventajas significativas, como una distribución estrecha del tamaño de grano fino (1 μm), una menor porosidad y una mayor densidad (5.85 g / cm ³), una dependencia de la temperatura dieléctrica más estable (ε' = 1600–1800 a t <50 °C) y un factor de disipación más bajo (<0.05). La estabilidad de la constante dieléctrica con frecuencia en BaTiO ₃ puede extenderse a 107 Hz debido al dopaje con Ce y Eu.
Nb	2000	Reacción en estado sólido	K. Kowalski, M. et al.	Se determinó el límite de solubilidad de Nb en BaTiO ₃ estequiométrico (Ba/Ti = 1) a 1573 K en aire es 5 at% y se definió el exponente p (O ₂) de la conductividad eléctrica (1/n _σ = 1/3.9); este exponente es consistente con el modelo de trastorno por defecto derivado de BaTiO ₃ dopado con Nb. La energía de activación de la conductividad eléctrica para BaTiO ₃ dopado con Nb depende tanto del contenido de p (O ₂) como de Nb.
Ta	1994	Reacción en estado sólido	A. M. Abakumov, et al.	La principal característica de las dos estructuras es la presencia de dos tipos de caras octaédricas compartidas (FSO) con diferentes ocupaciones por átomos de Ta, átomos de Ti y vacancias, lo que resulta en la formación de una superestructura. Se mostró que en la Ba ₈ Ta ₄ Ti ₃ O ₂₄ los pares FSO ocurren en un orden y en la estructura Ba ₁₀ Ta _{7.094} Ti ₁ O ₃₀ en un desorden. La existencia de un amplio rango de

soluciones solidas se mostró como consecuencia de la presencia de dos tipos de cara octaédrica compartida.

La	2010	Método precursor polimérico	M. M. Vijatovic, et al.	Se encontró que el dopado con La tiene significativos efectos en el tamaño de partícula de los polvos y el tamaño de grano del cerámico, la influencia de la concentración de La en la inhibición del tamaño de grano, mejora las propiedades dieléctricas del BaTiO ₃ . La relación entre el tiempo de sinterizado, tamaño de grano, propiedades estructurales y eléctricas del BaTiO ₃ fueron analizadas.
Cr, Co, Fe, Ni, Y, Er, Tb, Gd, Pr y La	2000	Método de estado sólido	M. T. Buscaglia, et al.	Determinación de la estructura cristalina del BaTiO ₃ sin dopar y dopada con los elementos Cr, Co, Fe, Ni, Y, Er, Tb, Gd, Pr y La. Simulación con software de la tendencia a ocupar los sitios en la estructura cristalina; 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 los iones de metales de transición, la sustitución en el sitio de Ti con compensación de vacantes de oxígeno está confirmada, aunque su comportamiento se reproduce con menos precisión.
Sm ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Ce ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅	2004	Molienda de alta energía y reacción en estado sólido.	Zhi Cheng Li y Bill Bergman.	Las propiedades eléctricas y las características de envejecimiento están relacionadas con la oxidación interior y las reacciones de reducción. Se supone que las electronegatividades de los átomos son un factor primario para la reacción de reducción.
Gd	2009	Ablación con láser en sustratos de vidrio y silicio	A.Y. Fasasia, et al.	El tamaño de grano promedio de sustratos de silicio fue de 30 nm. La película tiene una estructura tetragonal con una relación "c/a" de 1.03, lo que significa que la incorporación de Gd en BaTiO ₃ condujo al alargamiento del eje C. La banda prohibida, con recocido y con la incorporación de Gd presenta transiciones permitidas directas (4,35 eV) e indirectas (3,88 eV). La propiedad dieléctrica en condiciones ambientales dio un tiempo de relajación (t) de 1.6 x 10 ⁻⁴ s y conducción por polar pequeño encendido con el inicio de polar en la conducción establecida a unos 7 kHz.

Dy	2005	Método hidrotermal.	Y. Pu, W. Chen, et al.	Una concentración de Dy de 0,75% en moles, inhibe el crecimiento anormal del grano y los parámetros reticulares del grano se elevan al máximo. Además, con la alta densidad de del BaTiO ₃ dan como resultado sus excelentes propiedades dieléctricas. La constante dieléctrica relativa (25 °C) llega a 4100. El coeficiente de temperatura de la capacitancia varía de -10 a 10% dentro del rango de temperatura de -15 ° C –100 ° C, y la intensidad del campo eléctrico de ruptura (corriente alterna) alcanza 3,2 kV / mm. Este BaTiO ₃ podría usarse en la fabricación de condensadores cerámicos de alto voltaje.
Ag	2011	Método sol-gel.	Sue Hao, et al.	La resistividad más baja de $\rho = 5.644\Omega \cdot m$ se obtuvo cuando $n(\text{Ag}): n(\text{Ba}) = 0.0010$ y después de que el polvo se procesó por calcinación a 800 ° C durante 2 h por primera vez y 500 ° C durante 2.5 h la segunda vez. Las investigaciones de XRD y FTIR y las mediciones de conductividad eléctrica combinadas demostraron que Ag ⁺ entró en la red de BaTiO ₃ y sustituyó a Ba ²⁺ , formando vacantes de oxígeno, que son las principales razones de la semi-conductividad.
La	2011	Método de estado sólido.	A. I. Ali y Saleh H. Kaytbay.	La resistividad y la concentración del portador aumentaron con el aumento de la temperatura (300 K - 800 K). La movilidad de la muestra mostró una dependencia exponencial de la temperatura y el valor de la movilidad está muy de acuerdo con los valores teóricos. 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.
Eu	2009	Método sol gel y recubrimiento por inmersión.	Margarita García-Hernández, et al.	Las películas Eu ³⁺ ~ 500 nm de espesor, cristalizadas después del tratamiento térmico a 700°C. Los polvos revelaron una morfología esférica y de forma de barra. La calidad óptica de las películas mostró una banda predominante a 615 nm bajo una excitación de 250 nm.

De la misma forma, a continuación, se enlistan, en la Tabla 2, el estado del arte de los dopante del BaTiO₃ con doble sustitución, se presentan el elemento dopante, el año, las técnicas de síntesis, los autores y los resultados obtenidos.

Tabla 2. Lista de dopantes dobles en BaTiO₃.

Dopante	Año	Técnicas de síntesis	Autores	Resultados obtenidos
Eu y Cr	2018	Óxidos mixtos, Reacción en estado sólido	Da-Yong Lu y Yue Lianga	Estados de valencia mixtos de Eu ³⁺ / Eu ²⁺ y Cr ³⁺ / Cr ⁵⁺ . Se inhibió en gran medida el crecimiento de grano. Dos picos de permitividad de BETC con $x \geq 0.02$ fueron característicos de una distribución de concentración de dopante no homogénea. Para BETC1; expansión en el volumen de células unitarias, relación Eu / Cr muy alta (= 3.5) en granos más gruesos, comportamiento de transición de fase difusa regular, T _m - rápido tasa de desplazamiento de -24 ° C / a% (Eu / Cr), ϵ' RT más alto (= 4550) y tan bajo δ (= 0.0196) en BETC1, así como la destrucción de la estructura núcleo-caparazón en BETC.
Fe y Mn	2015	Reacción en estado sólido	Soumya Rajan, et al.	Fase ferromagnética y ferroeléctrica ambiental sin perder la esencia de ninguna de las propiedades.
La y Ca	2019	Sol – gel	L. Kadira, S. Sayouri, et al.	Los estudios de Impedancia compleja y los de Módulo han sugerido la presencia de efectos de relajación dieléctrica en el límite de masa y grano en los materiales. Los espectros de conductividad revelan la presencia de un mecanismo de salto en el proceso de transporte eléctrico de las muestras.
Fe y Co	2018	Método de los primeros principios basado en el marco teórico funcional de la densidad	Yanan Ma, et al.	Las propiedades fotoeléctricas pueden mejorarse mediante el dopado con Fe / Co debido a la energía de activación requerida para el fotoelectrón, la transición se reduce de manera efectiva. El fenómeno de desplazamiento hacia el rojo, el efecto puente de las bandas de impurezas y la fuerte hibridación orbital, sugieren que pueden ser candidatos potenciales para materiales optoelectrónicos aplicados en el campo de la conversión de energía.
Nb y Sb	2012	Método de estado sólido.	Liang Fang, et al.	La optima temperatura de sinterización fue reducida de 1460 a 1380 °C, los factores de calidad (Q x f) fueron efectivamente mejorados

				de 22,900 a 38,000 GHz y τ_f fueron significativamente disminuidas de 110 ppm/°C to 2 ppm/°C, mientras la constante dieléctrica disminuyo de 49 a 35. Una buena combinación de las propiedades dieléctricas de microonda con $\epsilon_r = 37.5$, $Qxf = 38000$ GHz, $\tau_f = 15$ ppm/°C fueron obtenidas cuando $x = 1.5$.
Bi, Mg y Ta	2015	Reacción de estado sólido.	Dandan Ma, et al.	A medida que se promovía el crecimiento de BMT ($0.06 \leq x \leq 0.1$), la estabilidad de la temperatura de la permitividad fue marcada mente mejorada ($\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} 30^\circ\text{C} \leq \pm 15\%$), una alta permitividad relativa (aproximadamente 1000-2000) y una baja pérdida ($\leq 2\%$) fueron obtenidos sobre un amplio rango de temperatura de 30°C a 150 °C en 1 kHz. Además, cuando $x = 0.08$ y 0.1 , $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} 30^\circ\text{C}$ fue $\leq \pm 10\%$. Estos resultados indican que (1-x) BT-xBMT cerámico puede ser apto para aplicaciones dieléctricas estables térmicamente.
(La, Sm, Dy, Ho, Er y Mg	1999	Método hidrotermal.	Hiroshi Kishi, et al.	La solubilidad de los iones de tierras raras en la red BT y la relación de sustitución de iones de tierras raras en el sitio Ba disminuyeron a medida que disminuyó el radio iónico. Esto sugiere que la formación de estructuras núcleo-caparazón en el sistema basado en óxido de tierra rara $\text{BT} \pm \text{MgO} \pm$ depende de la relación de sustitución de iones de tierra rara en el sitio Ba.
(Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Nb ⁵⁺ , Ca ²⁺ y Zr ⁴⁺) y Gd ₂ O ₃	2012	Método de reacción en estado sólido	Lingxia Li, et al.	Los patrones XRD ilustran que los iones Gd sustituyen exclusivamente en los sitios Ba con una concentración de Gd ₂ O ₃ por debajo del 0,25% en moles, y sustituyen tanto en el sitio Ba como en el sitio Ti con el aumento de la concentración de Gd ₂ O ₃ . La mejora de la constante dieléctrica puede explicarse por la sustitución anfótera de iones Gd en cerámicas basadas en BaTiO ₃ con mecanismo de autocompensación. Con un dopaje de 0.25% en moles de Gd ₂ O ₃ , la muestra tiene la constante dieléctrica más alta (4327) a temperatura ambiente bajo las especificaciones EIA X7R.

La y Gd	2012	Método de reacción en estado sólido.	E. R. Vance, et al.	La resonancia magnética nuclear en estado sólido mostró que una fracción significativa de los iones La en BaTiO ₃ que contiene 0-04 (unidades de fórmula, uf). de La estaban en coordinación cúbica, independientemente del esquema de compensación de carga empleado
(Cr ³⁺ , Cr ⁴⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Co ³⁺ , Ni ²⁺ y Ni ³⁺ , Y ³⁺) Y (Er ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ , Pr ³⁺ , Pr ⁴⁺ y La ³⁺)	2001	Simulación atomística	María Teresa Buscaglia, et al.	Los iones de los metales de transición sustituyen en el sitio de Ti con compensación de vacante de oxígeno. El Fe y el Co, se oxidan del estado divalente al trivalente durante la incorporación. Se incorpora Ni ²⁺ y Cr ³⁺ . Se predice la formación de pares de defectos estables con diferentes tipos de defectos de red para las impurezas de metales de transición. Para La ³⁺ y Pr ³⁺ , sustituyen en el sitio de bario, mientras que Y ³⁺ , Tb ³⁺ , Gd ³⁺ y Er ³⁺ sustituyen simultáneamente en ambos sitios de cationes. Se prevé la formación de pares de vacantes dopantes-titanio para los iones de tierras raras e Y ³⁺ . La comparación con datos experimentales confirma la dependencia del sitio de sustitución preferido del radio iónico de la impureza. Para dopantes con tamaño intermedio (Y ³⁺ , Er ³⁺ , Tb ³⁺ y Gd ³⁺), la relación Ba/Ti es importante en el mecanismo de incorporación

Actualmente no se encuentra en la literatura un sistema de dopaje doble con elementos de tierras raras de radio iónico intermedio con un mecanismo del tipo Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃ donde se estudie la sustitución doble con el análisis de sustitución en titanio, bario o ambos en rango de dopaje de x=0 hasta x=0.15 de Gd³⁺ y Eu³⁺. Se presenta el efecto del dopaje en la temperatura de Curie y las propiedades dieléctricas como capacitancia, permitividad relativa y pérdida de energía por disipación. Además, para el estudio de los dispositivos electrocerámicos se realiza la caracterización por medio de difracción de rayos x (para determinar evolución estructural e identificación de fases de forma cuantitativa), microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (para determinar morfología y composición química de forma semi-cuantitativa), espectroscopia Raman (para verificar fases), Refinamiento Rietveld (para determinar evaluación estructural de forma cuantitativa) y estudios dieléctricos (para determinar la funcionalidad en el rango de temperatura de 0°C a 200°C y en las frecuencias de 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz).

Desarrollo experimental

Para la obtención y caracterización de soluciones solidas tipo $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$ en las composiciones $x= 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se diseñaron las siguientes etapas experimentales.

1. Determinación estequiométrica y pesado de los reactivos

Para realizar esta etapa se siguieron los 4 pasos enlistados a continuación;

1. Cálculo de composición de polvos precursores $BaCO_3$, TiO_2 , Gd_2O_3 y Eu_2O_3 mediante el mecanismo $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$.
2. Pesado de los reactivos en una balanza analítica.
3. Secado de polvos precursores, dentro de vasos de precipitado cubiertos con vidrios de reloj, en un horno Mufla marca Lindberg durante 8 horas a $200\text{ }^\circ\text{C}$, con la finalidad de eliminar agua higroscópica.
4. Decarbonatado de mezcla de polvos precursores, por tratamiento térmico en un horno modelo 46200 marca Thermolyne, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ por 12 horas.

Los materiales y equipos utilizados para la ejecución de la primera etapa se enlistan en la Tabla 3.

Tabla 3. Materiales y equipos para realizar la etapa 1.

Material	Equipos	Polvos precursores
Espátula	Balanza Analítica	$BaCO_3$ (Sigma-Aldrich cas No. 513-77-9, 99.9% Pureza)
Vasos de precipitado	Mufla marca Lindberg	TiO_2 (Sigma-Aldrich, cas No.13463-67-7, 99.9% Pureza)
Vidrios de reloj	Horno de tubo modelo 211000 marca Barnstead/Thermolyne	Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich, cas No. 278513-25G, 99.9% Pureza)
Algodón		Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, cas No. 1308-96-9, 99.9% Pureza)
Acetona		

2. Mezcla de polvos precursores, tratamiento térmico, fabricación de los pellets y caracterización

Las mezclas de polvos precursores ($\text{Ba}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\text{Ti}_{1-3x}\text{Eu}_{4x}\text{O}_3$) con $x = 0.1, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 1, 5, 10, 15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} fueron molidos en un mortero de ágata durante 40 min usando acetona como medio de control de molienda. Posteriormente, las mezclas se sinterizaron a 1300°C empleando una rampa de calentamiento y enfriamiento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ en un horno mufla 1700M marca thermolyne durante 6 horas en crisoles de platino.

Los polvos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Inel modelo Equinox 2000 con radiación $\text{K}\alpha_1$ de Co. La identificación de fases se realizó por medio del software Match3. Los estudios de morfología de las composiciones $x = 0.001, 0.0015, 0.003$ y 0.006 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se analizaron por medio de microscopia electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM 6701F – 6701. El análisis de la evolución estructural y la verificación de las fases identificadas por difracción de rayos x fueron verificadas por Refinamiento Rietveld (1. Factor de escala y punto Zero., 2. Factor de escala y desplazamiento de especímenes., 3. Factor de escala, desplazamiento de especímenes, parámetros de celda unitaria, parámetros de forma de perfil y coeficiente de fondo 1., 4. Factor de escala, parámetro de celda unitaria, coeficiente de fondo 1 y Parámetro U., 5. Factor de escala, parámetro de celda unitaria, coeficiente de fondo 1. Parámetro U y desplazamiento general de parámetros isotrópicos) usando el software Fullprof y la función de forma de perfil Pseudo-Voigt (5th de Fullprof). El estudio estructural y químico de la transición de fase en las composiciones se desarrolló por el análisis de los modos vibracionales de las composiciones utilizando espectroscopia Raman, en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Gx en un rango de longitud de onda de 0 a 1200.

A continuación, los polvos sinterizados se compactaron en un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, para formar pellets en verde, utilizando una prensa hidráulica con una presión uniaxial de 10 Mpa en frío. Los pellets en verde, posteriormente se sinterizaron a 1300°C durante 6 horas, utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ para obtener cerámicos densos (inter-difusión y reacciones de estado sólido).

La morfología, composición química y distribución química de los pellets sinterizados se analizaron por medio de microscopia electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM 6701F – 6701 - EDS, para verificar las fases y evolución estructural de las composiciones. Los pellets sinterizados se recubrieron con una pasta de plata/platino ESL ElectroScience, por ambas caras y se secaron a 200°C por 1 hora en un horno Mufla marca Lindberg. Las pruebas de capacitancia de los pellets recubiertos se realizaron dentro de un horno tubo marca Barnstead Thermolyne modelo 21100, con un capacitmetro LCR meter DE-5000 en un rango de 25°C a 200°C en las frecuencias de 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz. Los materiales y equipos para llevar a cabo la etapa 2 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Materiales y equipos para llevar a cabo la mezcla de polvos precursores, tratamiento térmico y fabricación de los pellets.

Materiales	Equipos
Mortero de Ágata	Difractómetro Inel modelo Equinox 2000
Acetona	Mufla marca Thermoline modelo 1700M
Bolsas Ziploc de 5 x 5 cm	Prensa Hidráulica
Dado de Acero Inoxidable de 10 mm de diámetro	Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL JSM 6701F-6701
Crisoles de Alúmina	PERKIN ELMER, Spectrum GX NIR FT- RAMAN
Crisoles de Platino	Mufla Lindberg
Etiquetas	Capacímetro LCR meter DE-5000
	horno tubo marca Barnstead Thermolyne modelo 21100

Resultados y discusión

1. Difracción de rayos x

Por medio de difracción de rayos x, Refinamiento Rietveld y el software Match3 y Fullprof se analizó la estructura de las fases en cada composición, los parámetros estructurales a , b , c , el volumen, la relación de tetragonalidad, y el parámetro de confianza x^2 . Donde la relación de tetragonalidad representa el cociente de los parámetros estructurales c y a que representan el grado de tetragonalidad, sobre la temperatura de Curie de 125°C la estructura cristalina de BaTiO_3 es cúbica lo que representa que los parámetros estructurales a y c son iguales y su cociente es 1 ($c/a=1$). En la transición de fase cúbica a tetragonal por debajo de la temperatura de Curie, el parámetro estructural c es mayor al parámetro estructural a lo que representa un grado de tetragonalidad mayor a medida que el cociente de c/a aumenta [40]. El parámetro de confianza x^2 se utiliza en refinamiento Rietveld para determinar el valor de ajuste del modelo de los datos experimentales con la referencia JCPDS obtenida del software Match3, y es calculado del cociente del residuo del patrón pesado (R_{wp}) y el residuo del valor esperado (R_{exp}), donde R_{wp} es el criterio que determina el progreso del refinamiento ya que contiene la función residuo que se minimiza en el refinamiento, y R_{exp} es el criterio que refleja la calidad de los datos que se obtuvieron en el patrón experimental (conteos de la muestra) [41]. Los resultados del análisis estructural de cada composición en polvo se muestran a continuación.

En la Figura 7 se muestra la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , el patrón de difracción corresponde a BaTiO_3 JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a= 3.9787 \text{ \AA}$ y $c= 4.0093 \text{ \AA}$, con un volumen de la estructura cristalina de 63.467 \AA^3 , la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0077. El parámetro de confianza x^2 tiene un valor de 1.5. Los valores determinados para la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se usan como referencia para analizar los cambios estructurales en las composiciones de BaTiO_3 dopadas con elementos de tierras raras Gd^{3+} y Eu^{3+} .

X = 0 % en peso de Gd³⁺ y Eu³⁺

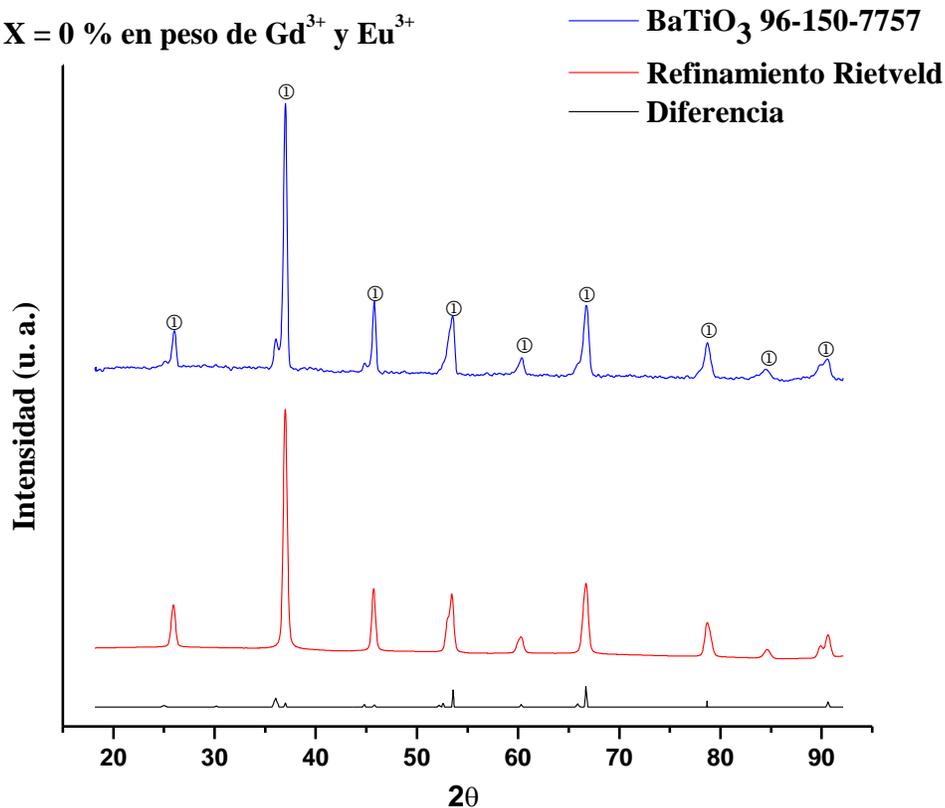


Figura 7. Difractograma de la composición x = 0.0 de Gd³⁺ y Eu³⁺.

En la Figura 8 se muestra la composición x=0.001 de Gd³⁺ y Eu³⁺, el patrón de difracción corresponde a BaTiO₃ JCPDS 96-150-7757 (posiciones 2θ ≈ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; a= 3.9893 Å y c= 4.0276 Å, con un volumen de la estructura cristalina de 64.098 Å³, la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0096. El parámetro de confianza x² tiene un valor de 0.926. En esta composición se presenta un aumento, con respecto a la composición x=0 de Gd³⁺ y Eu³⁺, en los parámetros estructurales a y c, en el volumen y en la relación de tetragonalidad, lo que se atribuye a la incorporación de los elementos dopantes Gd³⁺ y Eu³⁺ en la estructura cristalina de titanato de bario. Además, el aumento en volumen nos indica la sustitución en Ti⁴⁺ por los elementos dopantes Gd³⁺ y Eu³⁺, debido a la diferencia en los radios iónicos la estructura cristalina se expande. Cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para Eu= 0.947 Å, Gd=0.938 Å y Ti=0.605 Å.

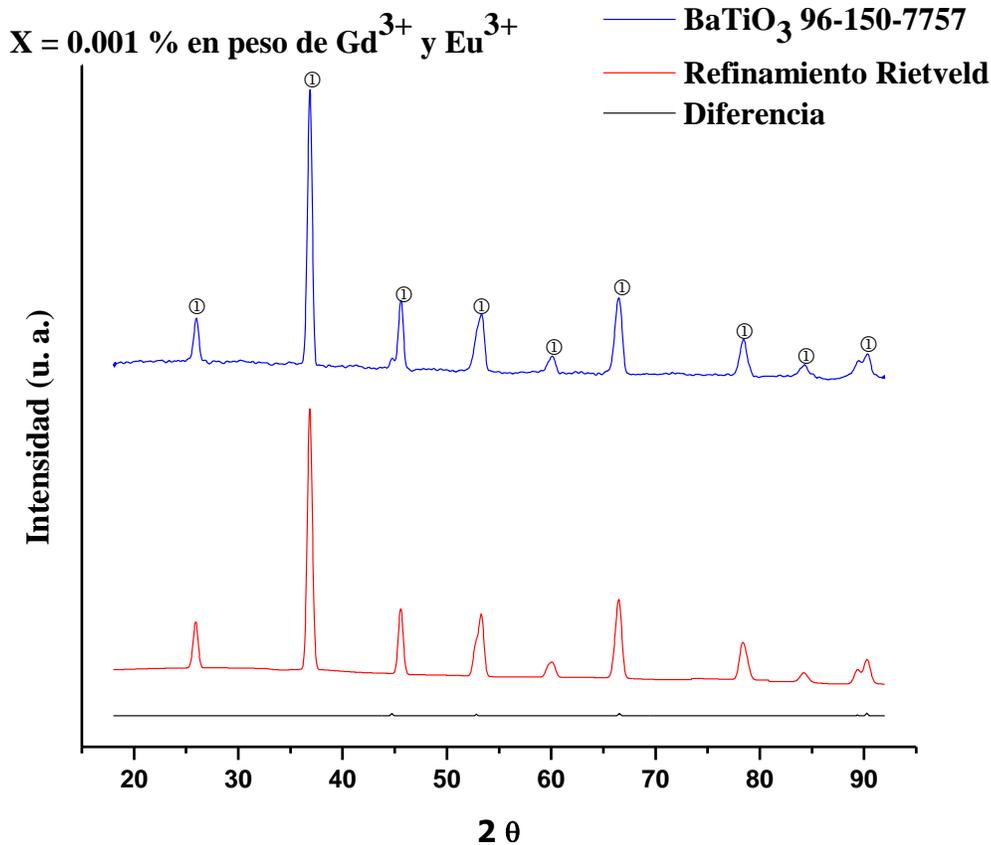


Figura 8. Difractograma de la composición $x = 0.001$ de Gd³⁺ y Eu³⁺.

En la Figura 9 se muestra la composición $x=0.0015$ de Gd³⁺ y Eu³⁺, el patrón de difracción corresponde a BaTiO₃ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a = 3.9922 \text{ \AA}$ y $c = 4.0295 \text{ \AA}$, con un volumen de la estructura cristalina de 64.220 \AA^3 , la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0093. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 0.919. Aumentan los parámetros estructurales a y c , y el volumen con respecto a $x=0.001$ de Gd³⁺ y Eu³⁺. La relación de tetragonalidad disminuye debido a un mayor crecimiento del parámetro estructural a (0.0029 \AA) con respecto al crecimiento del parámetro estructural c (0.0019 \AA). Nuevamente, el aumento en volumen nos indica la sustitución en Ti⁴⁺ por los elementos dopantes Gd³⁺ y Eu³⁺, debido a la diferencia en los radios iónicos la estructura cristalina se expande. Cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para Eu = 0.947 \AA , Gd = 0.938 \AA y Ti = 0.605 \AA .

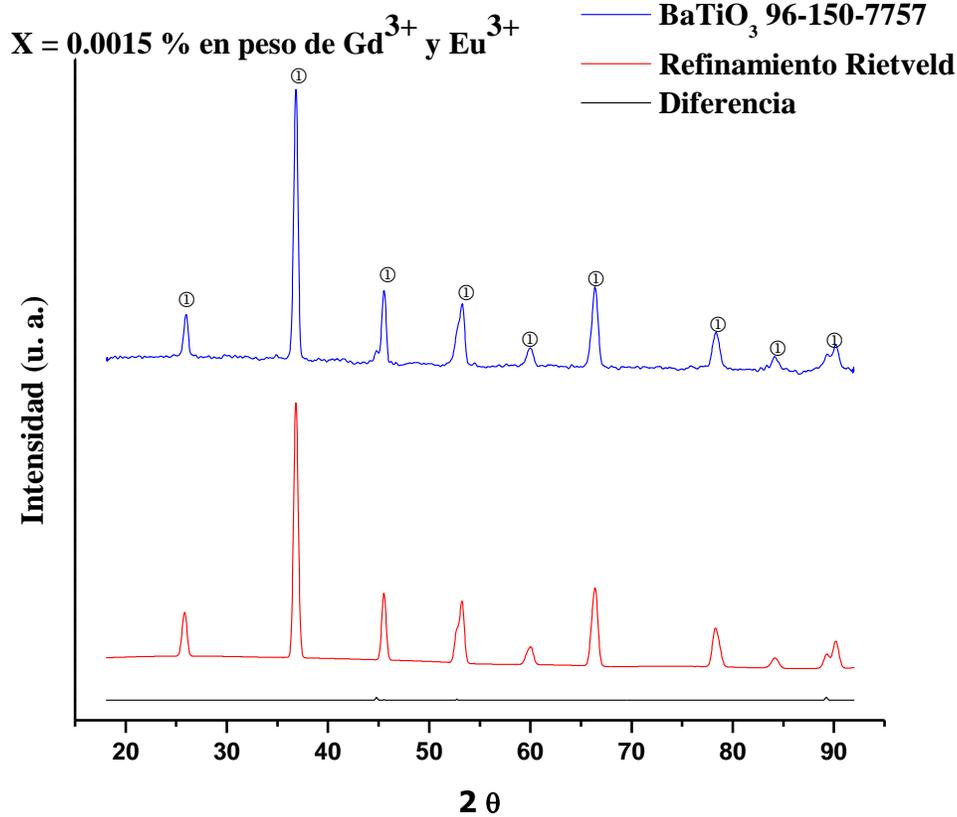


Figura 9. Difractograma de la composición $x = 0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 10 se muestra la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , el patrón de difracción corresponde a $BaTiO_3$ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a = 3.9937 \text{ \AA}$ y $c = 4.0297 \text{ \AA}$, con un volumen de la estructura cristalina de 64.272 \AA^3 , la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0090. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 1.2. Aumentan los parámetros estructurales a y c , y el volumen con respecto a $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . La relación de tetragonalidad disminuye debido a un mayor crecimiento del parámetro estructural a (0.0015 \AA) con respecto al crecimiento del parámetro estructural c (0.0002 \AA). Nuevamente, el aumento en volumen nos indica la sustitución en Ti^{4+} por los elementos dopantes Gd^{3+} y Eu^{3+} , debido a la diferencia en los radios iónicos la estructura cristalina se expande. Cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para $Eu = 0.947 \text{ \AA}$, $Gd = 0.938 \text{ \AA}$ y $Ti = 0.605 \text{ \AA}$.

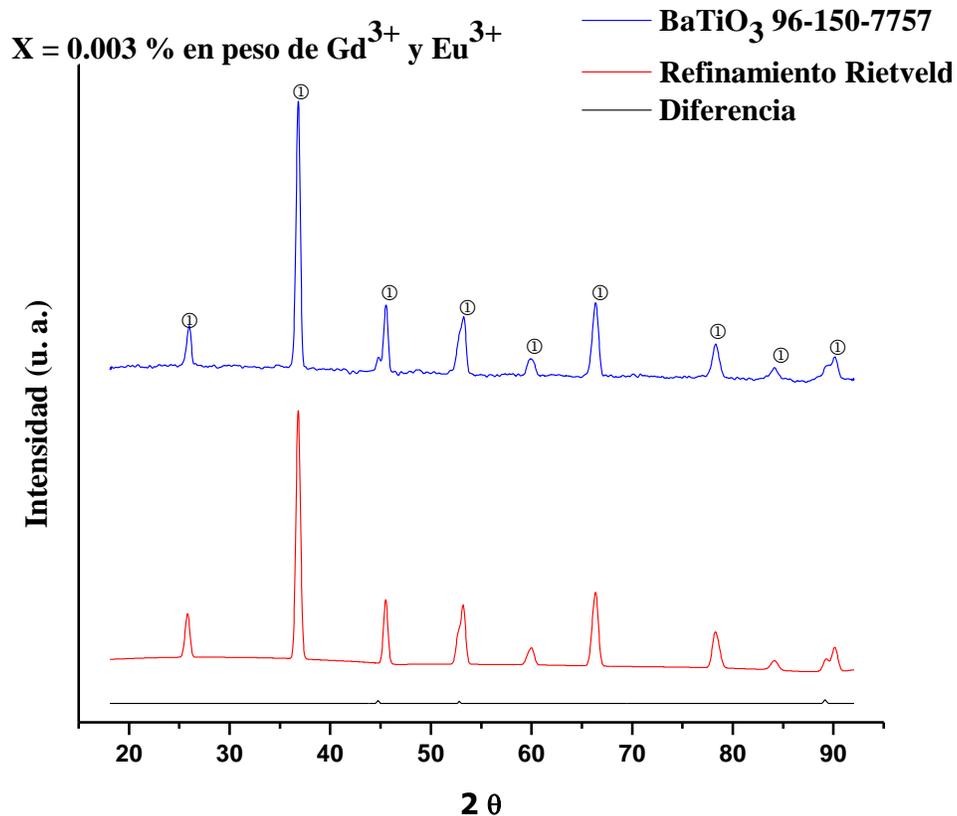


Figura 10. Difractograma de la composición $x = 0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 11 se muestra la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , el patrón de difracción corresponde a $BaTiO_3$ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a=4.0008 \text{ \AA}$ y $c=4.0362 \text{ \AA}$, con un volumen de la estructura cristalina de 64.604 \AA^3 , la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0070. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 1.1. Aumentan los parámetros estructurales a y c , y el volumen con respecto a $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . La relación de tetragonalidad disminuye debido a un mayor crecimiento del parámetro estructural a (0.0071 \AA) con respecto al crecimiento del parámetro estructural c (0.0065 \AA). Nuevamente, el aumento en volumen nos indica la sustitución en Ti^{4+} por los elementos dopantes Gd^{3+} y Eu^{3+} , debido a la diferencia en los radios iónicos la estructura cristalina se expande. Cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para $Eu= 0.947 \text{ \AA}$, $Gd=0.938 \text{ \AA}$ y $Ti=0.605 \text{ \AA}$.

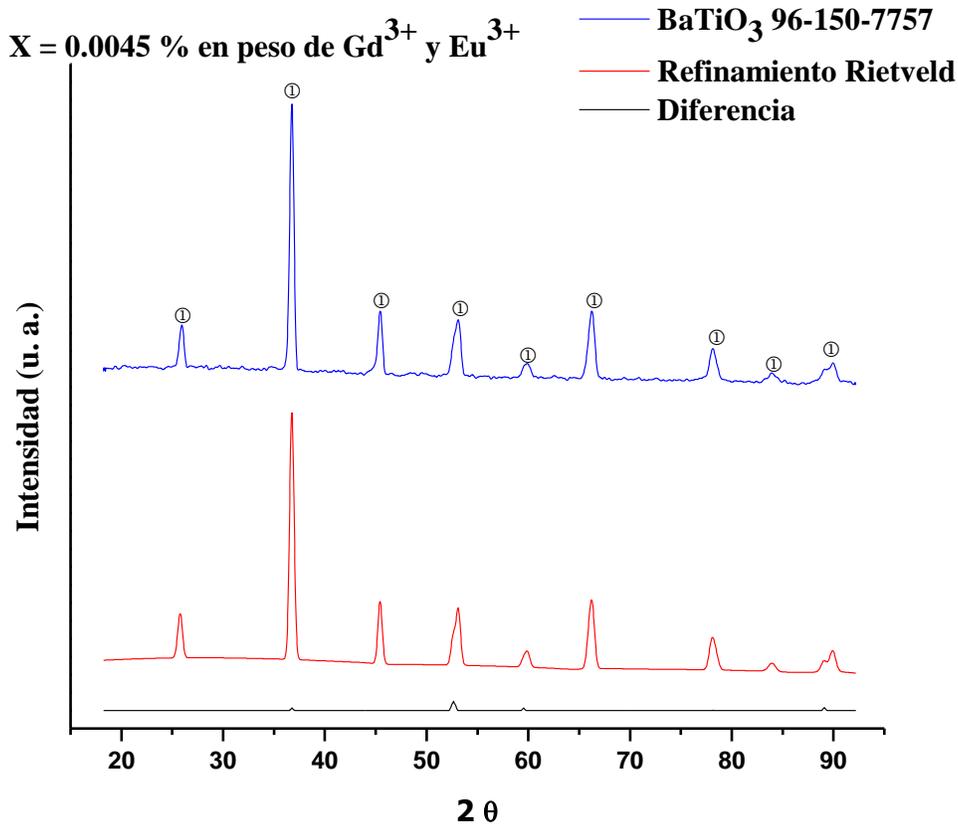


Figura 11. Difractograma de la composición $x = 0.0045$ de Gd³⁺ y Eu³⁺.

En la Figura 12 se muestra la composición $x=0.006$ de Gd³⁺ y Eu³⁺, el patrón de difracción corresponde a BaTiO₃ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a=3.9897 \text{ \AA}$ y $c= 4.0234 \text{ \AA}$, con un volumen de la estructura cristalina de 64.043 \AA^3 , la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0084. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 1.4. Disminuyen los parámetros estructurales a y c , y el volumen con respecto a $x=0.0045$ de Gd³⁺ y Eu³⁺. La relación de tetragonalidad aumenta debido a la diferencia de la disminución del parámetro estructural a (0.0183 \AA) con respecto al incremento del parámetro estructural c (0.0128 \AA). Con respecto a la composición $x=0$ de Gd³⁺ y Eu³⁺, todos los parámetros estructurales aumentan, debido a esto podemos atribuir estos cambios estructurales a una sustitución anfótera de Gd³⁺ y Eu³⁺, tanto en Ba⁺² y Ti⁺⁴. Debido a la diferencia en los radios iónicos cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para Eu= 0.947 \AA , Gd= 0.938 \AA y Ti= 0.605 \AA . Al tener número de coordinación 12 los iones presentan los siguientes valores de radio iónico, para Eu= 1.226 \AA , Gd= 1.215 \AA y Ba= 1.75 \AA .

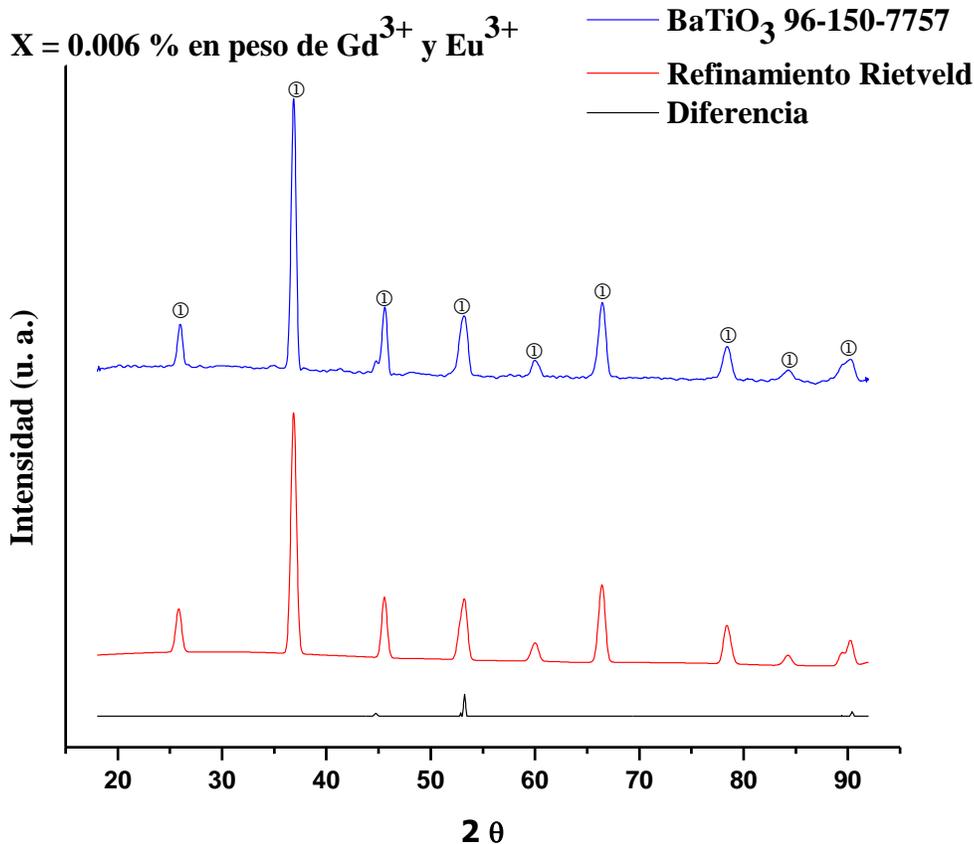


Figura 12. Difractograma de la composición $x = 0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 13 se muestra la composición $x=0.0075$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , el patrón de difracción corresponde a $BaTiO_3$ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a=3.9949$ Å y $c=4.0290$ Å, con un volumen de la estructura cristalina de 64.302 Å³, la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0085. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 1.2. Aumentan los parámetros estructurales a y c , el volumen y la relación de tetragonalidad con respecto a $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , y se atribuye a una sustitución anfótera de Gd^{3+} y Eu^{3+} , tanto en Ba^{2+} y Ti^{4+} , con una sustitución predominante en los sitios de Ti^{4+} . Debido a la diferencia en los radios iónicos cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para $Eu= 0.947$ Å, $Gd=0.938$ Å y $Ti=0.605$ Å. Con número de coordinación 12, los valores de radio iónico son, $Eu= 1.226$ Å, $Gd=1.215$ Å y $Ba= 1.75$ Å.

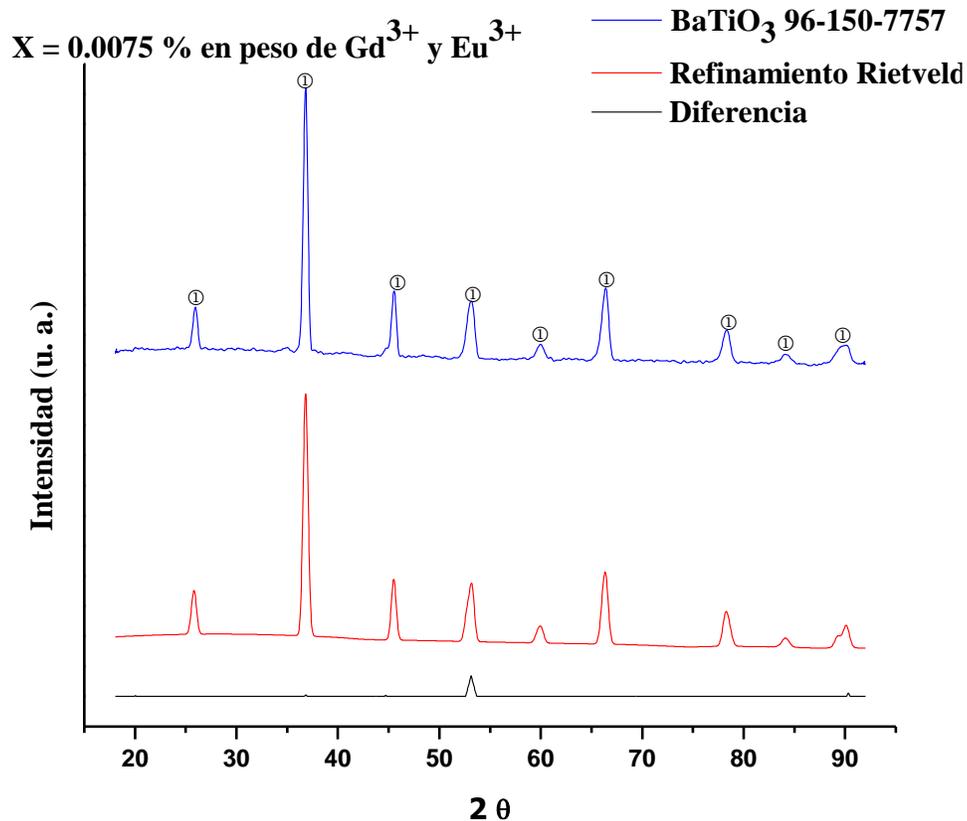


Figura 13. Difractograma de la composición $x = 0.0075$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 14 se muestra la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , el patrón de difracción corresponde a $BaTiO_3$ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64), se observa un desplazamiento en $2\theta \approx$ a 36.99 y 66.38 a ángulos menores, el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a=4.0022$ Å y $c= 4.0361$ Å, con un volumen de la estructura cristalina de 64.647 Å³, la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0085. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 2.6. Aumentan los parámetros estructurales a y c , y el volumen, la relación de tetragonalidad disminuye, todos con respecto a $x=0.0075$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , y se atribuye a una sustitución anfótera de Gd^{3+} y Eu^{3+} , tanto en Ba^{2+} y Ti^{4+} , con una sustitución predominante en los sitios de Ti^{4+} . Debido a la diferencia en los radios iónicos cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para $Eu = 0.947$ Å, $Gd=0.938$ Å y $Ti=0.605$ Å. Con número de coordinación 12 los radios iónicos son $Eu = 1.226$ Å, $Gd=1.215$ Å y $Ba= 1.75$ Å. El evidente desplazamiento de los picos $2\theta \approx$ a 36.99 y 66.38 a ángulos menores se atribuye a que la estructura cristalina está alcanzando su límite de solubilidad.

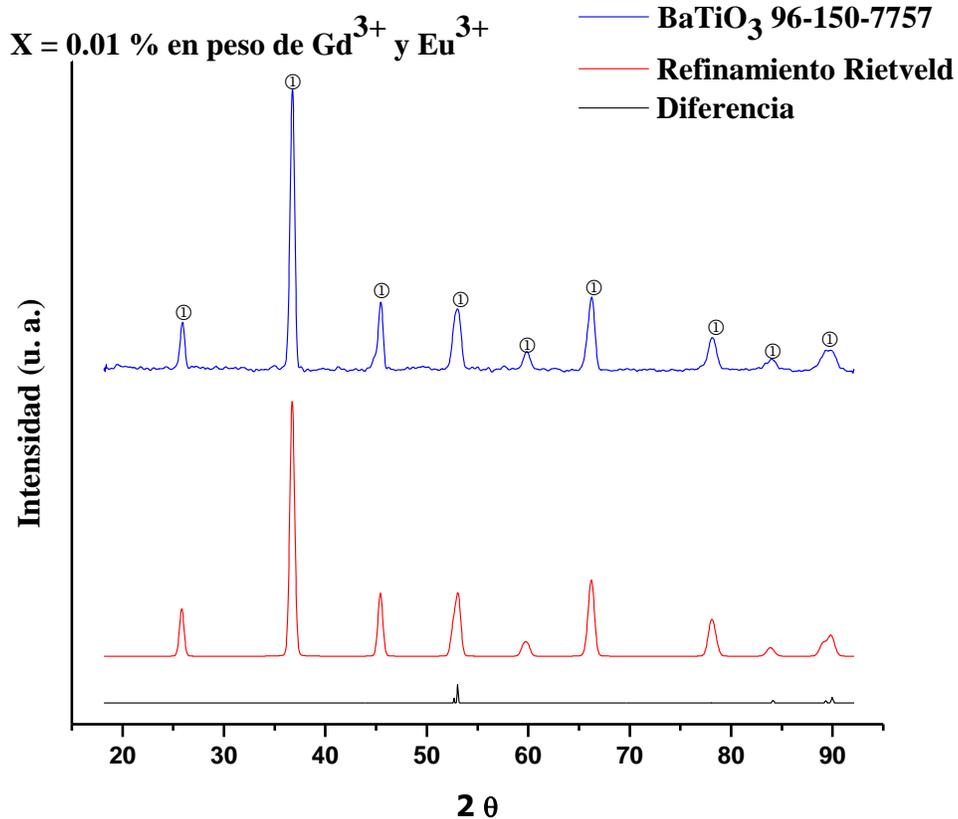


Figura 14. Difractograma de la composición $x = 0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 15 se muestra la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , el patrón de difracción corresponde a $BaTiO_3$ JCPDS 96-150-7757 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64) el análisis por refinamiento Rietveld muestra el valor de los parámetros estructurales; $a=4.0470$ Å y $c= 4.0615$ Å, con un volumen de la estructura cristalina de 66.520 Å³, la relación de tetragonalidad tiene un valor de 1.0036. El parámetro de confianza χ^2 tiene un valor de 8.6. Aumentan los parámetros estructurales a y c , y el volumen, la relación de tetragonalidad disminuye, todos con respecto a $x=0.01$ Gd^{3+} y Eu^{3+} , y se atribuye a una sustitución anfótera de Gd^{3+} y Eu^{3+} , tanto en Ba^{2+} y Ti^{4+} , con una sustitución predominante en los sitios de Ti^{4+} . Debido a la diferencia en los radios iónicos cuando los iones tienen un número de coordinación 6, se presentan los siguientes valores de radio iónico, para $Eu= 0.947$ Å, $Gd=0.938$ Å y $Ti=0.605$ Å. Con número de coordinación 12 los radios iónicos son $Eu= 1.226$ Å, $Gd=1.215$ Å y $Ba= 1.75$ Å. La presencia de una segunda fase Eu_2TiO_5 JCPDS 96-200-2716 (posiciones $2\theta \approx$ a 33.75, 34.68, 44.88, 49.78, 52.37, 59.15, 65.52, 77.36, 82.99, 84.02 y 88.72), es evidencia de que el límite de solubilidad ha sido superado. $BaTiO_3$ está presente en un 48.2% y Eu_2TiO_5 está presente en un 51.8%.

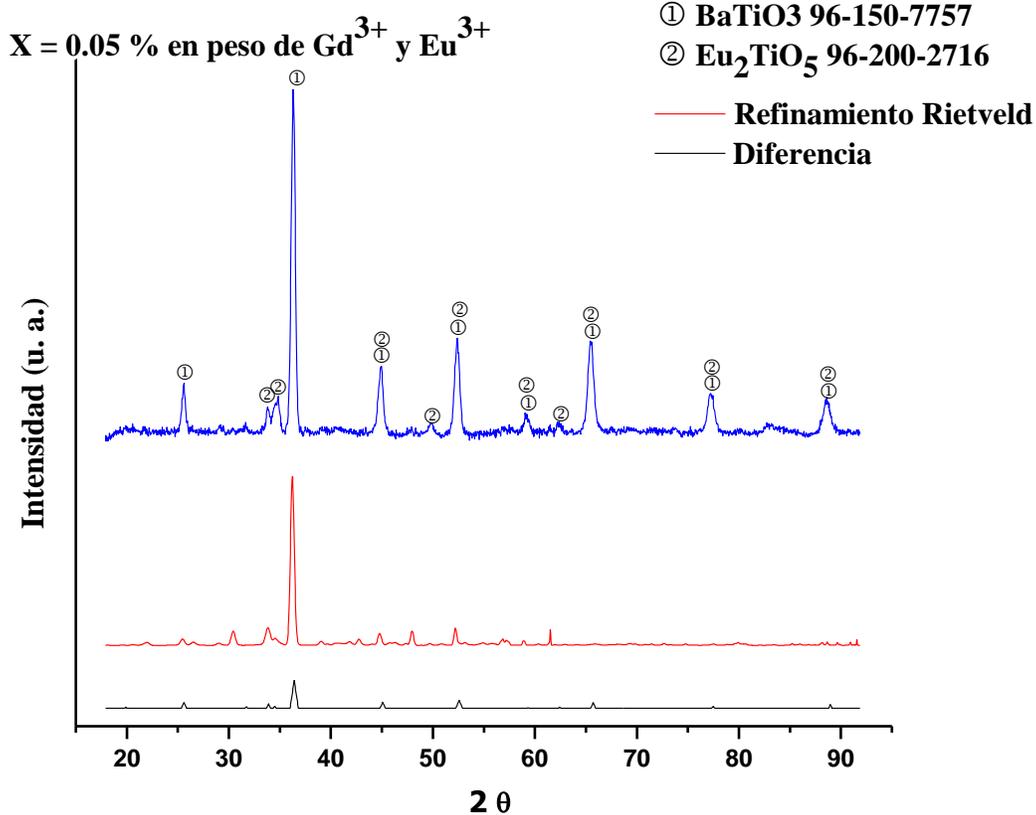


Figura 15. Difractograma de la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Para la composición $x=0.1$ (Figura 16) y 0.15 (Figura 17) de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se conservan la fase Eu_2TiO_5 JCPDS 96-200-2716 (posiciones $2\theta \approx$ a 26.05, 36.99, 45.78, 53.14, 60.31, 66.38, 78.67, 84.34, 89.72, 90.64) y aparece la fase $BaTi_2O_5$ JCPDS 96-201-3674 (posiciones $2\theta \approx$ a 22.83, 32.46, 33.03, 34.21, 36.96, 37.91, 40.94, 42.22, 50.32, 57.50, 58.23, 61.10, 62.03, 62.95, 65.57, 68.22, 69.81, 74.31, 80.59 y 88.87). En la composición $x=0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , Eu_2TiO_5 está presente en un 99.8% y $BaTi_2O_5$ está presente en un 0.2%. En la composición $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , Eu_2TiO_5 está presente en un 53.9% y $BaTi_2O_5$ está presente en un 46.1%. Se observa como el incremento en la concentración del dopante, permite la estabilidad de la fase $BaTi_2O_5$.

X = 0.1 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+}

② Eu_2TiO_5 96-200-2716

③ $BaTi_2O_5$ 96-201-3674

— Refinamiento Rietveld

— Diferencia

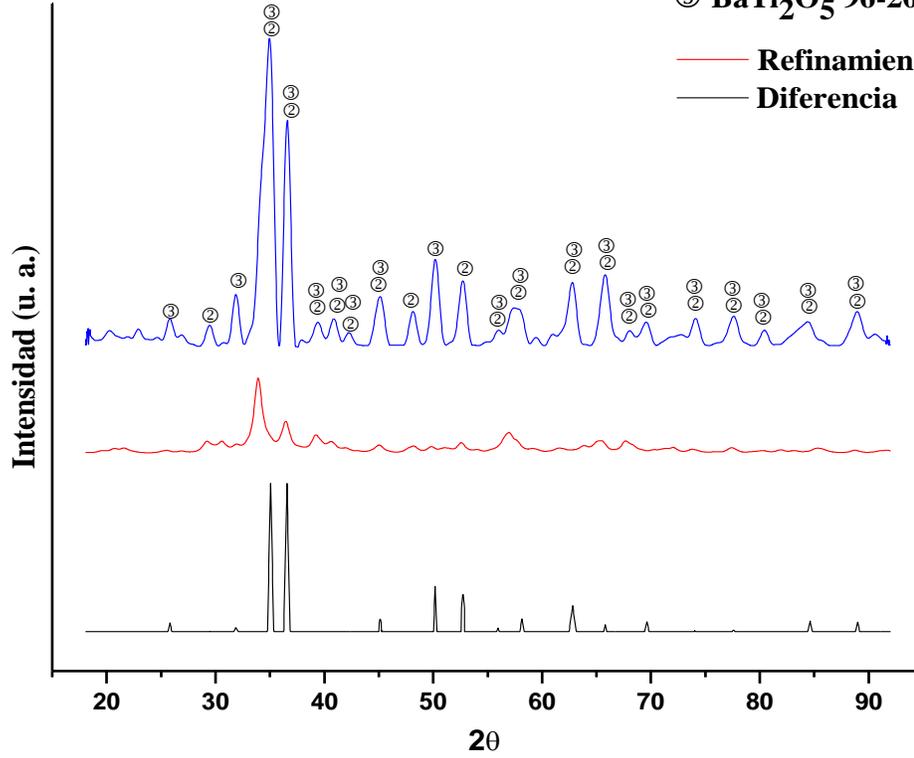


Figura 16. Difractograma de la composición $x = 0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

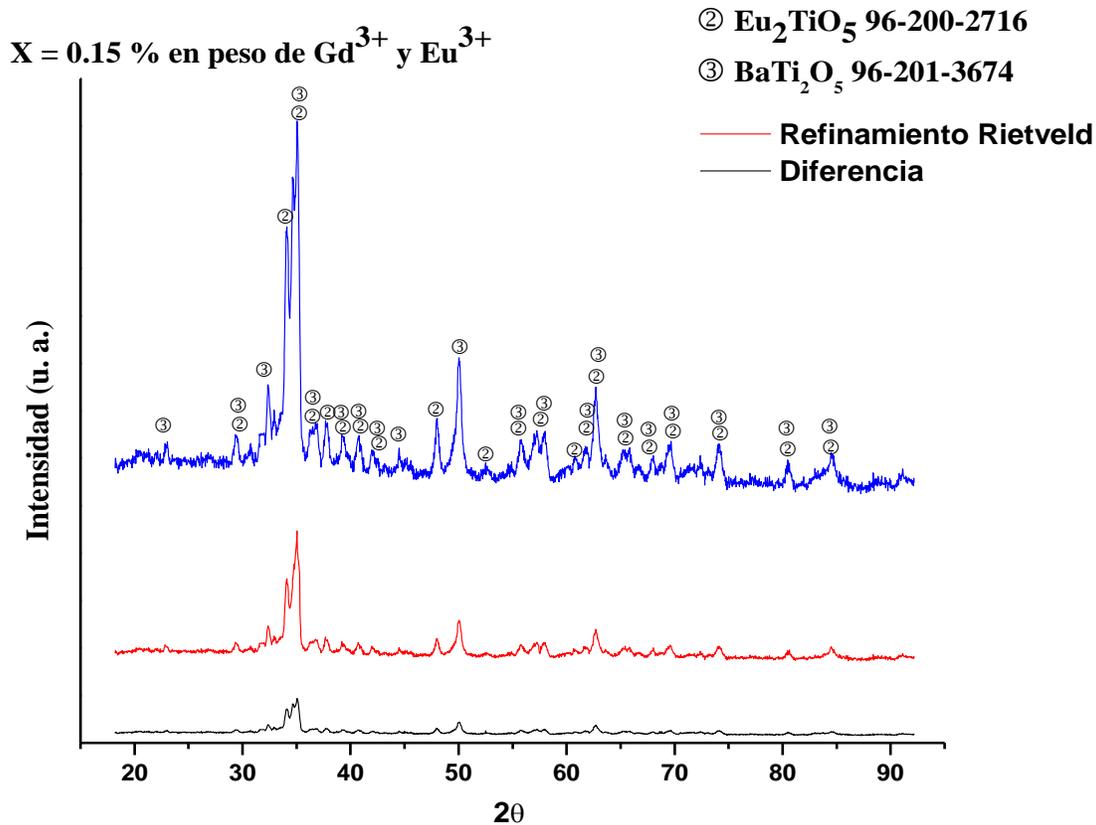


Figura 17. Difractograma de la composición $x = 0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Como se pudo observar de la Figura 16 a la Figura 17 y como se muestra en los concentrado de todas las composiciones en la Tabla 5 y Figura 18, la fase ferroeléctrica tetragonal BaTiO₃ JCPDS 96-150-7757 permanece hasta la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , en la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentan unos pequeños desplazamientos hacia ángulos menores (hacia la izquierda) en los picos de difracción en $2\theta \approx 36.99, 53.14$ y 66.38 , lo que atribuye directamente al exceso de dopante sustituyendo principalmente en el sitio de titanio y a la proximidad del límite de solubilidad. En la composición siguiente, $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se presenta una fase secundaria (Eu₂TiO₅) que indica que el límite de solubilidad se ha superado y los elementos precursores reaccionan con los elementos dopantes formando fases secundarias en las composiciones $x= 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Tabla 5. Concentrado de composiciones y fases.

Composición	Fases
x = 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075 Y 0.01 DE Gd³⁺ Y Eu³⁺	BaTiO ₃ JCPDS 96-150-7757 (tetragonal)
x = 0.05 DE Gd³⁺ Y Eu³⁺	BaTiO ₃ JCPDS 96-150-7757 (tetragonal) Eu ₂ TiO ₅ JCPDS 96-200-2716 (ortorrómbico)
x = 0.1 Y 0.15 DE Gd³⁺ Y Eu³⁺	BaTiO ₃ JCPDS 96-150-7757 (tetragonal) BaTi ₂ O ₅ JCPDS 96-201-3674 (monoclínico) Eu ₂ TiO ₅ JCPDS 96-200-2716 (ortorrómbico)

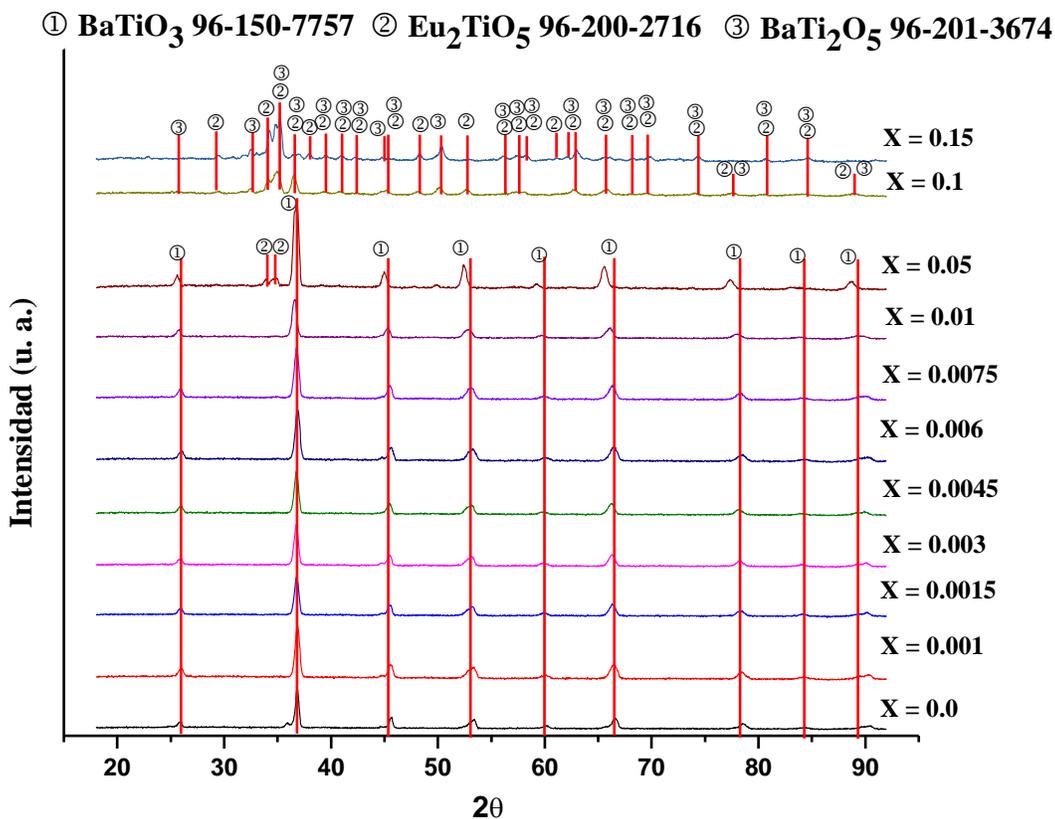


Figura 18. Concentrado de composiciones $x = 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 19 se presenta la evolución estructural de los parámetros de red a , b , c y en la Figura 20 se presenta la evolución del volumen de la estructura cristalina y en la Tabla 6 se muestra el concentrado de los valores de la evolución estructural y el parámetro de confianza de Refinamiento Rietveld (χ^2), de las composiciones $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Los datos de la evolución estructural de la fase tetragonal de BaTiO₃ JCPDS 96-150-7757 se obtuvieron por medio de Refinamiento Rietveld (1. Factor de escala y punto Zero., 2. Factor de escala y desplazamiento de especímenes., 3. Factor de escala, desplazamiento de especímenes, parámetros de celda unitaria, parámetros de forma de perfil y coeficiente de fondo 1., 4. Factor de escala, parámetro de celda unitaria, coeficiente de fondo 1 y Parámetro U., 5. Factor de escala, parámetro de celda unitaria, coeficiente de fondo 1. Parámetro U y desplazamiento general de parámetros isotrópicos) usando el software Fullprof y la función de forma de perfil Pseudo-Voigt (5th de Fullprof).

Se puede observar en las Figuras 19 y en la Tabla 6, que con respecto a la composición $x = 0.0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} de BaTiO₃ JCPDS 96-150-7757, los valores de a y c de la composición $x = 0.001$ hasta la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} son mayores, lo que nos indica una sustitución predominante en el sitio de titanio, de la composición 0.001 hasta la composición 0.0045 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se tiene un aumento en los parámetros estructurales

pero de la composición 0.0045 a la composición 0.006 de Gd^{3+} y Eu^{3+} los valores estructurales disminuyen, dicho comportamiento se atribuye a una saturación en el sitio de titanio lo que origina una sustitución simultánea o anfótera [35-37] en el sitio de bario, por lo tanto, los parámetros estructurales en la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} son mayores que la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} pero son menores con respecto a la composición 0.0045 de Gd^{3+} y Eu^{3+} . De la composición 0.0075 a la composición 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , los valores estructurales aumentan, lo que se relaciona con el aumento de la concentración de dopantes y el aumento en la sustitución anfótera. La relación de los parámetros de red c/a de la estructura cristalina se mantiene superior a 1 para todas las composiciones lo que nos indica que el parámetro de red c es superior en dimensión al parámetro de red a , obteniendo por lo tanto, una estructura tetragonal. Finalmente, en la Figura 20 se puede observar que el volumen de la estructura cristalina se presenta un aumento en las composiciones $x = 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , con respecto a $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , lo que indica que los elementos Gd^{3+} y Eu^{3+} sustituyen predominantemente en sitio de B de Ti en la estructura ABO_3 pero a partir de la composición 0.006 hasta la composición 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presenta un comportamiento anfótero.

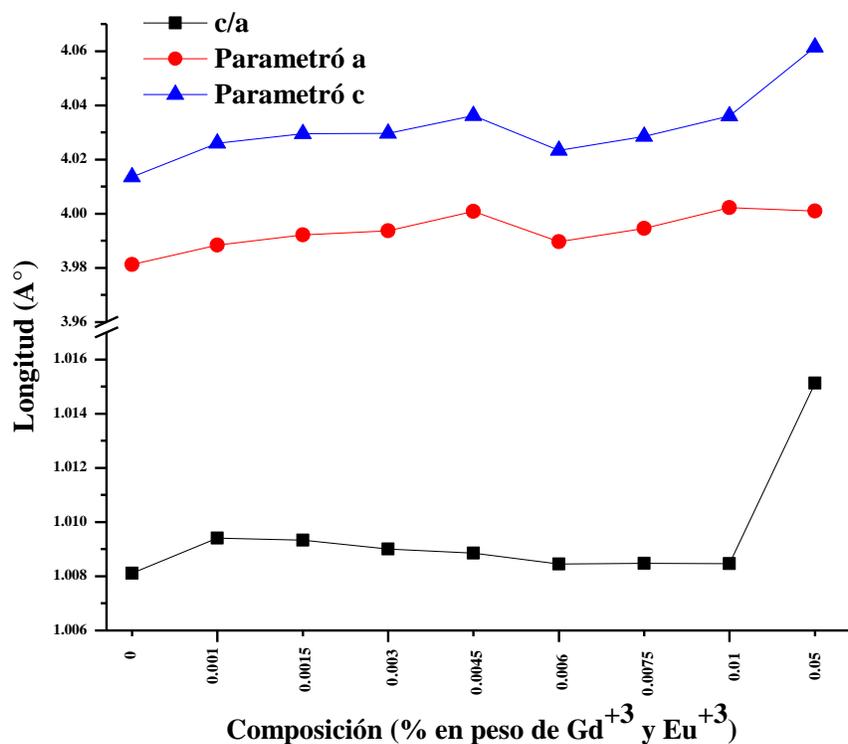


Figura 19. Relación de tetragonalidad y parámetros de red a y c $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

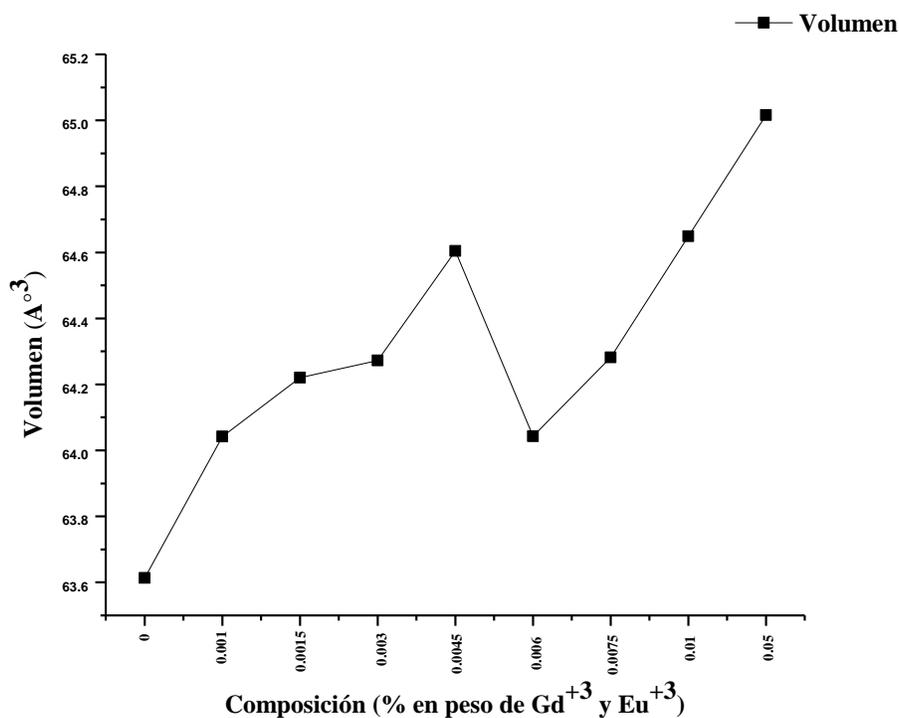


Figura 20. Volumen de la estructura cristalina de las composiciones $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Tabla 6. Parámetros de red, volumen y parámetro de confianza de Refinamiento Rietveld de composiciones $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Parámetro	Composiciones (x)									
	0	0.001	0.0015	0.003	0.0045	0.006	0.0075	0.01	0.05	
a (Å)	3.978	3.989	3.992	3.993	4.001	3.989	3.994	4.002	4.047	
c (Å)	4.009	4.027	4.029	4.029	4.036	4.023	4.029	4.036	4.061	
c/a	1.007	1.009	1.009	1.009	1.007	1.008	1.008	1.008	1.003	
Volumen (Å³)	63.46	64.09	64.22	64.27	64.60	64.04	64.30	64.64	66.52	
χ^2	1.5	0.926	0.919	1.2	1	1.4	1.2	2.6	8.6	

Discusión de la sustitución

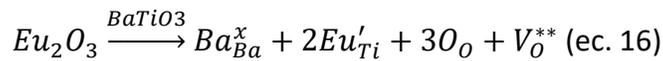
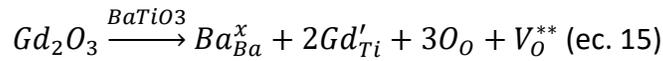
El aumento en el volumen de la estructura cristalina de las composiciones dopadas muestra evidencia directa de la sustitución predominante de Gd^{3+} o Eu^{3+} en el sitio de Ti^{4+} debido a la diferencia de radios iónicos de los dopantes Gd^{3+} y Eu^{3+} , con respecto al radio iónico de Ti que es más pequeño ($Eu = 0.947 \text{ \AA}$ y $Gd 0.938 = \text{ \AA}$, ambos con número de coordinación (NC) de 6 es mayor que el radio iónico de Ti (0.605 \AA , NC 6) [38].

Por otra parte, se analiza la sustitución de Eu^{3+} en el sitio de bario, considerando lo siguiente

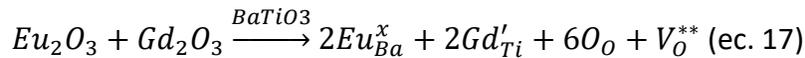
- Los iones de Eu existen en estados de valencia mixtos Eu^3 y Eu^2 con radio iónico de 1.226 \AA y 1.45 \AA , respectivamente, con NC de 12, los cuales son mayores al radio iónico de Gd^{3+} de 1.215 \AA con NC de 12, por lo tanto los iones de Eu de radio iónico mayor tienen preferencia al sustituir en el sitio de Ba con un radio iónico de 1.75 \AA con NC de 12 [38] de acuerdo a las reglas de Hume-Rothery.
- El modo de auto compensación de carga se presenta con porcentaje de densidad teórica $\leq 80\%$, y por lo tanto Eu^{3+} sustituye en el sitio de Ba y no crean vacancias de Ti^{4+} [38], en este mecanismo de auto-compensación de carga se han presentado valores bajos de permitividad relativa [38].

Discusión de la química de defectos

La sustitución predominante de los elementos Eu^{+3} y Gd^{+3} en el sitio de Ti^{+4} , genera una sustitución anisovalente del tipo aceptor Gd'_{Ti} y Eu'_{Ti} [38]. Para mantener la neutralidad de la carga en el material se tendrían las ecuaciones 15 y 16.



Si Eu^{+2} sustituye en el sitio de Ba^{+2} tendríamos una sustitución isovalente (Eu^x_{Ba}) y Gd^{+3} sustituye en el sitio de Ti^{+4} , tendríamos una sustitución anisovalente del tipo aceptor (Gd'_{Ti}) [38]. Para mantener la neutralidad de carga en el material tendríamos la ecuación 17.



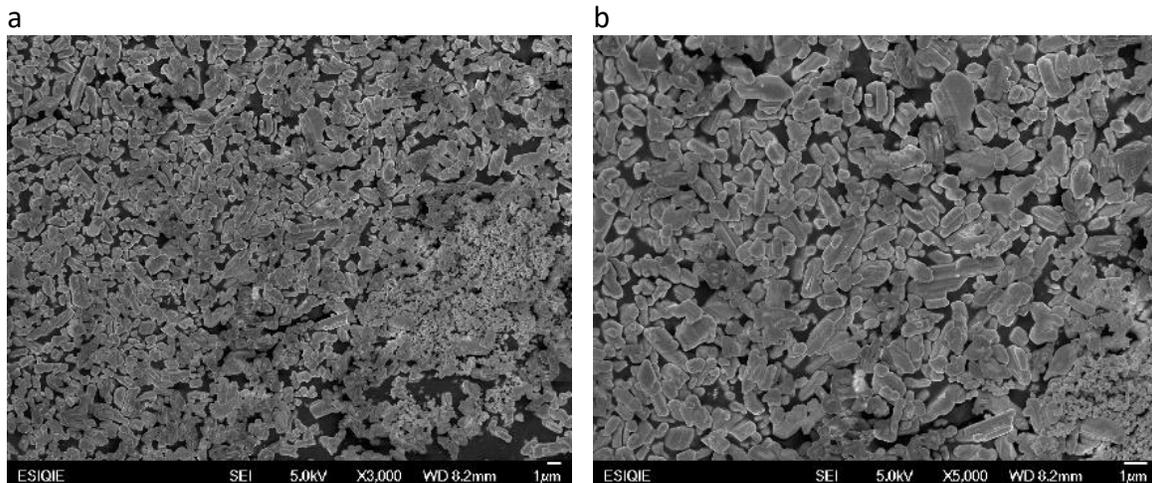
En el mecanismo de auto-compensación de carga, Eu^{+3} sustituye en el sitio de Ba^{+2} tendríamos una sustitución anisovalente del tipo donador (Eu^*_{Ba}) y Gd^{+3} sustituye en el sitio de Ti^{+4} tendríamos una sustitución del tipo aceptor (Gd'_{Ti}) al tener dos defectos de carga opuesta la neutralidad de la carga se mantiene en el material como se muestra en la ecuación 18 [38].



2. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución de polvos precursores BaCO₃, TiO₂, Gd₂O₃ y Eu₂O₃, análisis de tamaño de grano, morfología y densidad

La técnica de microscopia electrónica de barrido permite analizar la morfología de la microestructura, el tamaño de grano, la porosidad y los resultados del proceso de sinterización [47-48].

Por medio del software Imagej de procesamiento de imágenes se determinó el tamaño de partícula, se midió la totalidad de las partículas presentes en la micrografía a 3,000 aumentos. En la Figura 21 se muestran las micrografías del elemento precursor BaCO₃ a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 15,000 (d), 20,000 (e) y 50,000 (f) aumentos, la densidad del material es de 3.89 g/cm³ (obtenida del proveedor), se observan partículas con formas semi-circulares, semi-cuadradas, partículas semi-rectangulares y otras, además, es evidente una segregación de partículas pequeñas con formas circulares (ver Figura 21(a, b, c, d, e y f)). A mayor aumento se distinguen mejor las morfologías. En la Figura 21(g) se presenta la distribución del tamaño de grano, donde predominan el tamaño de partícula menor a 0.5 μm , el tamaño promedio de las partículas es de 0.61 μm .



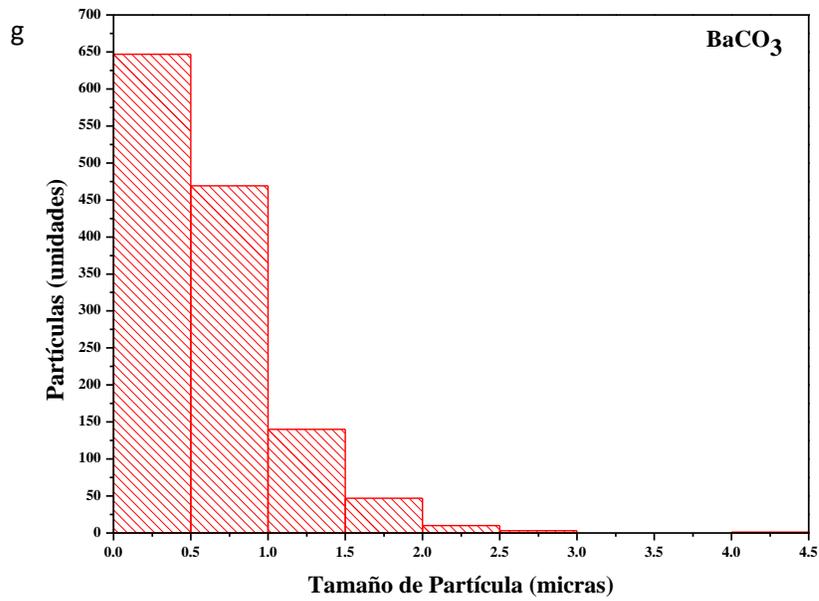
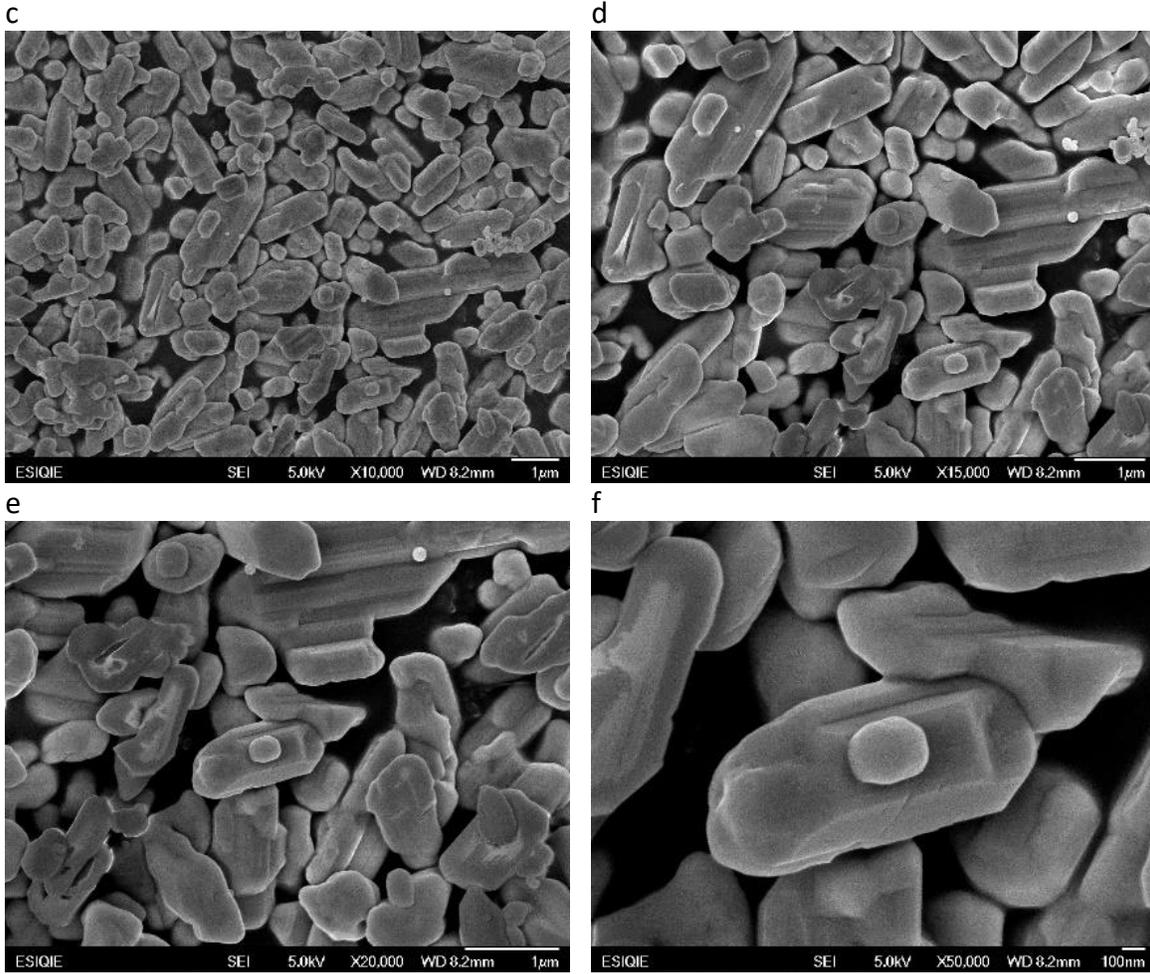
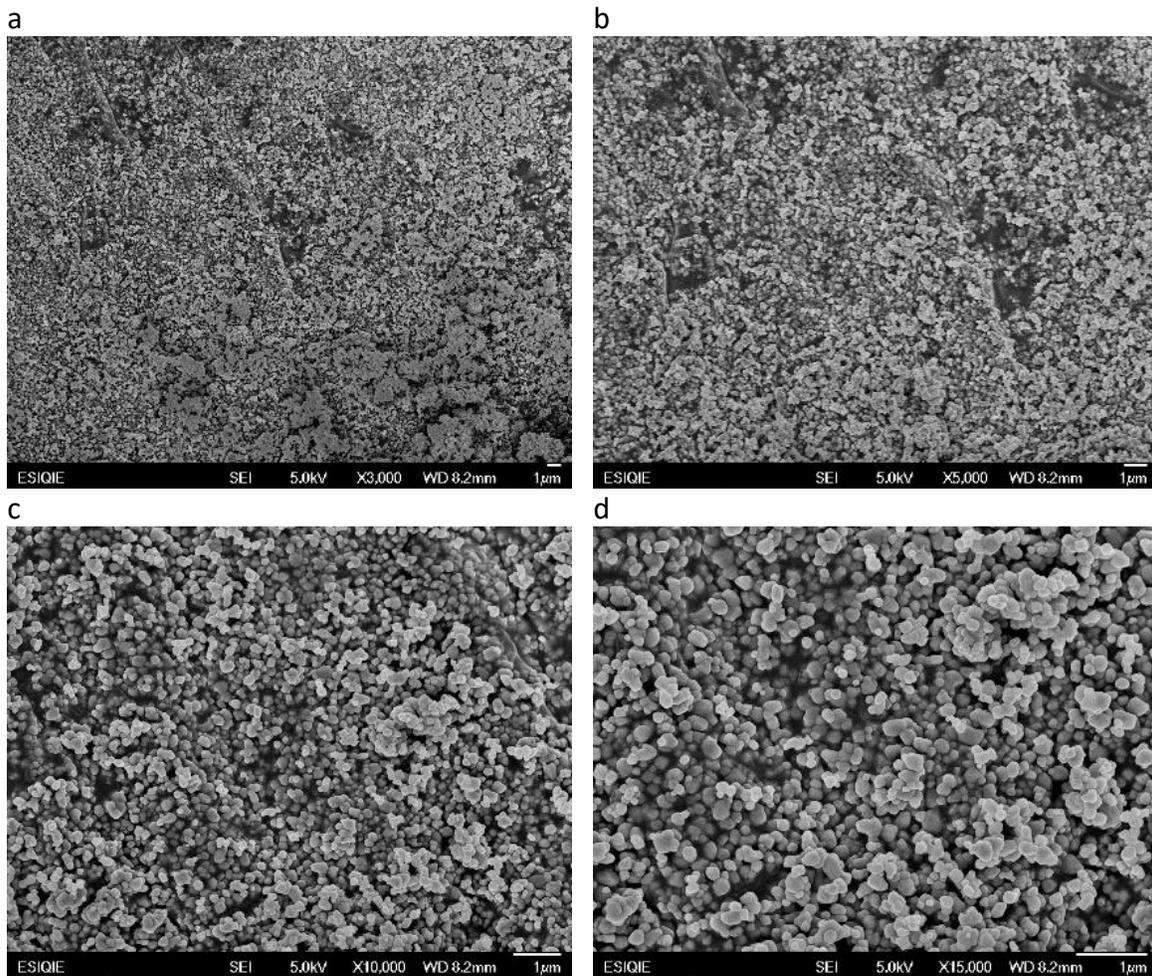


Figura 21. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor BaCO₃.

Por medio del software Imagej de procesamiento de imágenes se determinó el tamaño de partícula, se midió la totalidad de las partículas presentes en la micrografía a 50,000 aumentos. En la Figura 22 se muestran las micrografías del elemento precursor TiO_2 a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 15,000 (d), 20,000 (e) y 50,000 (f) aumentos, la densidad del material es de 4.23 g/cm^3 (obtenida del proveedor), se observa partículas con formas semi-circulares y son evidentes zonas de segregación de partículas (ver Figura 22 (a, b, c, d, e y f)). A mayor aumento se distinguen mejor las morfologías. En la Figura 22(g) se presenta la distribución de tamaño de partícula con concentración de tamaños de grano en el rango de $0.1 \mu\text{m}$ a $0.175 \mu\text{m}$, el tamaño de partícula promedio es de $0.1497 \mu\text{m}$.



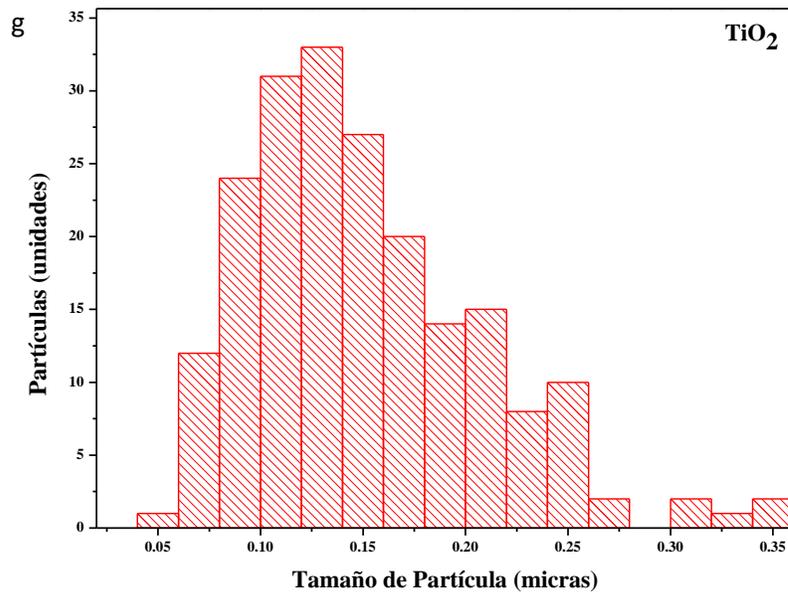
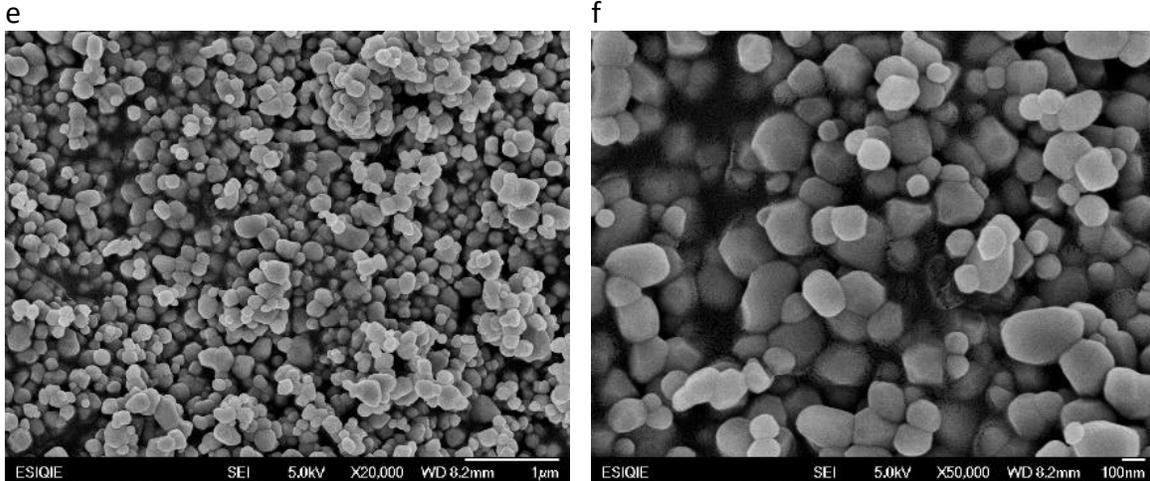
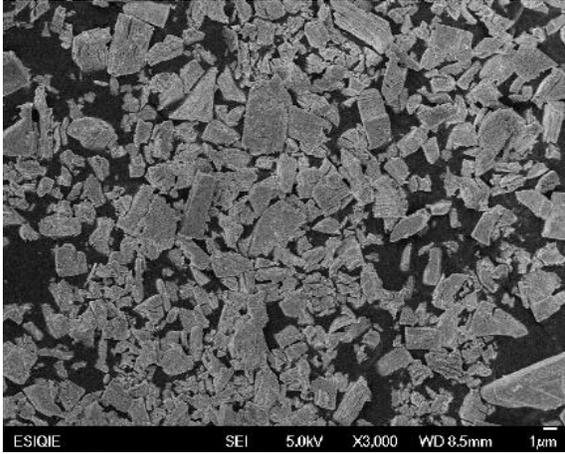


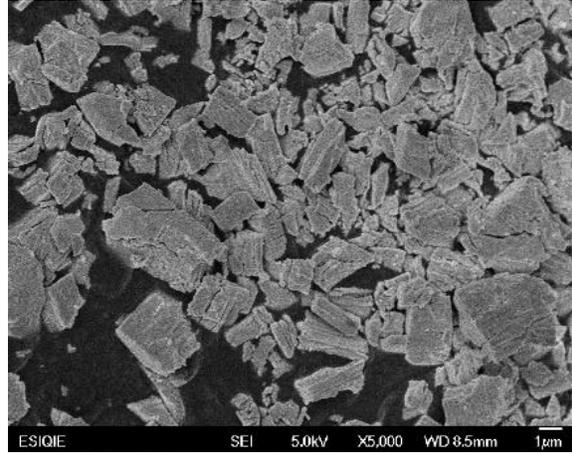
Figura 22. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor TiO₂.

Por medio del software ImageJ de procesamiento de imágenes se determinó el tamaño de partícula, se midió la totalidad de las partículas presentes en la micrografía a 50,000 aumentos. En la Figura 23 se muestran las micrografías del elemento precursor Gd₂O₃ a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 15,000 (d), 20,000 (e) y 50,000 (f) aumentos, la densidad del material es de 7.407 g/cm³ (obtenida del proveedor), se observa partículas con formas semi-cuadradas y semi-rectangulares (ver Figura 23 (a, b, c, d y e)). A mayor aumento se distinguen mejor las morfologías. En la Figura 23 (f) se observa una gran tendencia a formar compactos de partículas con tres o más lados de contacto entre ellas. En la Figura 23 (g) se muestra la distribución de partícula con concentración de tamaños de grano en el rango de 0.4 μm a 0.8 μm, y el tamaño promedio de partícula es de 0.5792 μm.

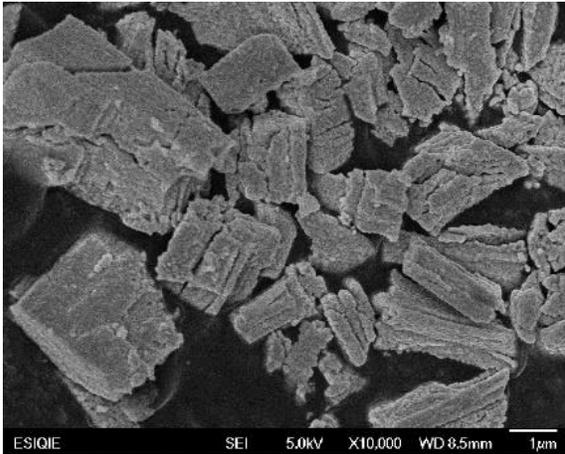
a



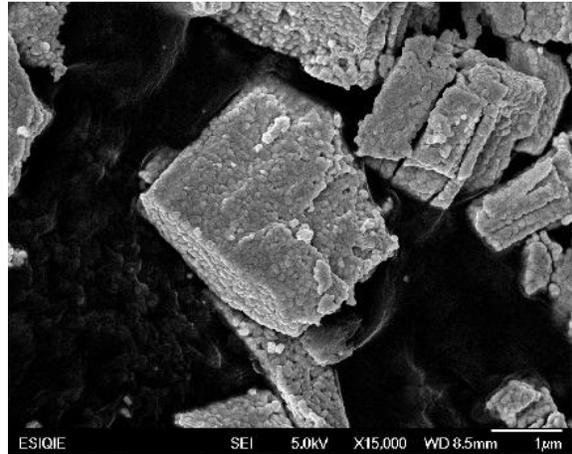
b



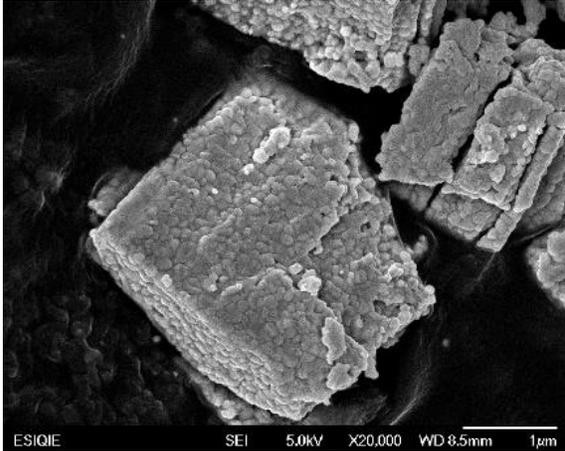
b



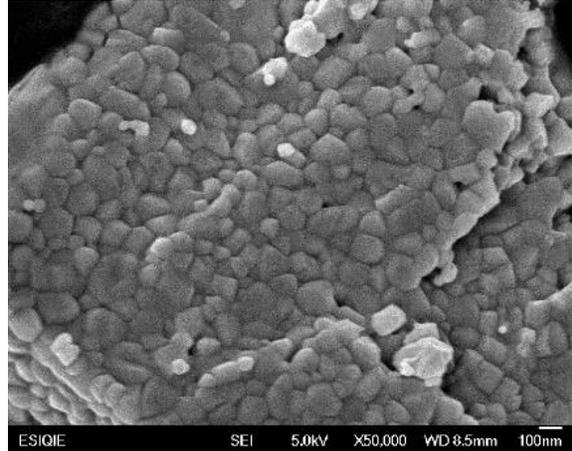
d



e



f



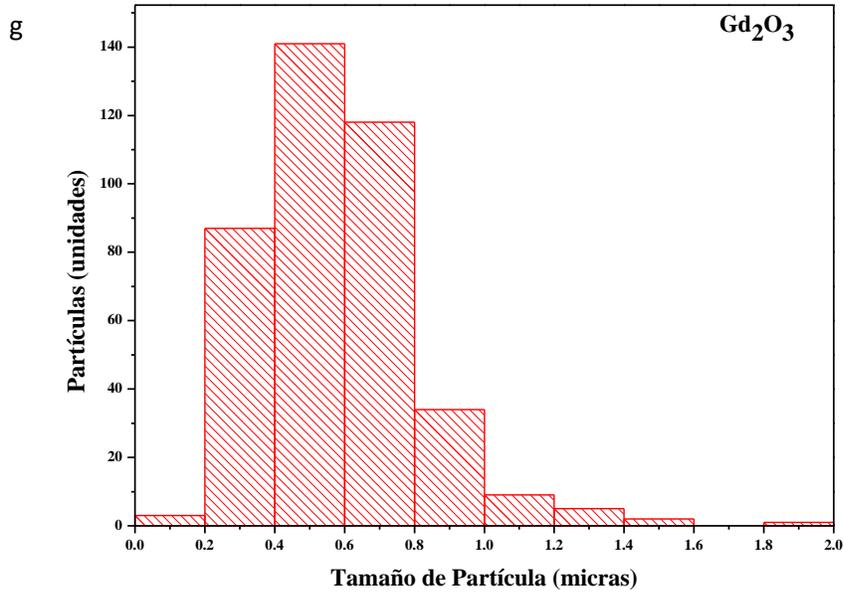
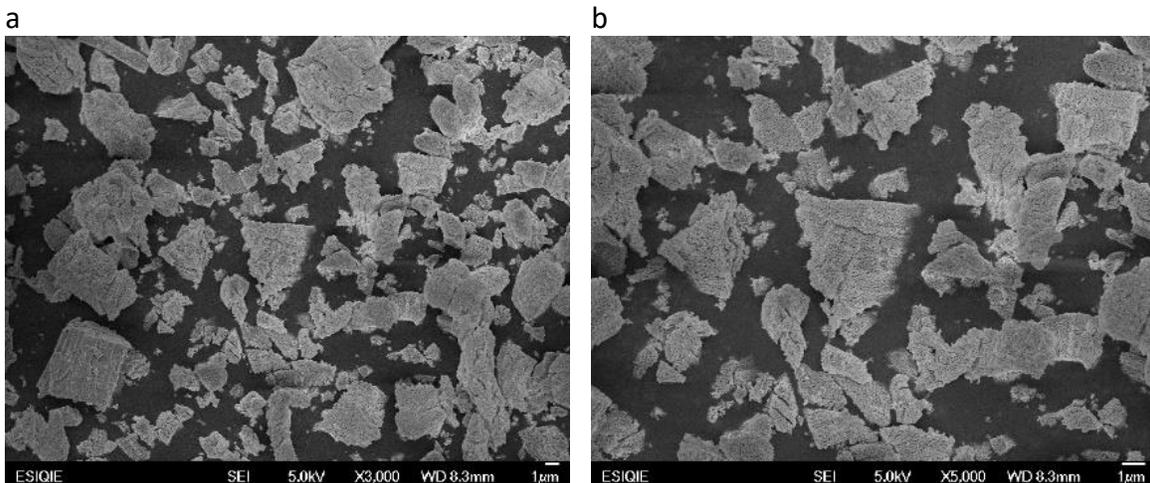


Figura 23. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor Gd₂O₃.

Por medio del software Imagej de procesamiento de imágenes se determinó el tamaño de partícula, se midió la totalidad de las partículas presentes en la micrografía a 50,000 aumentos. En la Figura 24 se muestran las micrografías del elemento precursor Eu₂O₃ a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 15,000 (d), 20,000 (e) y 50,000 (f) aumentos, la densidad del material es del 7.42 g/cm³ (obtenida del proveedor), se observa partículas con formas semi-cuadradas y semi-rectangulares (ver Figura 24 (a, b, c, d, e y f)), a mayor aumento se distinguen mejor las morfologías y es evidente una gran tendencia a formar compactos de partículas con formas alargadas y unidas entre ellas y aparentemente menos densos que los compactos de Gd₂O₃. En la Figura 24(g) se muestra el tamaño de partícula promedio es de 0.9572 μm y la distribución del tamaño de partícula se concentra en el rango de 0.75 μm a 1.25 μm .



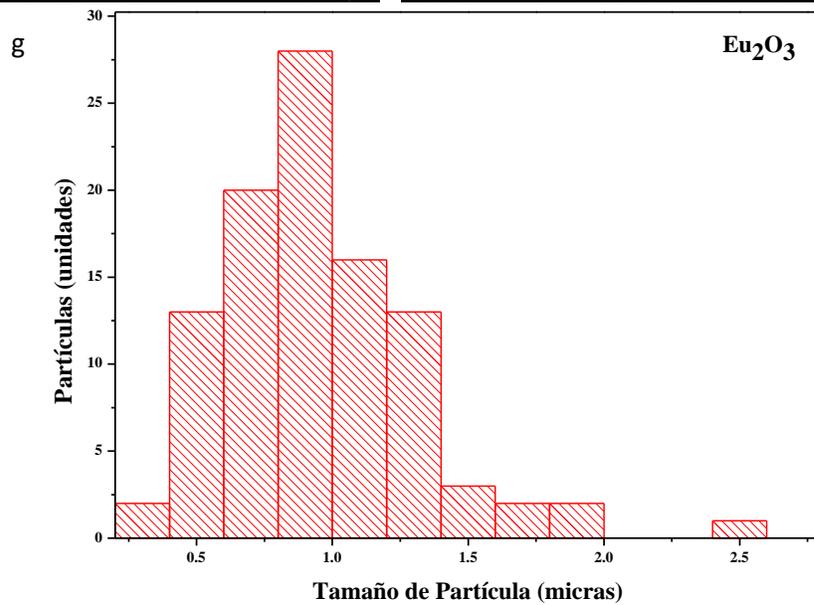
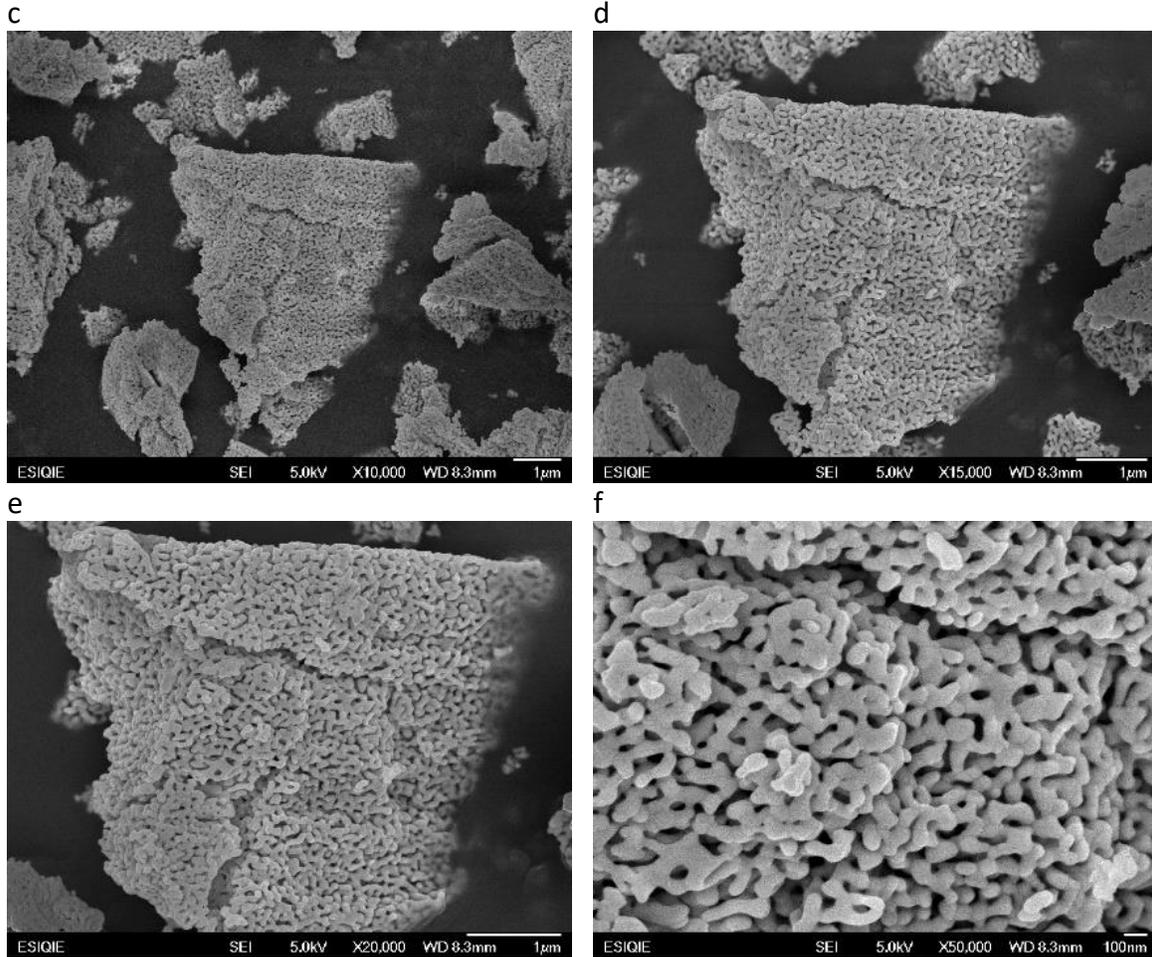


Figura 24. (a, b, c, d, e, f) Micrografías a 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 y 50,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de partícula, del precursor Eu_2O_3 .

3. Microscopia electrónica de barrido de alta resolución de polvos sintetizados

En la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 10,000 aumentos (Figura 25) se determinó un tamaño promedio de partícula de $1.094 \mu m$ por medio del software Imagej de procesamiento de imágenes midiendo la totalidad de las partículas, después del proceso de síntesis, se observa una distribución de partícula no homogénea, aglomeración de partículas y morfologías semi-circulares, semi-alargadas y diversos polígonos irregulares.

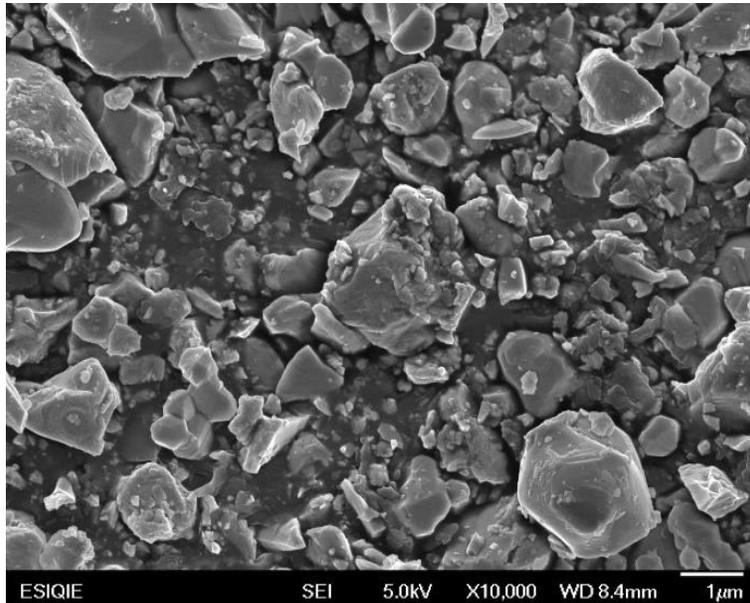


Figura 25. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Para la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 10,000 aumentos, que se muestra en la Figura 26, se determinó un tamaño de partícula promedio de $1.081 \mu m$ por medio del software Imagej de procesamiento de imágenes midiendo la totalidad de las partículas, después del proceso de síntesis se observa una distribución de partícula no homogénea, existe poca aglomeración de partículas y la morfología de las partículas es semi-circular y poligonal irregular sin una aparente tendencia de forma. El tamaño promedio de partícula disminuye $0.013 \mu m$ con respecto a la composición anterior ($x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+}). La disminución en el tamaño de partícula se atribuye al aumento en la concentración del dopante.

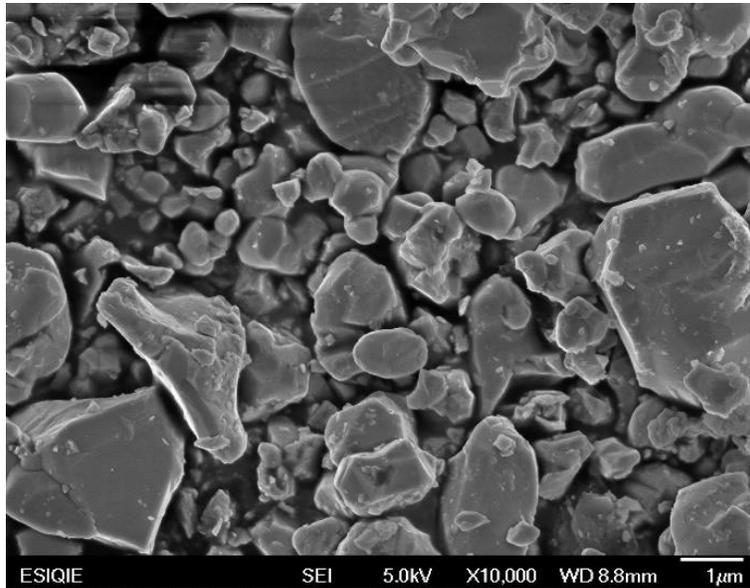


Figura 26. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Para la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 10,000 aumentos, mostrada en la Figura 27, se determina un tamaño promedio de partícula de $1.064 \mu\text{m}$ por medio del software ImageJ de procesamiento de imágenes midiendo la totalidad de las partículas, después del proceso de síntesis se observan tamaños de partícula más homogéneos que las composiciones anteriores ($x= 0.001$ y 0.0015 de Gd^{3+} y Eu^{3+}), existe poca aglomeración de partículas y la morfología de las partículas es semi-circular y poligonal irregular. Nuevamente, la disminución del tamaño promedio de partícula de $0.017 \mu\text{m}$, con respecto a la composición anterior $x=0.0015$ Gd^{3+} y Eu^{3+} , se atribuye al aumento en la concentración de los elementos dopantes.

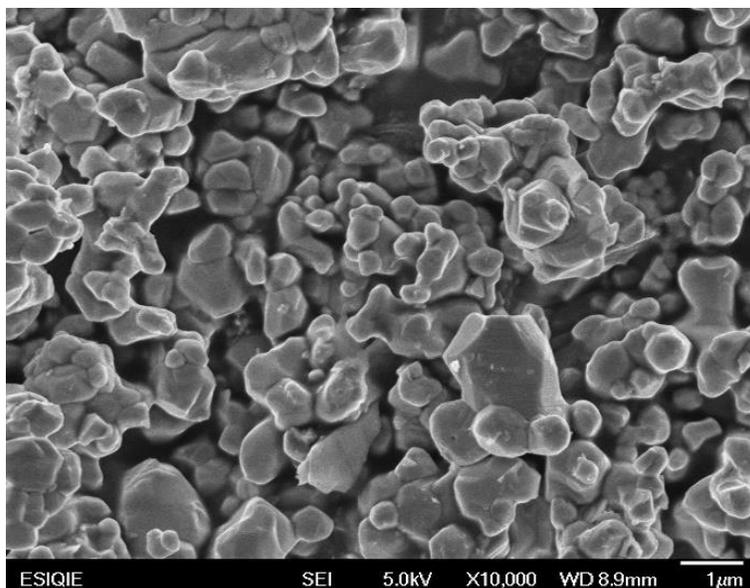


Figura 27. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Para la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 10,000 aumentos, que se muestra en la Figura 28, se determinó un tamaño promedio de partícula de $0.885 \mu m$ por medio del software ImageJ de procesamiento de imágenes midiendo la totalidad de las partículas, se observa una distribución de grano más homogénea que las composiciones anteriores ($x= 0.001$, 0.0015 y 0.003 de Gd^{3+} y Eu^{3+}) y la morfología de las partículas es semi-circular y poligonal irregular. La disminución de $0.179 \mu m$ en el tamaño de partícula se atribuye al aumento de la concentración de los elementos dopantes.

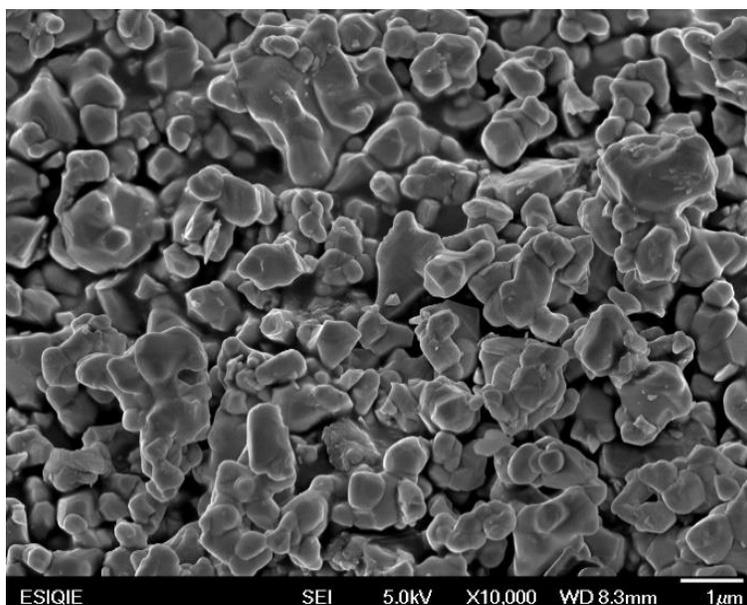


Figura 28. Micrografía a 10,000 aumentos de la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Como se observa de la Figura 25 a la Figura 28, el aumento de la concentración de los dopantes Gd^{3+} y Eu^{3+} , mejora la homogeneidad del tamaño de partícula y se observa una tendencia en la morfología hacia partículas semi-circulares, semi-rectangulares y semi-cuadradas. Además, se determinó que el tamaño de partícula promedio disminuye desde $1.094 \mu m$ a $0.885 \mu m$ desde la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Tamaño promedio de partícula.

Nivel de dopante (x)	Tamaño de partícula promedio (μm)
0.001	1.094
0.0015	1.081
0.003	1.064
0.006	0.885

4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica en la que luz dispersa se utiliza para medir los modos de energía vibratoria de una muestra, puede proporcionar tanto información química como estructural, puede detectar las distorsiones de la red local y los defectos cristalográficos a nivel molecular [42], por lo que esta técnica es adecuada para revelar el cambio de fase ferroeléctrica tetragonal a para eléctrica cúbica. En la Figura 29, se muestran los espectros Raman a temperatura ambiente en la región de onda de 200 a 1400 cm^{-1} . Para las composiciones $x = 0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{+3} y Eu^{+3} . Los espectros muestran un pico débil alrededor de 716 cm^{-1} uno fuerte alrededor de 515 cm^{-1} , un pico agudo en 305 cm^{-1} y dos señales adicionales a 200 cm^{-1} ($\text{E}(\text{TO}+\text{LO}), \text{A1}(\text{LO})$) y 258 cm^{-1} ($\text{A1}(\text{TO})$). Los espectros Raman de muestras con $x = 0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , son consistentes con el espectro del BaTiO_3 tetragonal reportado por Javadpour y Eror [43]. La banda alrededor de 515 cm^{-1} se asigna al modo TO de simetría A1, y la banda de 305 cm^{-1} se asigna al modo B1. La banda alrededor de 715 cm^{-1} está asociada con el modo óptico longitudinal (LO) de frecuencia más alta de simetría A1. Se observaron bandas adicionales cuando se superó el límite de solubilidad de la estructura tetragonal del BaTiO_3 , en la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentaron un pico a 778 cm^{-1} característico de la fase secundaria Eu_2TiO_5 [44]. Las composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , presentan la fase secundaria Eu_2TiO_5 y adicionalmente la fase secundaria BaTi_2O_5 con picos a 218, 245, 281, 312, 344, 370, 414, 440, 489, 589, 648, 711 y 880 cm^{-1} [45].

La cantidad de fases presentes en las composiciones se analizó por refinamiento Rietveld y se determinó que la fase BaTi_2O_5 aumenta de 10 % a 46.1 % de la composición $x = 0.1$ a $x=0.15$ % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} . En cambio, la fase Eu_2TiO_5 aparece en la composición $x = 0.05$ % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} cuando el límite de solubilidad se ha superado con una presencia del 51.8 %, posterior mente aumenta hasta el 90 % en la composición $x= 0.1$ % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3} , siendo esta composición la más adecuada para la estabilidad de esta fase, finalmente en la última composición ($x=0.15$ % en peso de Gd^{+3} y Eu^{+3}) la fase Eu_2TiO_5 disminuye su presencia hasta 53.9%. Se confirmó la presencia de las fases secundarias por Refinamiento Rietveld, microscopia Raman y difracción de rayos X.

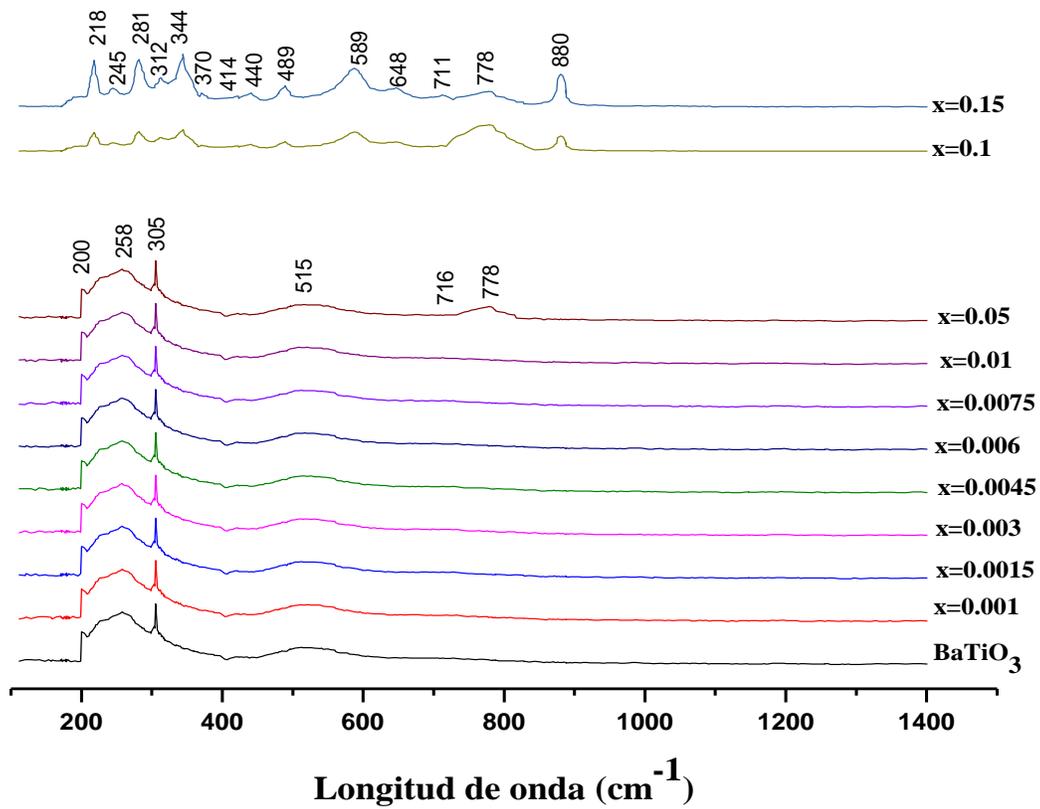
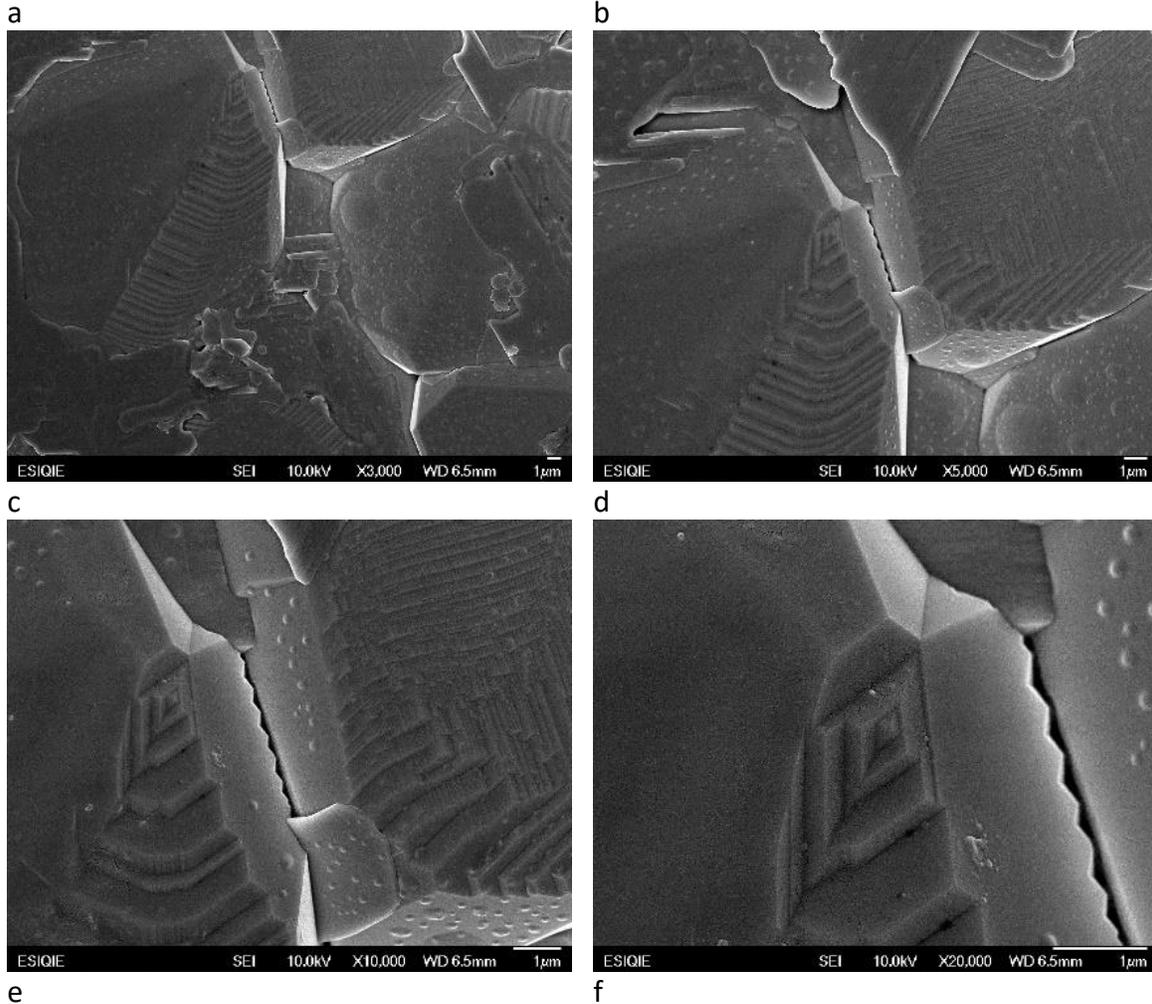


Figura 29. Espectros Raman a temperatura ambiente de las composiciones $x = 0.0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

5. Microscopia electrónica de barrido de pellets análisis de tamaño de grano, morfología y porcentaje de densidad teórica

En la Figura 30 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos tomadas a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , En la Figura 24 (a) se aprecian granos con morfología poligonal irregular. En la Figura 30 (b, c, d, e y f) se observan áreas de los granos donde las morfologías son semi-cuadradas, semi-rectangulares y triangulares. En la Figura 30 (g), se observan granos grandes, mayores a $10 \mu m$, con un tamaño promedio de $17.1318 \mu m$ y una desviación estándar de $4.5937 \mu m$. De la Figura 30 se determina que el proceso de sinterización se realizó de forma adecuada al obtener poca porosidad de tipo continuo y cerrado presente en los límites de grano, partículas consolidadas, morfologías definidas y un porcentaje de densidad teórica de esta pastilla de 87%.



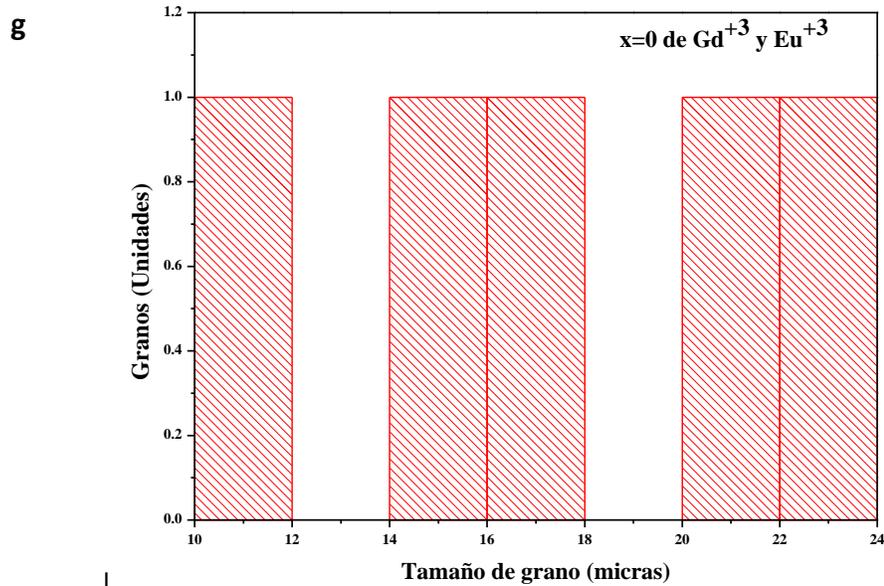
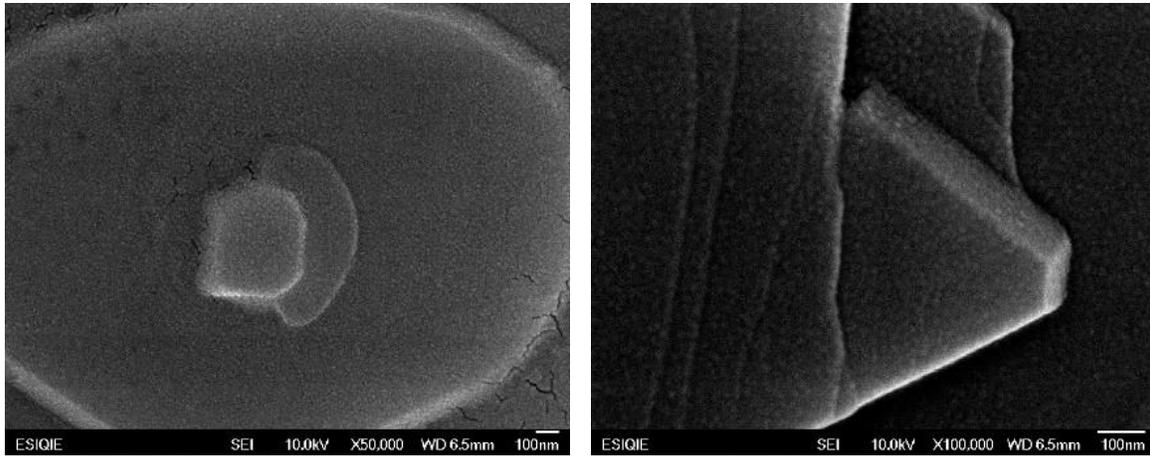
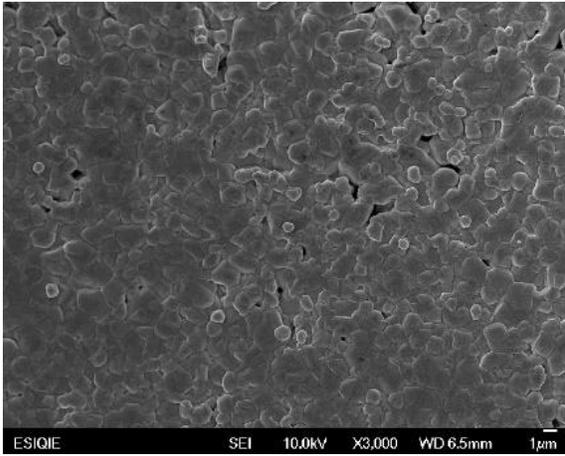


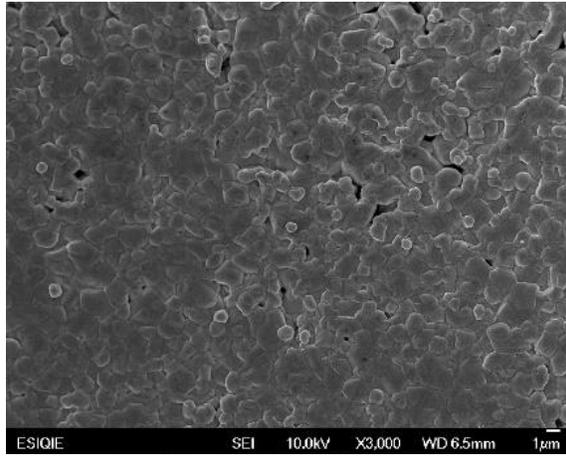
Figura 30. (a, b, c, d, e, f) Micrografías a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la Figura 31 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos tomadas a la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . En la Figura 31 (a, b, c, d y f) se observan solo granos consolidados, reordenados, con morfología semi-circular, semi-hexagonal y poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 31 (g) se presenta una gran disminución del tamaño de grano con una distribución más homogénea con respecto a la composición $x=0.0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , una concentración de granos en el rango de $0.5 \mu m$ a $1.5 \mu m$, un tamaño promedio de grano de $1.1154 \mu m$ y una desviación estándar de $0.5593 \mu m$. De la Figura 31 se determina que el dopaje mejora la morfología y la distribución del tamaño de grano, pero afecta la densificación al tener un porcentaje de densidad teórica de 82% y por lo tanto un aumento de porosidad cerrada lo que indica que el dopaje afecta al proceso de sinterización en la última etapa al no poder eliminar la porosidad cerrada y no tenerla solo en los límites de grano.

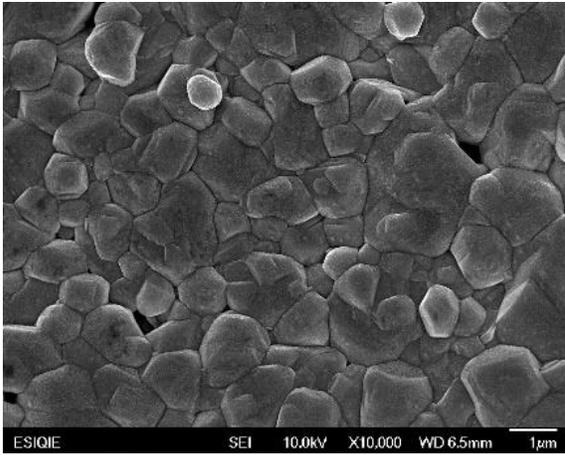
a



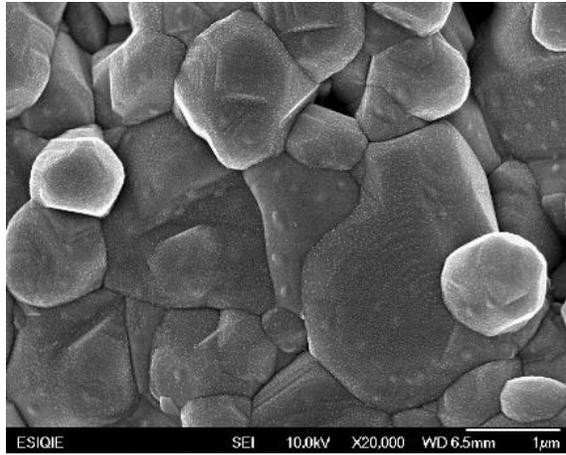
b



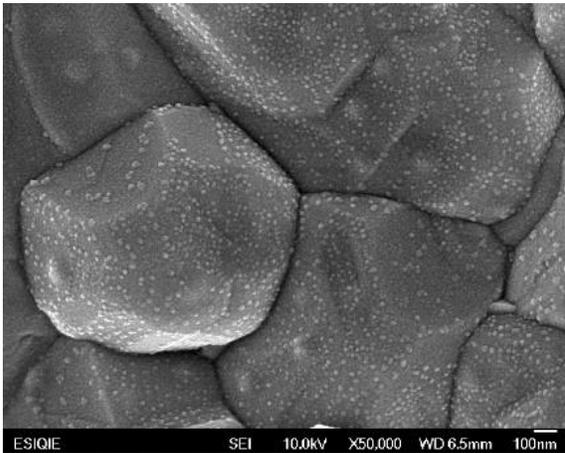
c



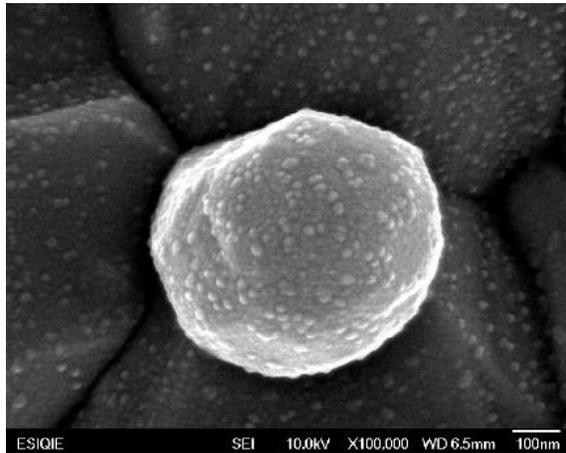
d



e



f



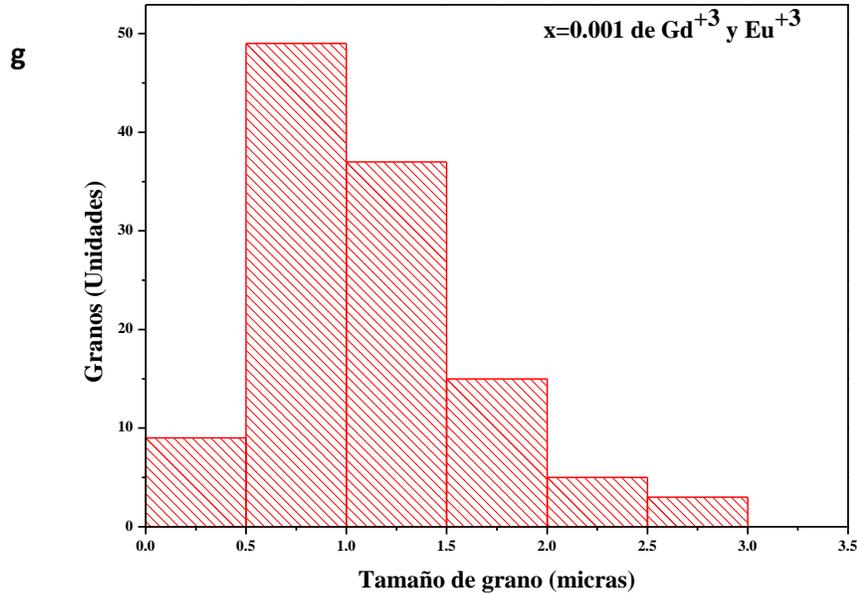
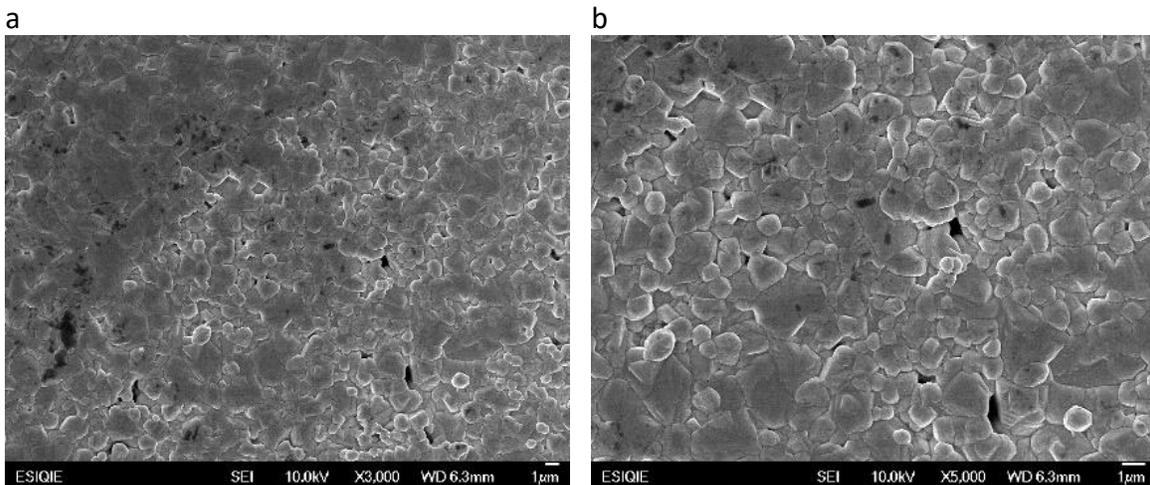


Figura 31. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.001$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 32 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 32 (a, b, c, d y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología de los granos es semi-circular, semi-hexagonal y poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. La Figura 32(g) muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.35 \mu m$ a $1 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $0.9645 \mu m$ y una desviación estándar de $0.5148 \mu m$. De la Figura 32 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.001$ a $x=0.0015$ Gd^{+3} y Eu^{+3} mejora el proceso de sinterización al tener un porcentaje de densidad teórica de 84% que representa un aumento del 2%, lo que representa una disminución en la cantidad de porosidad cerrada.



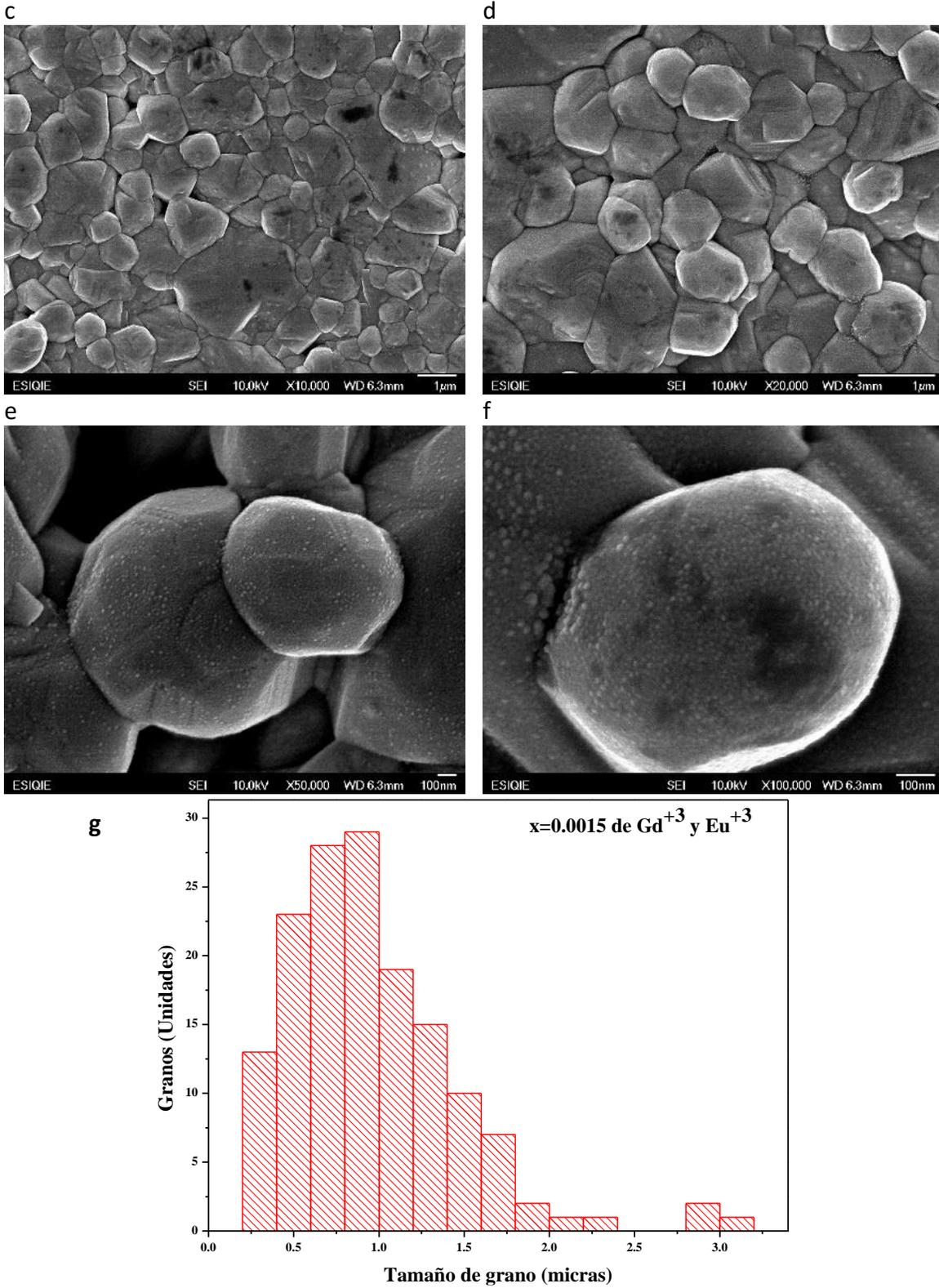
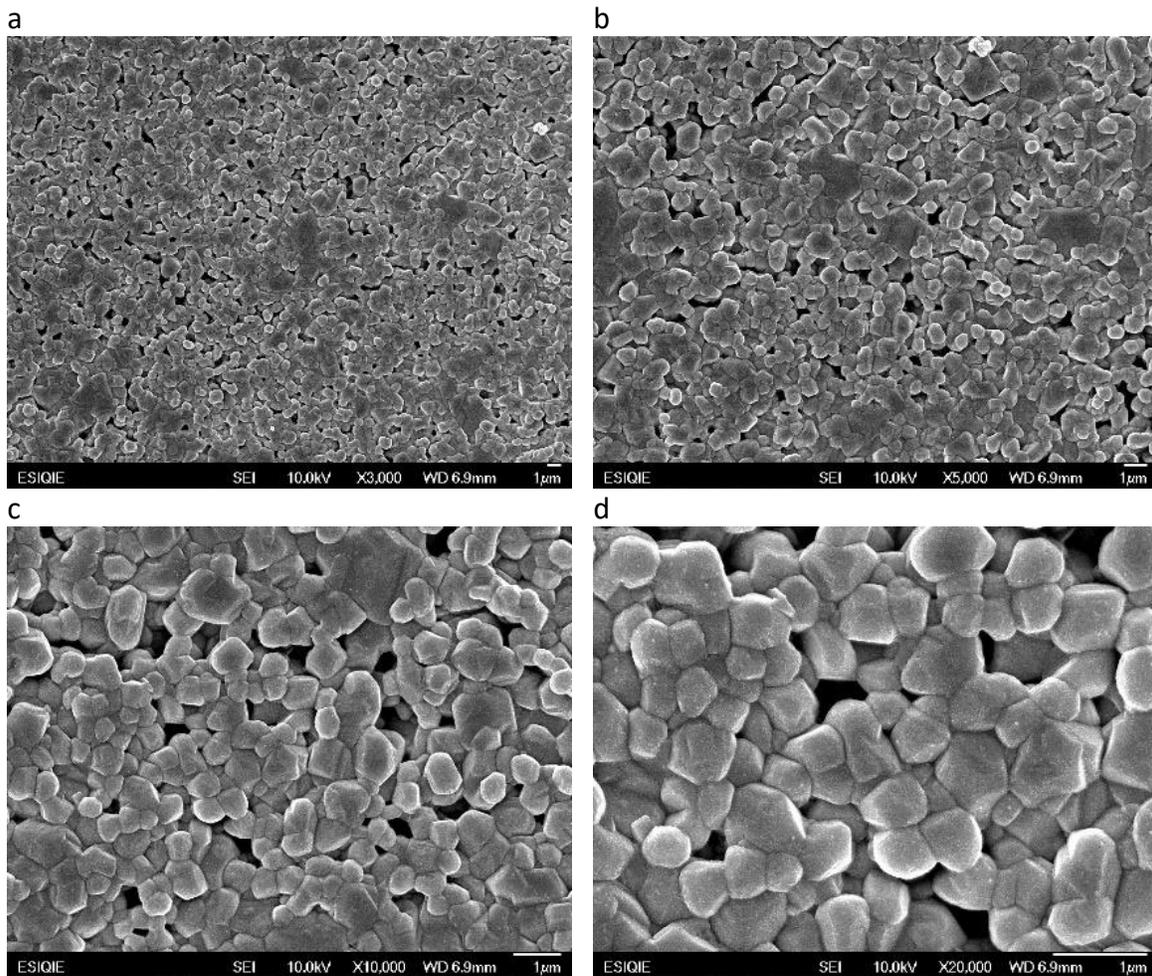


Figura 32. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 33 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.003$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 33 (a, b, c, d y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología de los granos es semi-circular, semi-cuadrada, semi-hexagonal y poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 33 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.4 \mu m$ a $0.8 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $0.5899 \mu m$ y una desviación estándar de $0.2543 \mu m$. De la Figura 33 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.0015$ a $x=0.003$ Gd^{+3} y Eu^{+3} mejora el proceso de sinterización al tener un porcentaje de densidad teórica de 85% que representa un aumento del 1% lo que representa una disminución en la cantidad de porosidad cerrada.



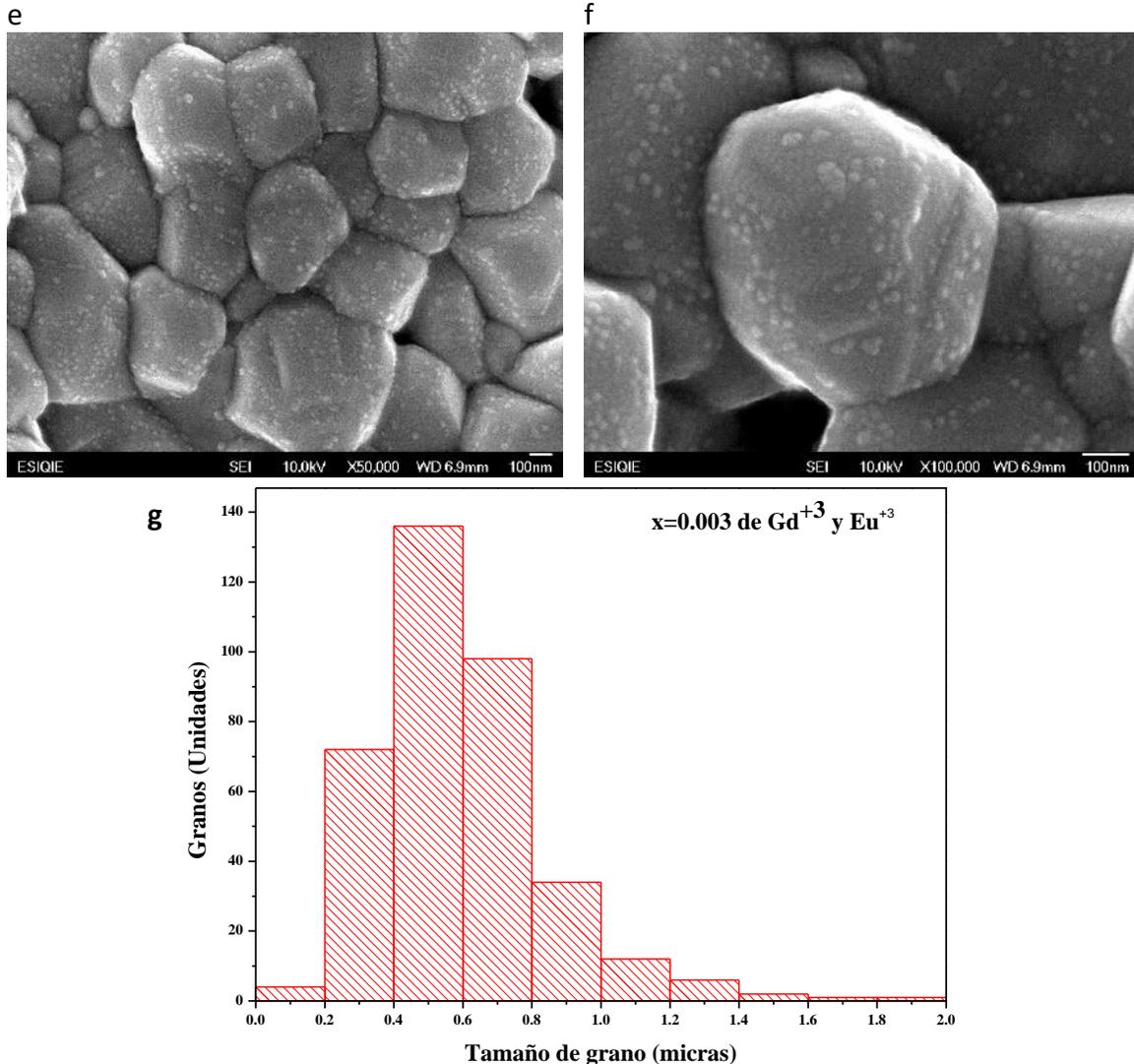
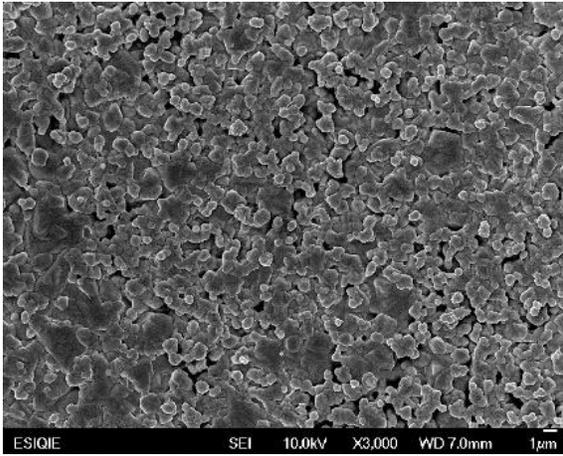


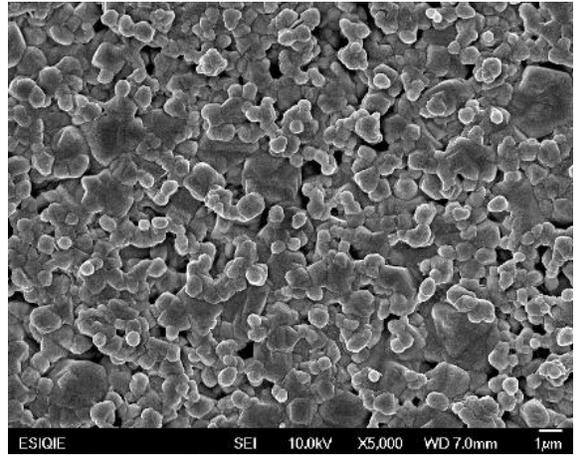
Figura 33. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.003 Gd^{+3}$ y Eu^{+3} .

En la Figura 34 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000 (f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.0045$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 34 (a, b, c, d, e y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología tiende a hexágonos que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 34 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.3 \mu m$ a $0.6 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $0.7212 \mu m$ y una desviación estándar de $0.3833 \mu m$. De la Figura 34 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.003$ a $x=0.0045$ Gd^{+3} y Eu^{+3} afecta el proceso de sinterización desde la etapa dos, al obtener un porcentaje de densidad teórica de 83% lo que representa una disminución del 2%, debido a la generación de engrosamiento de granos y por lo tanto no se eliminan por completo los poros cerrados y hay evidencia de cuellos de sinterización (ver Figura 34 (c)).

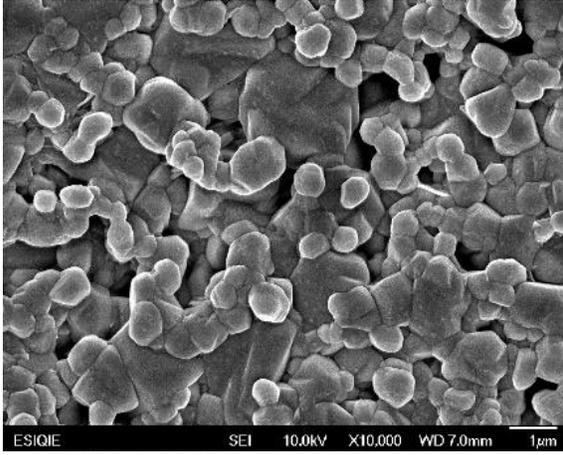
a



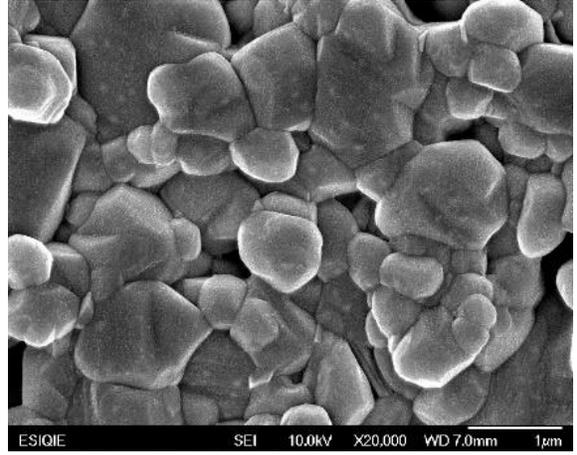
b



c



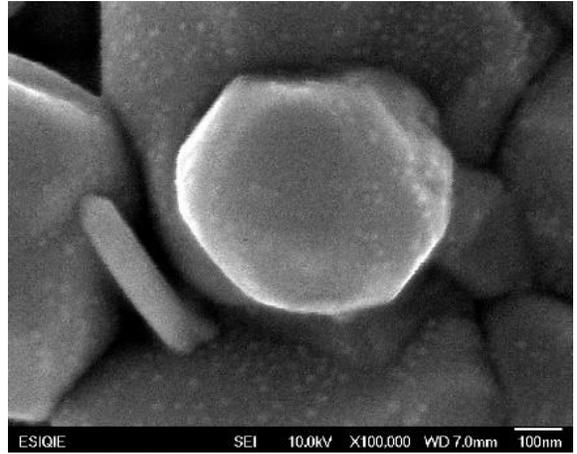
d



e



f



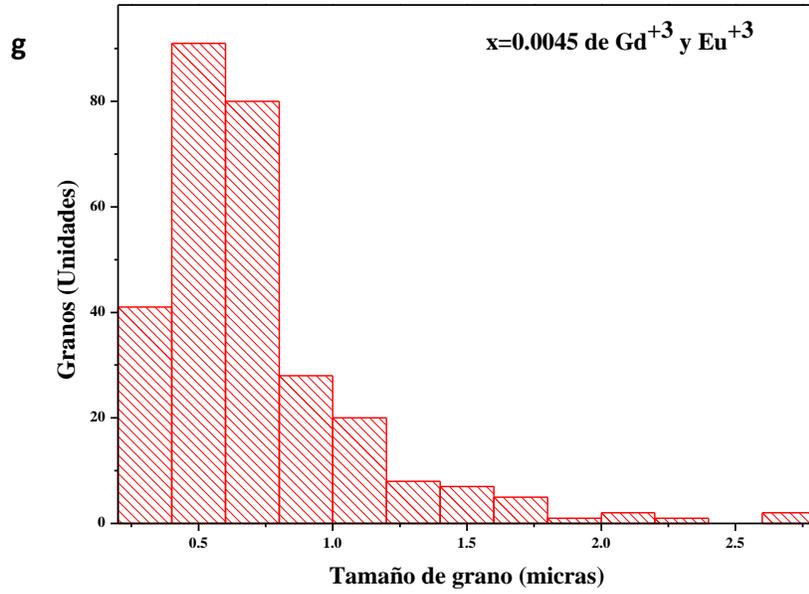
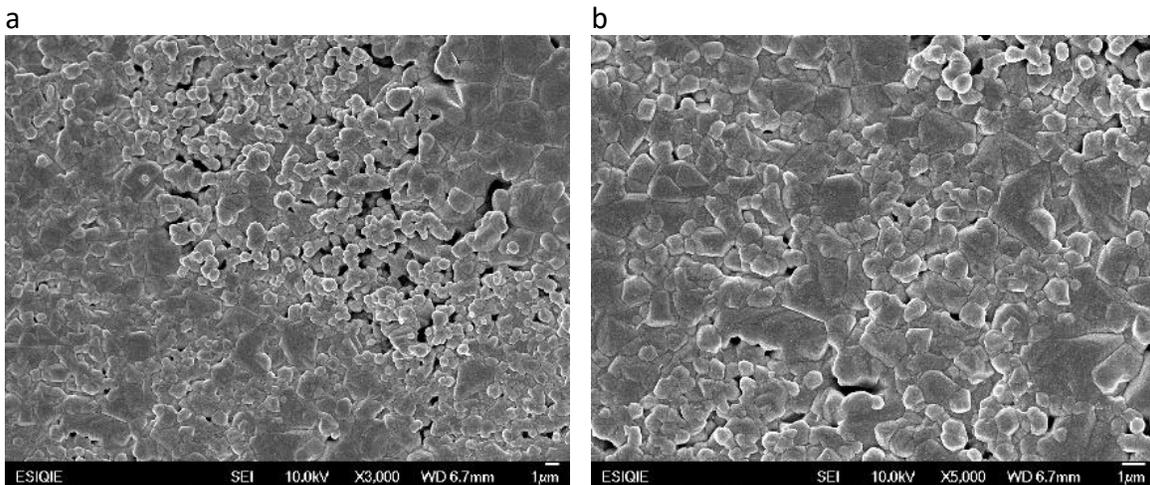


Figura 34. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.0045$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 35 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.006$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 35 (a, b, c, d, e y f) se observan solo granos consolidados y reordenados, la morfología es semi-circular, semi-cuadrada y poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 35 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.2 \mu m$ a $0.8 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $0.73 \mu m$ y una desviación estándar de $0.4753 \mu m$. De la Figura 35 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.0045$ a $x=0.006$ Gd^{+3} y Eu^{+3} afecta el proceso de sinterización al generar engrosamiento de grano, no eliminar porosidad cerrada en la etapa dos y no eliminar porosidad cerrada en la etapa tres. El porcentaje de densidad teórica se mantiene en 83%.



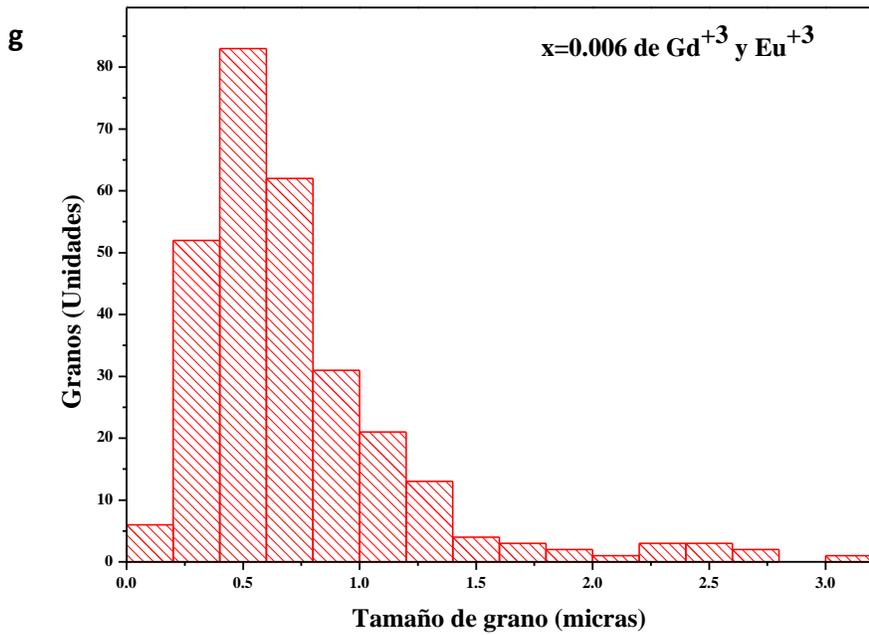
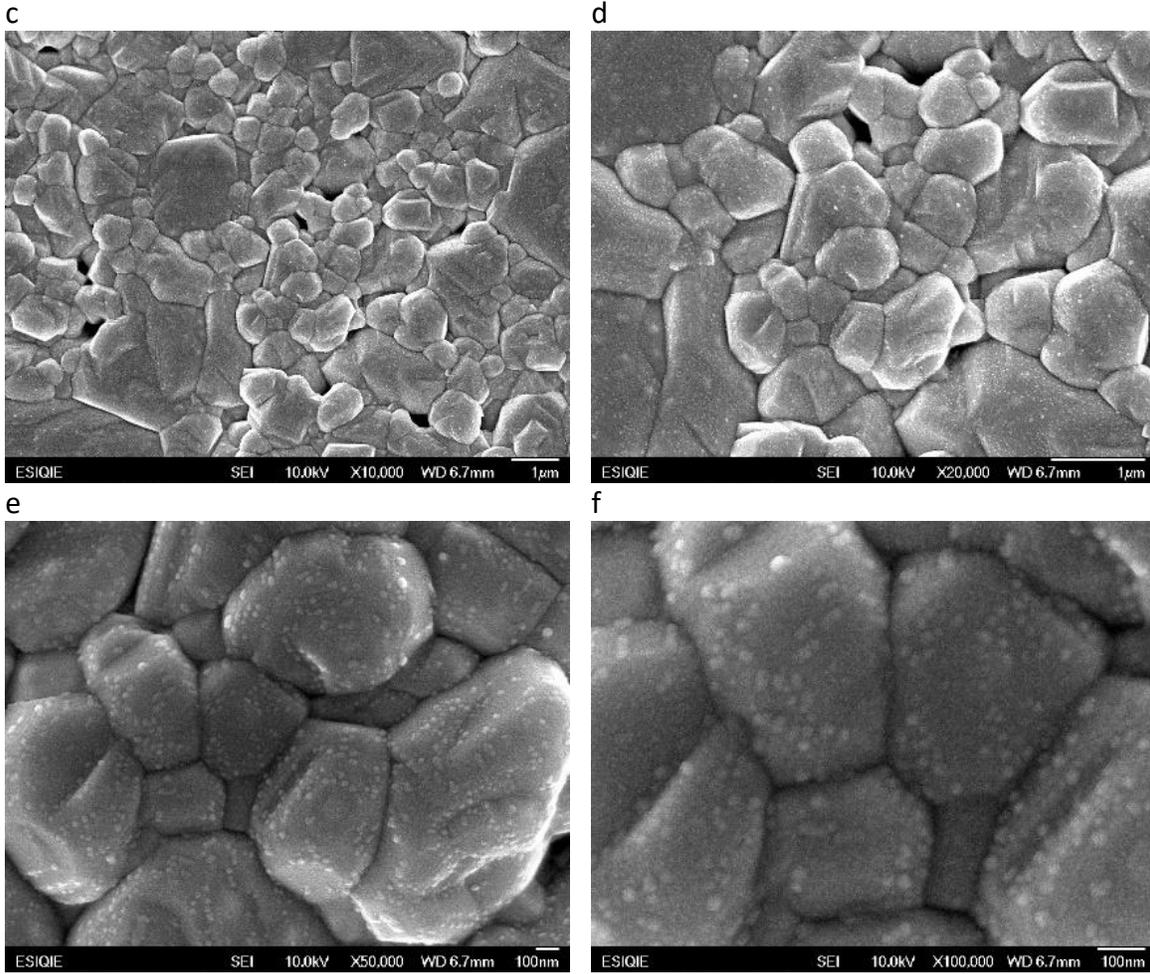
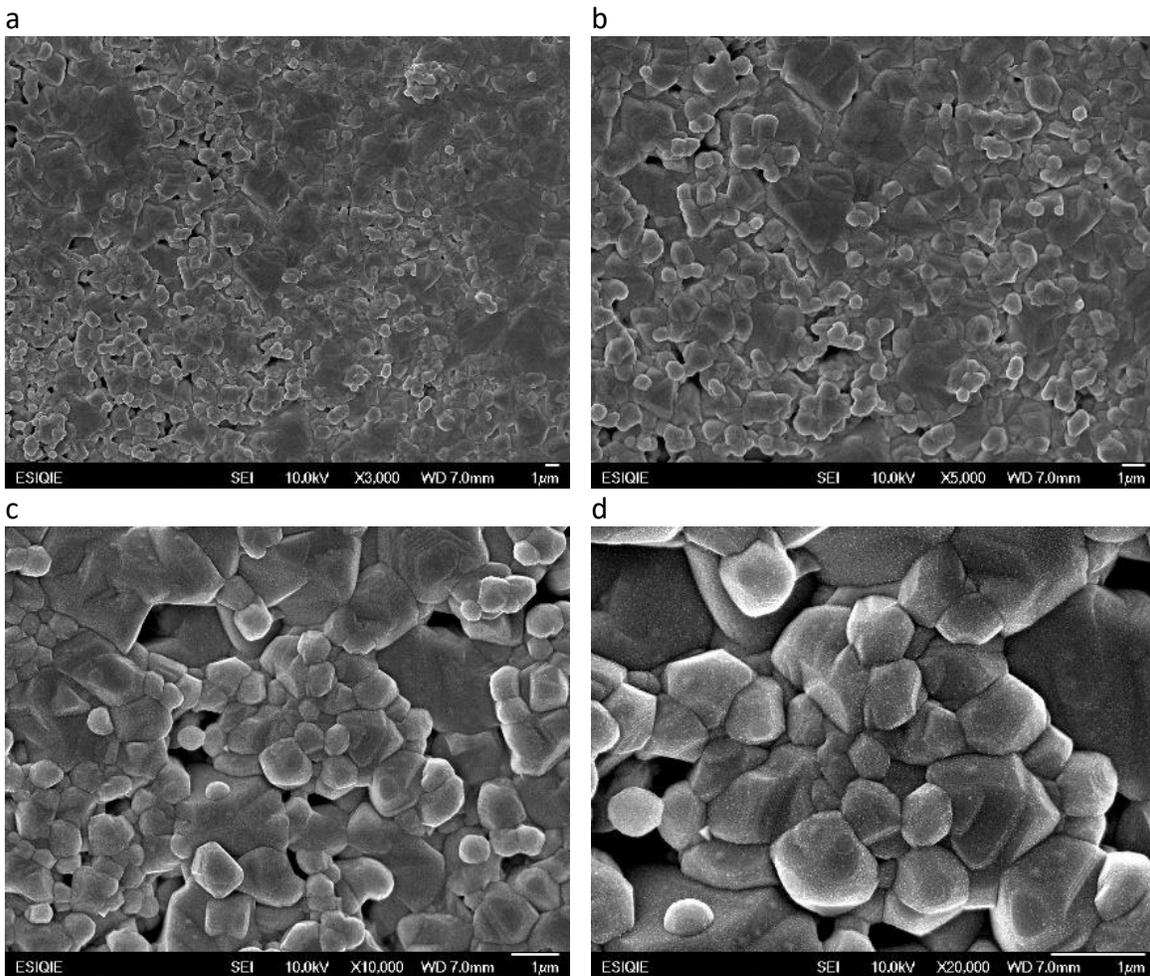


Figura 35. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.006$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 36 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.0075$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 36 (a, b, c, d, e y f) se observan granos consolidados con morfología semi-circular, semi-cuadrada y poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 36 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.5 \mu m$ a $1 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $0.8218 \mu m$ y una desviación estándar de $0.5395 \mu m$. De la Figura 36 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.006$ a $x=0.0075$ Gd^{+3} y Eu^{+3} sigue causando engrosamiento de grano y afecta al proceso de eliminación de porosidad cerrada y continua. El porcentaje de densidad teórica se mantiene en 83%.



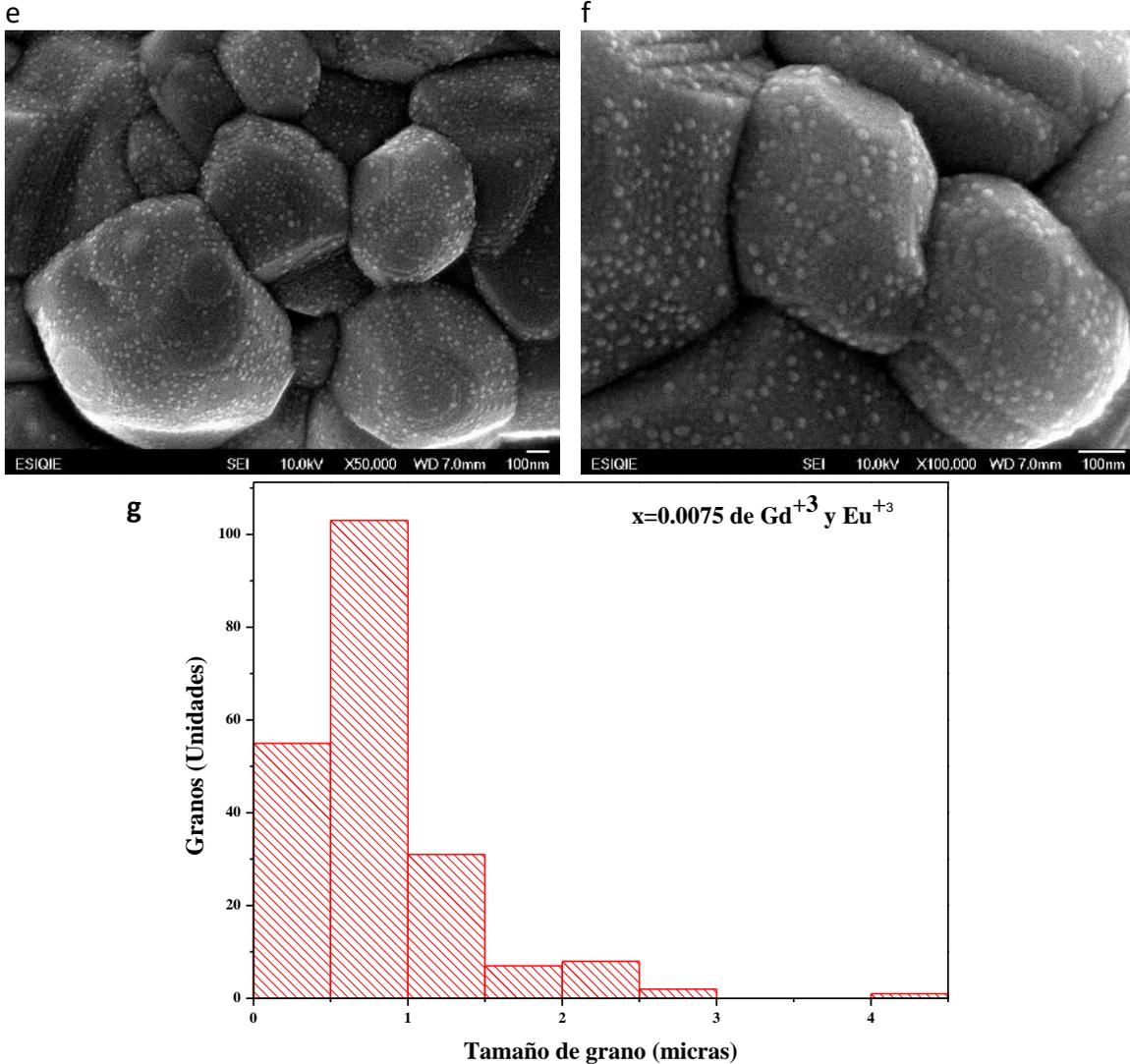
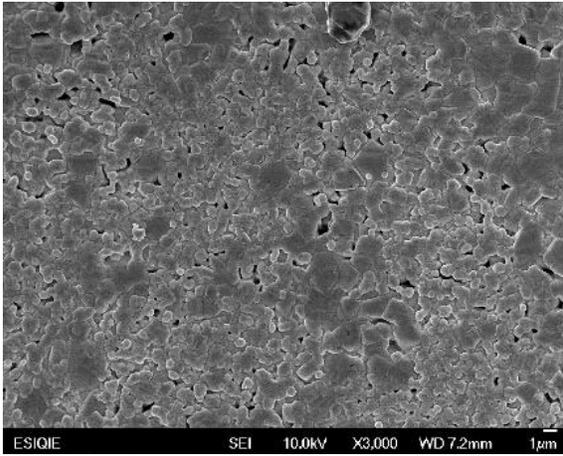


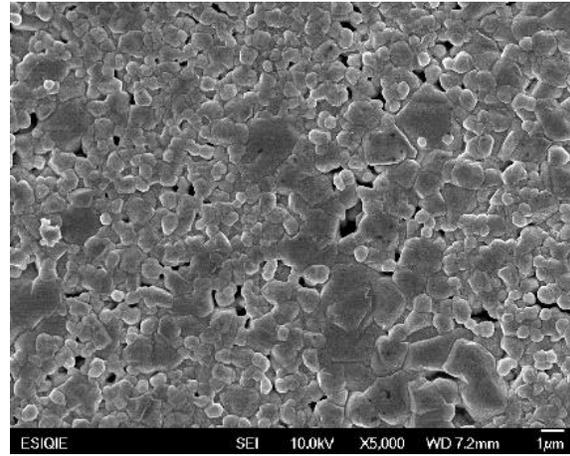
Figura 36. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.0075$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 37 se muestran las micrografías a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000 (f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 37 (a, b, c, d, e y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología es semi-circular y poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 37 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.4 \mu m$ a $0.8 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $0.8478 \mu m$ y una desviación estándar de $0.4082 \mu m$. De la Figura 37 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.0075$ a $x=0.01$ Gd^{+3} y Eu^{+3} afecta el proceso de sinterización al obtener un porcentaje de densidad teórica de 82% lo que representa una disminución del 1%, se genera engrosamiento de grano y no se elimina porosidad cerrada y abierta.

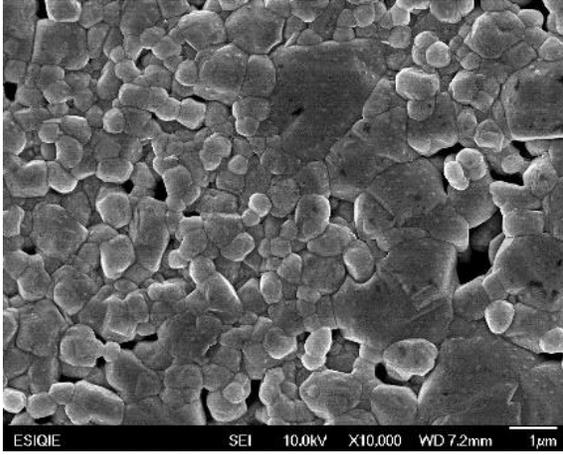
a



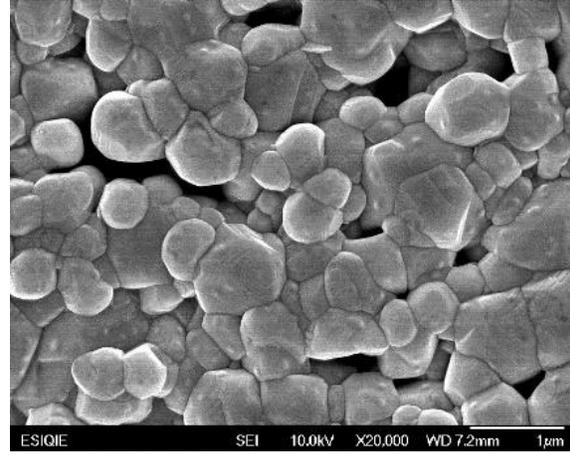
b



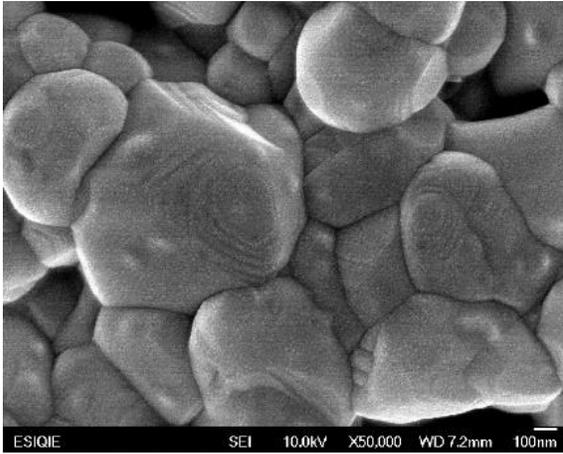
c



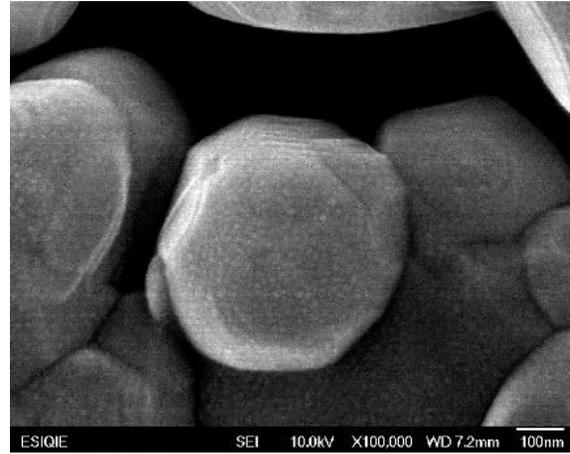
d



e



f



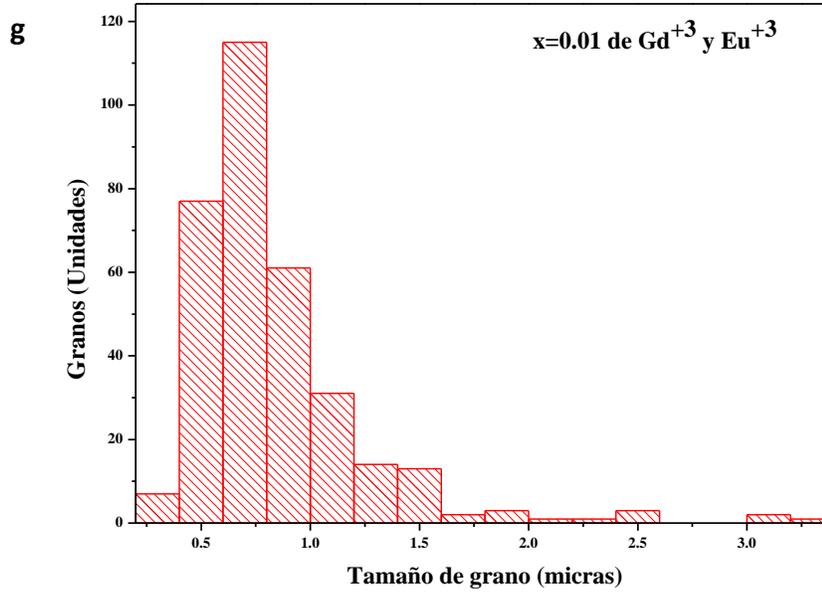
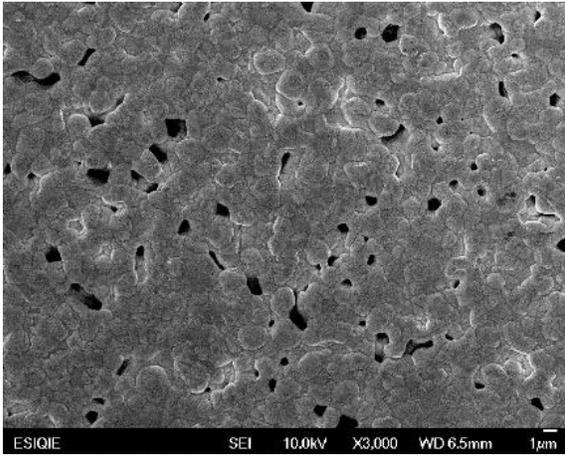


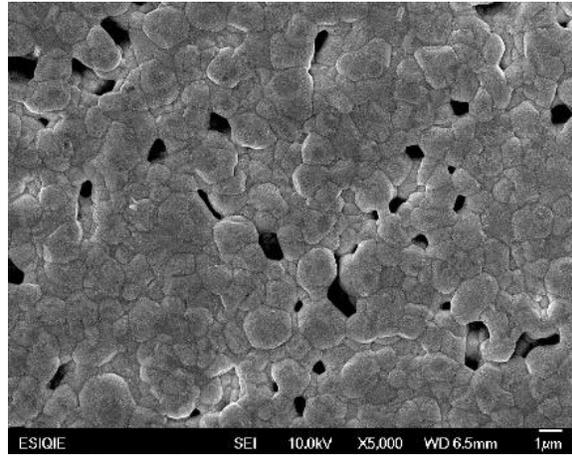
Figura 37. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 38 se muestran las imágenes MEB a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d) y 50,000 (e) aumentos y 100,000 (f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 38 (a, b, c, d, e y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología es poligonal irregular que se distinguen mejor a mayores aumentos. En la Figura 38 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.4 \mu m$ a $1.25 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $1.0483 \mu m$ y una desviación estándar de $0.5260 \mu m$. De la Figura 38 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.01$ a $x=0.05$ Gd^{+3} y Eu^{+3} , ha superado el límite de solubilidad de la estructura de $BaTiO_3$ y lo que genera que elementos dopantes reaccionan químicamente con los elementos precursores y formen la fase secundaria Eu_2TiO_5 , se obtiene un porcentaje de densidad teórica de 81% lo que representa una disminución del 1% y se presenta engrosamiento de grano y porosidad cerrada y abierta.

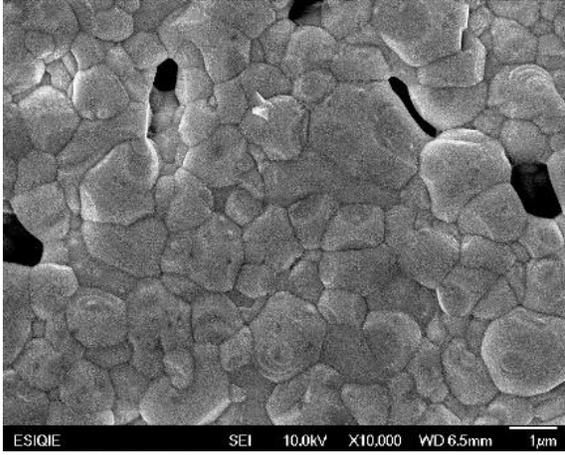
a



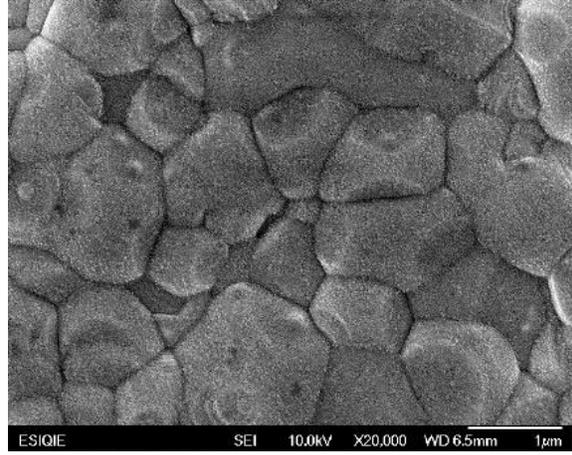
b



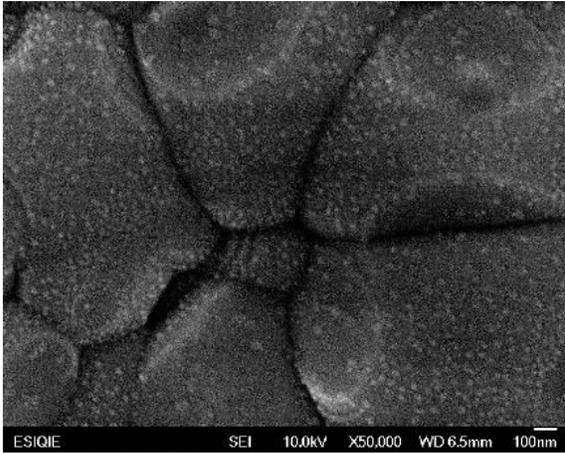
c



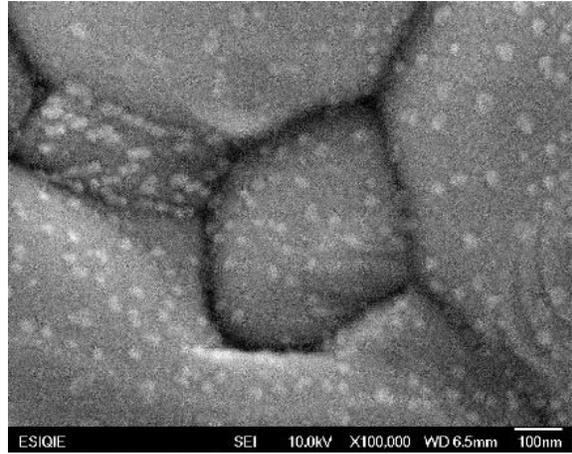
d



e



f



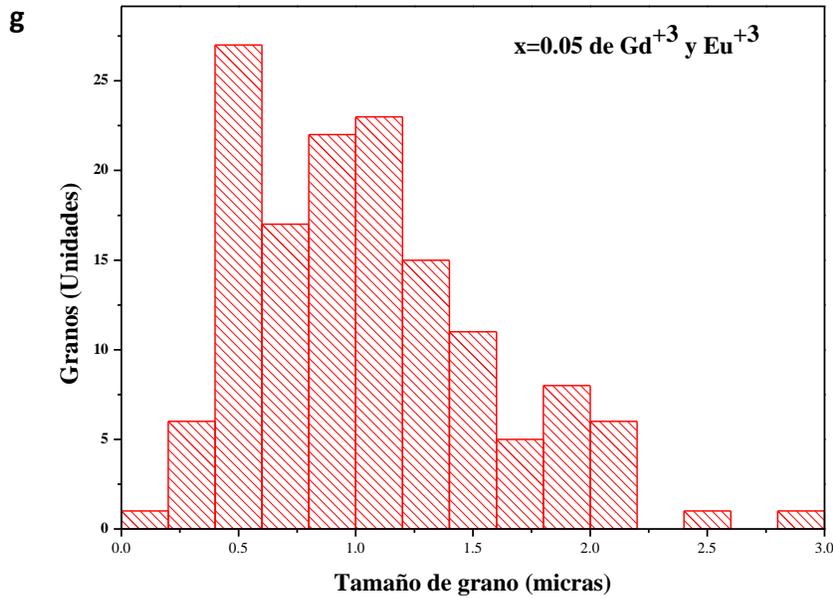
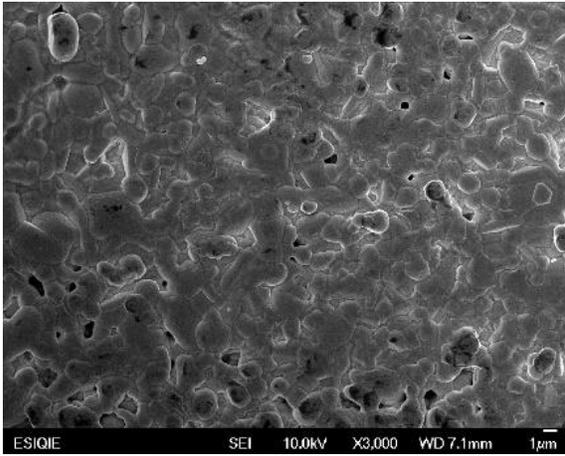


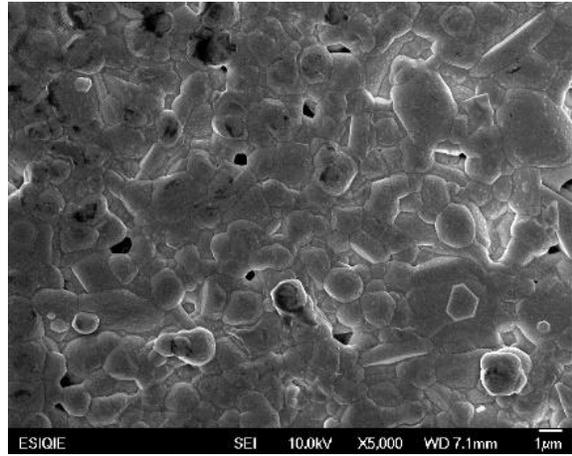
Figura 38. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 39 se muestran las imágenes MEB a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d) 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 39 (a, b, c, d, e y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología tiende a formas circulares, cuadradas, rectangulares y hexagonales. En la Figura 39 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.5 \mu m$ a $1.5 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $1.1240 \mu m$ y una desviación estándar de $0.6079 \mu m$. De la Figura 39 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.05$ a $x=0.1$ Gd^{+3} y Eu^{+3} , ha superado el límite de solubilidad de la estructura de $BaTiO_3$ y lo que genera que elementos dopantes reaccionan químicamente con los elementos precursores y formen las fases secundarias Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$, se presenta un porcentaje de densidad teórica de esta pastilla es del 77% lo que implica una disminución del 4%, desaparece la porosidad abierta, disminuye la porosidad cerrada y existe engrosamiento de granos.

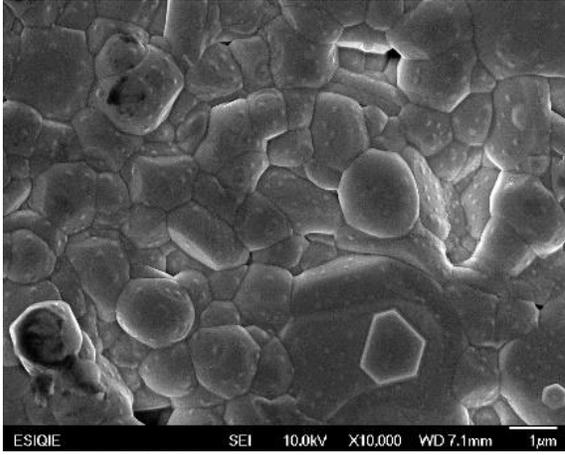
a



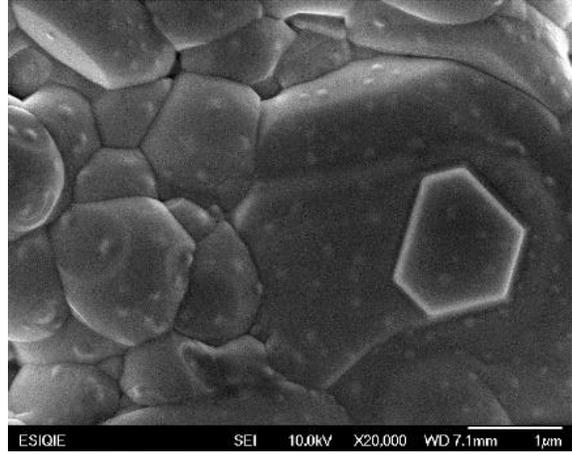
b



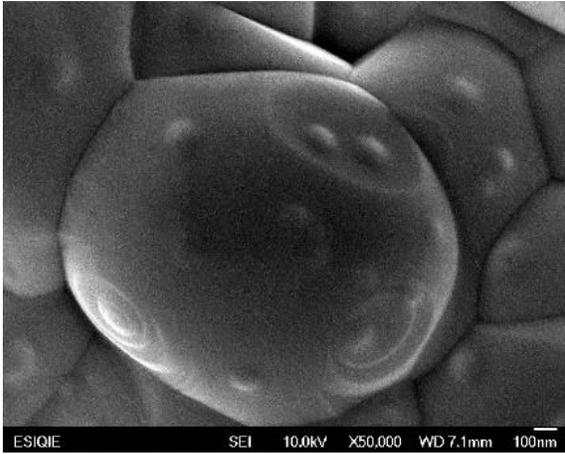
c



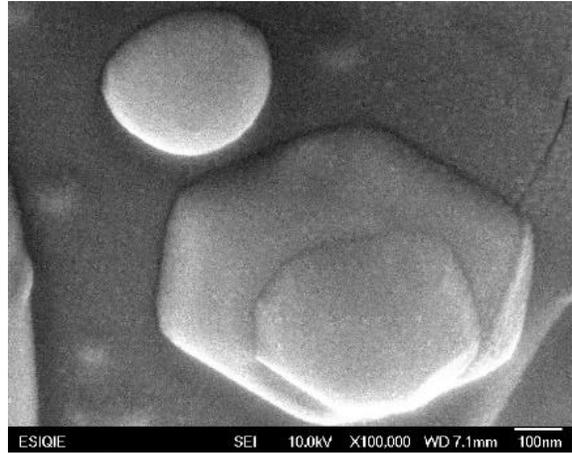
d



e



f



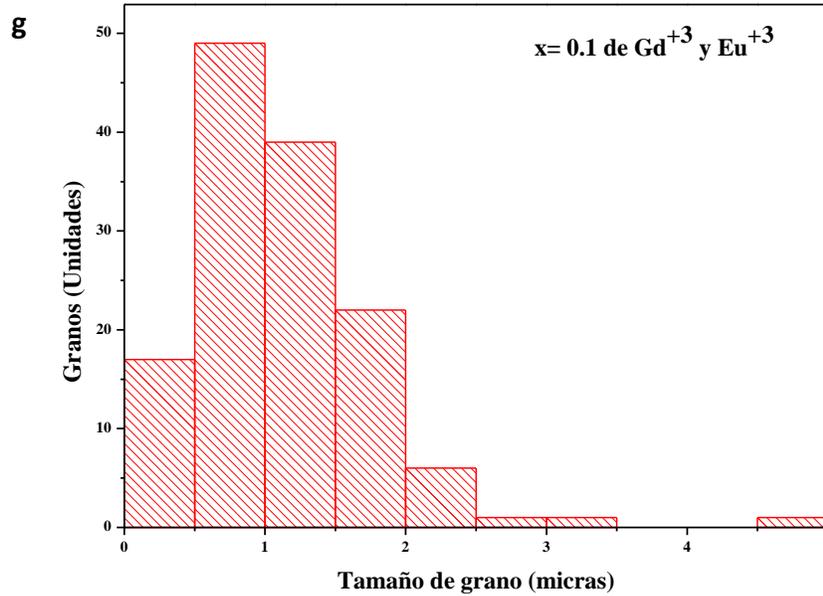
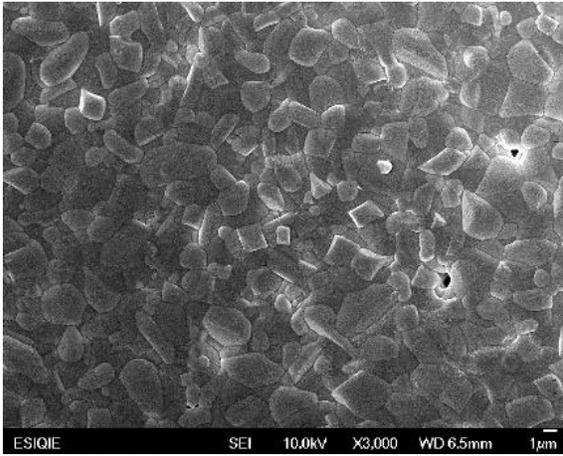


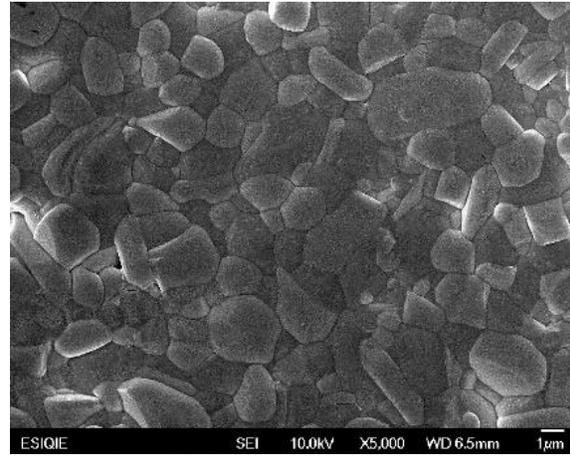
Figura 39. (a, b, c, d, e, f) Micrografía a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En la Figura 40 se muestran las imágenes MEB a 3,000 (a), 5,000 (b), 10,000 (c), 20,000 (d), 50,000 (e) y 100,000(f) aumentos, tomadas a la composición $x=0.15$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , en la Figura 40 (a, b, c, d, e y f) se observan granos consolidados y reordenados, la morfología tiende a formas semi-circulares, semi-cuadradas, semi-rectangulares y semi-hexagonales. En la Figura 40 (g) se muestra la distribución de tamaños de grano con una concentración en el rango de $0.5 \mu m$ a $1.5 \mu m$, con un tamaño promedio de grano de $1.6005 \mu m$ y una desviación estándar de $0.9244 \mu m$. De la Figura 40 se determina que el aumento en el dopaje de $x=0.1$ a $x=0.15$ Gd^{+3} y Eu^{+3} , ha superado el límite de solubilidad de la estructura de $BaTiO_3$ y lo que genera que elementos dopantes reaccionan químicamente con los elementos precursores y formen las fases secundarias Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$, se presenta un porcentaje de densidad teórica del 76% lo que implica una disminución del 1%, disminuye la porosidad cerrada y existen engrosamiento de granos.

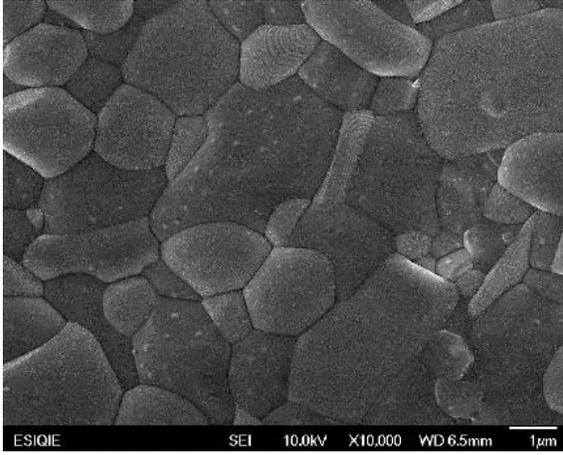
a



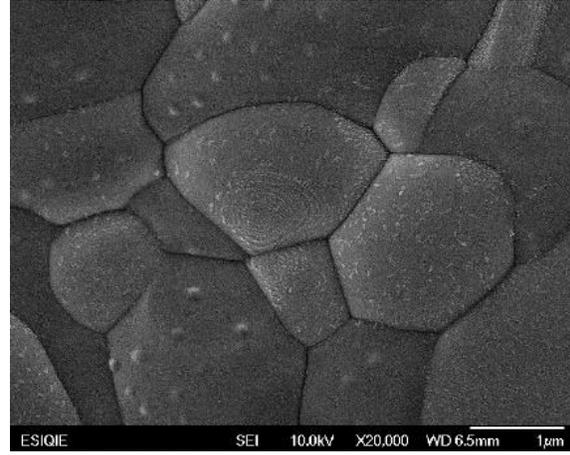
b



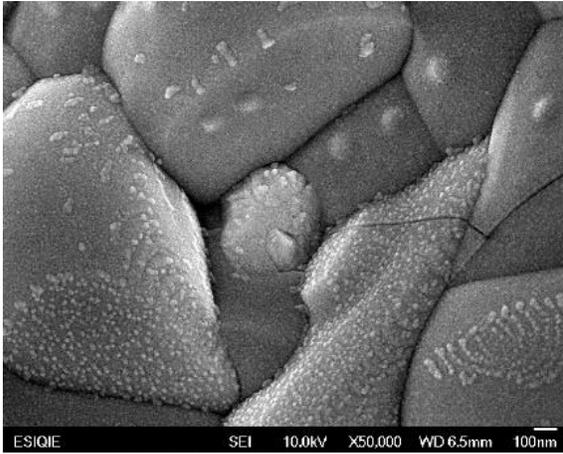
c



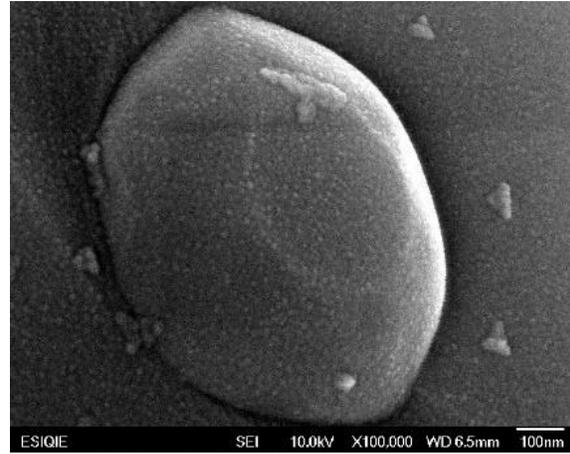
d



e



f



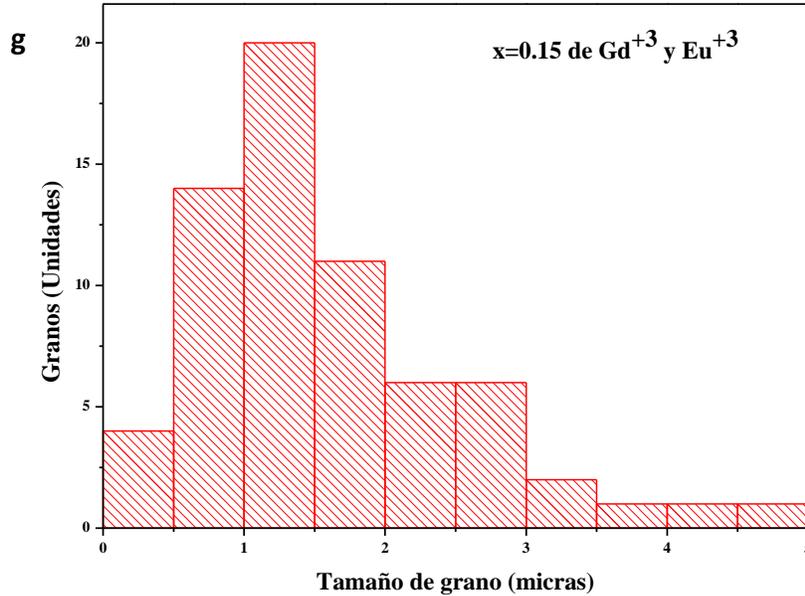


Figura 40. (a, b, c, d, e, f) Micrografía MEB a 3,000, 5,000, 10,000, 20,000, 50,000 y 100,000 aumentos, (g) distribución de tamaños de grano, de la composición $x=0.15$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

La evolución del tamaño de grano se muestra en la Tabla 8 y Figura 41, donde se puede observar que todas las composiciones dopadas tienen un tamaño promedio de grano aproximado a $1 \mu m$ lo que representa una disminución de aproximadamente $16 \mu m$ con respecto a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . En tamaño de grano disminuye de $1.1154 \mu m$ a $0.5899 \mu m$ de la composición 0.001 a la composición 0.003 de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se mejora la morfología de los granos con tendencia a hexágonos, se obtiene el mejor porcentaje de densidad teórica (85%) de las composiciones dopadas, aunque se presenta porosidad cerrada. Debido a que las condiciones de sinterización son las mismas para todas las composiciones (temperatura ($1300^{\circ}C$), tiempo (6 horas) y atmosfera en aire), el aumento en porcentaje de densidad teórica, la disminución en el tamaño promedio de grano y la mejoría en la morfología se atribuyen a la concentración del dopante. Posteriormente con el aumento de la concentración de los dopantes hasta la composición $x=0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} se disminuye el porcentaje de densidad teórica hasta 81% lo que se relaciona directamente con el aumento de porosidad, se presenta engrosamiento de grano y algunos cuellos de sinterización que son evidencia de un proceso de sinterización deficiente desde la etapa 2. Las últimas dos composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} presentan una morfología de semi-círculo, semi-cuadrado, semi-rectángulo, semi-hexágono y poligonal irregular con un porcentaje de densidad teórica de 77% y 76%, respectivamente, lo que se atribuye a la combinación de las fases secundarias Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$.

Tabla 8. Tamaño promedio de grano y porcentaje de densidad teórica de las composiciones $x = 0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Nivel de dopante (x)	Tamaño promedio de grano (μm)	Densidad teórica (%)
0.0	17.1318	87
0.001	1.1154	82
0.0015	0.9645	84
0.003	0.5899	85
0.0045	0.7212	83
0.006	0.7300	83
0.0075	0.8218	83
0.01	0.8478	82
0.05	1.0483	81
0.1	1.1240	77
0.15	1.6005	76

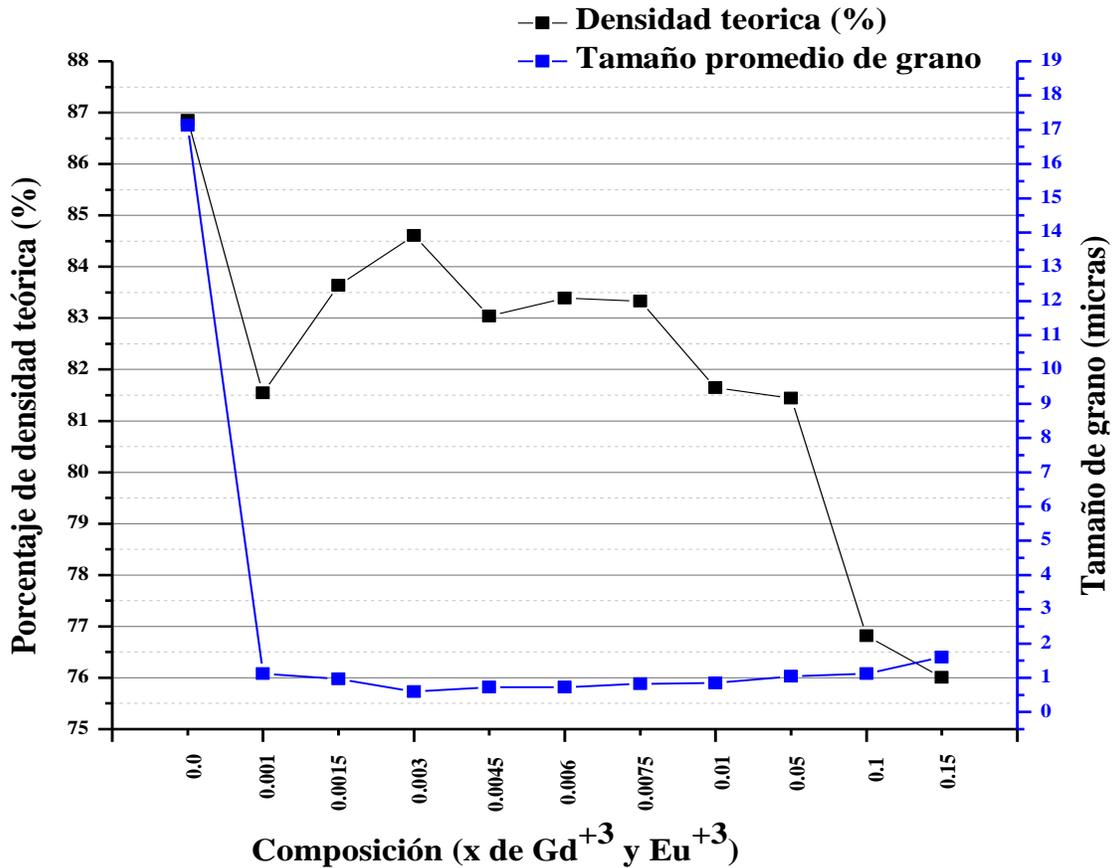
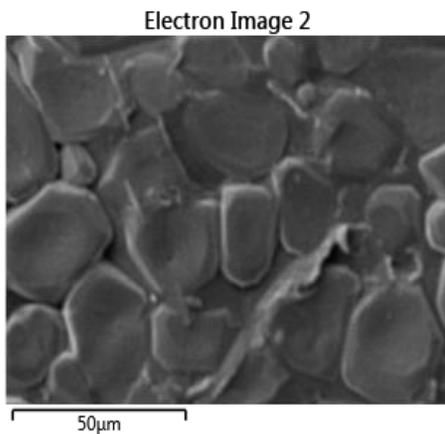


Figura 41. Tamaño promedio de grano y porcentaje de densidad teórica de las composiciones $x = 0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3}

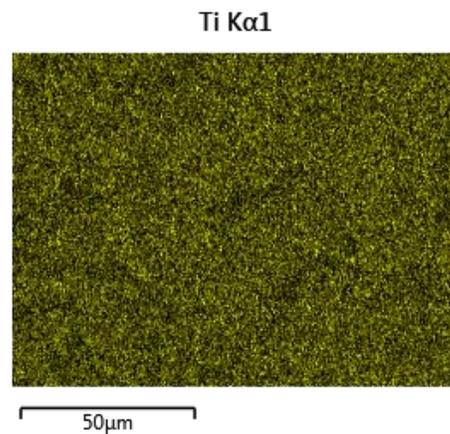
6. Microscopia electrónica de barrido (MEB) de pellets (Mapeo elemental)

En la imagen de microscopia electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 42) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} de los elementos Bario, Titanio y Oxígeno, en la Figura 42 (a) se muestra la imagen de electrones en la cual se observan granos con morfología poligonal irregular con tamaños mayores a $10 \mu m$, con un tamaño promedio de $17.1318 \mu m$, una desviación estándar de $4.5937 \mu m$ y poca porosidad cerrada. En la Figura 42 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 24.38 % en peso de color amarillo, en la Figura 42 (c) el Bario con 56.22 % en peso de color verde claro y en la Figura 42 (d) el Oxígeno con 19.40 % en peso de color rojo. En la Figura 42 (e) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar la presencia mayoritaria de Bario y Titanio. Los elementos bario, titanio y oxígeno se distribuyen de forma homogénea en la superficie de la muestra analizada. Existen unas zonas pequeñas de color negro que representan porosidad.

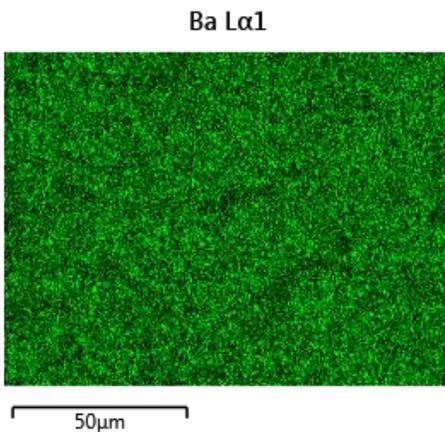
a



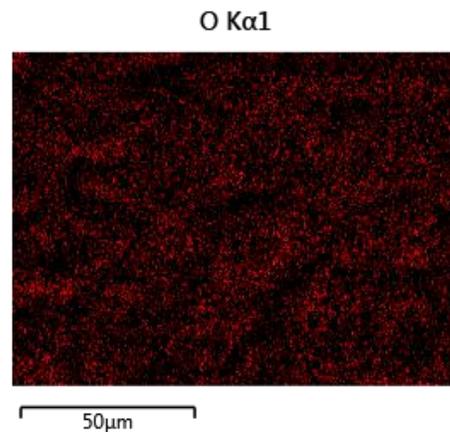
b



c



d



e

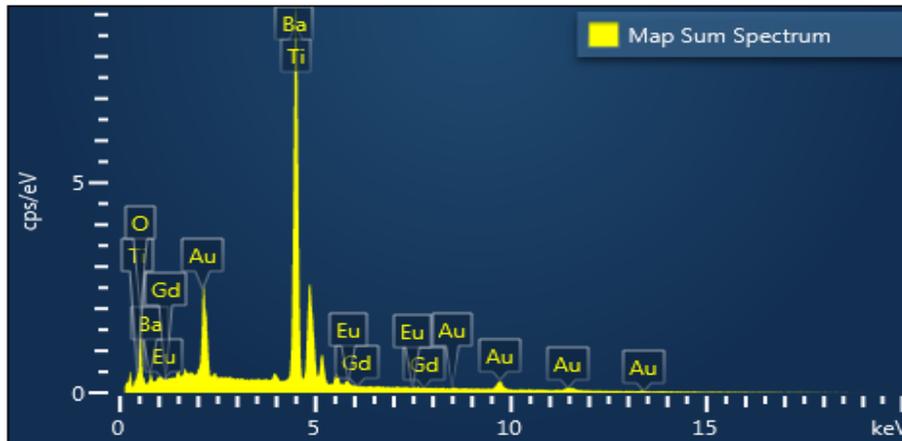
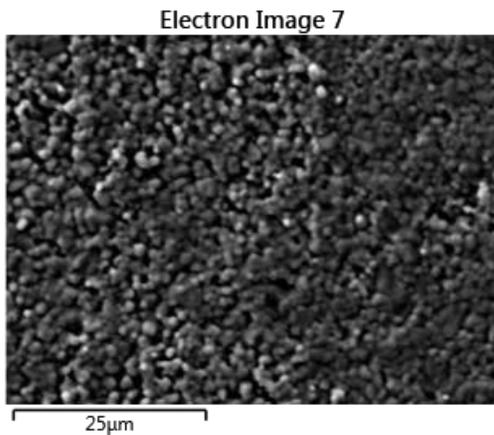


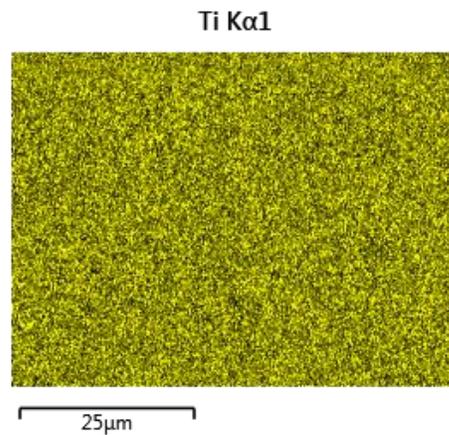
Figura 42. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopía electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 43) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 43 (a), se observa una morfología de los granos semi-circular, semi-hexagonal y poligonal irregular, existe porosidad continua y cerrada, un tamaño promedio de grano de $0.9645 \mu m$ y una desviación estándar de $0.5148 \mu m$. En la Figura 43 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 20.35 % en peso en color amarillo, en la Figura 43 (c) el Bario con 59.32 % en peso en color verde claro, en la Figura 43 (d) el Oxígeno con 19.60 % en peso en color rojo, en la Figura 43 (e) el Europio con 0.48 % en peso en color Azul, en la Figura 43 (f) el Gadolinio con 0.26 % en peso en color morado. En la Figura 43 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar, que aun, la presencia mayoritaria es de Bario y Titanio. Se aprecia una distribución homogénea de los elementos y se confirma la presencia de los elementos dopantes (gadolinio y europio). Las pequeñas zonas en color negro corresponden a porosidad.

a



b



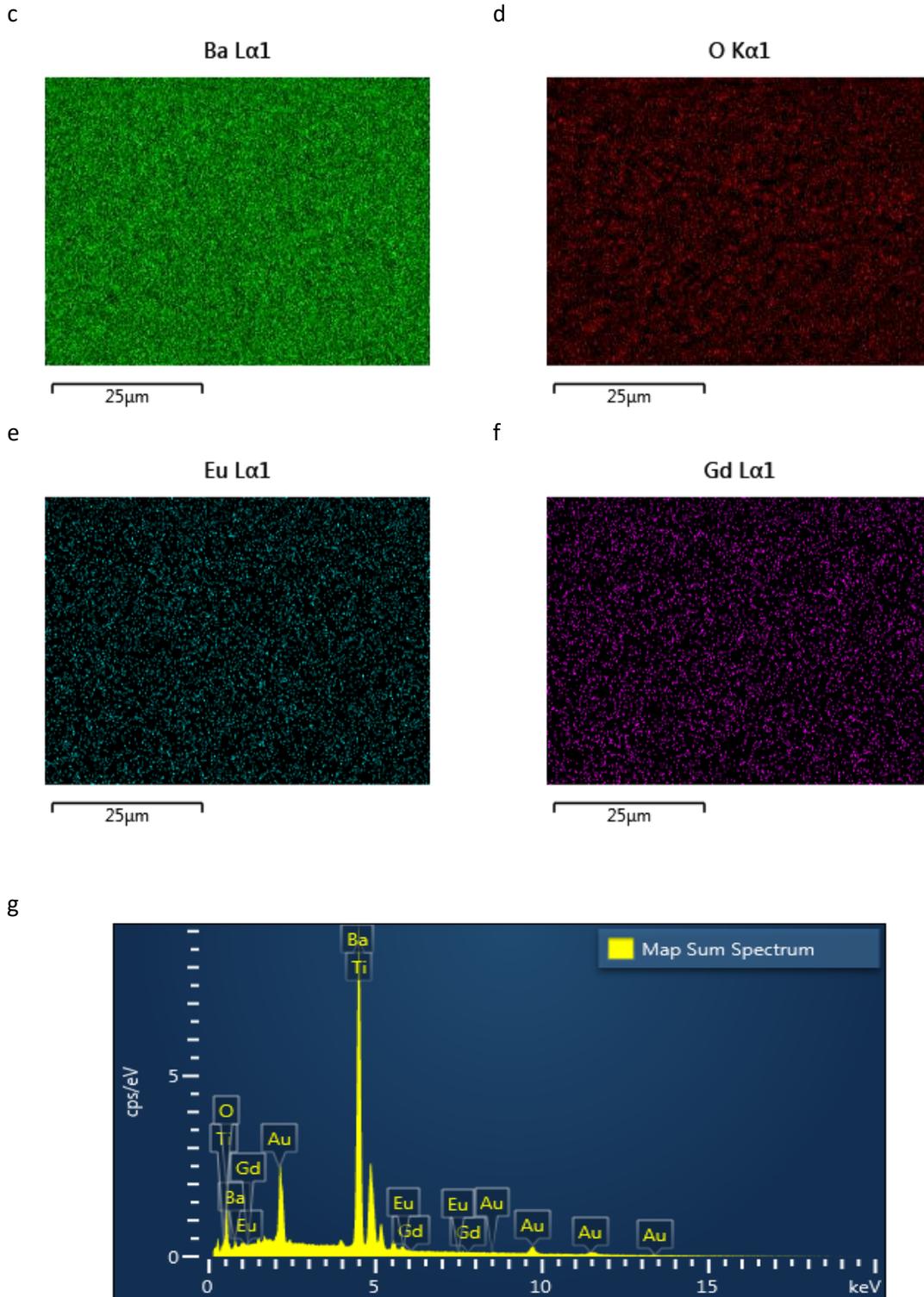
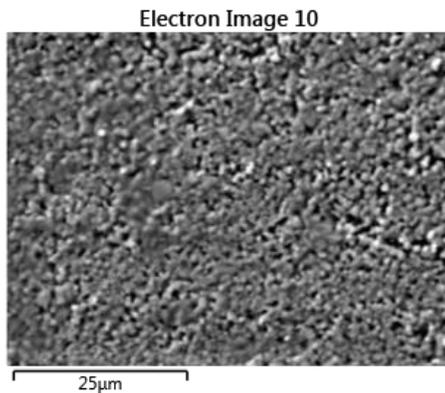


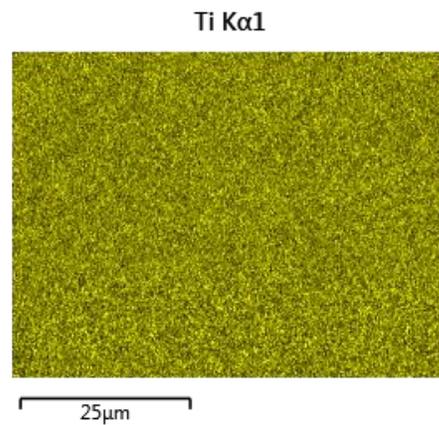
Figura 43. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopia electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 44) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.003$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 44 (a), se muestra la imagen de electrones en la cual se observa una morfología semi-circular, semi-cuadrada, semi-hexagonal y poligonal irregular, un tamaño promedio de grano de $0.5899 \mu m$, una desviación estándar de $0.2543 \mu m$ y existe porosidad cerrada. En la Figura 44 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 20.30 % en peso de color amarillo, en la Figura 44 (c) el Bario con 57.72 % en peso en color verde claro, en la Figura 44 (d) el Oxígeno con 20.61 % en peso en color rojo, en la figura 44 (e) el Europio con 0.88 % en peso en color Azul, en la Figura 44 (f) el Gadolinio con 0.49 % en peso en color morado. En la Figura 44 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar que se conserva la presencia mayoritaria es de Bario y Titanio. Además, se observa el aumento de Europio de 0.48 a 0.88 % en peso, y de gadolinio de 0.26 a 0.49 % en peso de la composición $x=0.0015$ a la composición $x=0.0030$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} . Se aprecia una distribución homogénea de los elementos y el aumento de los elementos dopantes de acuerdo a la concentración del color (azul y morado) que los representa en las imágenes 44 (e) y 44 (f). Las pequeñas zonas en color negro corresponden a poros.

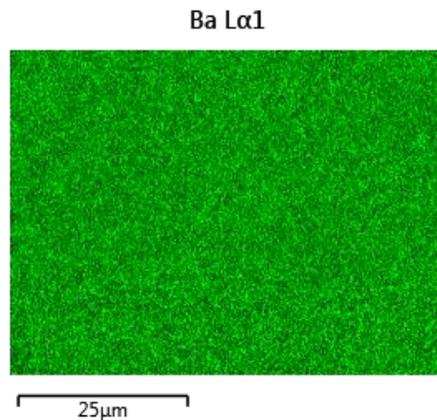
a



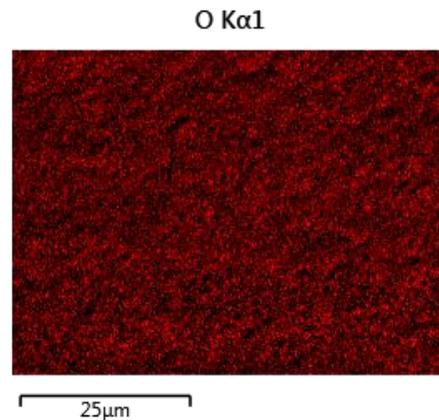
b



c



d



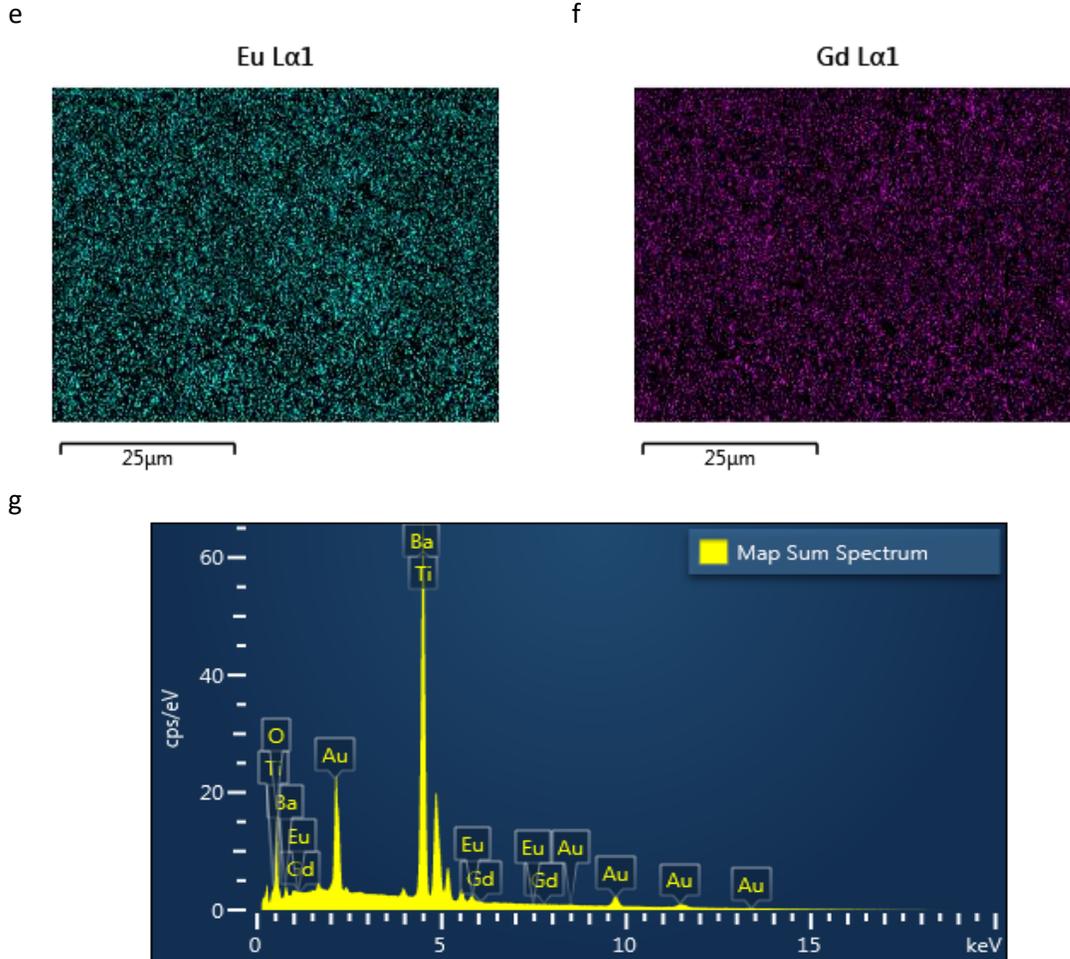
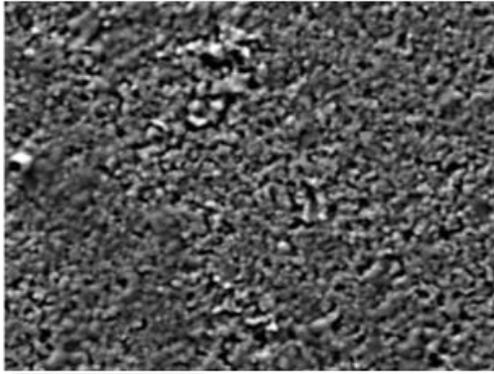


Figura 44. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopía electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 45) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 45 (a), se muestra la imagen de electrones en la cual se observa una morfología es semi-circular, semi-cuadrada y poligonal irregular, se presenta con un tamaño promedio de grano de $0.73 \mu m$, una desviación estándar de $0.4753 \mu m$, existe porosidad continua y cerrada. En la Figura 45 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 20.11 % en peso de color amarillo, en la Figura 45 (c) el Bario con 57.47 % en peso en color verde claro, en la Figura 45 (d) el Oxígeno con 20.47 % en peso en color rojo, en la Figura 45 (e) el Europio con 1.44 % en peso en color Azul, en la Figura 45 (f) el Gadolinio con 0.50 % en peso en color morado. En la Figura 45 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar que se conserva la presencia mayoritaria es de Bario y Titanio. Además, se observa el aumento de Europio de 0.88 a 1.44 % en peso, y de gadolinio de 0.49 a 0.50 % en peso de la composición $x=0.003$ a la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Las pequeñas zonas en color negro corresponden a porosidad.

a

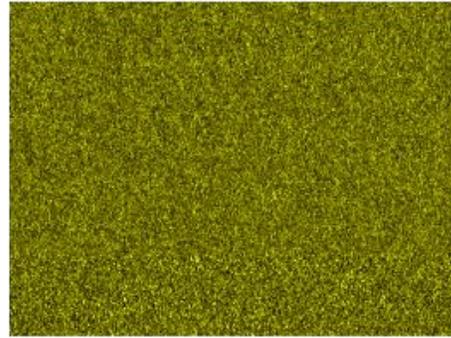
Electron Image 13



25µm

b

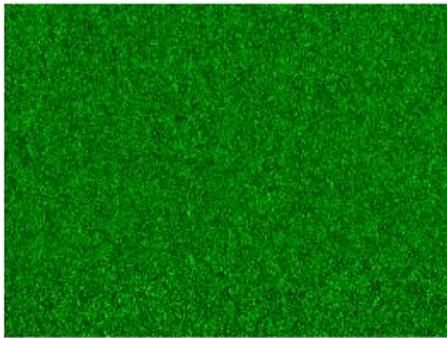
Ti Kα1



25µm

c

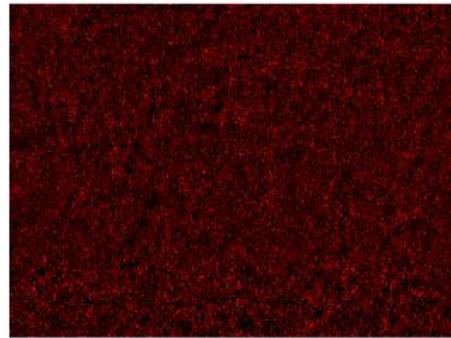
Ba Lα1



25µm

d

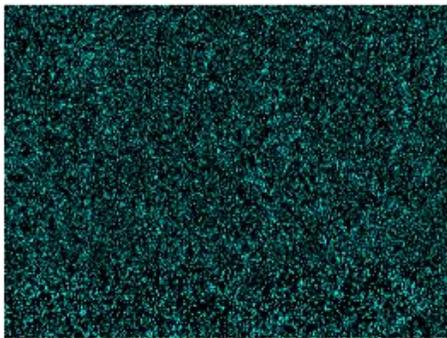
O Kα1



25µm

e

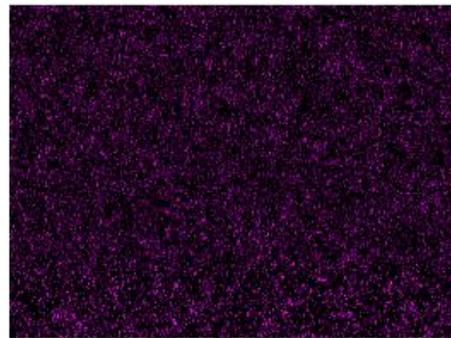
Eu Lα1



25µm

f

Gd Lα1



25µm

g

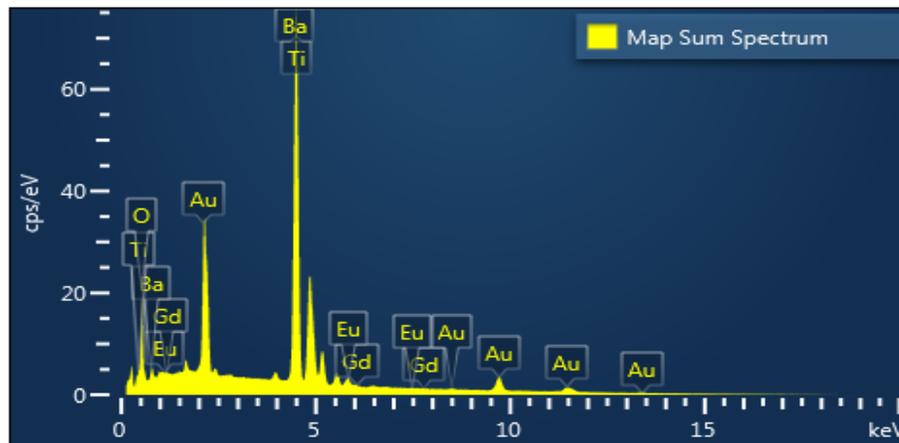
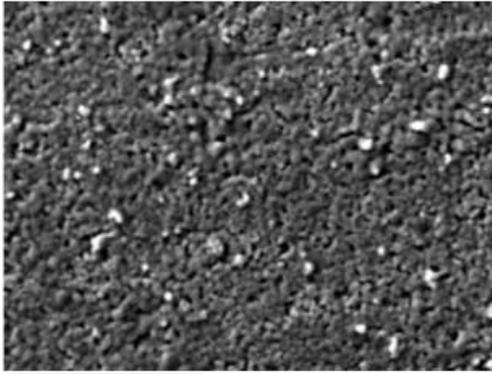


Figura 45. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.006$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopía electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 46) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 46 (a), se muestra la imagen de electrones en la cual se observa una morfología es semi-circular y poligonal irregular, un tamaño promedio de grano de $0.8478 \mu m$, una desviación estándar de $0.4082 \mu m$, engrosamiento de grano y porosidad cerrada y abierta. En la Figura 46 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 19.63 % en peso de color amarillo, en la Figura 46 (c) el Bario con 56.26 % en peso en color verde claro, en la Figura 46 (d) el Oxígeno con 20.01 % en peso en color rojo, en la Figura 46 (e) el Europio con 2.82 % en peso en color Azul, en la Figura 46 (f) el Gadolinio con 1.28 % en peso en color morado. En la Figura 46 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar que se conserva la presencia mayoritaria es de Bario y Titanio. Además, se observa el aumento de Europio de 1.44 a 2.82 % en peso, y de gadolinio de 0.50 a 1.28 % en peso de la composición $x=0.006$ a la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Se presenta la concentración de europio en pequeñas zonas por la disminución de capacidad de solubilidad en la estructura y denota el próximo inicio de una formación de una segunda fase correspondiente a Eu_2TiO_5 . Las pequeñas zonas en color negro corresponden a porosidad.

a

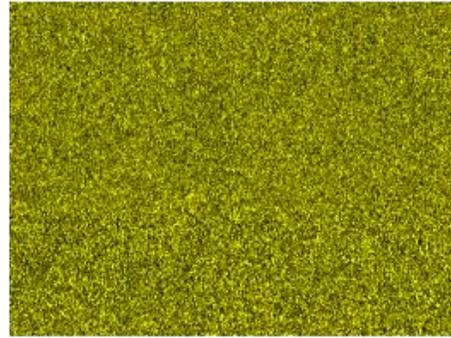
Electron Image 16



25µm

b

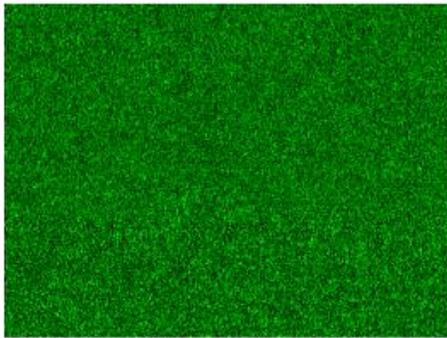
Ti Kα1



25µm

c

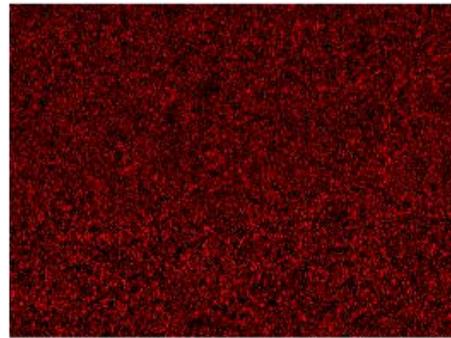
Ba Lα1



25µm

d

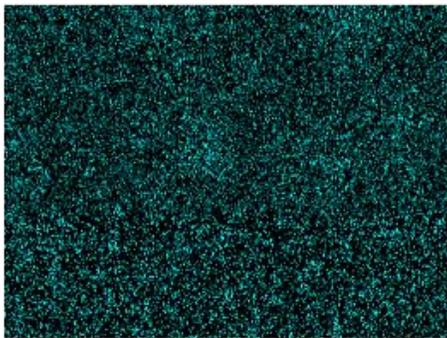
O Kα1



25µm

e

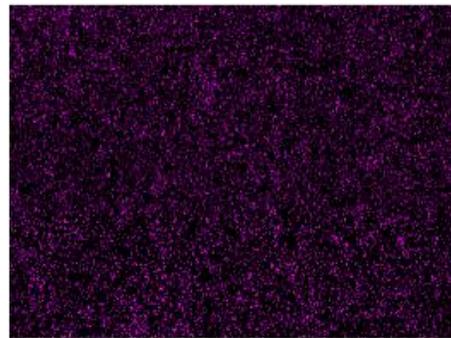
Eu Lα1



25µm

f

Gd Lα1



25µm

g

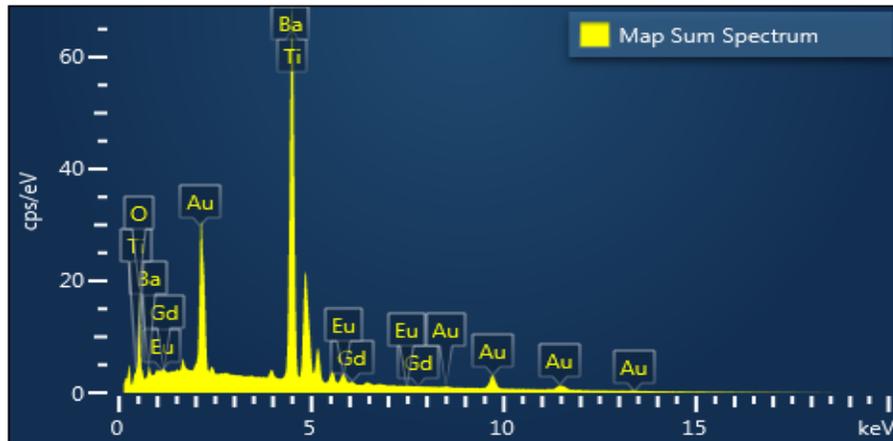
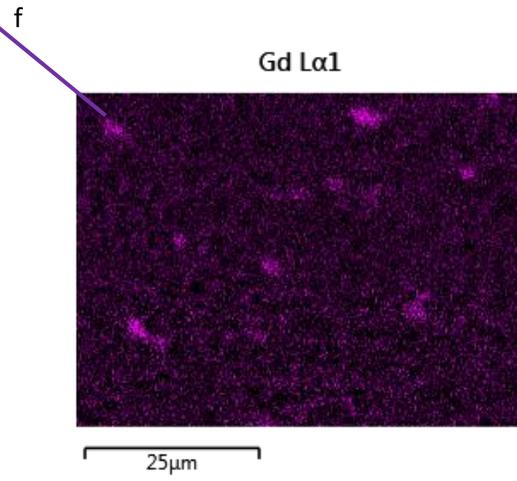
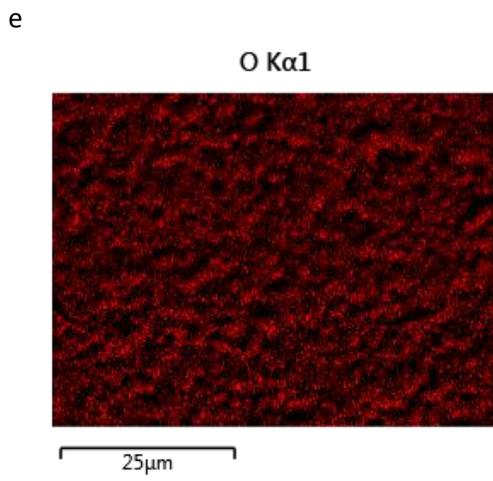
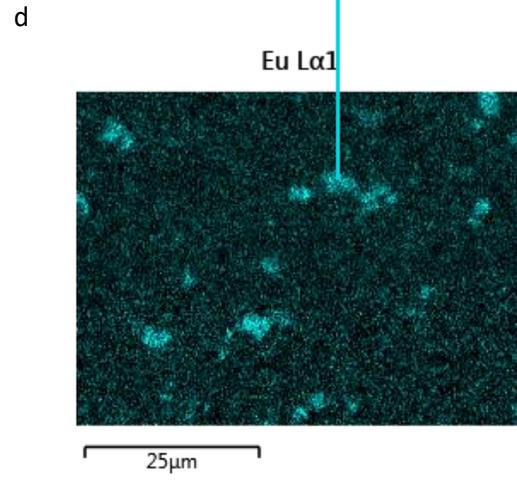
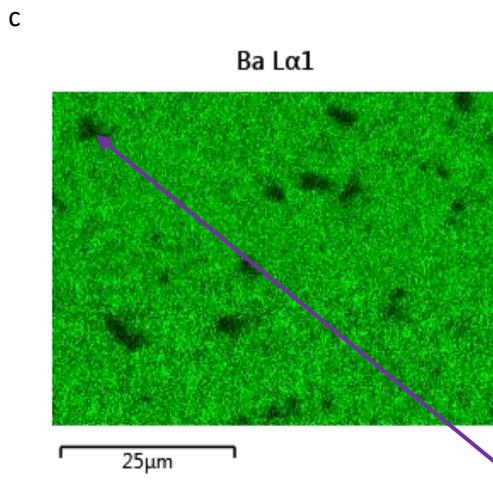
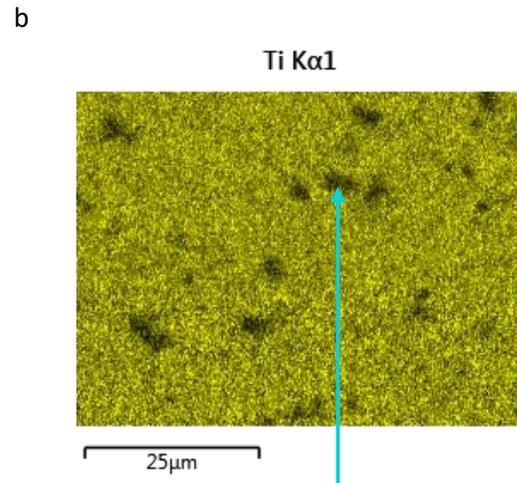
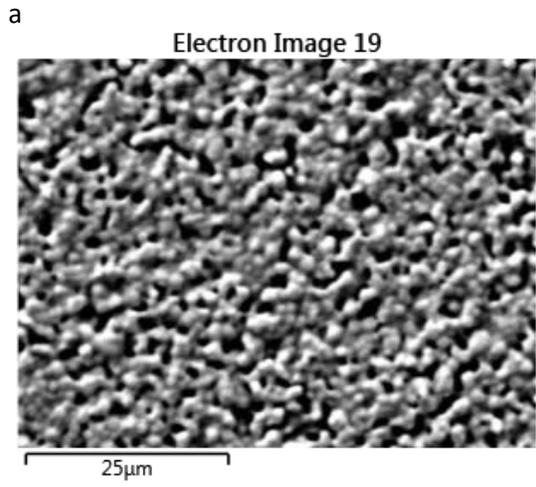


Figura 46. Mapeo elemental a 3000 aumentos de la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopia electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 47) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 47 (a), se muestra la imagen de electrones en la cual se observa una morfología poligonal irregular, un tamaño promedio de grano de $1.0483 \mu m$ y una desviación estándar de $0.5260 \mu m$, se presenta engrosamiento de grano, porosidad cerrada y porosidad abierta. En la Figura 47 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 17.13 % en peso de color amarillo, en la Figura 47 (c) el Bario con 49.24 % en peso en color verde claro, en la Figura 47 (d) el Oxígeno con 15.79 % en peso en color rojo, en la Figura 47 (e) el Europio con 11.82 % en peso en color Azul, en la Figura 47 (f) el Gadolinio con 6.02 % en peso en color morado. En la Figura 47 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar que se conserva la presencia mayoritaria es de Bario y Titanio. Además, se observa el aumento de Europio de 2.82 a 11.82 % en peso, y de gadolinio de 1.28 a 6.02 % en peso de la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . En esta composición existen zonas pobres representadas de color negro (independientes de las zonas negras de poros que se pueden diferenciar en la imagen de electrones) de Titanio en la imagen 47 (b) y Bario en la imagen 47 (c) que a su vez se representan por una concentración de europio en la imagen 47 (e) y una concentración de gadolinio en la imagen 47 (f) (ver los ejemplos con flechas de color azul para europio y la flecha de color morado para gadolinio), lo que concuerda con la segunda fase Eu_2TiO_5 , determinada con microscopia Raman y el difractograma de la misma composición, descrito en el apartado de difracción de rayos x (Figura 15).



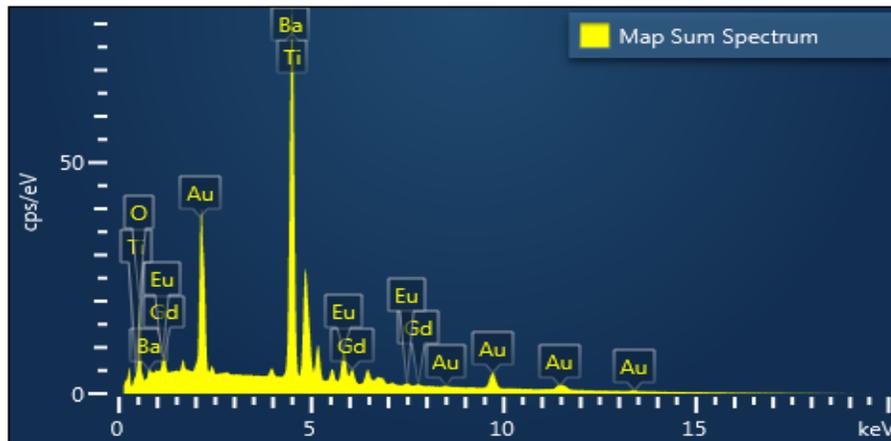


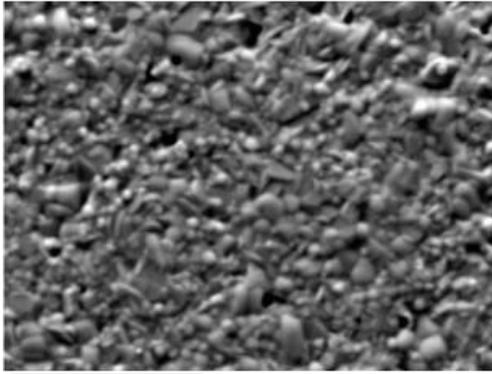
Figura 47. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopia electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 48) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.1$ Gd^{+3} y Eu^{+3} de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 48 (a), se muestra la imagen de electrones en la cual se observa una morfología que tiende a formas circulares, cuadradas, rectangulares y hexagonales, un tamaño promedio de grano de $1.1240 \mu m$, una desviación estándar de $0.6079 \mu m$, existe la porosidad cerrada y existen engrosamiento de granos. En la Figura 48 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 12.37 % en peso de color amarillo donde se observan zonas escasas de este elemento, en la Figura 48 (c) el Bario con 40.76 % en peso en color verde claro y zonas en negro que muestran la ausencia de este elemento, en la Figura 48 (d) el Europio con 22.23 % en peso en color azul predominante en las zonas que titanio y bario tienen presencia escasa, en la Figura 48 (e) el Oxígeno con 14.33 % en peso en color rojo, en la Figura 48 (f) el Gadolinio con 10.32 % en peso en color morado. En la Figura 48 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde podemos observar que se conserva la presencia mayoritaria es de Bario y Titanio. Además, se observa el aumento de Europio de 11.82 a 22.23 % en peso, y de gadolinio de 6.02 a 10.32 % en peso de la composición $x=0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} a la composición $x=0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

En esta composición están presentes las fases $BaTi_2O_5$ y Eu_2TiO_5 las que se relacionan con las concentraciones de titanio y bario en las figuras 48 (b) y 48 (c) para la fase $BaTi_2O_5$ y la concentración de europio en la figura 48 (d) para la fase Eu_2TiO_5 , en la figura 48 (f) se aprecian zonas de concentración de gadolinio que podrían indicar la posible formación de otra segunda fase si se incrementa la concentración de este dopante. En esta composición las zonas de color negro corresponden casi exclusivamente a la ausencia del elemento y no a la presencia de poros, lo que se puede comprobar con la imagen de electrones (48 (a)). Los ejemplos de ausencia y concentración de los elementos dopantes se muestran con la flecha de color azul para europio y la flecha de color morado para gadolinio.

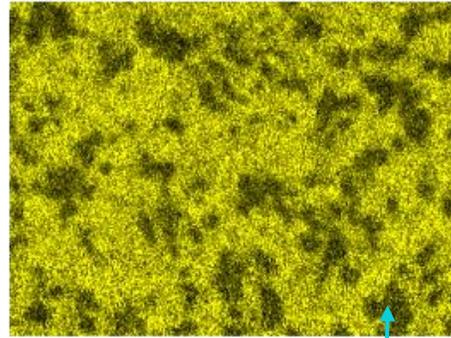
a

Electron Image 22



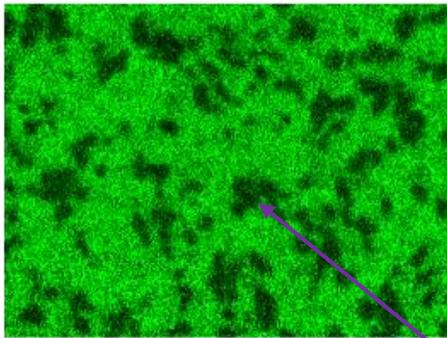
b

Ti Kα1



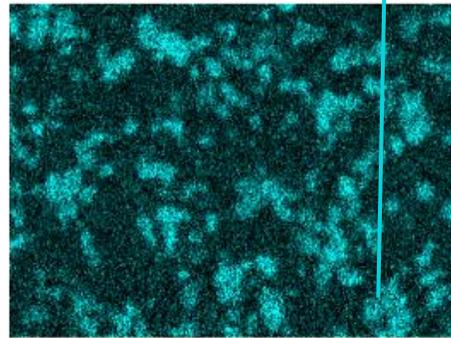
c

Ba Lα1



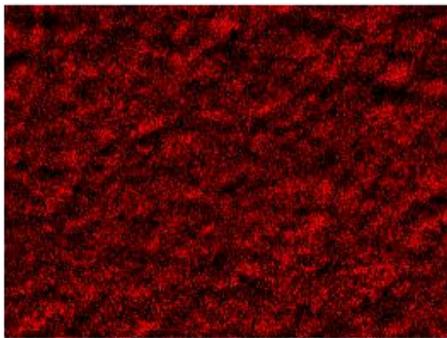
d

Eu Lα1



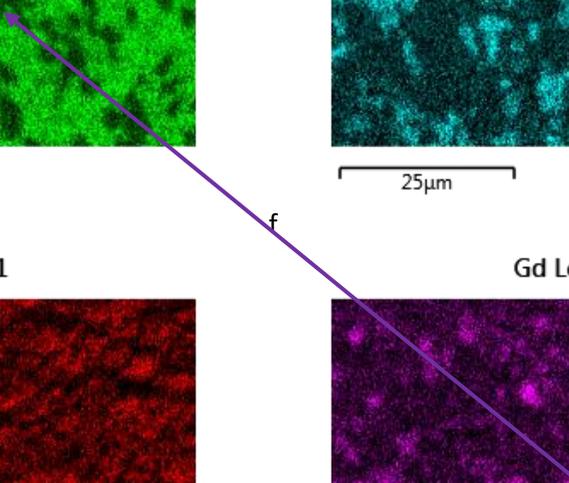
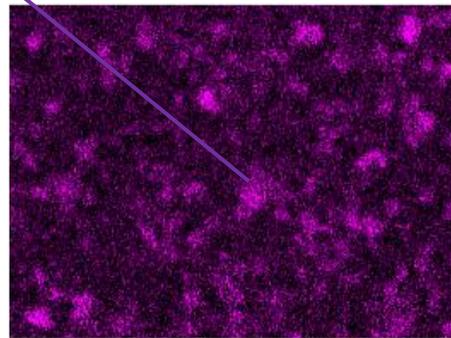
e

O Kα1



f

Gd Lα1



g

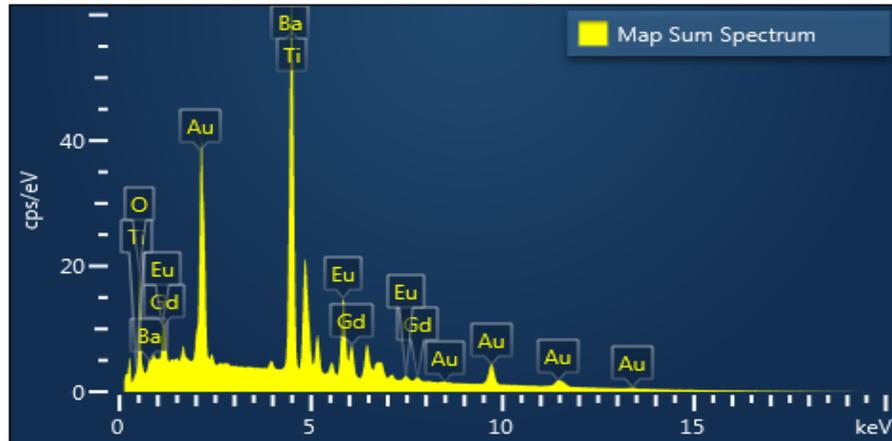


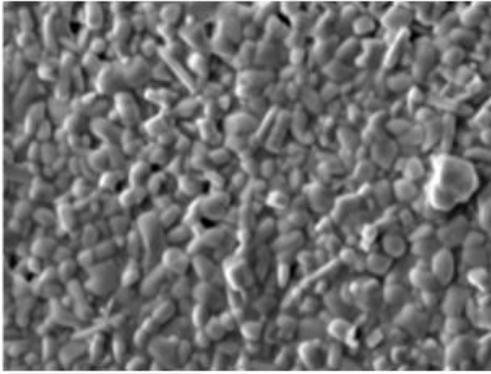
Figura 48. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

En la imagen de microscopía electrónica de barrido a 3,000 aumentos (Figura 49) se muestra el mapeo elemental de la composición $x = 0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} de los elementos Bario, Titanio, Oxígeno, Europio y Gadolinio, en la Figura 49 (a), se muestra la imagen de electrones en la cual se observa una morfología que tiende a formas semi-circulares, semi-cuadradas, semi-rectangulares y semi-hexagonales, un tamaño promedio de grano de $1.6005 \mu m$ y una desviación estándar de $0.9244 \mu m$, porosidad cerrada y existen engrosamiento de granos. En la Figura 49 (b) se muestra el mapeo elemental de Titanio con 10.2 % en peso de color amarillo donde se observan zonas escasas de este elemento, en la Figura 49(c) el Bario con 12.4 % en peso en color verde claro y zonas en negro que muestran la ausencia de este elemento, en la Figura 49 (d) el Europio con 41.7 % en peso en color azul predominante en las zonas que Titanio y Bario tienen presencia escasa y tienen la mayor presencia en la composición, en la Figura 49 (e) el Gadolinio con 19.9 % en peso en color morado teniendo mayor presencia en la composición que el Oxígeno, en la Figura 49 (f) el Oxígeno con 16 % en peso en color rojo. En la Figura 49 (g) se muestra el mapa de la suma de los espectros donde se observa que el Europio es el elemento predominante en el compuesto seguido de Gadolinio. Además, se observa el aumento de Europio de 22.23 a 41.7 % en peso, y de Gadolinio de 10.32 a 19.9 % en peso de la composición $x=0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a la composición $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Están presentes las fases $BaTi_2O_5$ y Eu_2TiO_5 que se relacionan con las concentraciones de Titanio y Bario en las Figuras 49 (b) y 49 (c) para la fase $BaTi_2O_5$ y la concentración de Europio en la Figura 49 (d) para la fase Eu_2TiO_5 , como se muestra con las flechas en amarillo y verde se tiene concentración de titanio y bario donde hay ausencia de europio. En la figura 49 (f) se aprecian de forma general una distribución de la concentración de Gadolinio y no concentraciones puntuales como la composición anterior ($x=0.1$ de Gd^{3+} y Eu^{3+}), por lo tanto, el aumento del 5 % en peso del elemento dopante no fue suficiente para la creación de una segunda fase. En la imagen 49 (a) se observa muy poca porosidad, y las zonas en negro corresponden en su mayoría a la ausencia de dopante.

a

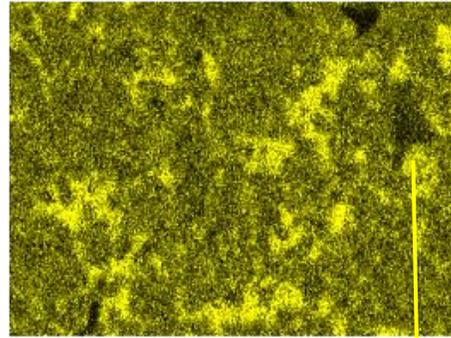
Electron Image 25



25 μm

b

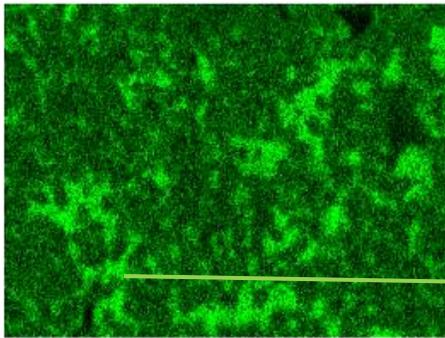
Ti Kα1



25 μm

c

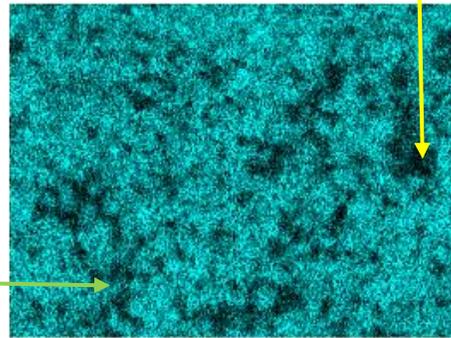
Ba Lα1



25 μm

d

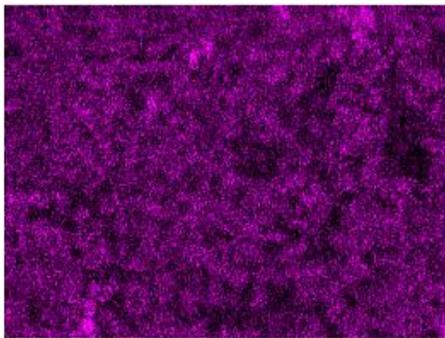
Eu Lα1



25 μm

e

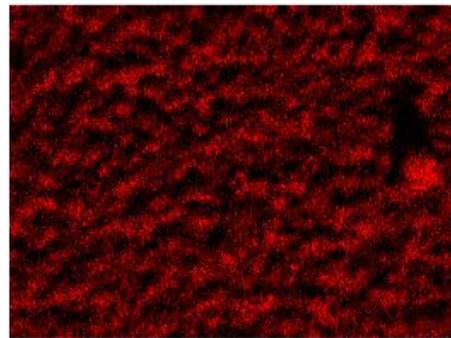
Gd Lα1



25 μm

f

O Kα1



25 μm

g

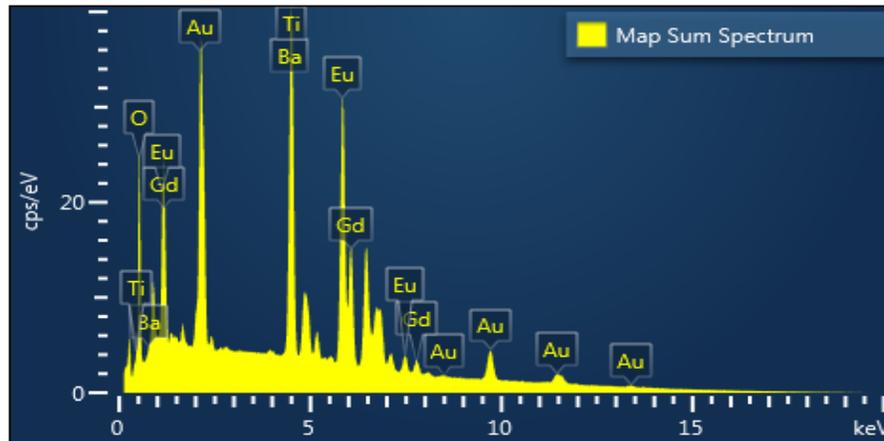


Figura 49. Mapeo elemental a 3,000 aumentos de la composición $x=0.050$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Como se pudo observar desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición 0.006 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , la distribución es homogénea, y la presencia de los elementos dopantes gadolinio y europio aumentan con la concentración, las zonas en color negro corresponden a poros. En la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se observan una distribución no homogénea para europio debido a pequeñas zonas de concentración del elemento, las que se atribuyen a la proximidad del límite de solubilidad, las zonas de color negro aun corresponden a poros. En la concentración $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentan importantes zonas de concentración de europio atribuidas a la presencia de la segunda fase Eu_2TiO_5 . En las últimas dos composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentan dos fases secundarias Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$ las que sus presencias se relacionan a las zonas de concentración del elemento y su ausencia a las zonas en negro, los poros son escasos de acuerdo a la imagen de electrones.

En la Tabla 9 y la Figura 50 se muestra el porcentaje de cada elemento en el dopaje correspondiente a las composiciones $x=0$, 0.0015, 0.0030, 0.006, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , donde se observa una pequeña disminución de concentración de Titanio, un pequeño aumento de Bario y Oxígeno para las composiciones $x=0$, 0.0015, 0.0030, 0.006 y 0.01 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , cambios que no modifican la fase presente de Titanato de Bario Tetragonal (JCPDS 96-150-7757), por otra parte en la composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se observa una clara disminución de los elementos titanio, bario y oxígeno, mientras que, se tiene un gran aumento de los elementos dopantes gadolinio y europio, lo que corresponde con la evolución estructural de $BaTiO_3$, superando el límite de solubilidad en la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} con la presencia de Eu_2TiO_5 y en las composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} las fases (Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$).

Tabla 9. Presencia de los elementos químicos titanio, bario, oxígeno, europio y gadolinio en las composiciones $x= 0, 0.0015, 0.003, 0.006, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Nivel de dopante (x)/Elemento	Titanio	Bario	Oxígeno	Europio	Gadolinio
0	21.38	59.42	19.2	0	0
0.0015	20.35	59.32	19.6	0.48	0.26
0.003	20.3	57.72	20.6	0.88	0.49
0.006	20.11	57.47	20.47	1.44	0.5
0.01	19.63	56.26	20.01	2.82	1.28
0.05	17.13	49.24	15.79	11.82	6.02
0.1	12.37	40.76	14.33	22.23	10.32
0.15	10.2	12.4	16	41.7	19.9

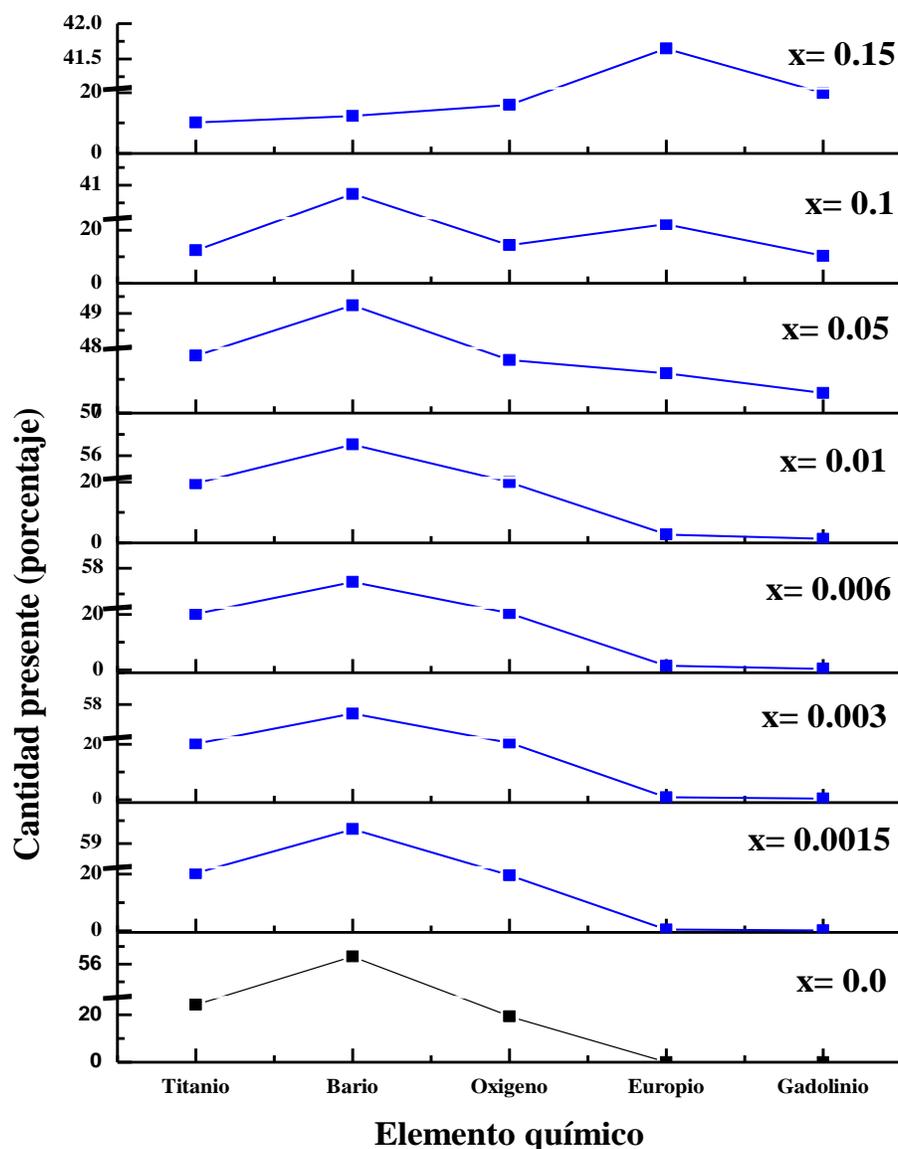


Figura 50. Porcentaje en peso de los elementos (Ti, Ba, O, Eu, Gd) en las composiciones $x= 0, 0.0015, 0.0030, 0.0060, 0.01, 0.05, 0.1$ Y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

7. Pruebas dieléctricas de pellets

1. Frecuencia de 100 Hz

La Figura 51 muestra los resultados que se obtuvieron de la prueba de capacitancia a 100 Hz, en valores de pico faradios (pF), la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 3,339 pF en su temperatura de Curie a los 110°C. Con respecto a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , de la composición $x=0.001$ a la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 5°C, de la composición $x=0.006$ a la composición 0.01 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 10°C. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de capacitancia (4,500 pF) de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Los valores de capacitancia en la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} disminuyen de 298 pF a 219 pF al aumentar la temperatura hasta 200°C. Los valores de capacitancia de las composiciones $x=0.1$ y $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} aumentan de 40 pF a 455 pF y de 29 pF a 334 pF, respectivamente, al aumentar la temperatura hasta 200°C. No existe evidencia de una temperatura de Curie en las composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

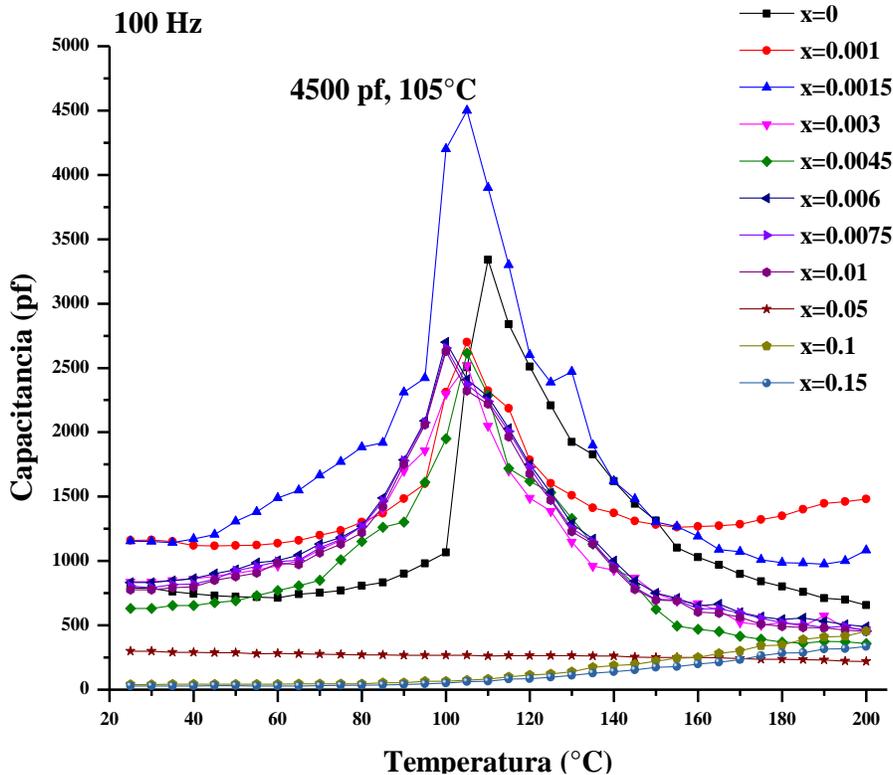


Figura 51. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 100 Hz.

La Figura 52 muestra los resultados de los cálculos realizados para obtener la permitividad relativa a 100 Hz, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 5190.93 en su temperatura de Curie a los $110^{\circ}C$. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de permitividad relativa de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} con un valor de 4,500 en su temperatura de Curie de $105^{\circ}C$. Las composiciones $x=0.5$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} no presentan aumento en la polarización de los dominios ferroeléctricos dentro del material (no presentan el pico en temperatura de Curie como las demás composiciones) y por lo tanto no tienen temperatura de Curie (Máxima polarización de dominios ferroeléctricos) lo que conduce a un comportamiento paraeléctrico.

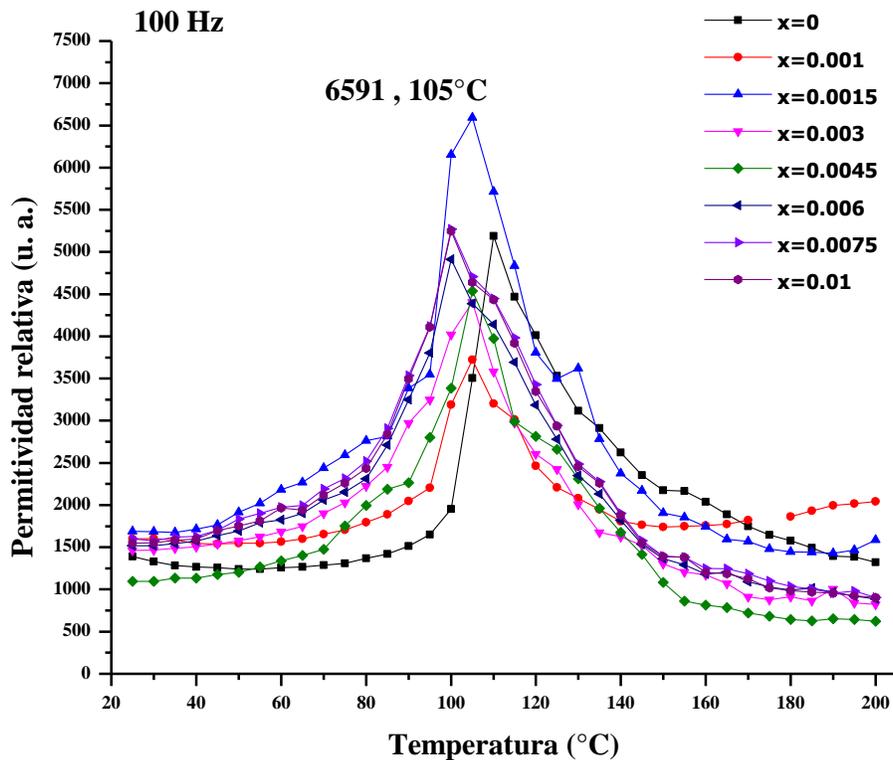


Figura 52. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 100 Hz.

En la Figura 53 se muestra la pérdida de energía por disipación que se calculó de los valores medidos del factor de calidad, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta pérdidas menores al 10% hasta los $150^{\circ}C$, posteriormente la pérdida aumenta hasta alcanzar pérdida máxima en $200^{\circ}C$. En las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} la pérdida es máxima (100%) desde los $85^{\circ}C$ y $90^{\circ}C$, respectivamente, además de la pérdida de energía por disipación se atribuye la pérdida de energía en forma de carga a la falta de polarización en estas dos composiciones lo que impide almacenar las cargas. Las composiciones $x=0.001$ y 0.0015 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan una pérdida de energía por disipación similar a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , pero la pérdida más alta de energía por disipación es de 50% y 33% a los $180^{\circ}C$ y $185^{\circ}C$ respectivamente. Las composiciones $x = 0.003$, 0.0045 , 0.006 , 0.0075 , 0.01 y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan pérdidas de energía por disipación menores al 15%.

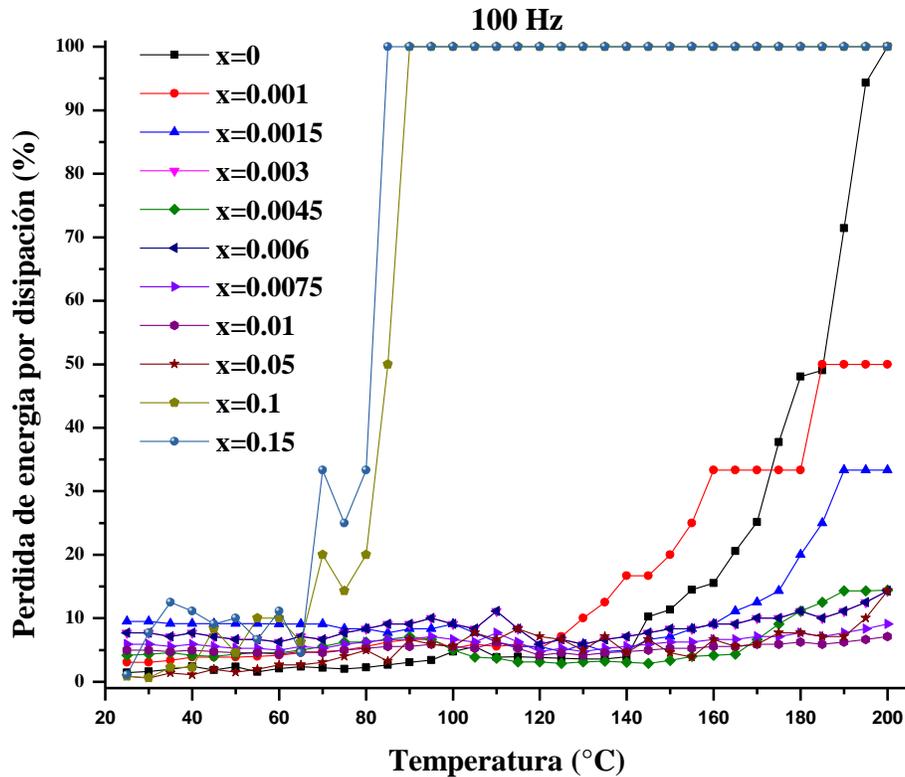


Figura 53. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 100 Hz.

Como se pudo observar la temperatura de Curie disminuye conforme se aumenta la concentración de los dopantes europio y gadolinio (ver Tabla 10). La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} obtuvo los mejores valores de capacitancia y permitividad relativa (4,500 pf y 6,591, respectivamente) en temperatura de Curie (105°C).

Tabla 10. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 100 Hz.

Nivel de dopante (x)	Temperatura de curie (°C)	Capacitancia (pf)	Permitividad relativa
0	110	3,339	5,190.93
0.001	105	2,700	3,722.84
0.0015	105	4,500	6,591.27
0.003	105	2,520	4,403.92
0.0045	105	2,614	4,538.09
0.006	100	2,700	4,386.96
0.0075	100	2,655	4,706.76
0.01	100	2,629	4,637.08

2. Frecuencia de 120 Hz

La Figura 54 muestra los resultados que se obtuvieron de la prueba de capacitancia a 120 Hz, en valores de pico faradios (pf), la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 3,275 pF en su temperatura de Curie a los 110°C. Con respecto a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , de la composición $x=0.001$ a la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 5°C, de la composición $x=0.006$ a la composición 0.01 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 10°C. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de capacitancia (4,480 pF) de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Los valores de capacitancia en la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} disminuyen de 297 pF a 219 pF al aumentar la temperatura hasta 200°C. Los valores de capacitancia de las composiciones $x=0.1$ y $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} aumentan de 40 pF a 432 pF y de 29 pF a 329 pF, respectivamente, al aumentar la temperatura hasta 200°C. No existe evidencia de una temperatura de Curie en las composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

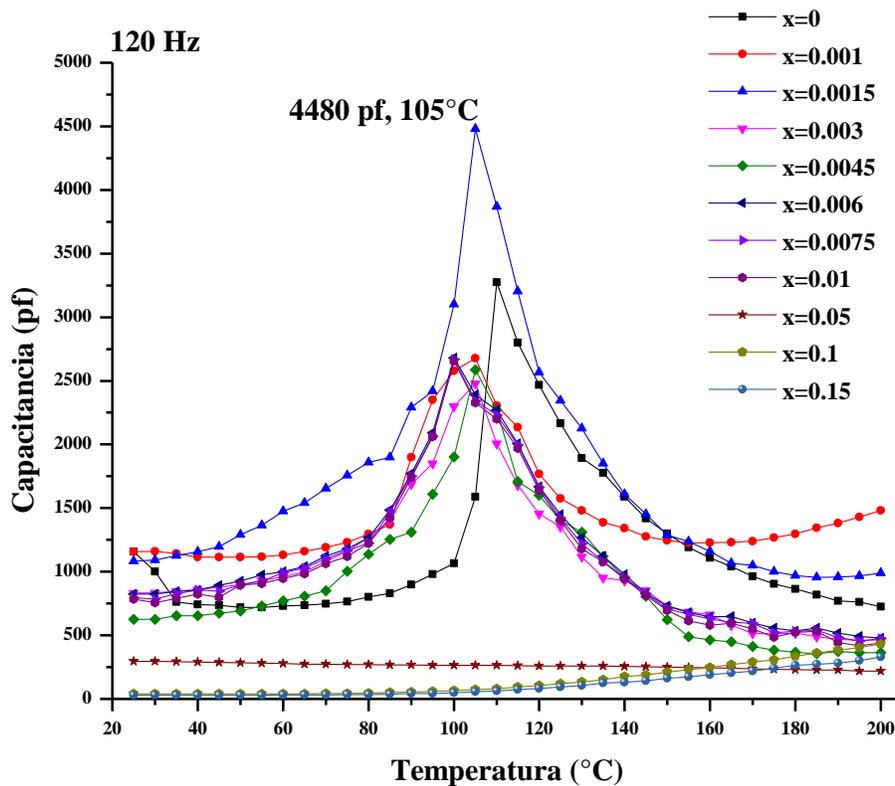


Figura 54. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 120 Hz.

La Figura 55 muestra los resultados de los cálculos realizados para obtener la permitividad relativa a 120 Hz, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 5,880 en su temperatura de Curie a los $110^{\circ}C$. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de permitividad relativa de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} con un valor de 6,562 en su temperatura de Curie de $105^{\circ}C$. Las composiciones $x=0.5$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} no presentan aumento en la polarización de los dominios ferroeléctricos dentro del material (no presentan el pico en temperatura de Curie como las demás composiciones) y por lo tanto no tienen temperatura de Curie (Máxima polarización de dominios ferroeléctricos) lo que conduce a un comportamiento paraeléctrico.

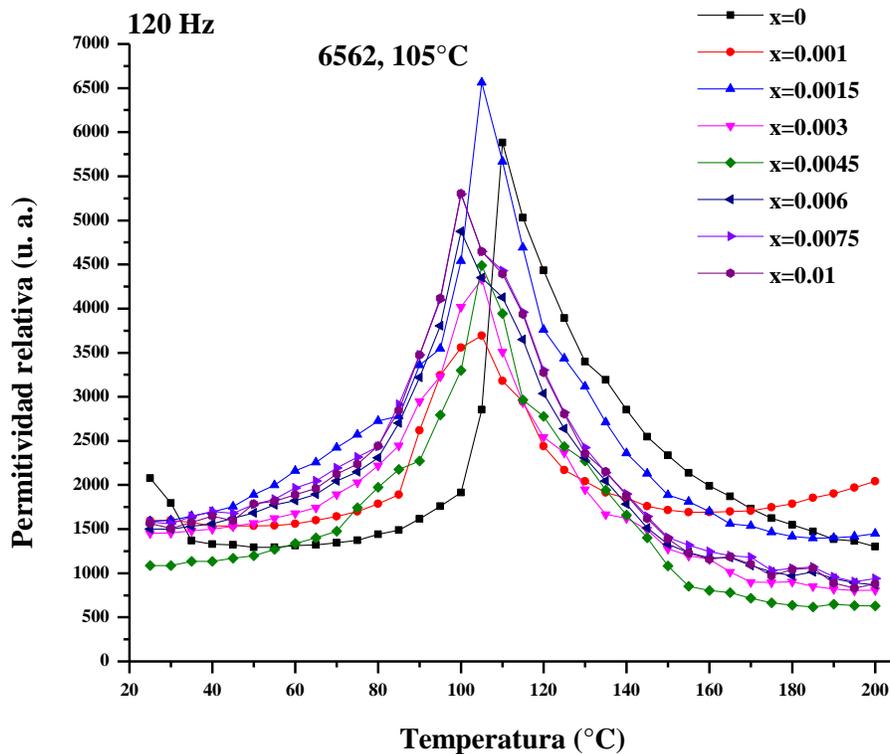


Figura 55. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 120 Hz.

En la Figura 56 se muestra la pérdida de energía por disipación que se calculó de los valores medidos del factor de calidad, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta pérdidas menores al 10% hasta los $150^{\circ}C$, posteriormente la pérdida aumenta hasta alcanzar pérdida máxima en $185^{\circ}C$. En las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} la pérdida es máxima desde los $100^{\circ}C$, además de la pérdida de energía por disipación se atribuye la pérdida de energía en forma de carga a la falta de polarización en estas dos composiciones lo que impide almacenar las cargas. Las composiciones $x=0.001$ y 0.0015 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan una pérdida de energía por disipación similar a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , pero la pérdida más alta de energía por disipación es de 50% y 33% a los $180^{\circ}C$ y $185^{\circ}C$ respectivamente. Las composiciones $x = 0.003$, 0.0045 , 0.006 , 0.0075 , 0.01 y 0.05 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan pérdidas de energía por disipación menores al 15%.

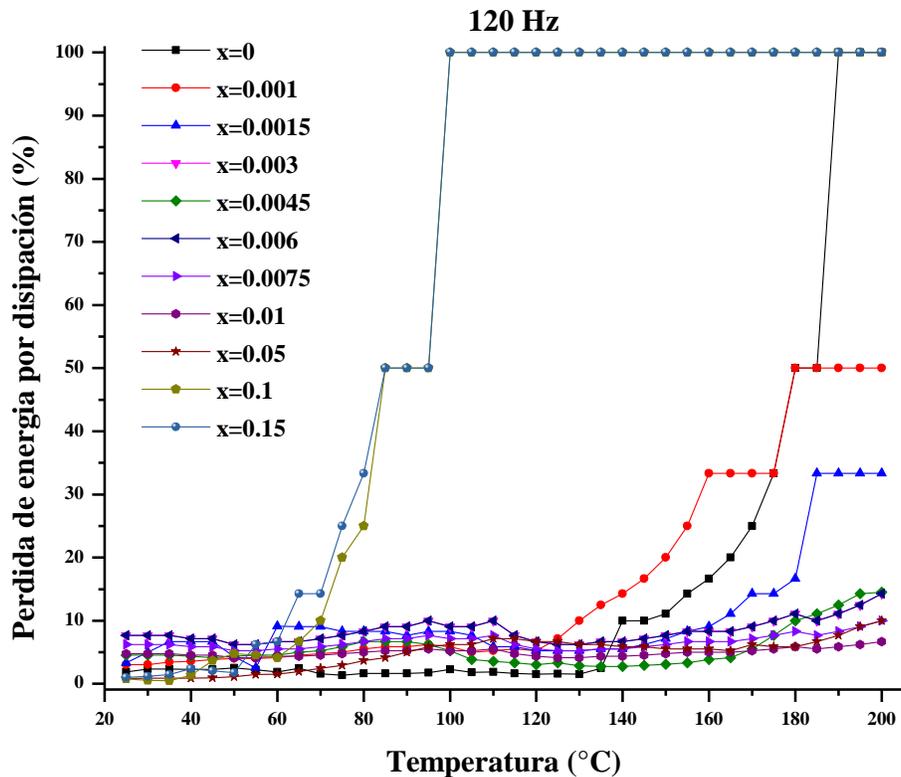


Figura 56. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 120 Hz.

Como se pudo observar la temperatura de Curie disminuye conforme se aumenta la concentración de los dopantes europio y gadolinio (ver Tabla 11). La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} obtuvo los mejores valores de capacitancia y permitividad relativa (4,480 pF y 6,562, respectivamente) en temperatura de Curie ($105^{\circ}C$).

Tabla 11. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 120 Hz.

Nivel de dopante (x)	Temperatura de curie (°C)	Capacitancia (pF)	Permitividad relativa
0	110	3,375	5,880
0.001	105	2,679	3,693.8
0.0015	105	4,480	6,562
0.003	105	2,480	4,334
0.0045	105	2,586	4,489.5
0.006	100	2,680	4,348.7
0.0075	100	2,668	4,649.2
0.01	100	2,656	4,647.1

3. Frecuencia de 1 kHz.

La Figura 57 muestra los resultados que se obtuvieron de la prueba de capacitancia a 1 kHz, en valores de pico faradios (pf), la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 2,891 pF en su temperatura de Curie a los 110°C. Con respecto a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , de la composición $x=0.001$ a la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 5°C, de la composición $x=0.006$ a la composición 0.01 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 10°C. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de capacitancia (4,200 pF) de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Los valores de capacitancia en la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} disminuye de 715 pF a 374 pF al aumentar la temperatura hasta 200°C. Los valores de capacitancia de las composiciones $x=0.1$ y $x=0.15$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} , aumentan de 38 pF a 242 pF y de 28 a 177 pF, respectivamente, al aumentar la temperatura hasta 200°C. No existe evidencia de una temperatura de Curie en las composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

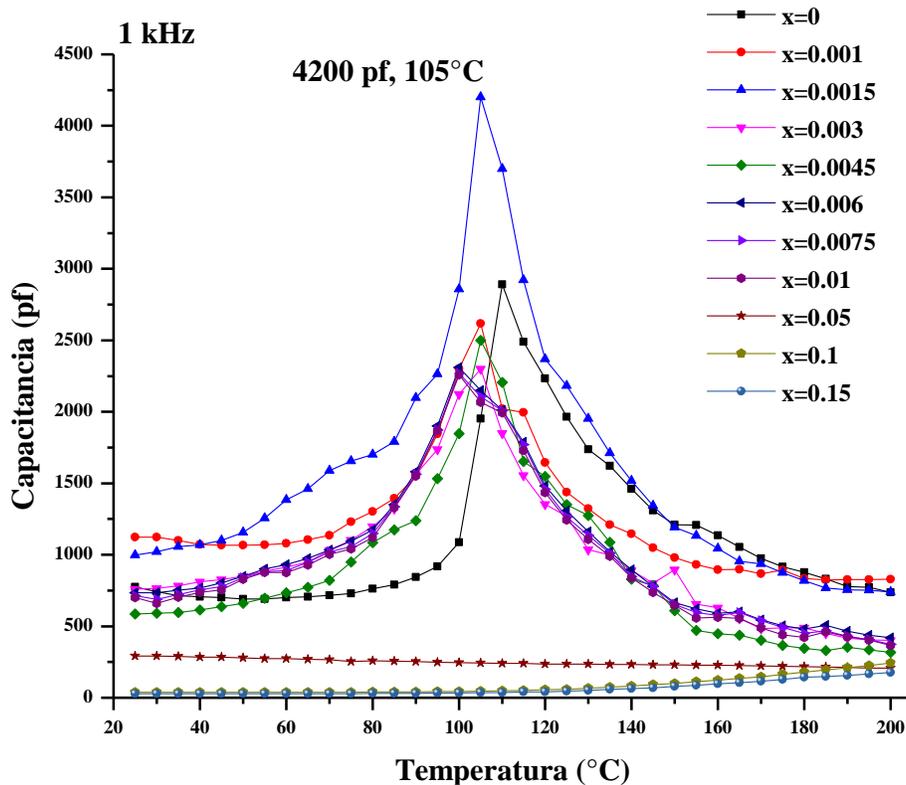


Figura 57. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 1 kHz.

La Figura 58 muestra los resultados de los cálculos realizados para obtener la permitividad relativa a 1 kHz, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 5,191 en su temperatura de Curie a los $110^{\circ}C$. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de permitividad relativa de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} con un valor de 6,151 en su temperatura de Curie de $105^{\circ}C$. Las composiciones $x=0.5$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} no presentan aumento en la polarización de los dominios ferroeléctricos dentro del material (no presentan el pico en temperatura de Curie como las demás composiciones) y por lo tanto no tienen temperatura de Curie (Máxima polarización de dominios ferroeléctricos) lo que conduce a un comportamiento paraeléctrico.

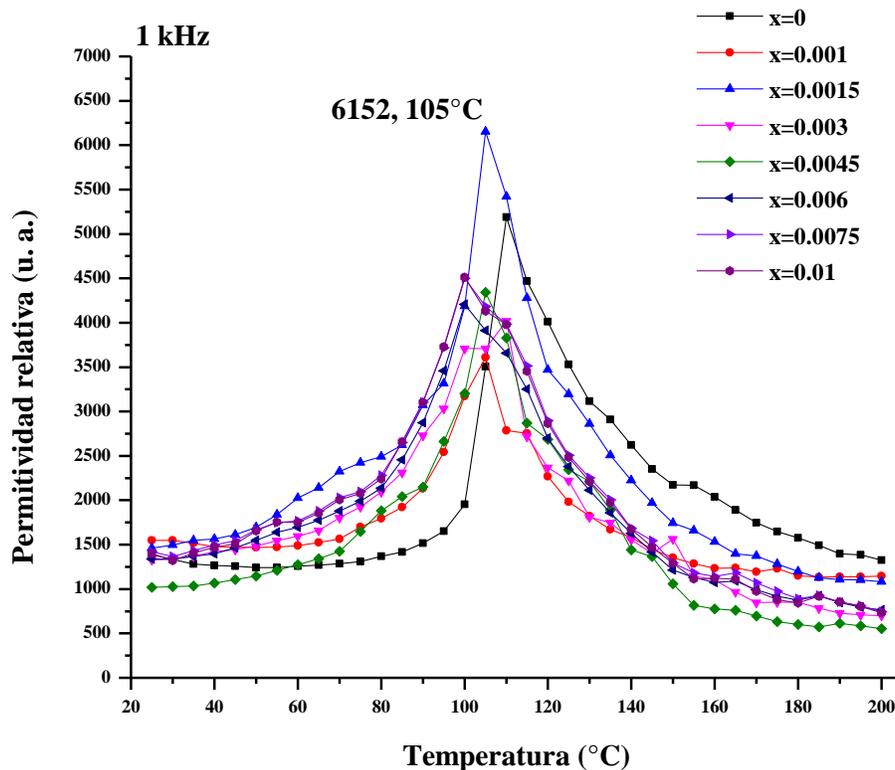


Figura 58. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 1 kHz.

En la Figura 59 se muestra la pérdida de energía por disipación que se calculó de los valores medidos del factor de calidad, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta pérdidas menores al 10% hasta los $185^{\circ}C$, la mayor pérdida de energía por disipación es de 15% a los $200^{\circ}C$. En las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} la pérdida es máxima (100%) desde los $125^{\circ}C$, además de la pérdida de energía por disipación se atribuye la pérdida de energía en forma de carga a la falta de polarización en estas dos composiciones lo que impide almacenar las cargas. Las composiciones $x=0.001$ y 0.0015 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan una pérdida de energía por disipación similar a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , pero la pérdida más alta de energía por disipación es de 50% y 15% a los $195^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$, respectivamente. Las composiciones $x = 0.003$, 0.0045 , 0.006 , 0.0075 , 0.01 y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan pérdidas de energía por disipación menores al 10%.

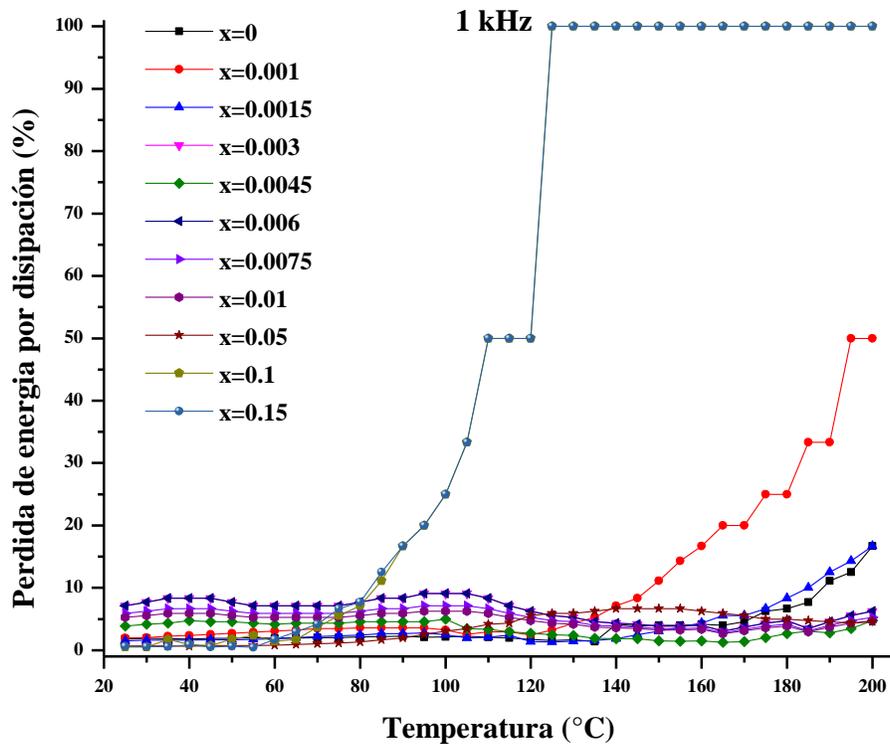


Figura 59. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 1 kHz.

Como se pudo observar la temperatura de Curie disminuye conforme se aumenta la concentración de los dopantes europio y gadolinio (ver Tabla 12). La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^3 obtuvo los mejores valores de capacitancia y permitividad relativa (4,200 pF y 6,151, respectivamente) en temperatura de Curie (105°C). De la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x = 0.05$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^3 , la pérdida de energía por disipación ha disminuido, lo que se atribuye al aumento de 10 veces la frecuencia lo que se relaciona con la disminución de capacitancia y permitividad relativa con respecto a las frecuencias de 100 Hz y 120 Hz donde el tiempo de respuesta de polarización del material es más rápido.

Tabla 12. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 1 kHz.

Nivel de dopante (x)	Temperatura de Curie (°C)	Capacitancia (pF)	Permitividad relativa
0	110	2,891	5,191
0.001	105	2,617	3,608.29
0.0015	105	4,200	6,151.85
0.003	105	2,300	3,710.12
0.0045	105	2,500	4,340.18
0.006	100	2,150	3,912.05
0.0075	100	2,106	4,180.7
0.01	100	2,068	4,129.84

4. Frecuencia de 10 kHz

La Figura 60 muestra los resultados que se obtuvieron de la prueba de capacitancia a 10 kHz, en valores de pico faradios (pf), la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 2,626 pF en su temperatura de Curie a los 110°C. Con respecto a la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , de la composición $x=0.001$ a la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 5°C, de la composición $x=0.006$ a la composición 0.01 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se mejora la temperatura de Curie al disminuir 10°C. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de capacitancia (4,000 pF) de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Los valores de capacitancia en la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} disminuyen de 288 pF a 193 pF al aumentar la temperatura hasta los 200°C. Los valores de capacitancia de las composiciones $x=0.1$ y $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} aumentan de 37pF a 113 pF y de 27pF a 84 pF al aumentar la temperatura hasta 200°C. No existe evidencia de una temperatura de Curie en las composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

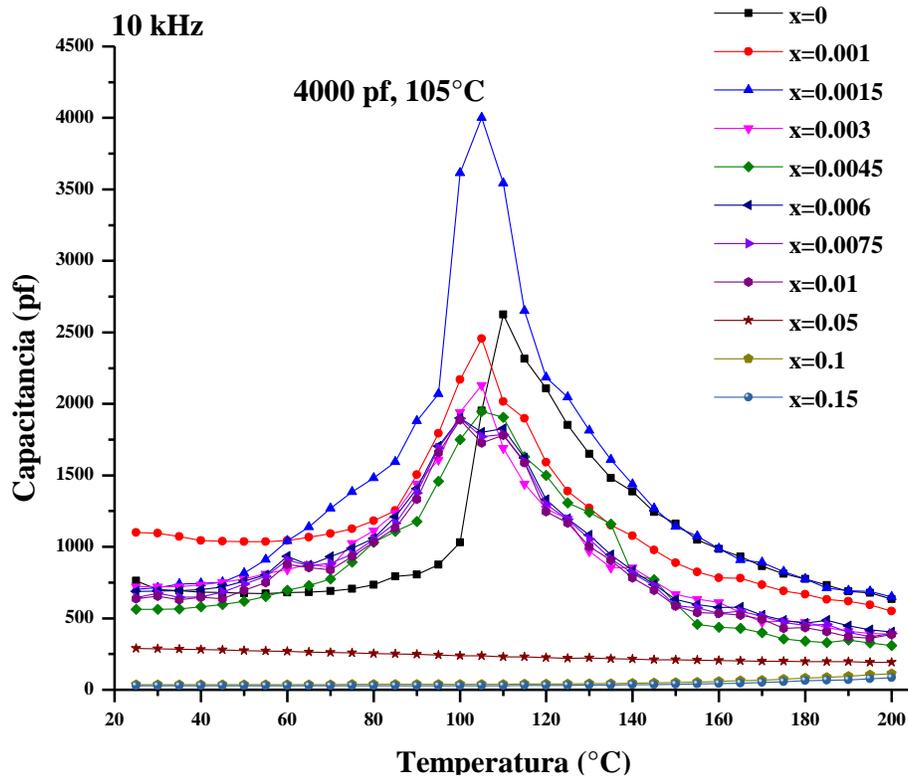


Figura 60. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 10 kHz.

La Figura 61 muestra los resultados de los cálculos realizados para obtener la permitividad relativa a 10 kHz, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 4,715 en su temperatura de Curie a los $110^{\circ}C$. La composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de permitividad relativa de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} con un valor de 5,858.9 en su temperatura de Curie de $105^{\circ}C$. Las composiciones $x=0.5$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} no presentan aumento en la polarización de los dominios ferroeléctricos dentro del material (no presentan el pico en temperatura de Curie como las demás composiciones) y por lo tanto no tienen temperatura de Curie (Máxima polarización de dominios ferroeléctricos) lo que conduce a un comportamiento paraeléctrico.

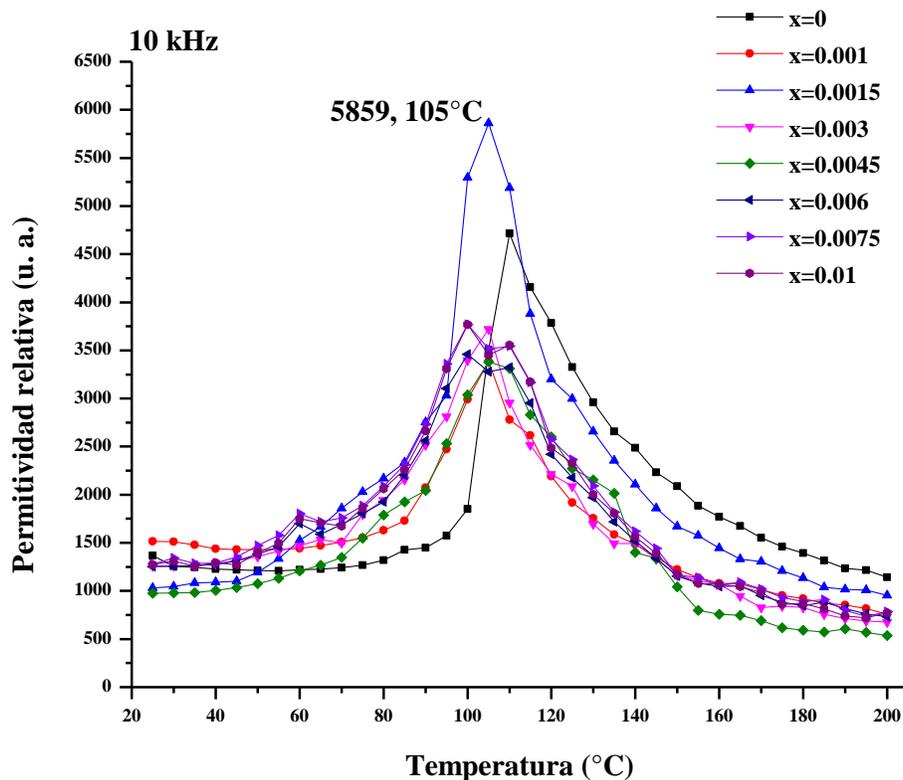


Figura 61. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 10 kHz.

En la Figura 62 se muestra la pérdida de energía por disipación que se calculó de los valores medidos del factor de calidad, las composiciones $x=0$, 0.001 , 0.0015 , 0.003 , 0.0045 , 0.006 , 0.0075 , 0.01 y 0.05 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta pérdidas de energía por disipación menores al 10%. En las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} la pérdida es máxima (100%) desde los $155^{\circ}C$, además de la pérdida de energía por disipación se atribuye la pérdida de energía en forma de carga a la falta de polarización en estas dos composiciones lo que impide almacenar las cargas.

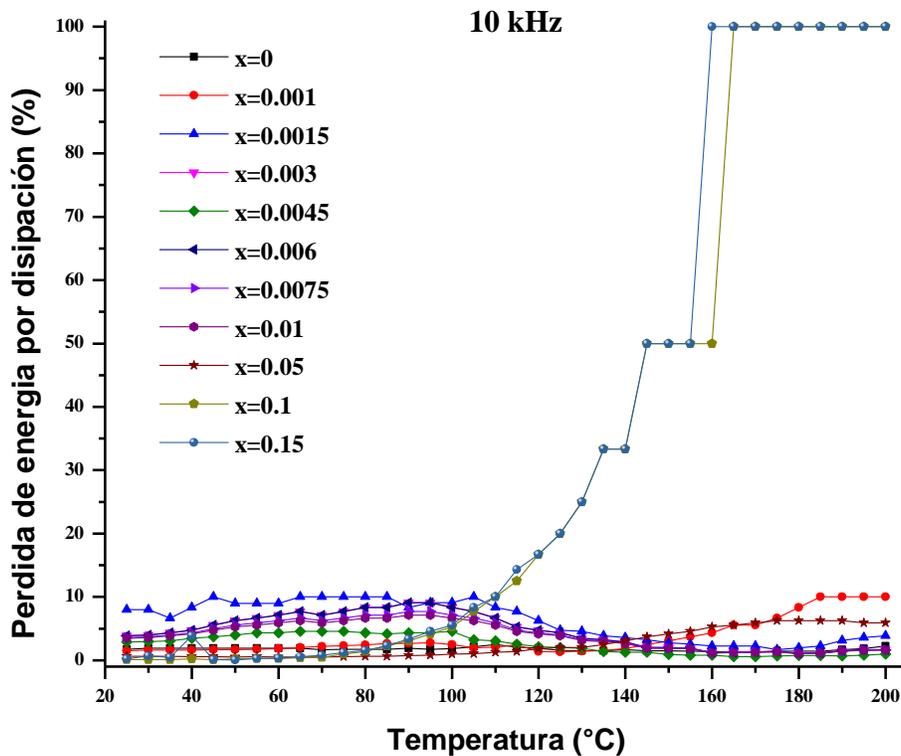


Figura 62. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 10 kHz.

Como se pudo observar la temperatura de Curie disminuye conforme se aumenta la concentración de los dopantes europio y gadolinio (ver Tabla 13). La composición $x=0.0015$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^3 obtuvo los mejores valores de capacitancia y permitividad relativa (4000 pF y 5858 respectivamente) en temperatura de Curie ($105^{\circ}C$). De la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^3 hasta la composición $x = 0.05$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^3 , se presenta el mismo fenómeno en la pérdida de energía por disipación presente en la frecuencia de 1 kHz.

Tabla 13. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 10 kHz.

nivel de dopante (x)	Temperatura de curie (°C)	Capacitancia (pF)	Permitividad relativa
0	110	2,626	4,715
0.001	105	2,455	3,384.92
0.0015	105	4,000	5,858.9
0.003	105	2,130	3,722.36
0.0045	105	1,947	3,380.13
0.006	100	1,901	3,278.84
0.0075	100	1,898	3,513.7
0.01	100	1,887	3,450.85

5. Frecuencia de 100kHz

La Figura 63 muestra los resultados que se obtuvieron de la prueba de capacitancia a 100 kHz, en valores de pico faradios (pf), la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 1,578 pF en su temperatura de Curie a los 115°C. Las composiciones $x= 0.001$, 0.0015 y 0.003 de Gd^{3+} y Eu^{3+} tienen la misma temperatura de Curie aproximadamente a los 115°C, las composiciones $x=0.0045$, 0.006 y 0.0075 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta la misma temperatura de Curie aproximadamente a los 109°C, finalmente la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} tienen una temperatura de Curie a los 104°. La temperatura de Curie mejora muy poco de acuerdo al aumento de la concentración de los dopantes. Las composiciones $x=0.001$ y 0.0015 de Gd^{3+} y Eu^{3+} supera el valor de capacitancia (1,757 pF y 1,790 pF, respectivamente) de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Los valores de capacitancia en la composición $x=0.05$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} disminuyen de 283 pF a 175 pF, respectivamente, al aumentar la temperatura hasta 200°C. Los valores de capacitancia de las composiciones $x=0.1$ y $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , aumentan de 284 pF a 176 pF, respectivamente, al aumentar la temperatura hasta 200°C. No existe evidencia de una temperatura de Curie en las composiciones $x=0.05$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

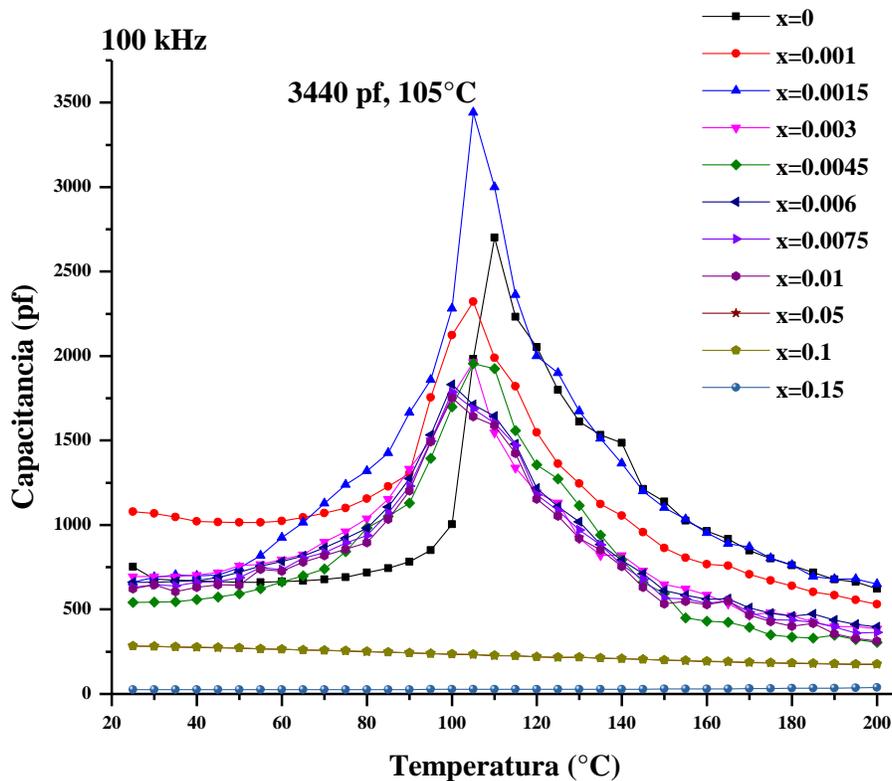


Figura 63. Valores de capacitancia de todas las composiciones a 100 kHz.

La Figura 64 muestra los resultados de los cálculos realizados para obtener la permitividad relativa a 100 kHz, la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta un valor de 4,551 en su temperatura de Curie a los $110^{\circ}C$. Ninguna composición supera el valor de permitividad relativa de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Las composiciones $x=0.5$, 0.1 y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} no presentan aumento en la polarización de los dominios ferroeléctricos dentro del material (no presentan el pico en temperatura de Curie como las demás composiciones) y por lo tanto no tienen temperatura de Curie (Máxima polarización de dominios ferroeléctricos) lo que conduce a un comportamiento paraeléctrico.

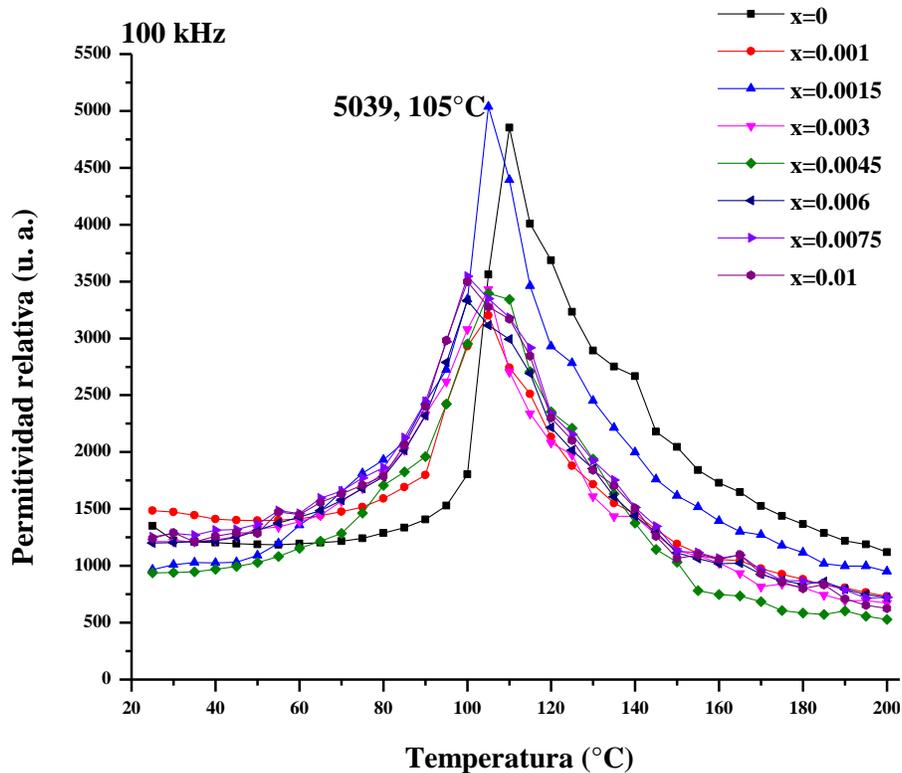


Figura 64. Valores de permitividad relativa de todas las composiciones a 100 kHz.

En la Figura 65 se muestra la pérdida de energía por disipación que se calculó de los valores medidos del factor de calidad, las composiciones $x=0$, 0.001 , 0.0015 , 0.003 , 0.0045 , 0.006 , 0.0075 , 0.01 y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presenta pérdidas de energía por disipación menores al 10%. En las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} la pérdida más grande es del 50% desde los $180^{\circ}C$, además de la pérdida de energía por disipación se atribuye la pérdida de energía en forma de carga a la falta de polarización en estas dos composiciones lo que impide almacenar las cargas.

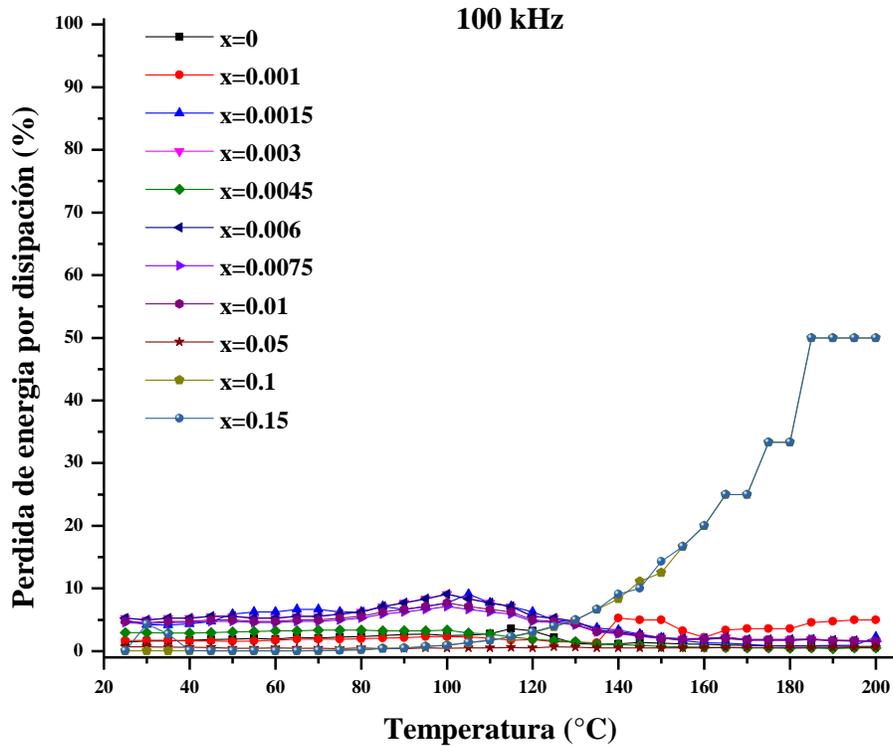


Figura 65. Valores de pérdida de energía por disipación de todas las composiciones a 100 kHz.

Como se pudo observar la temperatura de Curie disminuye muy poco al aumentar la concentración de los dopantes europio y gadolinio (ver Tabla 14). La composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} obtuvo los mejores valores de capacitancia y permitividad relativa (1,578 pF y 4,551, respectivamente) en temperatura de Curie (115°C). De la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se presenta el mismo fenómeno en la pérdida de energía por disipación presente en la frecuencia de 10 kHz.

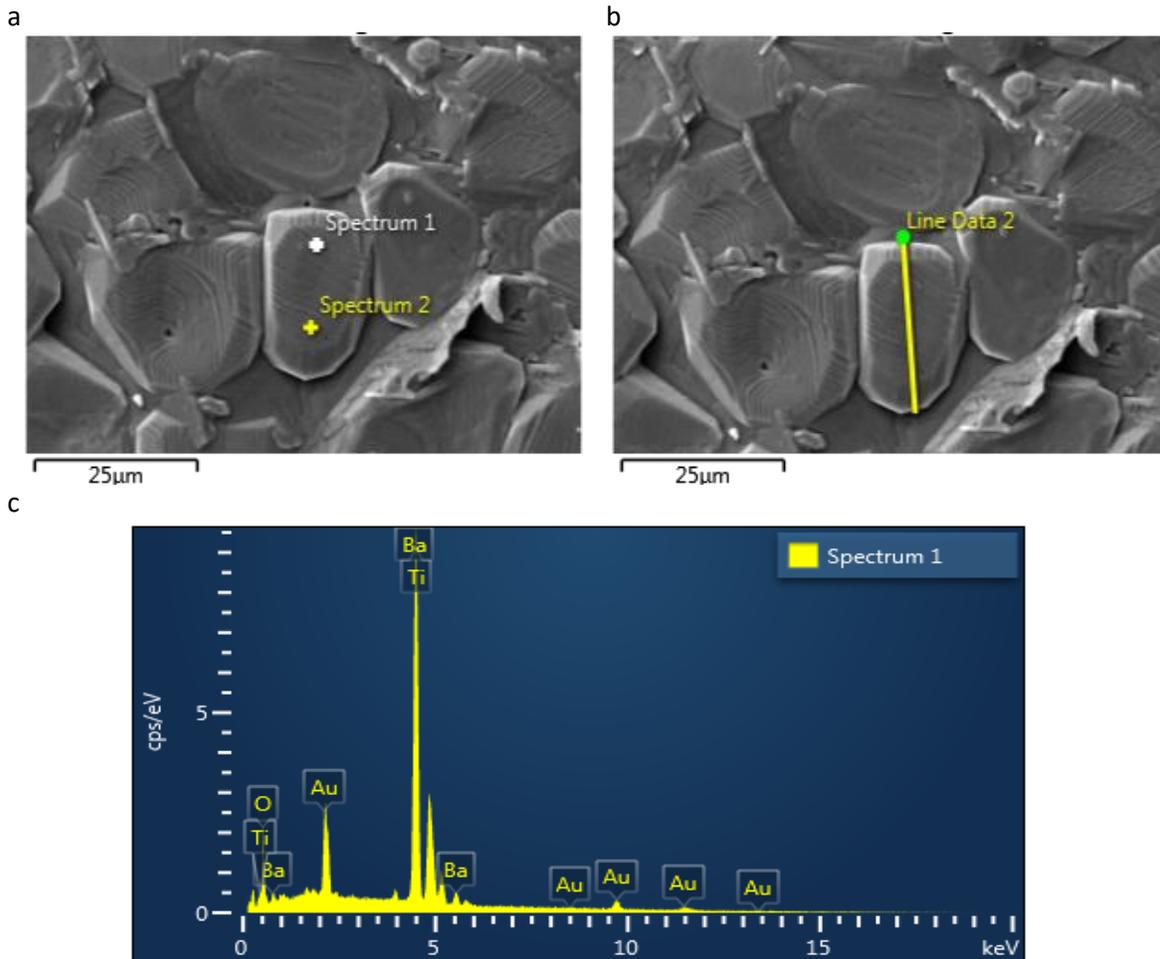
Tabla 14. Prueba de capacitancia de todas las composiciones a 10 kHz.

Nivel de dopante (x)	Temperatura de Curie (°C)	Capacitancia (pF)	Permitividad relativa
0	110	1,578	4,551
0.001	105	1,757	2,893
0.0015	105	1,790	3,042
0.003	105	1,440	2,311
0.0045	105	1,680	2,852
0.006	100	1,614	2,303
0.0075	100	1,404	1,980
0.01	100	1,314	2,297

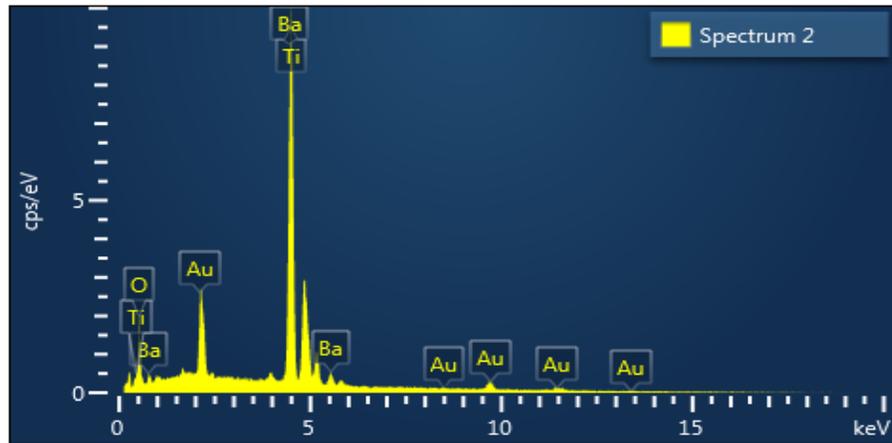
Se observó que a medida que aumenta la frecuencia los valores de capacitancia y permitividad relativa disminuyen desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . A medida que la concentración de dopantes aumenta desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} la temperatura de Curie disminuye desde $110^{\circ}C$ hasta $100^{\circ}C$. Los valores de Capacitancia y permitividad relativa aumentan con el aumento de la temperatura hasta la temperatura de Curie desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , después de esta temperatura los valores de capacitancia y permitividad relativa disminuyen. La pérdida de energía por disipación es menor al 10%, en las frecuencias 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz para la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} es hasta los $140^{\circ}C$, $140^{\circ}C$, $190^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$ respectivamente, para la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^3 es hasta los $130^{\circ}C$, $130^{\circ}C$, $150^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$ respectivamente, para la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^3 es hasta los $165^{\circ}C$, $165^{\circ}C$, $190^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$ respectivamente, las composiciones $x=0.003$, 0.0045 y 0.006 de Gd^{3+} y Eu^3 es hasta los $200^{\circ}C$, $180^{\circ}C$, $200^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ y $200^{\circ}C$ respectivamente, las composiciones $x=0.0075$, 0.01 y 0.05 % en peso de Gd^{3+} y Eu^3 tienen pérdidas menores al 10% hasta los $200^{\circ}C$. Las composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^3 es hasta los $60^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, $80^{\circ}C$, $130^{\circ}C$ y $145^{\circ}C$ respectivamente. De lo anterior se determina que la respuesta de la polarización del material es mejor a bajas frecuencias (100 Hz y 120 Hz) donde se obtienen los valores más altos de capacitancia y permitividad relativa (4,500 pF y 6,591 en la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^3). La pérdida de energía por disipación (menor al 10%) pierde sensibilidad o influencia al aumento de la temperatura en todas las composiciones al aumentar la frecuencia y al aumentar concentración de los dopantes de la composición $x=0.001$ hasta la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^3 . Las composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^3 tienen pérdidas de energía por disipación mayores al 10% desde $60^{\circ}C$, lo que se atribuye a la presencia de las fases secundarias Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$ con un comportamiento paraeléctrico.

8. Análisis microestructural puntual y lineal por EDS

En la Figuras 66 (a) y 66 (b) se muestran las micrografías a 1,500 aumentos de la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se seleccionó un grano para realizar un análisis puntual y lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar los elementos en una muestra de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 66(c), 66 (d) y 66 (e) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y el análisis lineal, en los cuales el oxígeno está presente en 18.34, 17.78 y 19.27 % en peso, respectivamente, el titanio está presente en 21.97, 22.37 y 21.45 % en peso, respectivamente, y bario está presente en 59.68, 59.85 y 59.28 % en peso, respectivamente. Con diferencias menores al 2% en peso entre los tres microanálisis se determina de forma semi-cuantitativa una distribución uniforme de los elementos oxígeno, titanio y bario (ver Tabla 15).



d



e

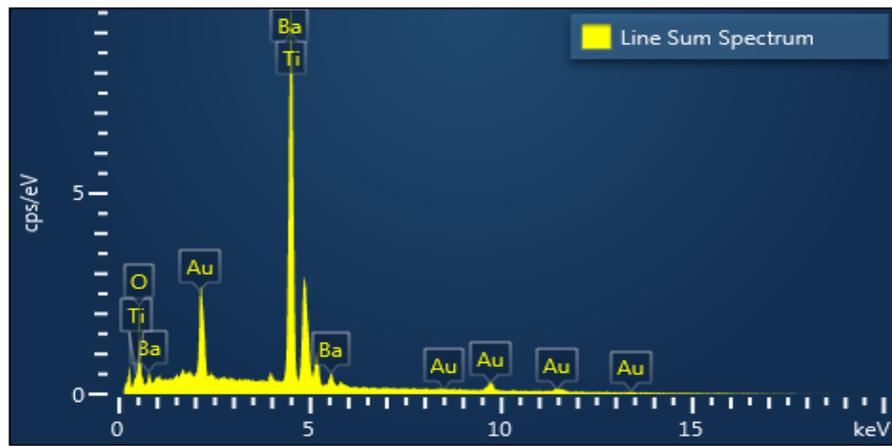
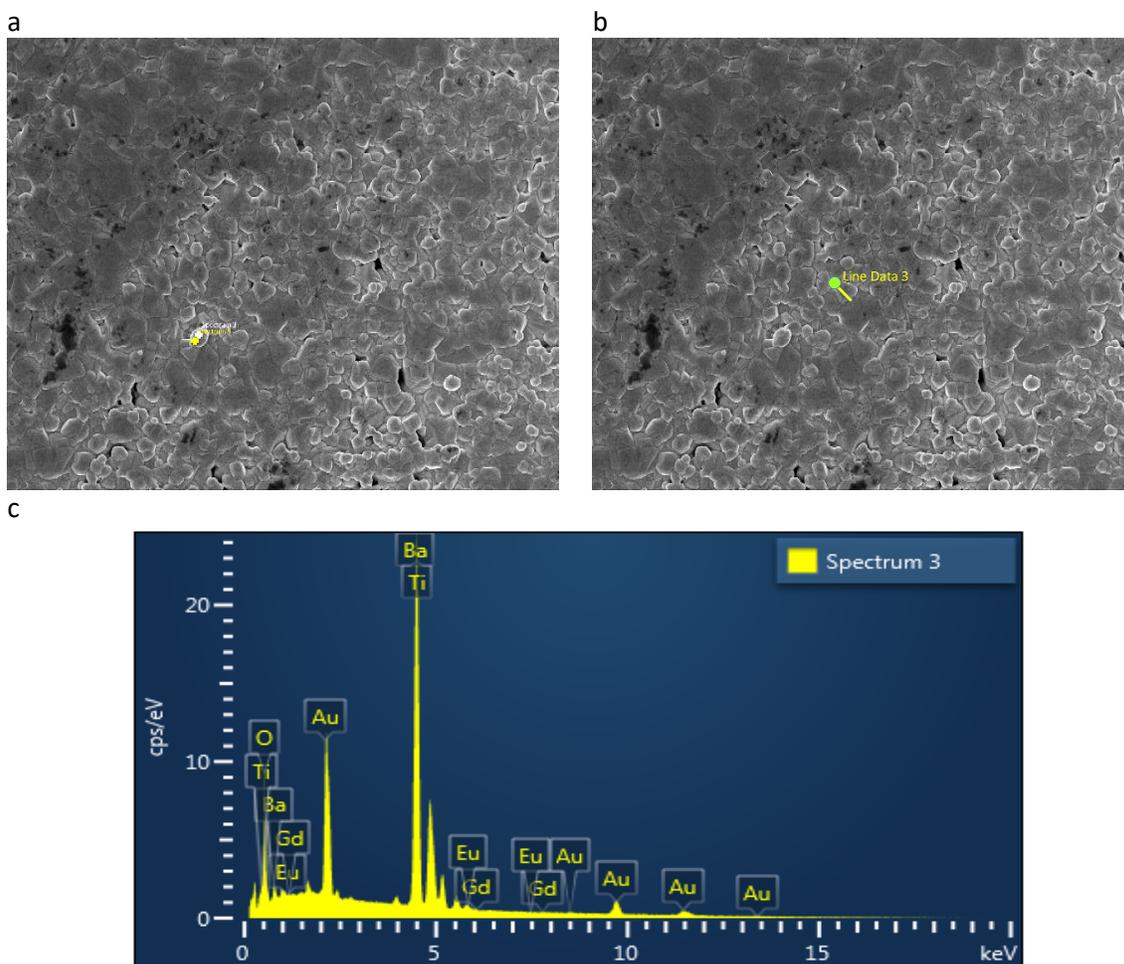


Figura 66. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

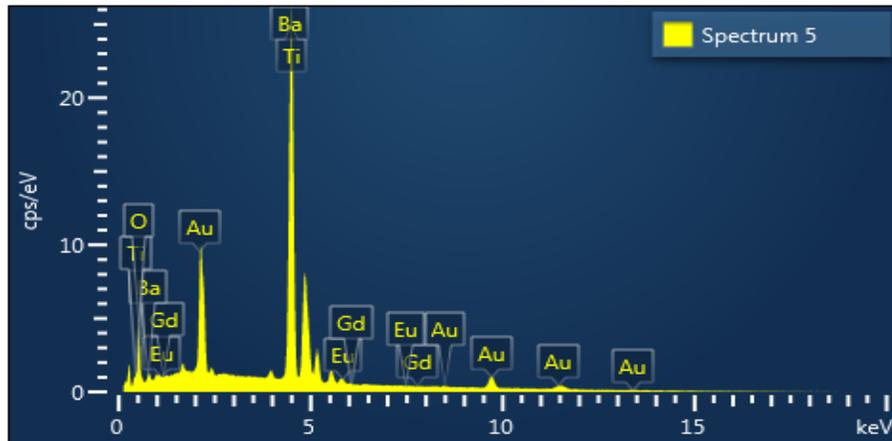
Tabla 15. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1 (Porcentaje en peso)	Análisis puntual 2 (Porcentaje en peso)	Análisis lineal (Porcentaje en peso)
O	18.34	17.78	19.27
Ti	21.97	22.37	21.45
Ba	59.68	59.85	59.28
Total:	100.00	100.00	100.00

En la Figuras 67 (a) y 67 (b) se muestran las micrografías a 3,000 aumentos, de la composición $x=0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se eligió un grano para un análisis puntual, y otro grano para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 67 (c), 67 (d) y 67 (e) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y el análisis lineal, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 25.37, 16.40 y 21.28 % en peso, titanio en 19.15, 22.35 y 19.52 % en peso, bario en 55.17, 60.51 y 58.59 % en peso, europio en 0.13, 0.42, 0.53 % en peso y gadolinio en 0.18, 0.32 y 0.08 % en peso. Con diferencias menores al 3.3% en peso entre los tres microanálisis se determina de forma semi-cuantitativa una distribución uniforme de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio (ver Tabla 16).



d



e

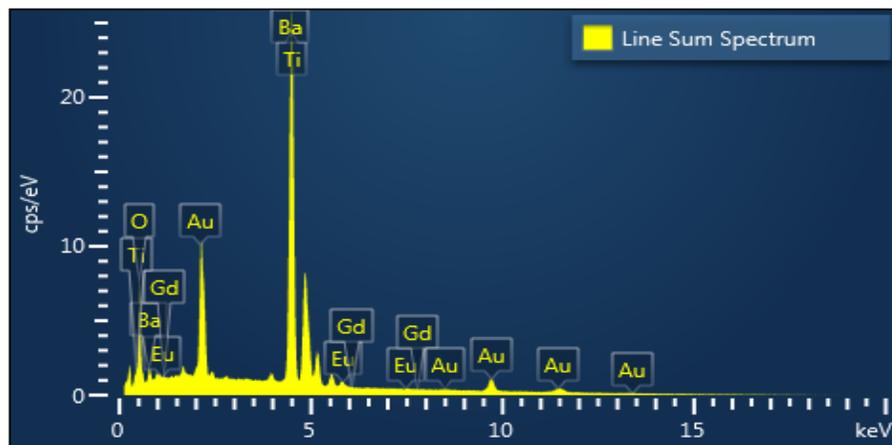
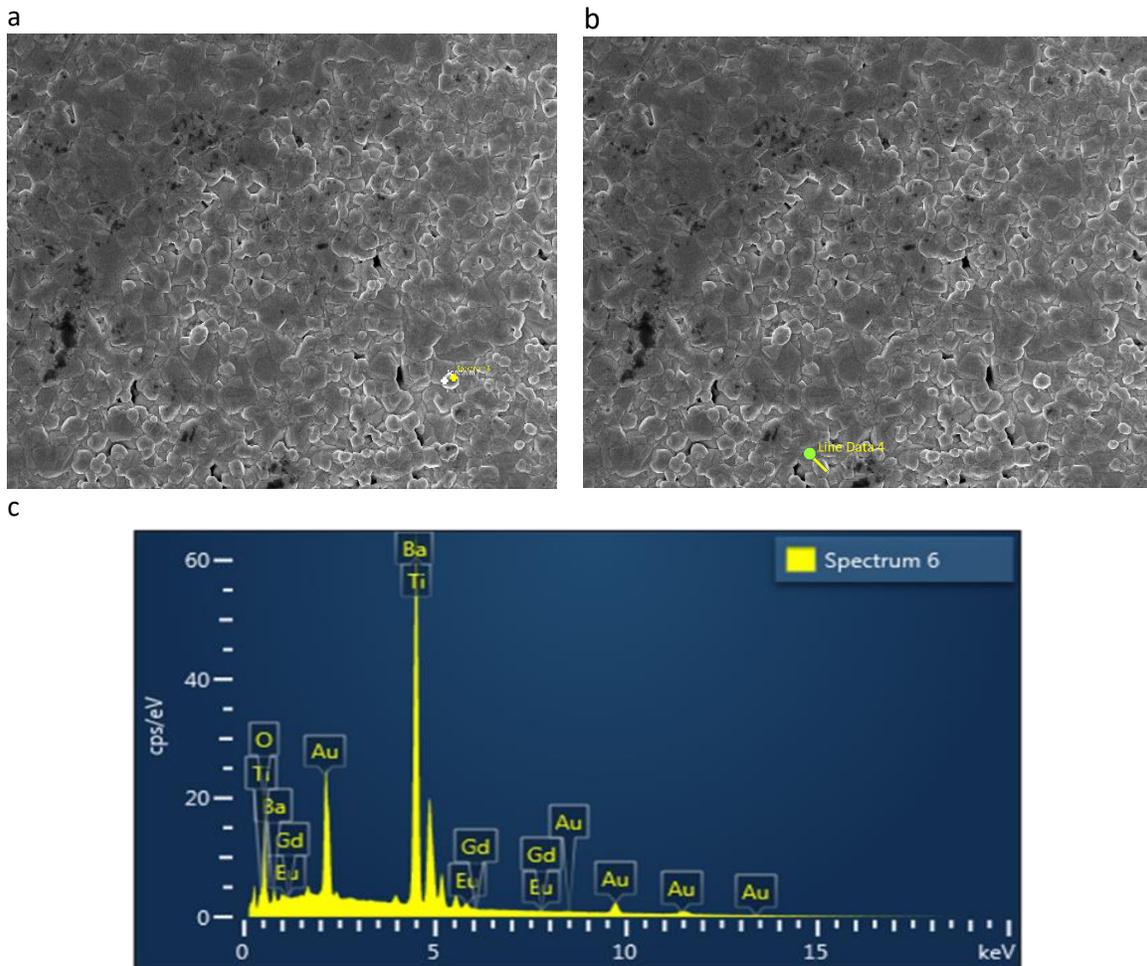


Figura 67. **(a)** Micrografía del análisis puntual 1 y 2, **(b)** espectro del análisis puntual 1, **(c)** espectro del análisis puntual 2, **(d)** micrografía del análisis lineal y **(e)** espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

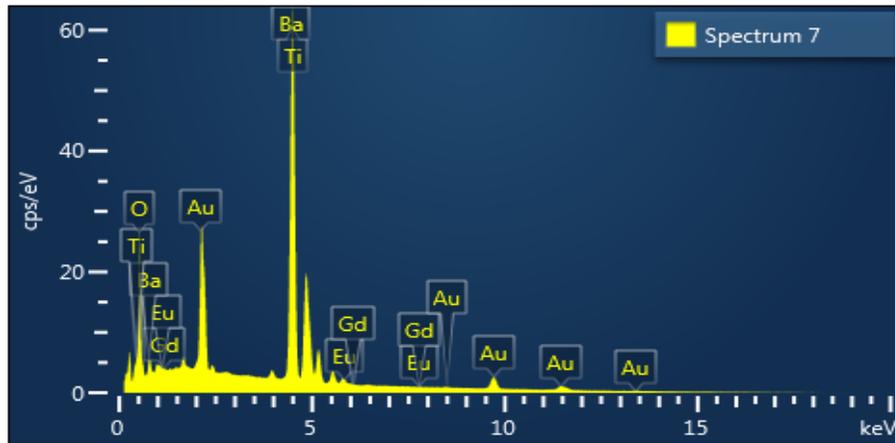
Tabla 16. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0.0015$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1 (Porcentaje en peso)	Análisis puntual 2 (Porcentaje en peso)	Análisis lineal (Porcentaje en peso)
O	25.37	16.40	21.28
Ti	19.15	22.35	19.52
Ba	55.17	60.51	58.59
Eu	0.13	0.42	0.53
Gd	0.18	0.32	0.08
Total:	100.00	100.00	100.00

En la Figuras 68 (a) y 68 (b) se muestran las micrográficas a 3,000 aumentos de la composición $x=0.003$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se eligió un grano para un análisis puntual, y otro grano para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 68 (c), 68 (d) y 68 (e) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y el análisis lineal, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 25.37, 16.40 y 21.28 % en peso, titanio en 19.98, 18.77 y 20.42 % en peso, bario en 56.04, 53.34 y 56.84 % en peso, europio en 0.46, 0.44, 0.66 % en peso y gadolinio en 0.17, 0.19 y 0.41 % en peso. Se presenta una diferencia máxima de 6% en peso en oxígeno y menores a 3% en peso en los demás elementos, entre los tres microanálisis y se determina de forma semi-cuantitativa una distribución uniforme de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio (ver Tabla 17).



d



e

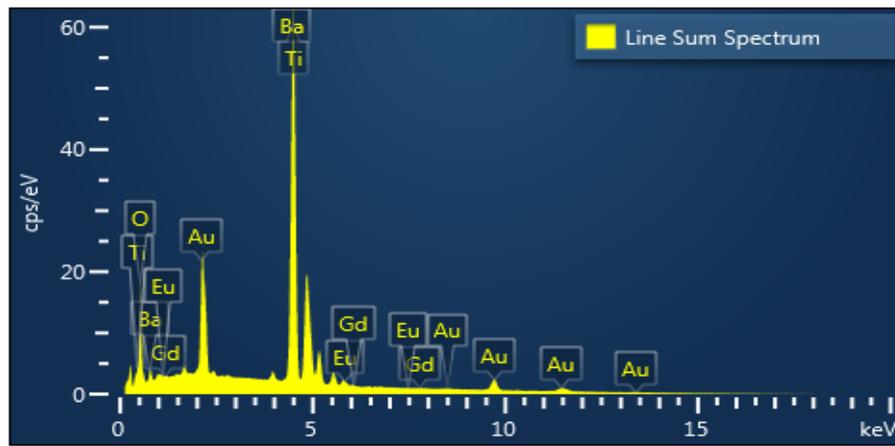
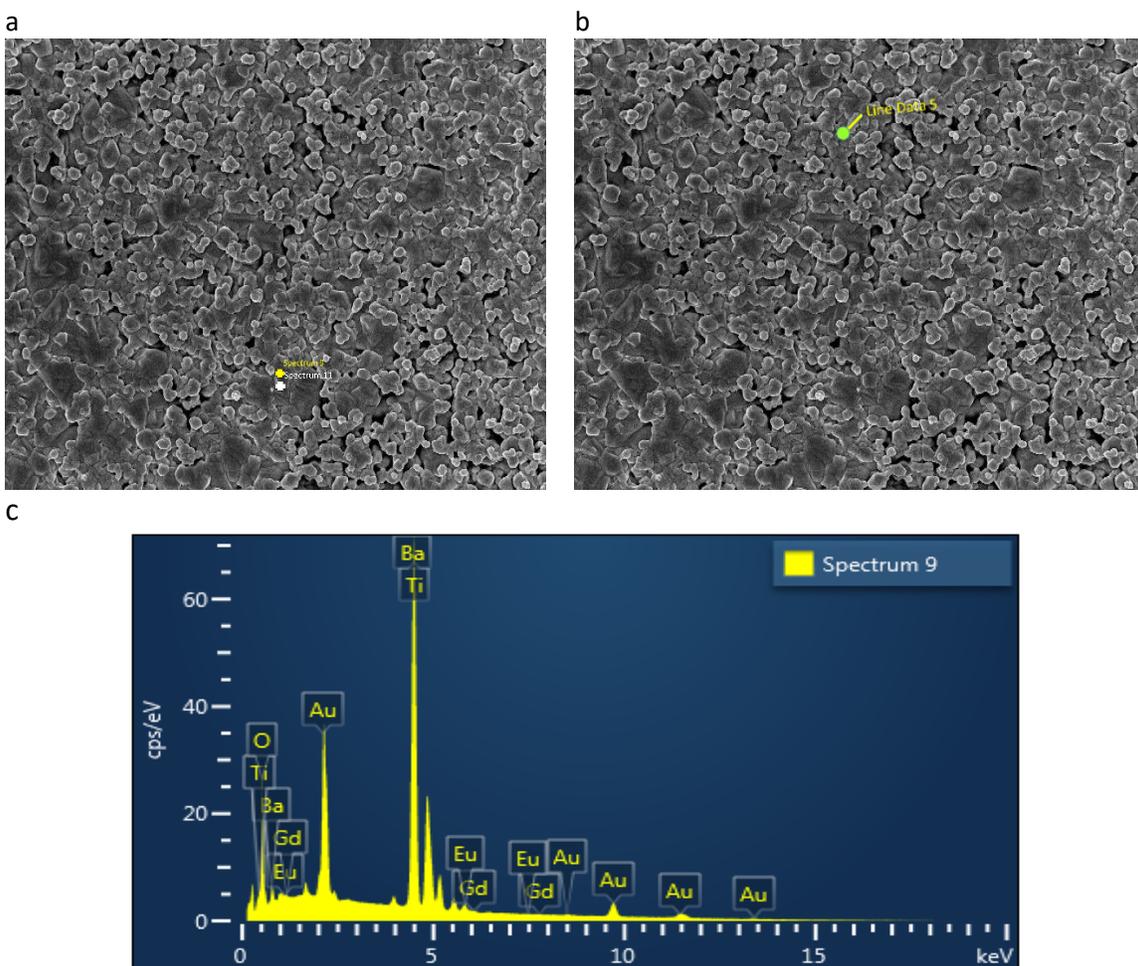


Figura 68. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.003$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

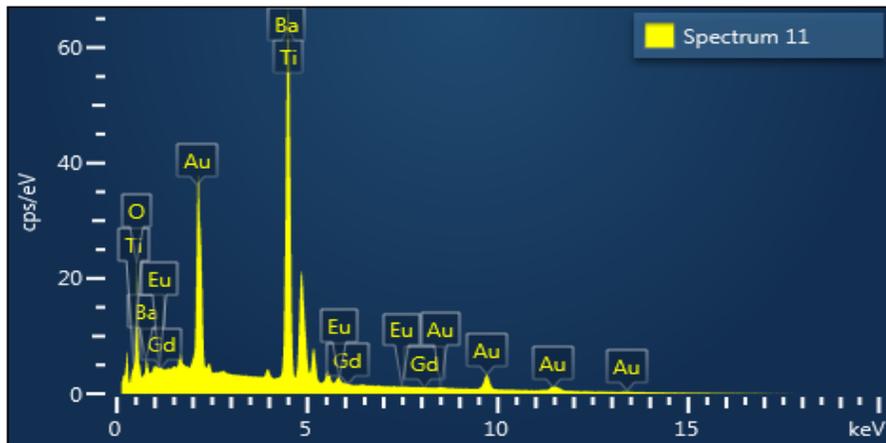
Tabla 17. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0.003$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1 (Porcentaje en peso)	Análisis puntual 2 (Porcentaje en peso)	Análisis lineal (Porcentaje en peso)
O	23.34	27.26	21.67
Ti	19.98	18.77	20.42
Ba	56.04	53.34	56.84
Eu	0.46	0.44	0.66
Gd	0.17	0.19	0.41
Total:	100.00	100.00	100.00

En la Figuras 69 (a) y 69 (b) se muestran las micrografías a 3,000 aumentos, de la composición $x=0.006$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se eligió un grano para un análisis puntual, y otro grano para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 69 (c), 69 (d) y 69 (e) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y el análisis lineal, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 24.39, 23.52 y 24.25 % en peso, titanio en 17.91, 19.18 y 19.28 % en peso, bario en 56.26, 55.99 y 54.85 % en peso, europio en 0.95, 0.93, 1.04 % en peso y gadolinio en 0.49, 0.37 y 0.58 % en peso. Con diferencias menores a 3% en peso en todos elementos, entre los tres microanálisis, se determina de forma semi-cuantitativa una distribución uniforme de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio (ver Tabla 18).



d



e

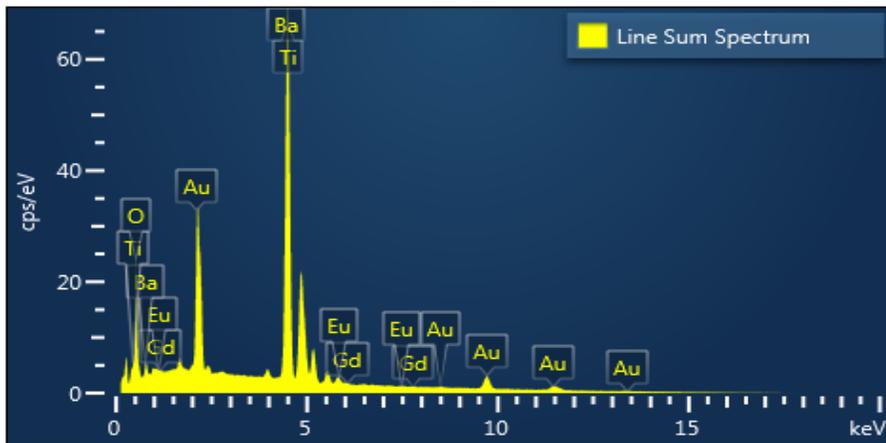
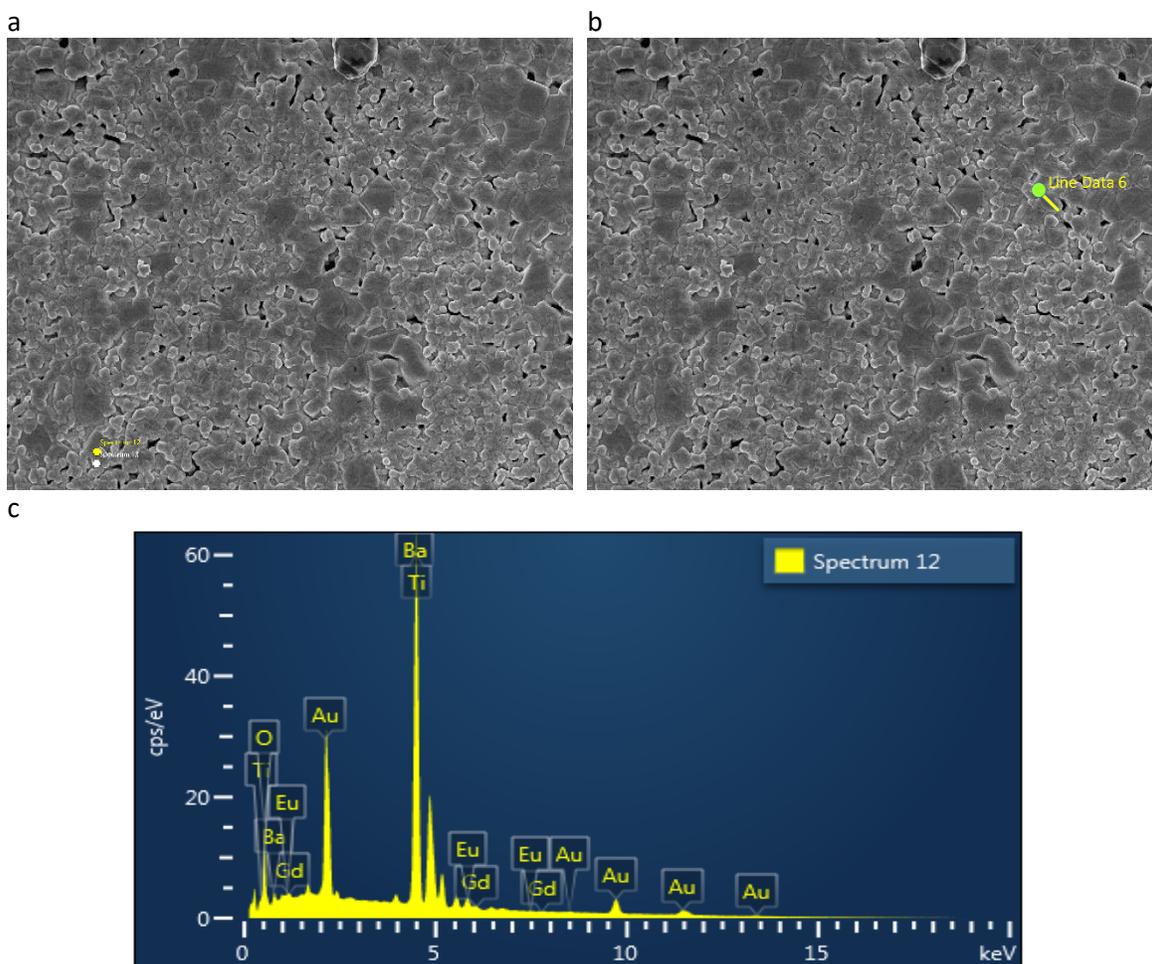


Figura 69. (a) micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.006$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

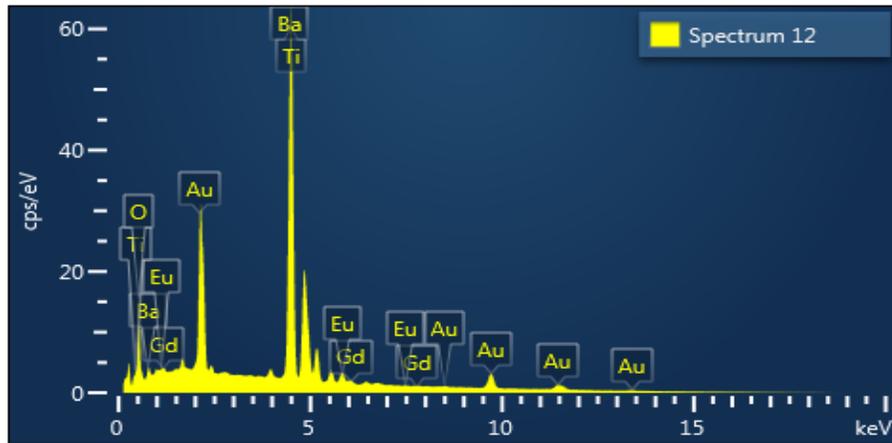
Tabla 18. porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0.006$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1 (Porcentaje en peso)	Análisis puntual 2 (Porcentaje en peso)	Análisis lineal (Porcentaje en peso)
O	24.39	23.52	24.25
Ti	17.91	19.18	19.28
Ba	56.26	55.99	54.85
Eu	0.95	0.93	1.04
Gd	0.49	0.37	0.58
Total:	100.00	100.00	100.00

En la Figuras 70 (a) y 70 (b) se muestran las micrográficas a 3,000 aumentos de la composición $x=0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se eligió un grano para un análisis puntual, y otro grano para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 70 (c), 70 (d) y 70 (e) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y el análisis lineal, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 18.60, 21.01 y 23.37 % en peso, titanio en 19.90, 18.97 y 19.06 % en peso, bario en 56.74, 56.68 y 55.16 % en peso, europio en 2.91, 2.34, 1.70 % en peso y gadolinio en 1.85, 1.00 y 0.71 % en peso. Con diferencias menores a 3% en peso en todos elementos, entre los tres microanálisis, se determina de forma semi-cuantitativa una distribución uniforme de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio (ver Tabla 19).



d



e

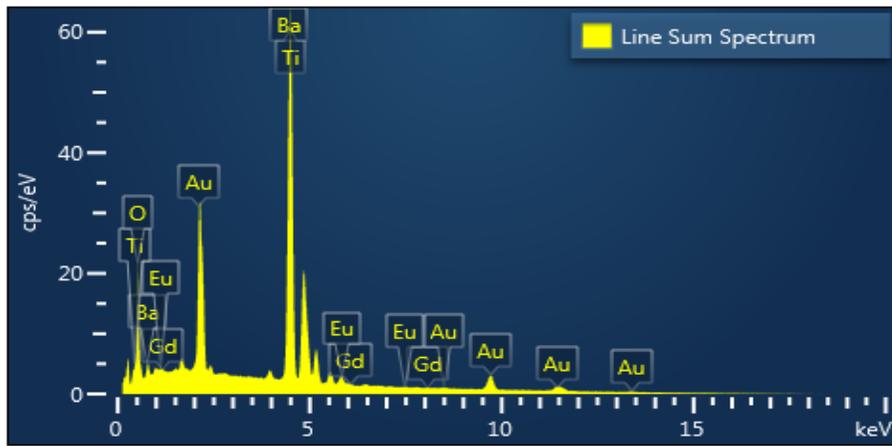
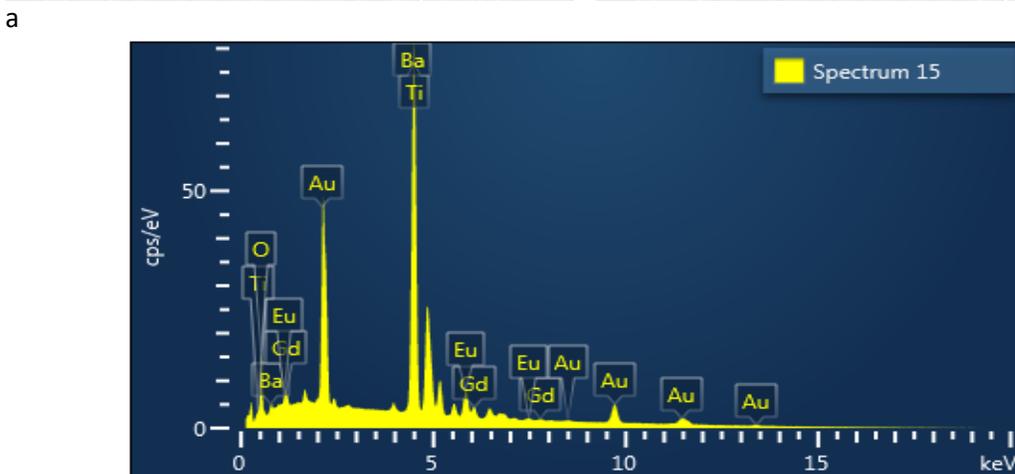
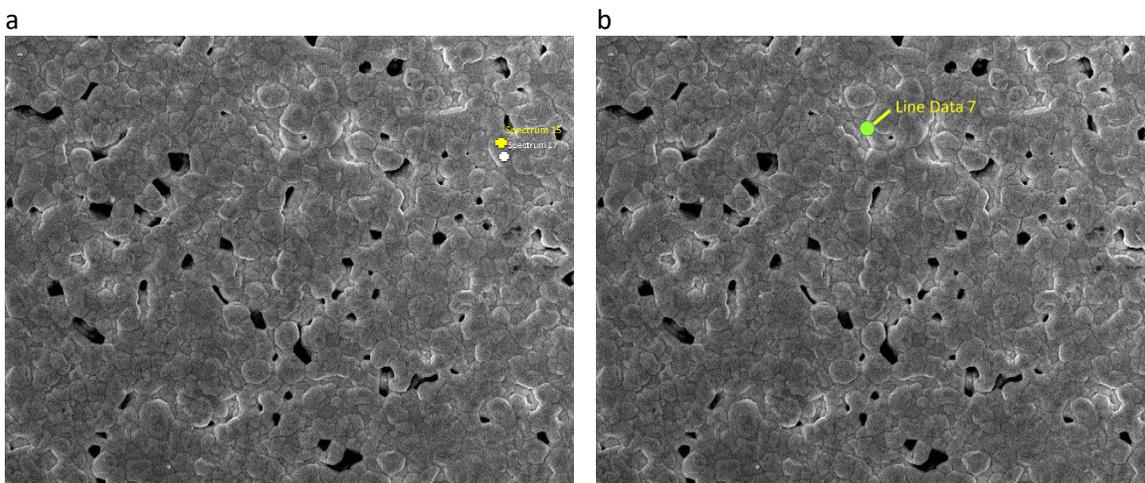


Figura 70. (a) microscopía electrónica de barrido del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) microscopía electrónica de barrido del análisis lineal y (e) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

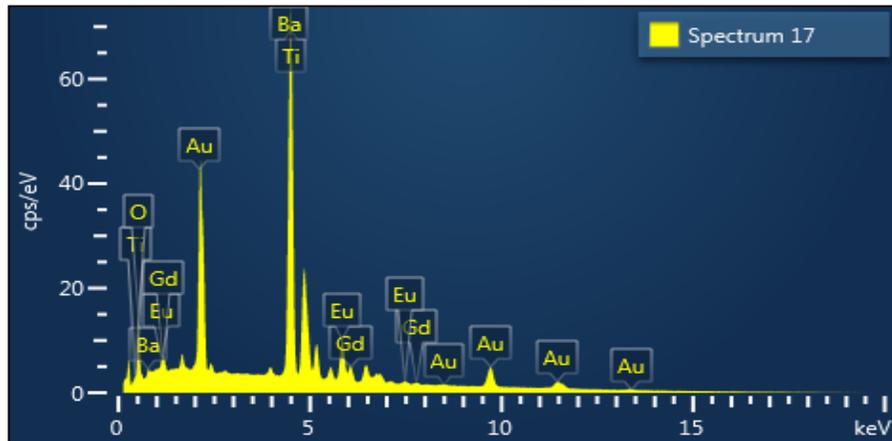
Tabla 19. porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0.01$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1 (Porcentaje en peso)	Análisis puntual 2 (Porcentaje en peso)	Análisis lineal (Porcentaje en peso)
O	18.60	21.01	23.37
Ti	19.90	18.97	19.06
Ba	56.74	56.68	55.16
Eu	2.91	2.34	1.70
Gd	1.85	1.00	0.71
Total:	100.00	100.00	100.00

En la Figuras 71 (a) y 71 (b) se muestran las micrográficas a 3,000 aumentos de la composición $x=0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se eligió un grano para un análisis puntual, y otro grano para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 71 (c), 71 (d) y 71 (e) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y el análisis lineal, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 13.85, 13.08 y 18.19 % en peso, titanio en 18.53, 17.42 y 17.26 % en peso, bario en 52.70, 48.42 y 49.01 % en peso, europio en 9.98, 14.67, 9.45 % en peso y gadolinio en 4.93, 6.42 y 6.08 % en peso. Con diferencias menores a 5.2% en peso en todos elementos, entre los tres microanálisis, se determina de forma semi-cuantitativa una distribución uniforme de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio (ver Tabla 20).



b



c

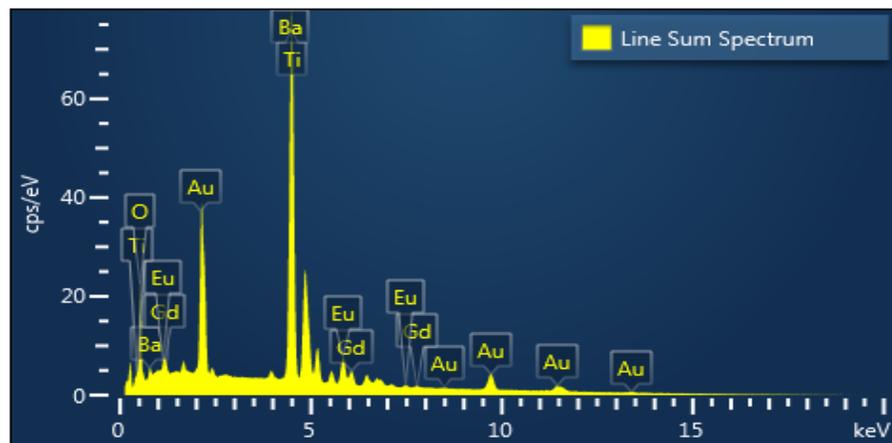
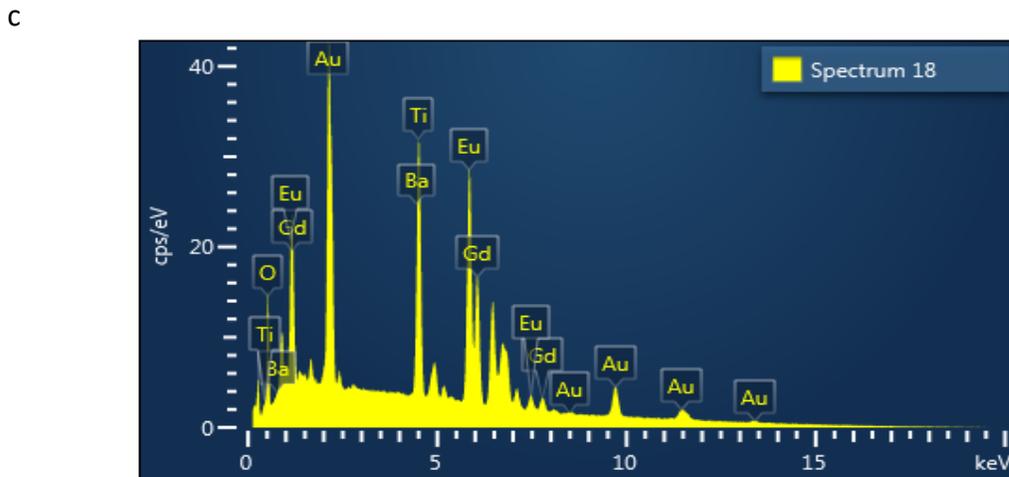
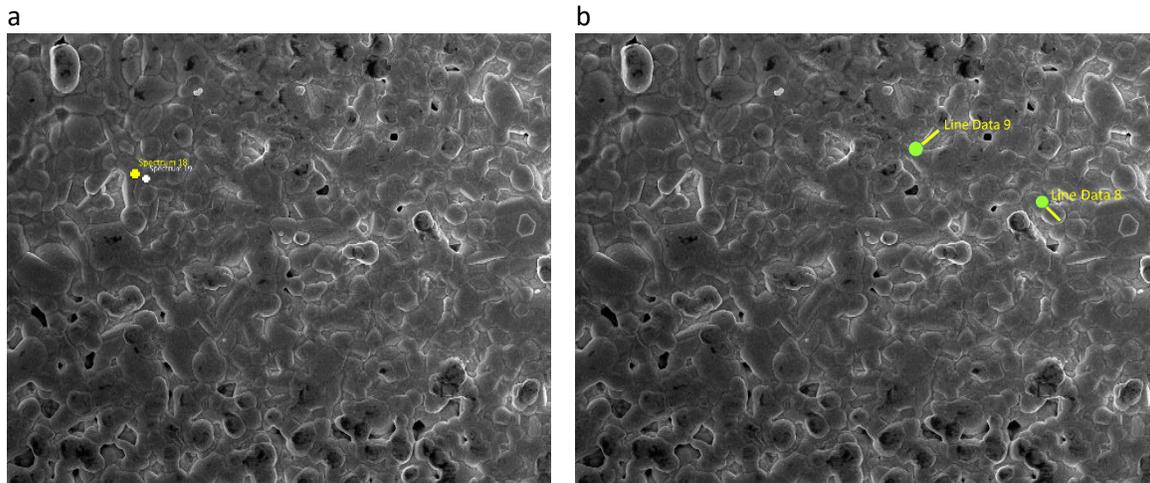


Figura 71. **(a)** Micrografía del análisis puntual 1 y 2, **(b)** espectro del análisis puntual 1, **(c)** espectro del análisis puntual 2, **(d)** micrografía del análisis lineal y **(e)** espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

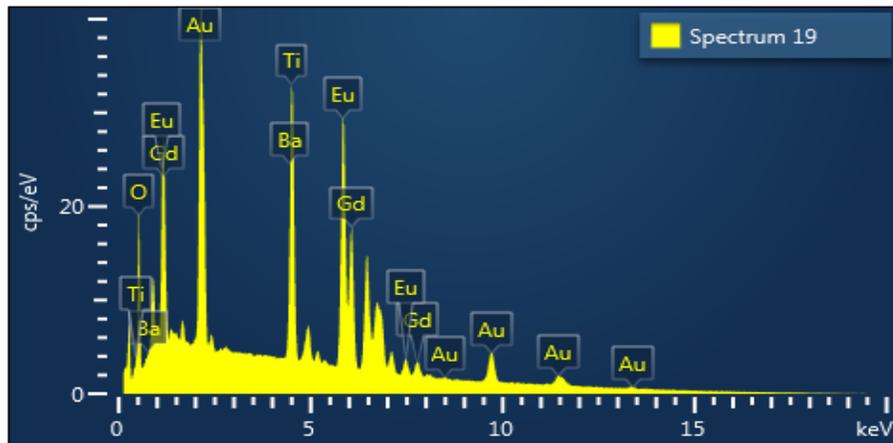
Tabla 20. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1 (Porcentaje en peso)	Análisis puntual 2 (Porcentaje en peso)	Análisis lineal (Porcentaje en peso)
O	13.85	13.08	18.19
Ti	18.53	17.42	17.26
Ba	52.70	48.42	49.01
Eu	9.98	14.67	9.45
Gd	4.93	6.42	6.08
Total:	100.00	100.00	100.00

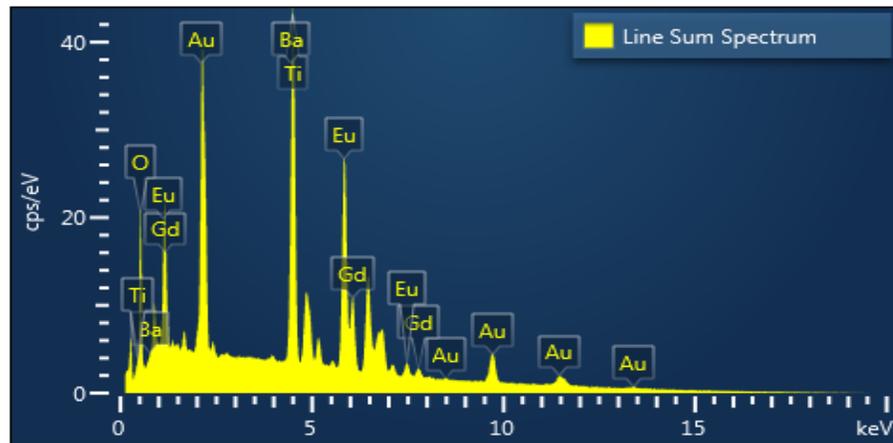
En la Figuras 72 (a) y 72 (b) se muestran las micrografías a 3,000 aumentos de la composición $x=0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se eligió un grano para un análisis puntual, y otro grano para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de $\sim 0.1\%$ en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones. En la Figura 72 (c), 72 (d), 72 (e) y 72 (f) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y los análisis lineales, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 12.19, 14.63, 15.40 y 15.59 % en peso, titanio en 11.47, 11.56, 12.09 y 13.52 % en peso, bario en 45.38, 44.71, 40.95 y 10.61 % en peso, europio en 45.38, 44.71, 40.95 y 10.61 % en peso y gadolinio en 26.51, 26.36, 15.11 y 7.81 % en peso. En esta composición se pudo observar que el grano de morfología circular es rico en europio lo que se puede atribuir a la fase secundaria Eu_2TiO_5 y la morfología de un grano alargado presenta concentraciones grandes de bario lo que se puede atribuir a la fase secundaria $BaTi_2O_5$, (ver Tabla 21).



d



e



f

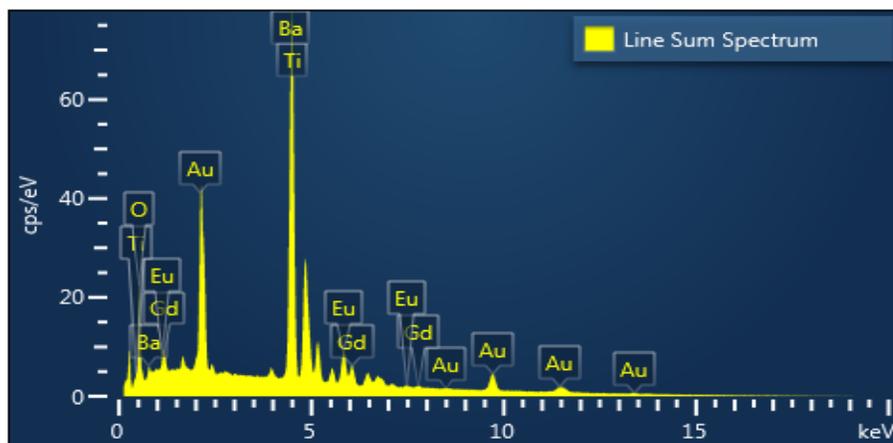
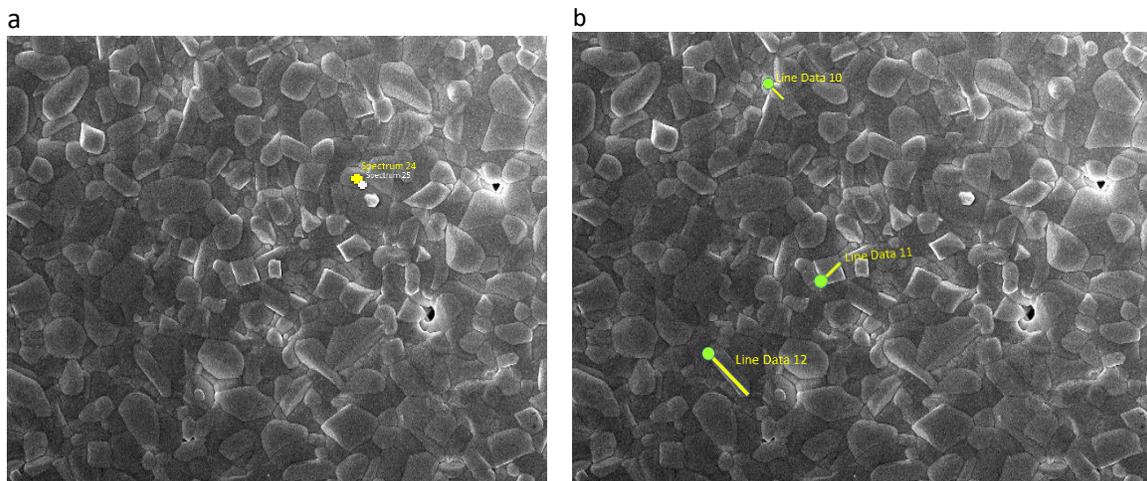


Figura 72. (a) Microscopía electrónica de barrido del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía de los análisis lineales y (e)(f) espectro del análisis lineal de la composición $x = 0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

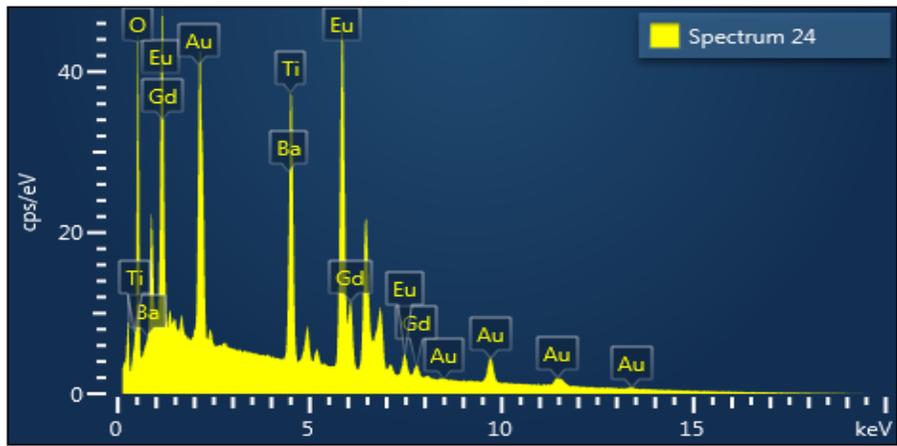
Tabla 21. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineales de la composición $x = 0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual 1	Análisis puntual 2	Análisis lineal 1 (circulo)	Análisis lineal 2 (alargada)
	(Porcentaje en peso)	(Porcentaje en peso)	(Porcentaje en peso)	(Porcentaje en peso)
O	12.19	14.63	15.40	15.59
Ti	11.47	11.56	12.09	13.51
Ba	4.45	2.74	16.45	52.48
Eu	45.38	44.71	40.95	10.61
Gd	26.51	26.36	15.11	7.81
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

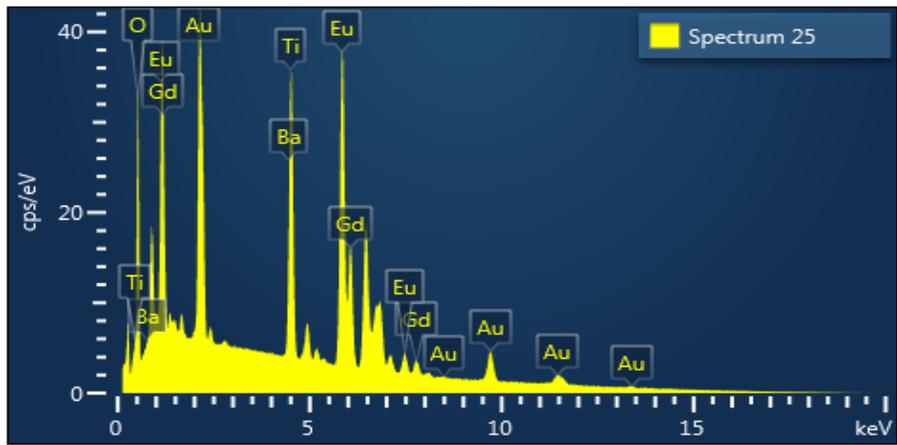
En la Figuras 73 (a) y 73 (b) se muestran las micrografías a 3,000 aumentos de la composición $x=0.15$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} a 3,000 aumentos. En la Figura 73 (c), 73 (d), 73 (e), 73 (f) y 73 (g) se muestran los espectros de los análisis puntuales 1, 2 y los análisis lineales, en los cuales los elementos están presentes en las siguientes cantidades, oxígeno en 23.53, 16.04, 22.47 y 19.69 % en peso, titanio en 10.29, 9.94, 8.98 y 10.01 % en peso, bario en 1.46, 16.63, 11.51 y 9.36 % en peso, europio en 53.66, 36.36, 38.60 y 40.93 % en peso y gadolinio en 11.06, 21.03, 18.44 y 20.01 % en peso. En esta composición se pudo observar que el grano de morfología circular es rico en europio de acuerdo al análisis puntual y el análisis lineal a un grano cuadradas y un grano circular que se puede atribuir a la fase secundaria Eu_2TiO_5 y el resultado de un análisis lineal a un grano de morfología alargada presento la concentración de bario más alta y la concentración de europio más baja lo que se puede atribuir a la fase secundaria $BaTi_2O_5$, (ver Tabla 22). Se eligió un grano para un análisis puntual, y 3 granos para el análisis lineal por medio de EDS (técnica para cuantificar de forma semi-cuantitativa con una precisión de análisis químico de ~ 0.1 % en peso los elementos en una muestra [48]) para verificar la incorporación homogénea y distribución de los elementos en las composiciones.



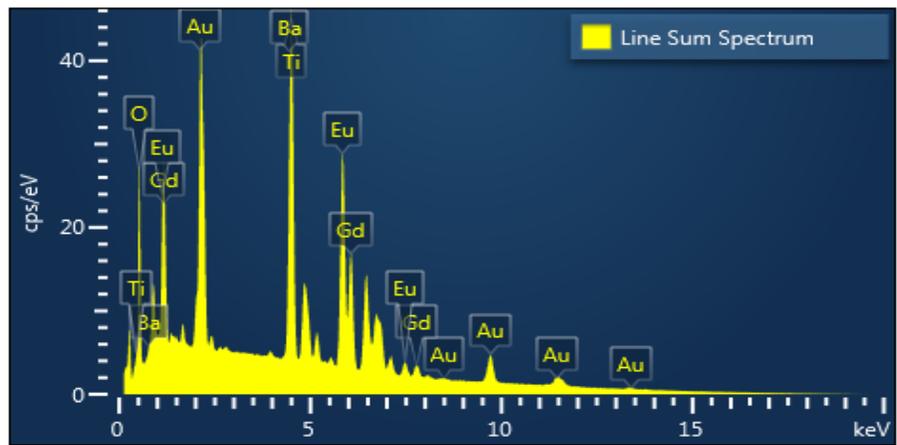
c



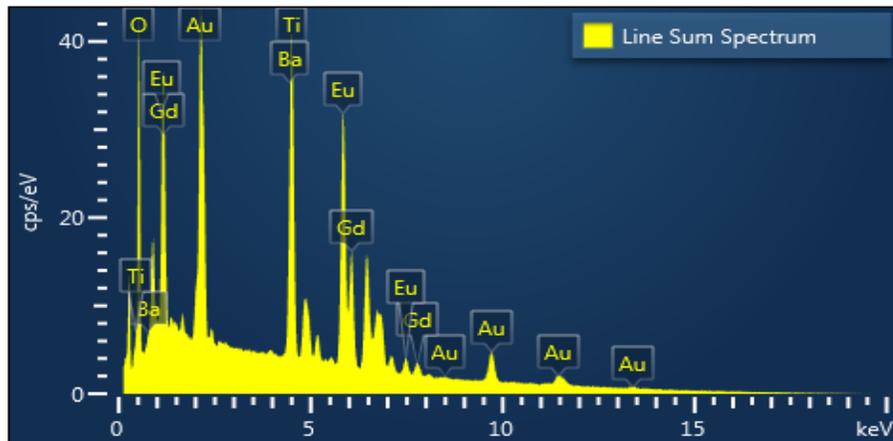
d



e



f



g

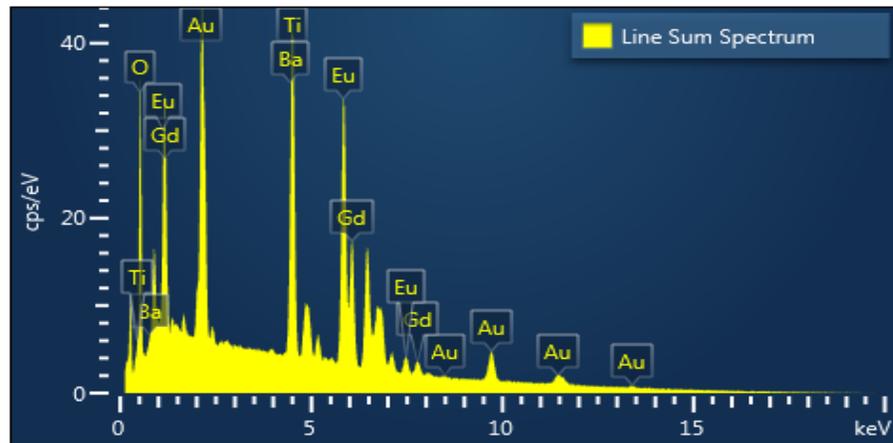


Figura 73. (a) Micrografía del análisis puntual 1 y 2, (b) espectro del análisis puntual 1, (c) espectro del análisis puntual 2, (d) micrografía de los análisis lineales y (e)(f)(g) espectros de los análisis lineales de la composición $x = 0.15$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Tabla 22. Porcentaje en peso de los análisis puntuales y lineal de la composición $x = 0.15$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} .

Elemento	Análisis puntual	Análisis lineal 1 (alargada)	Análisis lineal 2 (cuadradas)	Análisis lineal 3 (circulares)
	Porcentaje en peso	Porcentaje en peso	Porcentaje en peso	Porcentaje en peso
O	23.53	16.04	22.47	19.69
Ti	10.29	9.94	8.98	10.01
Ba	1.46	16.63	11.51	9.36
Eu	53.66	36.36	38.60	40.93
Gd	11.06	21.03	18.44	20.01
Total:	100.00	100.00	100.00	100.00

En la Figura 74 se muestran los resultados semi-cuantitativos de los microanálisis puntuales y lineales por EDS de los elementos titanio, bario, oxígeno, europio y gadolinio de las composiciones $x = 0, 0.0015, 0.003, 0.006, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} , se observó una tendencia creciente en las concentraciones de gadolinio y europio y una tendencia decreciente en las concentraciones de bario y titanio a medida que aumenta la concentración de dopante lo que concuerda con la fórmula estequiometría $Ba_{1-x}Gd_{2x}Ti_{1-x}Eu_{4x}O_3$, las concentraciones de oxígeno presenta un comportamiento independiente en cada composición ya que en el proceso de sinterización no se tiene una atmósfera controlada, pero aun con este factor, la variación de las concentraciones de oxígeno es menor al 10% en todos los análisis. En la composición $x=0.05$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} se esperaba encontrar un grano con concentraciones ricas en europio y poder relacionarlo con la fase secundaria Eu_2TiO_5 pero fue hasta las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} que se determinó la relación de la morfología circular y cuadrada de los granos tienen abundancia del elemento Eu (relacionadas con la forma de su precursor Eu_2O_3 con círculos conectados) que se relaciona con la fase Eu_2TiO_5 , mientras que en las partículas con forma alargada se tiene abundancia del elemento Ba (relacionadas con la forma alargadas del precursor $BaCO_3$) atribuidas a la fase $BaTi_2O_5$.

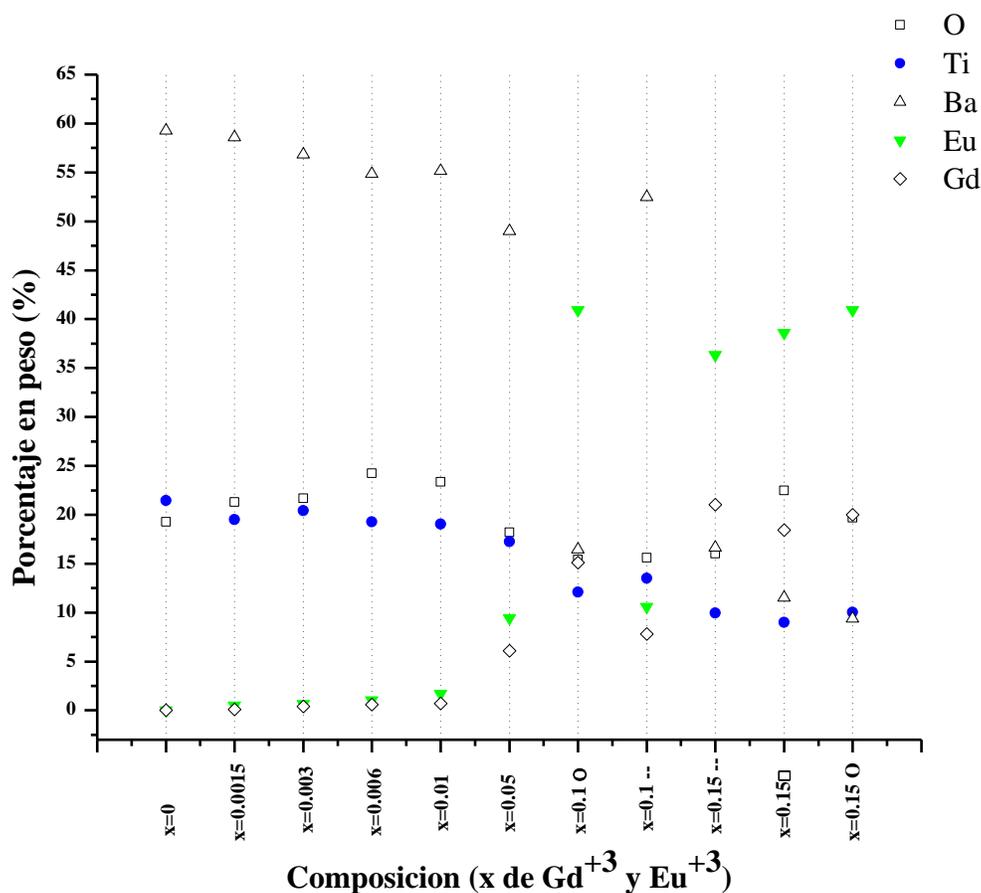


Figura 74. Porcentaje en peso de los elementos oxígeno, titanio, bario, europio y gadolinio en las composiciones $x = 0, 0.0015, 0.003, 0.006, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 Gd^{+3} y Eu^{+3} .

9. Análisis de aplicación

En la Tabla 23 se presentan los parámetros de funcionamiento y aplicaciones, que el Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos (IEEE, por sus siglas en inglés), la Comisión Electrotécnica Internacional (Normal IEC 60384-9), y Alianza de Industrias Electrónicas (Norma EIA 198) establecen para capacitores de chip de cerámica multicapa de montaje en superficie (Figura 75 (a)), condensadores cerámicos multicapa con terminales radiales (Figura 75 (b)) y para capacitores de disco cerámico (Figura 75 (c)).

Tabla 23. Especificaciones para capacitores cerámicos multicapa, multicapa con terminaciones radiales y de disco.

Dispositivo dieléctrico	Variación capacitancia (con respecto a temperatura ambiente)	Máxima disipación (%)	Rangos de capacitancia pF	Voltaje de prueba	Frecuencia	Aplicaciones
Capacitor de chip de cerámica multicapa de montaje en superficie (smd mlcc) x8r	10% desde -55 a 150°C	2.5 %	10,000 pF	25 V	1 kHz	Grado automotriz, altas temperaturas, ultra estable
Capacitor de chip de cerámica multicapa de montaje en superficie (smd mlcc) x7r (dieléctrico batio ₃)	20% desde -55°C a 125°C	5%	De 10 a 47 000 000	Menor a 16 V	1 kHz	Desacoplamiento, derivación, filtrado y supresión de transitorios de tensión.
Capacitor de chip de cerámica multicapa de montaje en superficie (smd mlcc) x5r	20% desde -55°C a 85°C	5%	0.1 a 10 000 000	16V	1 kHz	Derivación y desacoplamiento de propósito general
Condensadores cerámicos multicapa con terminales radiales z5u (dieléctrico batio ₃)	-20% a 80% De -10°C a 85°C	4%	<10000	25V	1kHz	Derivación y desacoplamiento de propósito general

Series khb (condensador de disco)	10% De -30°C a 85°C	2.5%	De 100 a 10000 pF	1-2 KVdc	1kHz	Alta fiabilidad Propósito general
Series khc (condensador de disco)	10% de -55°C a 125°C	0.25 % Q>400	15 A 560 pf	1-2 KVdc	1kHz	Alta fiabilidad Trabajo a alta temperatura
Series kjn (condensador de disco)	20% de -25°C a 125°C	2.5%	100 a 1700 pF	4000 Vac 60s	1kHz	Propósito general Trabajo a alta temperatura, supresión de interferencias
Series k jy	20% de -25°C a 125°C	2.5%	100 a 10000 pF	2600 Vac 60s	1kHz	Trabajo a alta temperatura, supresión de interferencias Derivación de línea Acoplamiento de antena

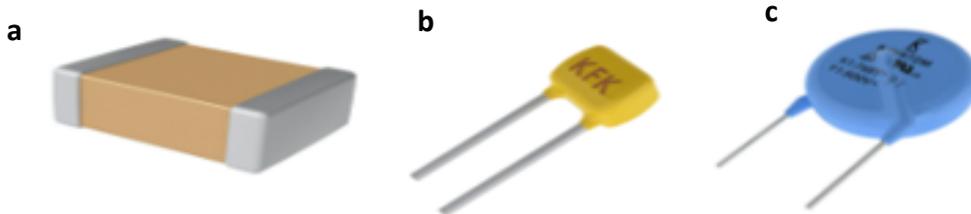


Figura 75. Capacitores cerámicos, (a) de chip multicapa de montaje en superficie, (b) multicapa con terminales radiales y (c) de disco.

Para asegurar el desempeño adecuado de un condensador cerámico se deben de cumplir 3 factores principales, el primero es la variación de la capacitancia, el segundo es la pérdida de energía por disipación y el tercero es la resistencia dieléctrica (como se menciona en el apartado de antecedentes).

Del apartado de “Resultados y discusión” en el punto 7 “Pruebas dieléctricas” se determinó que la pérdida de energía por disipación es menor al 10%, en las frecuencias 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz para la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} es hasta los 140°C, 140°C, 190°C, 200°C y 200°C respectivamente, para la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} es hasta los 130°C, 130°C, 150°C, 200 °C y 200°C respectivamente, para la composición $x= 0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} es hasta los 165°C, 165°C, 190°C, 200 °C y 200°C respectivamente, las composiciones $x= 0.003$, 0.0045 y 0.006 de Gd^{3+} y Eu^{3+} es hasta los 200°C, 180°C, 200°C, 200°C y 200°C respectivamente, las composiciones $x=0.0075$, 0.01 y 0.05 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} tienen pérdidas menores al 10% hasta los 200°C.

A continuación, se analizará la variación de la capacitancia en las frecuencias 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz en un rango de temperatura de 25°C a 85°C para las composiciones $x=0, 0.001, 0.0015, 0.003, 0.0045, 0.006, 0.0075, 0.01, 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} . Con la finalidad de conocer que composiciones cumple con las especificaciones enlistadas en la Tabla 23, para determinar las posibles aplicaciones de los dispositivos electrocerámicos obtenidos en este trabajo.

La Figura 76 muestra la frecuencia de 100 Hz y se observa como todas las composiciones cumplen con la especificación para Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de -10°C hasta 85°, a 1 kHz) y para las series KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz) las composiciones $x=0, 0.001, 0.0015$ y 0.05 de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen con las tolerancias.

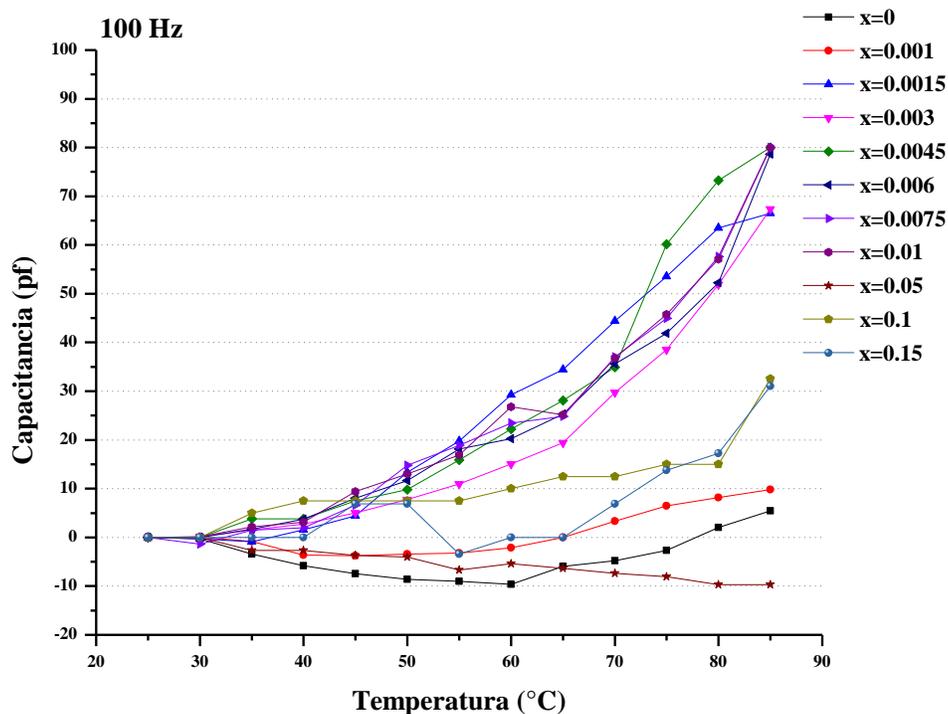


Figura 76. Variación de Capacitancia a 100 Hz para todas las composiciones.

La Figura 77 muestra la frecuencia de 120 Hz y se observa que todas las composiciones cumplen con la especificación para Z5U (Variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de -10°C hasta 85°, a 1 kHz), las composiciones $x=0, 0.001, 0.0015$ y 0.05 de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen las especificaciones de la serie KHB (Variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz).

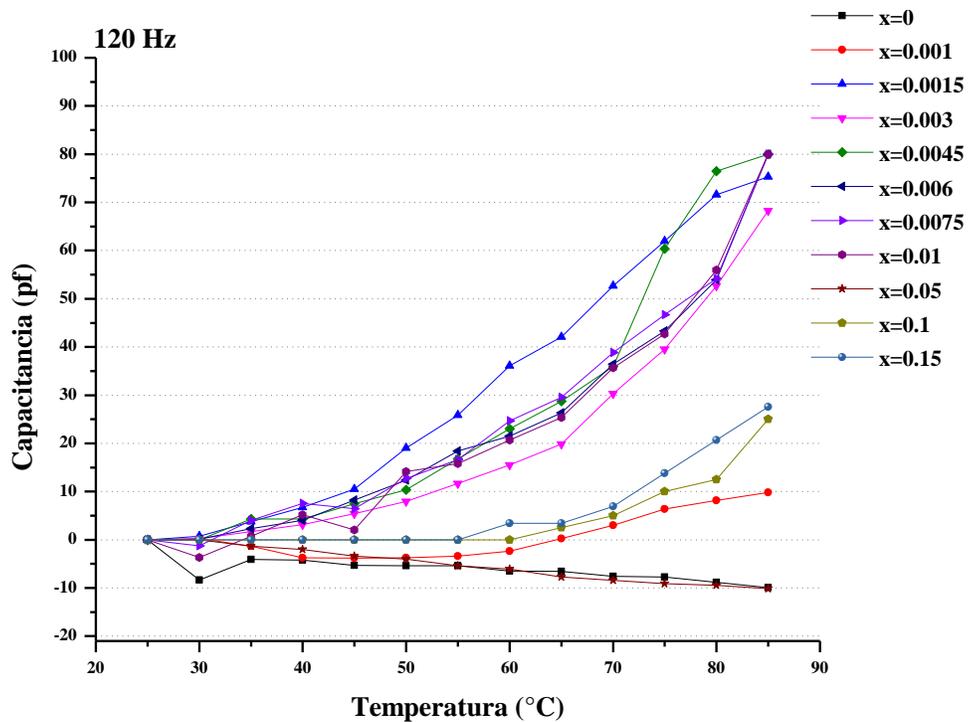


Figura 77. Variación de Capacitancia a 120 Hz para todas las composiciones.

La Figura 78 muestra la frecuencia de 1 kHz y se observa que todas las composiciones cumplen con la especificación para Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de -10°C hasta 85°, a 1 kHz), las composiciones $x=0$, 0.001 y 0.05 de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen las especificaciones de la serie KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz).

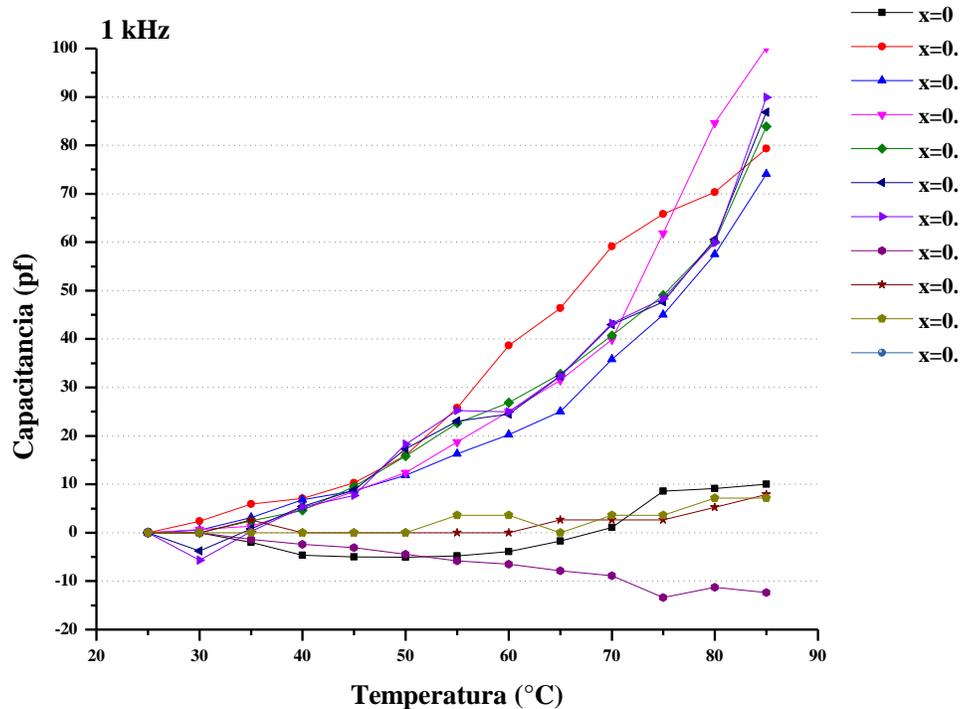


Figura 78. Variación de Capacitancia a 1 kHz para todas las composiciones.

La Figura 79 muestra la frecuencia de 10 kHz y se observa que las composiciones $x=0.0015$, 0.0045 , 0.0075 de Gd^{+3} y Eu^{+3} no cumple las especificaciones Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de $-10^{\circ}C$ hasta 85° , a 1 kHz), para las series KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a $85^{\circ}C$, a 1 kHz) las composiciones $x=0$, 0.001 , 0.01 , 0.05 , 0.1 y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen con las tolerancias.

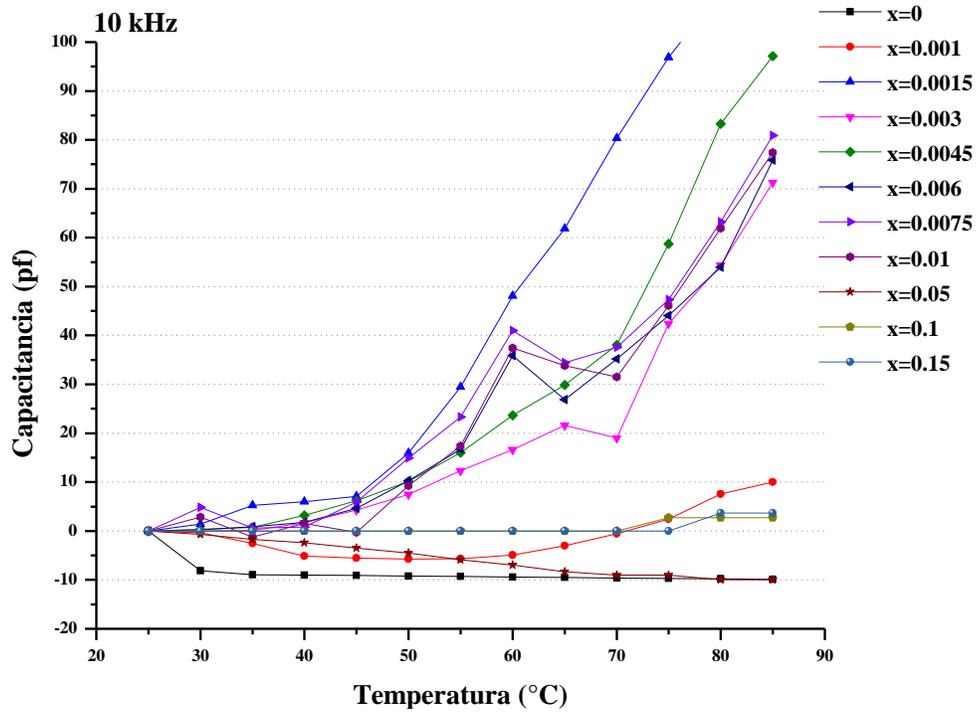


Figura 79. Variación de Capacitancia a 10 kHz para todas las composiciones.

La Figura 80 muestra la frecuencia de 100 kHz y se observa que solo las composiciones $x=0.0015$ y 0.0045 de Gd^{+3} y Eu^{+3} no cumple las especificaciones Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de $-10^{\circ}C$ hasta 85° , a 1 kHz), para las series KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a $85^{\circ}C$, a 1 kHz) las composiciones $x=0.001$ y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen con las tolerancias, las composiciones $x=0.05$ y $x=0.1$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumple hasta los $76^{\circ}C$.

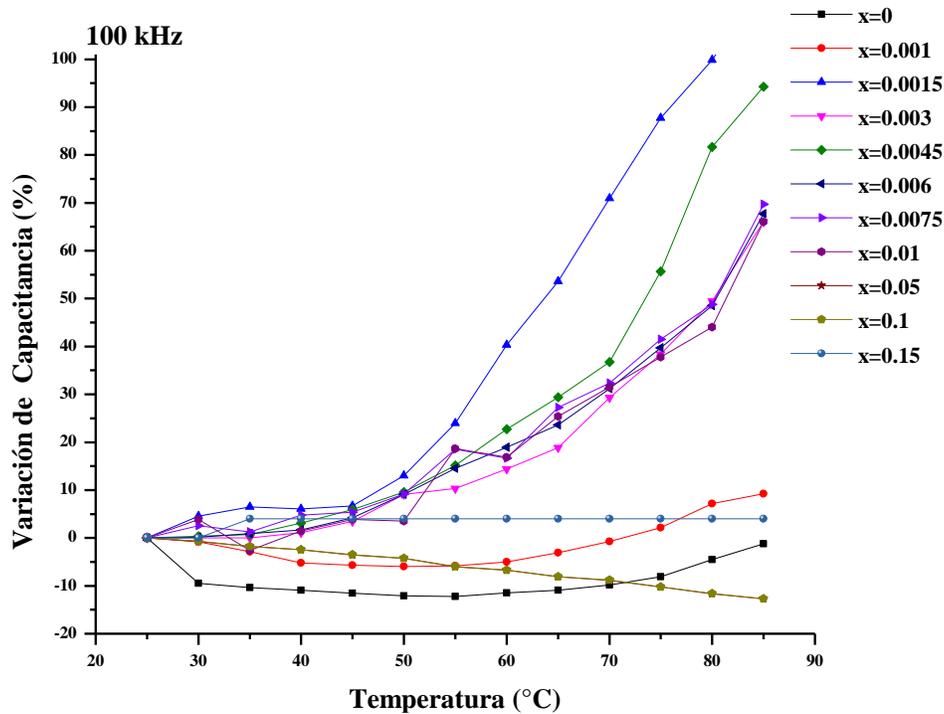


Figura 80. Variación de Capacitancia a 100 kHz para todas las composiciones.

De lo anterior se determina que todas las composiciones cumplen la especificación Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de -10°C hasta 85°, a 1 kHz), excepto $x=0.0015$ y 0.0045 de Gd^{+3} y Eu^{+3} a 10 kHz y 100kHz y $x=0.0075$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} a 10 kHz. Las especificaciones de las series KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz) las cumplen las composiciones $x=0$, 0.001 , 0.0015 , y 0.05 de Gd^{+3} y Eu^{+3} en la frecuencia de 100 Hz, 120 Hz y 1 kHz. En la frecuencia de 10 kHz las composiciones $x=0$, 0.001 , 0.1 , 0.05 y 0.15 de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumplen las especificaciones de la serie KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz). En la frecuencia de 100 kHz solo la composición $x=0.001$ de Gd^{+3} y Eu^{+3} cumple con las especificaciones de la serie KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz). En el rango de 25°C a 85°C la variación de la capacitancia disminuye con composiciones bajas de dopante ($x=0.001$ y 0.0015 de Gd^{+3} y Eu^{+3}) y con la presencia de segundas fases (Eu_2TiO_5 y $BaTi_2O_5$).

Conclusiones

Sinterización de dispositivos electrocerámicos.

Se sinterizaron soluciones solidas del tipo $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$ por medio del método de reacción en estado sólido a $1300^{\circ}C$ por 6 horas en una atmosfera de aire, en un rango de dopaje de 0.001 hasta 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Evolución estructural por DRX y Refinamiento Rietveld.

La concentración de Eu^{3+} y Gd^{3+} en $BaTiO_3$, tienen efectos significativos para la obtención de una fase ferroeléctrica atribuida a $BaTiO_3$ tetragonal, de la composición $x = 0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x = 0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , los parámetros estructurales a , b y el volumen (obtenidos por Refinamiento Rietveld) de la estructura cristalina sufrieron un aumento debido a la sustitución predominante de los iones de los elementos dopantes (Eu^{3+} y Gd^{3+}) en el sitio B (Ti). Entre la composición $x = 0.01$ y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se encuentra el límite de solubilidad, determinado por un pequeño desplazamiento en los picos $2\theta \approx 36.99$, 53.14 y 66.38 en los patrones de difracción de rayos x, en la composición $x = 0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , indicio de la transición de fase debido a la concentración de dopante y la presencia de fases secundarias encontradas en la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} .

Espectroscopia Raman (evolución estructural).

Los espectros Raman de las composiciones $x = 0$, 0.001 , 0.0015 , 0.003 , 0.0045 , 0.006 , 0.0075 , 0.01 y 0.05 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , muestran, un pico débil alrededor de 716 cm^{-1} uno fuerte alrededor de 515 cm^{-1} , un pico agudo en 305 cm^{-1} y dos señales adicionales a 200 cm^{-1} (E(TO+LO), A1(LO)) y 258 cm^{-1} (A1(TO)), correspondientes al espectro del $BaTiO_3$ tetragonal. La banda alrededor de 515 cm^{-1} se asigna al modo TO de simetría A1, y la banda de 305 cm^{-1} se asigna al modo B1. La banda alrededor de 715 cm^{-1} está asociada con el modo óptico longitudinal (LO) de frecuencia más alta de simetría A1. Se observaron bandas adicionales cuando se superó el límite de solubilidad de la estructura tetragonal del $BaTiO_3$, en la composición $x = 0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentó un pico a 778 cm^{-1} característico de la fase secundaria Eu_2TiO_5 . Las composiciones $x = 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} , presentan la fase secundaria Eu_2TiO_5 y adicionalmente la fase secundaria $BaTi_2O_5$ con picos a 218 , 245 , 281 , 312 , 344 , 370 , 414 , 440 , 489 , 589 , 648 , 711 y 880 cm^{-1} .

Morfología MEB

Del análisis por MEB de los polvos sintetizados de $BaTiO_3$, se determinó una significativa disminución de tamaño promedio de grano de los polvos sinterizados de $21.57\text{ }\mu\text{m}$ de la composición $x = 0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a $0.885\text{ }\mu\text{m}$ para la muestra con $x = 0.006$ de Eu^{3+} y Gd^{3+} . En las pastillas sinterizadas la disminución se origina desde un tamaño promedio de grano, en la composición $x = 0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , de $17.1318\text{ }\mu\text{m}$, hasta el valor de $0.5899\text{ }\mu\text{m}$ en la

composición $x=0.003$ de Eu^{3+} y Gd^{3+} , con evidencia de un buen proceso de sinterización de acuerdo a un reacomodo, una morfología definida, poco engrosamiento de grano, baja porosidad abierta y cerrada. Posteriormente con el aumento de los elementos dopantes aumenta también el tamaño de grano desde la composición $x=0.0045$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} con un tamaño promedio de grano de $0.7212 \mu\text{m}$ hasta $1.6005 \mu\text{m}$ para la composición $x=0.15$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , aumenta el engrosamiento de grano, la porosidad abierta y cerrada y la morfología es irregular hasta la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Debido a que las condiciones de sinterización (temperatura, tiempo y atmosfera) son las mismas para todos los compactos, se atribuye una mejora en el proceso de sinterización a la concentración del dopante hasta la composición $x=0.003$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , posteriormente con el aumento de la concentración del dopante el proceso de sinterización se ve afectado desde la etapa dos.

MEB-EDS mapeo.

Los elementos bario, titanio, oxígeno, gadolinio y europio se distribuyeron de forma homogénea desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición 0.006 de Gd^{3+} y Eu^{3+} . En la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , se observan una distribución no homogénea para europio debido a pequeñas zonas de segregación del elemento, las que se atribuyen a la proximidad del límite de solubilidad, las zonas de color negro aun corresponden a poros. En la concentración $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentan importantes zonas de concentración de europio atribuidas a la presencia de la segunda fase Eu_2TiO_5 . En las últimas dos composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} se presentan dos fases secundarias Eu_2TiO_5 y BaTi_2O_5 las que sus presencias se relacionan a las zonas de segregación del elemento y su ausencia a las zonas en negro, los poros son escasos.

Propiedades Dieléctricas y temperatura de Curie.

En las frecuencias 100 Hz , 120 Hz , 1 KHz y 10 kHz , a medida que aumenta la frecuencia los valores de capacitancia y permitividad relativa disminuyen desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . A medida que la concentración de dopantes aumenta desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} la temperatura de Curie disminuye desde 110°C hasta 100°C . El valor más alto de capacitancia fue de $4,500 \text{ pF}$ para la composición $x=0.0015$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 100Hz y en la temperatura de Curie de 105°C con un valor máximo de permitividad relativa $6,591$. Los valores de capacitancia y permitividad relativa aumentan con el aumento de la temperatura hasta la temperatura de Curie desde la composición $x=0$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} hasta la composición $x=0.01$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , después de esta temperatura los valores de capacitancia y permitividad relativa disminuyen. Se determinó que a medida que aumenta la frecuencia, disminuye la sensibilidad a la temperatura y las pérdidas mayores al 10% de energía por disipación se dan a temperaturas mayores en todas las composiciones. La temperatura en la que las pérdidas de energía por disipación son mayores al 10% aumenta a medida que se aumenta la concentración del dopante desde la composición $x=0.001$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} , hasta la composición $x=0.05$ de Gd^{3+} y Eu^{3+} . Las composiciones $x=0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} tienen

pérdidas de energía por disipación mayores al 10% desde 60°C, lo que se atribuye a la presencia de las fases secundarias Eu_2TiO_5 y BaTi_2O_5 . Las composiciones $x = 0.05, 0.1$ y 0.15 de Gd^{3+} y Eu^{3+} presentan un comportamiento paraeléctrico.

Especificaciones de operación de condensadores cerámicos.

Todas las composiciones cumplen la especificación Z5U (variación de capacitancia de +80% y -20% en un rango de temperatura de -10°C hasta 85°, a 1 kHz), excepto $x=0.0015$ y 0.0045 de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 10 kHz y 100kHz y $x= 0.0075$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} a 10 kHz. Las especificaciones de las series KHB (variación de capacitancia de $\pm 10\%$ en el rango de temperatura de -30° a 85°C, a 1 kHz) las cumplen las composiciones $x=0, 0.001, 0.0015,$ y 0.05 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} en la frecuencia de 100 Hz, 120 Hz y 1 kHz. En la frecuencia de 10 kHz las composiciones $x=0, 0.001, 0.1, 0.05$ y 0.15 % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} cumplen las especificaciones de la serie KHB. En la frecuencia de 100 kHz solo la composición $x=0.001$ % en peso de Gd^{3+} y Eu^{3+} cumple con las especificaciones de la serie KHB. En el rango de 25°C a 85°C la variación de la capacitancia disminuye con composiciones bajas de dopante ($x=0.001$ y 0.0015 de Gd^{3+} y Eu^{3+}) y con la presencia de segundas fases (Eu_2TiO_5 y BaTi_2O_5).

Bibliografía

- [1] C. B. Carter y M. G. Norton, "Sintering and Grain Growth," in *Ceramic Materials*, Springer, 2007, pp. 427 - 442.
- [2] P. Boch y J. C. Ni, *Ceramics Materials; processes properties*, London, John Wiley & Sons, 2007.
- [3] R. W. Rice, *Ceramic Fabrication Technology*, New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [4] J. William D. Callister, "Material Science and Engineering: an introduction," in *Material Science and Engineering: an introduction*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 702 - 705.
- [5] D. W. Richerson y W. E. Lee, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and use in Design*, BOCA RATON, FL 33487-2742: CRC PRESS-TAYLOR & FRANCIS GROUP, 2018.
- [6] H. M. Roserberg, *The solid state*, Oxford University press Inc, 1988.
- [7] J. H. Brophy y R. M. Rose, *Structure and Properties of Materials*, Wiley Eastern, 1971.
- [8] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials (Chemistry of Solid State Materials)*, Cambridge University Press, 1989.
- [9] A. Kholkin, "Ceramics, piezoelectric and electrostrictive," John Wiley and Sons, pp. 139 - 147, 2002.
- [10] A. E. Bailey, "Ceramics and Glasses," Linthicum, Maryland, The McGraw-Hill Companies, 2004, pp. 34 - 37.
- [11] N. Nikulin, *fundamentals of electrical materials*, Moscow: Mir Publishers, 1988.
- [12] K. I. Osman, *Synthesis and characterization of BaTiO₃ Ferroelectric Material*, Giza, 2011.
- [13] H. Takeda y W. Aoto, "BaTiO₃- (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃ solid-solution semiconducting ceramics with T_c>130°C," *Applied Physics Letters*, pp. 87-88, 2 septiembre 2005.
- [14] S. Luo, Z. Tang, W. Yao y Z. Zhang, "Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal bariumtitanate powders," *Microelectronic Engineering*, pp. 147-152, 2003.
- [15] M. Randall et al., "Thin film MLCC, Electronic Components, Assemblies & Materials Association (ECA), Arlington," Albuquerque, NM. March 2007, p, pp. 1-10, 2007.
- [16] H. Kishi, Y. Mizumo y H. Chazono, "Base-metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives, *Jap. J. of App. Phys.*" pp. 5-15, 2003.
- [17] P. Pavlović y M.V. Nikolic, "Microstructural evolution and electric properties of mechanically activated BaTiO₃ ceramics," *Journal of the European Ceramics society*, pp. 575-597, 2007.
- [18] R. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties, and Applications*, new york: R.C. Buchanan, 1991.

- [19] C. Kajtoch, C. Gabrys y M. Tejchman, Structural and dielectric properties of polycrystalline $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$, Archives of Materials Science and Engineering, 2008.
- [20] C. D. E. Lakeman, D. A. Payne, Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics, Materials Chemistry, 1994.
- [21] X. Wang, B. I. Lee, M. Hu, E. A. Payzant y D. A. Blom, "Synthesis of nanocrystalline BaTiO_3 by solvent refluxing method," Journal of Materials Science Letters, pp. 557-559, 20003.
- [22] S.W. Kim, H. L. Choi, M. H. Lee, et all, Electrical properties and phase of BaTiO_3 - SrTiO_3 solid solution, Journal of the European Ceramic Society, 2000.
- [23] K. H. H. a. A. M. Hellwege, Landolt-Bornstern Numerical Data and Functional Relationships in Ferroelectrics and related substances, vol. 16, Berlin: Sprunge, 1981.
- [24] Landolt-Bornstein, in Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tecnology, Berlin: Springer, 1981.
- [25] Y. Tsur y T. D. Dunbar, "Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO_3 ," Journal of Electroceramics, pp. 26-32, 2001.
- [26] S. I. Shiransaki, "Structure-Property-Relationships in Perovskite Electronic Ceramics, Fine Ceramics.," Elsevier, pp. 155-159, 1985.
- [27] L. Wu, M. C. Chure, K. K. Wu, et all., "Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size," Ceramics Internationa, pp. 957 - 960, 2009.
- [28] D. Prakash, B. P. Sharma, T. R. R. Mohan et all., "Flux additions in barium titanate: overview and prospects," Journal of Solid State Chemistry, pp. 86-95, 2000.
- [29] D. Zhang, D. Zhou, S. Jiang, X. Wang y S. Gong, "Effects of porosity on the electrical characteristics of current-limiting BaTiO_3 -based positive-temperature-coefficient (PTC) ceramic thermistors coated with electroless nickel-phosphorous electrode," Sensors and Actuators, pp. 94-100, 2004.
- [30] L. B. Kong, J. Ma. Huang, R. F. Zhang y W. X. Que, "Barium titanate derived from mechanochemically activated powders", Journal of Alloys and Compounds, pp. 226-230, 2002.
- [31] M. V. Nicolíć, V. P. Pavlovic y V. B. Pavlovic, "Analysis of early-stage sintering mechanis of mechanically activated BaTiO_3 ", Science of Sintering, pp. 239-244, 2006.
- [32] E. Brzozowski y M. S. Castro, "Lowering the synthesis temperature of high-purity BaTiO_3 powders by modifications in the processing condition", Thermochemica Acta, pp. 123-129, 2003.
- [33] V. Berbenni, A. Marini y G. Bruni, "Effect of mechanical milling on solid state formation of BaTiO_3 from BaCO_3 - TiO_2 (rutile) mixtures", Thermochemica Acta, pp. 151-158, 2001.
- [34] J. P. Hernández, "Phase evolution of $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ during the sintering process", Revista de Metalurgia, 2020.
- [35] C. M. Guvenc y U. Adem, "Influence of aging on electrocaloric effect in Li^+ doped BaTiO_3 ceramics", Alloys and compounds, pp. 1-10, 2019.

- [36] M. H. Lee y T. K. Song, "Comparison of multi-valent manganese oxides (Mn^{4+} , Mn^{3+} , and Mn^{2+}) doping in $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ piezoelectric ceramics", Journal of the European Ceramic Society, pp. 1-8, 2019.
- [37] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, et al., "Influence of foreign ions on the crystal structure of $BaTiO_3$," Journal of the European Ceramic Society, pp. 1997 - 2007, 2000.
- [38] L. Da-Yong, C. Shu-Zhen, L. Qiao-Li and S. Xiu-Yun, "Dielectric properties and defect chemistry of barium titanate ceramics co-doped R and Dy ions (R= Eu, Gd, Tb)," Ceramics International, 2016.
- [39] J. Bird, Electrical and Electronic Principles, Massachusetts: Newnes, 2003.
- [40] Rossetto, C. M., Carezzatto, G. L., Martinez, L. G., Pecchio, M., & Turrillas, X. (2022). Mineralogical analysis of Brazilian Portland cements by the Rietveld method with emphasis on polymorphs M1 and M3 of alite. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*.
- [41] R. A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystal and Oxford Science Publications, 1995.
- [42] P. Graves, D. Gardiner, Practical raman spectroscopy. Springer, 10, 978-3, 1989.
- [43] Javadpour, J., & Eror, N. G. Raman spectroscopy of higher titanate phases in the $BaTiO_3$ - TiO_2 system. Journal of the American Ceramic Society, 71(4), 206-213. 1988.
- [44] D. Y. Lu, S. Z. Cui, Q. L. Liu, y X. Y. Sun, Dielectric properties and defect chemistry of barium titanate ceramics co-doped R and Dy ions (R= Eu, Gd, Tb). Ceramics International, 42(13), 14364-14373, 2016.
- [45] H. Miyazaki, Y. Yamashita, K. Yamada, T. Kubota, K. Omata y S. Tsukada, Lowering $BaTi_2O_5$ Curie temperature by Sr facile hydrothermal ion-exchange while retaining the original particle morphology. Materials Chemistry and Physics, 272, 125037, 2021.
- [46] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering* (Vol. 1). CRC press, 2017.
- [47] L. Kadira, S. Sayouri, A. Elmesbahi y A. Salhi, *Investigation of complex impedance and modulus properties of La or/and Ca doped $BaTiO_3$* . *Materials Today: Proceedings*, 13, 1238-1247, 2019.
- [48] L. Chen, Y. Chen, Q. Liu y X. Liu, *Quantifying common major and minor elements in minerals/rocks by economical desktop scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive spectrometer (SEM/SDD-EDS)*. *Solid Earth Sciences*, 8(1), 49-67. 2023

Agradecimientos.

A mi madre quien me ha enseñado que más allá de los títulos, lo que vale es el tipo de persona que uno es con los demás. A mi padre que me ha demostrado que todo se puede con trabajo duro. A mis hermanos que con su ejemplo me guiaron por el buen camino. A mi amada esposa que ha sido mi soporte, mi apoyo y mi inspiración a través de los años, quien ha estado conmigo en los buenos y los malos momentos, a ti mi amor lle, que siempre me has impulsado a mejorar y alcanzar nuestros objetivos. A mis amados bebés, mi Dannita y mi Ricardito, gracias por su bendición y darme las fuerzas necesarias para cada día dar lo mejor de mí.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, a todos y cada uno de mis docentes que me han brindado esta formación académica. A mi comité tutorial que me ha guiado a través de este proceso y a mis directores de tesis por su apoyo incondicional. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por la beca otorgada para el desarrollo de este trabajo.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

**SÍNTESIS Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES
DIELÉCTRICAS DE SOLUCIONES SÓLIDAS DE
TIPO $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$.**

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

M.C. Ricardo Martínez López

Director:

Dr. Miguel Pérez Labra

Codirector:

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Comité tutorial:

Dr. Miguel Pérez Labra

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Mineral de la Reforma, Hidalgo, diciembre del 2023