



UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

AREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“Correlación entre ruta de síntesis, composición y sinterización en BaTiO_3
dopado con Nb^{5+} y La^{3+} ; estudio microestructural y eléctrico de
electrocerámicos obtenidos por métodos hidrotermal y Pechini”

TESIS

Para obtener el título de:

Doctor en Ciencias de los Materiales

Presenta

Mtro. José Agustín Palmas León

Director:

Dr. Miguel Pérez Labra

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2026

Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de agosto de 2026

Número de control: ICBI-D/1341/2026

Asunto: Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada *"Correlación entre ruta de síntesis, composición y sinterización en BaTiO₃ dopado con Nb⁵⁺ y La³⁺; estudio microestructural y eléctrico de electrocerámicos obtenidos por métodos hidrotermal y Pechini"*, realizado por el sustentante **José Agustín Palmas León** con número de cuenta **373337** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

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

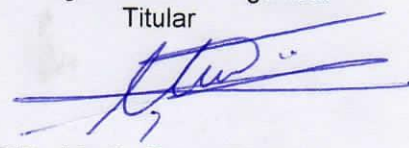
Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial


Dr. Miguel Pérez Labra
Director de tesis


Dr. Edgar Cardoso Legorreta
Titular


Dr. José Ángel Cobos Murcia
Titular


Dr. Martín Reyes Pérez
Suplente


Dr. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVRIBO

"Amor, Orden y Progreso"

Agradecimientos

La culminación de este trabajo representa mucho más que un logro académico; es el resultado de años de aprendizaje, esfuerzo, perseverancia y del apoyo incondicional de personas que han marcado profundamente mi vida. A todas ellas, expreso mi más sincero agradecimiento. En primer lugar, a Alejandra, mi compañera de vida, por caminar a mi lado en cada etapa de este camino. Gracias por tu amor, tu paciencia, tu confianza y por ser mi mayor inspiración para seguir adelante incluso en los momentos más difíciles. Tu apoyo incondicional ha sido el motor que me impulsó a no rendirme y a creer siempre que era posible llegar hasta aquí. Este logro también es tuyo. Te amo.

A mis padres, Agustín y Amelia, les debo mucho más de lo que las palabras pueden expresar. Gracias por su amor infinito, por los valores que sembraron en mí, por los sacrificios realizados para brindarme las herramientas necesarias y por enseñarme que el trabajo honesto y la perseverancia siempre encuentran recompensa. A mis hermanos, Felipe y Marco Antonio, gracias por su cariño, por su compañía y por recordarme, en todo momento, la importancia de la familia como el refugio más sólido frente a cualquier desafío.

Expreso mi más profundo agradecimiento a mi comité tutorial: al Dr. Miguel Pérez, director de esta investigación, por su guía, confianza, paciencia y compromiso académico; al Dr. Edgar Cardoso, al Dr. José Ángel Cobos y al Dr. Martín Reyes, por sus valiosas observaciones, conocimientos y disposición para enriquecer este trabajo con sus críticas y sugerencias.

Deseo dedicar un reconocimiento muy especial al Dr. Francisco Raúl Barrientos, quien inició este proyecto como mi director de tesis y cuya pasión por la investigación, calidad humana y ejemplo profesional dejaron una huella imborrable en mi formación. Aunque hoy ya no se encuentra físicamente entre nosotros, su legado permanece vivo en este trabajo y en todos quienes tuvimos el privilegio de aprender de él. Su memoria seguirá siendo una fuente permanente de inspiración.

Agradezco profundamente al Dr. Leandro Ramajo y al Dr. Rodrigo Parra, del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), en Mar del Plata, Argentina, por abrirme las puertas de su grupo de investigación durante mi estancia académica. Su hospitalidad, generosidad y apoyo científico fueron fundamentales para el

desarrollo de esta tesis, además de brindarme una experiencia profesional y personal que siempre llevaré conmigo.

También quiero agradecer a mis compañeros y amigos Xavier, Marcos, Dixon, Juan, Edgar, Mauro y Gustavo, quienes hicieron del laboratorio y de cada jornada de trabajo un lugar de aprendizaje, colaboración y amistad. Gracias por las conversaciones, el apoyo mutuo, las risas y por compartir los retos y satisfacciones que acompañan a la investigación científica. Finalmente, agradezco a todas las personas que, de una u otra manera, contribuyeron a que este sueño pudiera hacerse realidad. Este trabajo representa una parte importante de mi vida, pero también es el reflejo de cada enseñanza, cada palabra de aliento y cada mano extendida que encontré durante el camino.

"No solo no hubiéramos sido nada sin ustedes, sino con toda la gente que estuvo a nuestro alrededor desde el comienzo. Algunos siguen hasta hoy. ¡Gracias... totales." — Gustavo Cerati.

Resumen

En la presente investigación se aborda el cómo la ruta de síntesis, el codopaje con iones de niobio (Nb^{5+}) y lantano (La^{3+}), y las condiciones de sinterización influyen en las propiedades estructurales, dieléctricas y ferroeléctricas del titanato de bario (BaTiO_3 o BT). Para lograrlo, comparamos dos métodos de obtención: el de precursor polimérico (Pechini) y el hidrotermal. Con el método Pechini, primero se analizó cómo influye el pH en la formación del BT. Se encontraron las condiciones ideales para obtener polvos nanométricos con una gran homogeneidad química. Al evaluar las muestras por DRX y MEB, se descubrió que el crecimiento del grano se mantuvo bajo control (entre 100 y 200 nm), incluso tras sinterizar a 1250 °C, lo que estabilizó una estructura sobre todo cúbica. Esta microestructura dio como resultado una respuesta dieléctrica estable, guiada por mecanismos de polarización interfacial, donde la transición ferroeléctrica se diluyó o casi desapareció.

Por otro lado, con la síntesis hidrotermal se evaluó el impacto de las relaciones molares de bario y la temperatura de sinterización. Al usar una relación de $\text{Ba} = 4:1$, logramos producir un BaTiO_3 tetragonal de alta pureza. Además, se encontró que la temperatura óptima de sinterización fue de 1300 °C; con ella se alcanzó una densidad aparente de 5.95 g/cm³ (el 99.16% de la teórica) y los picos más altos de permitividad relativa ($\epsilon'_{\text{máx}} = 4487$ y $\epsilon'_{\text{mín}} = 4323$), con una temperatura de Curie estable entre los 110 y 115 °C.

Finalmente, se analizó la influencia del codopaje $\text{Nb}^{5+}\text{--La}^{3+}$ en las muestras hidrotermales. Los resultados indican que una concentración del 0.5% en peso ofrece el mejor equilibrio entre estructura cristalina, tamaño de grano y rendimiento funcional. Esta combinación generó granos uniformes de casi 1 μm , un marcado carácter tetragonal, una permitividad máxima cercana a 3750 y una polarización de unos 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ usando campos eléctricos relativamente bajos. Sin embargo, al aumentar el dopaje (1–2%), el tamaño del grano cayó drásticamente a rangos nanométricos, lo que empujó al material hacia un comportamiento pseudocúbico y terminó empeorando sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas.

En resumen, la presente investigación demuestra que el éxito del BaTiO_3 depende por completo de un juego de equilibrio entre la ruta de síntesis, el tamaño del grano, la estabilidad de la fase tetragonal y cómo se compensa el codopaje $\text{Nb}^{5+}\text{--La}^{3+}$.

Abstract

This study examines how the synthesis route, co-doping with niobium (Nb^{5+}) and lanthanum (La^{3+}) ions, and sintering conditions influence the structural, dielectric, and ferroelectric properties of barium titanate (BaTiO_3 or BT). To achieve this, we compared two synthesis methods: the polymer precursor method (Pechini) and the hydrothermal method.

Using the Pechini method, we first analyzed how pH influences BT formation. We identified the ideal conditions for obtaining nanoscale powders with high chemical homogeneity. Upon evaluating the samples by XRD and SEM, it was discovered that grain growth remained under control (between 100 and 200 nm), even after sintering at 1250 °C, which stabilized a predominantly cubic structure. This microstructure resulted in a stable dielectric response, driven by interfacial polarization mechanisms, where the ferroelectric transition was weakened or nearly disappeared.

On the other hand, hydrothermal synthesis was used to evaluate the impact of barium molar ratios and sintering temperature. Using a Ba:Ti ratio of 4:1, we successfully produced high-purity tetragonal BaTiO_3 . Furthermore, the optimal sintering temperature was found to be 1300 °C; at which an apparent density of 5.95 g/cm³ (99.16% of the theoretical value) and the highest relative permittivity peaks ($\epsilon'_{\text{max}} = 4487$ and $\epsilon'_{\text{min}} = 4323$) were achieved, with a Curie temperature stable between 110 and 115 °C.

Finally, the influence of Nb^{5+} – La^{3+} co-doping on the hydrothermal samples was analyzed. The results indicate that a concentration of 0.5% by weight offers the best balance between crystal structure, grain size, and functional performance. This combination produced uniform grains of nearly 1 μm , a pronounced tetragonal character, a maximum permittivity close to 3750, and a polarization of about 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ using relatively low electric fields. However, as the doping was increased (1–2%), the grain size dropped dramatically to the nanometer range, pushing the material toward pseudocubic behavior and ultimately worsening its dielectric and ferroelectric properties.

In summary, this research demonstrates that the success of BaTiO_3 depends entirely on a delicate balance between the synthesis route, grain size, the stability of the tetragonal phase, and how the Nb^{5+} – La^{3+} co-doping is compensated.

Contenido

Resumen	4
Abstract.....	5
1. CAPÍTULO 1 Introducción	14
1.1. El BaTiO ₃	14
1.2. Aplicaciones de las perovskitas	15
1.3. Rutas de síntesis empleadas para la obtención del BaTiO ₃	16
1.3.1. Método del precursor polimérico (Pechini)	16
1.3.2. Método hidrotermal	17
1.4. Justificación de la investigación	20
1.5. Objetivo general de la investigación	21
1.5.1. Objetivos específicos de la investigación	21
1.6. Referencias del capítulo	23
2. CAPITULO 2 Metodología y diseño experimental.....	27
2.1. Reactivos precursores	27
2.1.1. Butoxido de titanio	27
2.1.2. Acetato de bario	27
2.1.3. Hidróxido de bario	27
2.1.4. Ácido cítrico	28
2.1.5. Etilenglicol	28
2.1.6. Hidróxido de sodio	28
2.2. Técnicas de caracterización	29
2.2.1. Difracción de Rayos X	29
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido	32
2.2.3. Espectroscopia Raman	33
2.3. Técnicas de Caracterización eléctrica y polarización	34
2.3.1. Permitividad eléctrica	34
2.3.2. Polarización ferroeléctrica (Histéresis)	36

2.4. Diseño experimental.....	38
2.4.1. BaTiO ₃ sintetizado por el Método Pechini	38
2.4.2. BaTiO ₃ codopado con Nb ⁵⁺ y La ³⁺ , sintetizado por el Método Pechini.....	39
2.4.3. BaTiO ₃ sintetizado por el Método hidrotermal.....	41
2.4.4. BaTiO ₃ sintetizado por el Método hidrotermal, efecto de la temperatura de sinterización	43
2.5. Técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de las propiedades microestructurales del BT sintetizado por los métodos Pechini he hidrotermal	44
2.6. Referencias del capítulo	46
3. CAPÍTULO 3 Síntesis de BaTiO₃ sintetizado por el método Pechini.....	49
3.1. Formación de la red polimérica durante la síntesis de BaTiO ₃ por el método Pechini	49
3.2. Análisis FT-IR del quelato de BaTiO ₃	50
3.3. Difracción de rayos X de BaTiO ₃ sintetizado por el método Pechini, efecto del pH	52
3.4 Morfología de las pastillas de BT sinterizadas.....	59
3.5. Incorporación de iones Nb ⁵⁺ y La ³⁺ en la estructura del BaTiO ₃ sintetizado por el método Pechini, análisis por Difracción de rayos X	61
3.6. Incorporación de iones Nb ⁵⁺ y La ³⁺ en la estructura del BaTiO ₃ sintetizado por el método Pechini, análisis de la microestructura por MEB.....	64
3.7. Incorporación de iones Nb ⁵⁺ y La ³⁺ en la estructura del BaTiO ₃ sintetizado por el método Pechini, análisis de propiedades eléctricas	66
3.8. Conclusiones del capítulo.....	69
3.9. Referencias del capítulo	71
4. CAPÍTULO 4 Síntesis de BaTiO₃ por el método hidrotermal	75
4.1. Efecto de la relación molar Ba:Ti en la síntesis de BaTiO ₃ , análisis por DRX	75
4.2. Efecto de la temperatura de sinterización.....	76
4.3. Espectroscopia Raman de los polvos de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal	79
4.4. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) de los polvos de BT	

sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal	81
4.5. Densidad y porosidad de las pastillas de BT sinterizadas a diferente temperatura	84
4.6. Evaluación de la permitividad eléctrica de las pastillas de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal	85
4.7. Análisis ferroeléctrico de las pastillas de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal	89
4.8. Incorporación de iones Nb^{5+} y La^{3+} en la estructura del BaTiO_3 sintetizado por el método hidrotermal	91
4.8.1. Análisis por Difracción de rayos X.	91
4.8.2. Análisis por espectroscopía Raman.....	95
4.8.3. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido.....	98
4.8.4. Análisis de permitividad eléctrica	101
4.8.5. Análisis Ferroeléctrico	104
4.9. Conclusiones del capítulo.....	108
4.10. Referencias del capítulo	111
5. CAPÍTULO 5 Conclusiones generales.....	118
6. Productos generados durante los estudios de doctorado.....	120

Índice de figuras

Figura 1.1. Estructura ideal de una perovskita ABX_3 , mostrando la coordinación octaédrica e icosaédrica de los sitios catiónicos A y B [4].....	15
Figura 1.2 Ruta de síntesis de materiales tipo ABX_3 por el método del precursor polimérico (Pechini), fuente: elaboración propia (EdrawMax software).	17
Figura 1.3 Proceso de síntesis hidrotermal de $BaTiO_3$: etapas, condiciones de reacción y características del cerámico final; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial)	18
Figura 1.4 1) Diagrama interno del reactor. 2) Diagrama externo del reactor. 3) Reactor Hidrotermal [36].	19
Figura 2.1 Esquema de la interacción de los rayos X incidentes sobre la muestra cristalina, ejemplificando la ley de Bragg.....	30
Figura 2.2 Esquemmatización de un equipo de difracción de rayos X y las partes más importantes del mismo; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial)	31
Figura 2.3 Proceso de generación y recolección de rayos X.....	31
Figura 2.4 Señales generadas en la interacción entre electrones provenientes del equipo y electrones provenientes de la muestra; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).33	
Figura 2.5 Mecanismo de dispersión Rayleigh y dispersión Raman; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).	34
Figura 2.6 Efecto del campo eléctrico en los polos internos del material y su reorientación en base a la intensidad del campo eléctrico aplicado [50].....	35
Figura 2.7 Representación esquemática del ciclo de histéresis. Curva de polarización vs campo eléctrico; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial)	37
Figura 2.8 Proceso de síntesis del BT por la ruta del método Pechini; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).	39
Figura 2.9 Proceso de síntesis del BT por la ruta del método hidrotermal, analizando el efecto en la relación molar; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).	43
Figura 3.1 Proceso de formación de ligandos para el soporte de red polimérica.....	49
Figura 3.2 Proceso de formación de quelatos con la molécula de butóxido de titanio	50
Figura 3.3 Espectros FT-IR de soluciones precursoras, efecto del pH en la formación de grupos funcionales éster para la formación de BT por Pechini.....	51

Figura 3.4 Patrones de rayos X con perfil calculado de los polvos de BT sintetizados mediante el método Pechini con diferentes pH de las soluciones precursoras	54
Figura 3.5 Patrones XRD de las muestras de BT sintetizadas mediante el método Pechini, en base al pH de la solución precursora, tras lavado con HCl, experimental y estándar calculado.	57
Figura 3.6 Morfología de los polvos de BT en función del pH de la solución precursora; columna 1, micrografías de los polvos obtenidos a partir de la síntesis de Pechini con pH 3, 4 y 5; columna 2, síntesis de Pechini con pH 6, 7 y 8.....	60
Figura 3.7 Análisis XRD de muestras de BT con una incorporación del 0 al 6 % de mezclas con Nb^{5+} y La^{3+} , refinamiento de Rietveld para obtener información sobre el tamaño de los cristales y la estructura cristalina	62
Figura 3.8 Micrografías HRSEM obtenidas a 90000x de muestras de BT calcinadas a 750 °C, A) muestra de BT con 0 % adición de dopantes Nb-La, B) muestra de BT con 1 % adición de dopantes Nb-La, C) muestra de BT con 2 % adición de dopantes Nb-La, D) muestra de BT con 3 % adición de dopantes Nb-La y E) muestra de BT con 6 % adición de dopantes Nb-La	65
Figura 3.9 Respuesta dieléctrica del BaTiO_3 sintetizado por el método Pechini y sinterizado a 1250 °C.	67
Figura 4.1 Patrones de DRX de las muestras de polvos sintetizados con diferentes relaciones molares Ba:Ti y sinterizados a 1250 °C durante 4 h en atmósfera de aire.....	76
Figura 4.2 (a) Patrones de DRX de las muestras sinterizadas al aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C durante 4 h y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min. (Ba:Ti = 4:1). (b) Ampliación en $2\theta \approx 43,5\text{-}56,5^\circ$	77
Figura 4.3 Espectros Raman de muestras de BT sintetizadas en aire mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti = 4:1 y sinterizadas en aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min	80
Figura 4.4 Micrografías HRSEM, microanálisis de dispersión de energía puntual (EDS) e histogramas de tamaño de grano de cerámicas BT sintetizadas en atmósfera de aire con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizadas a: (a) 1250 °C, (b) 1275 °C, (c) 1300 °C y (d) 1325 °C durante 4 h utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.	82

Figura 4.5 Evolución del tamaño de grano de las muestras de BT en función de la temperatura de sinterización	83
Figura 4.6 Densidad y porosidad aparente de cerámicas de BT sintetizadas con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizadas en atmósfera de aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C durante 4 h utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.	84
Figura 4.7 Permitividad relativa (ϵ') medida entre 100 Hz y 1 MHz para dispositivos condensadores BT sintetizados mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, sinterizados al aire a: (a) 1250 °C, (b) 1275 °C, (c) 1300 °C y (d) 1325 °C y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.	85
Figura 4.8 $\tan \delta$ medido a (a) 100 kHz, (b) 1 MHz para dispositivos condensadores BT sintetizados mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, sinterizados a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C en atmósfera de aire y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min	87
Figura 4.9 Representación de los valores de permitividad relativa a temperatura ambiente en función de la frecuencia aplicada a muestras de condensadores BT sinterizados a diferentes temperaturas en atmósfera de aire durante 4 h.....	88
Figura 4.10 Ciclos P-E para dispositivos condensadores BT sinterizados a diferentes temperaturas empleando una resistencia de 1500 Ω . (a) Muestra sinterizada a 1250 °C; (b) muestra sinterizada a 1275 °C; (c) muestra sinterizada a 1300 °C; (d) muestra sinterizada a 1325 °C	90
Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos X de cerámicas BT dopadas con Nb utilizando incorporación sustitucional de Nb^{5+} en el sitio B y La^{3+} en el sitio A. Todas las muestras se sinterizaron a 1300 °C durante 3 h.....	93
Figura 4.12 Vistas ampliadas de la región 44°-46° 2 θ , donde la deconvolución de picos mediante funciones gaussianas revela la evolución de las contribuciones de fase romboédrica (R) y tetragonal (T) del BT co-dopado con Nb^{5+} y La^{3+}	94
Figura 4.13 Espectros Raman de muestras de BT dependiendo del contenido de dopaje, sinterizadas en atmosfera de aire a 1300 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.	97
Figura 4.14 Imágenes de HRSEM de las muestras de BT sinterizadas a 1300 °C en base a el contenido de dopante de iones Nb^{5+} y La^{3+}	101

Figura 4.15 Pruebas de permitividad eléctrica de las muestras de BT sinterizadas a 1300° C en base al contenido de dopaje de iones Nb y La; estudio realizado desde temperatura ambiente hasta 200 °C	104
Figura 4.16 Estudios de histéresis de las muestras de BT sinterizadas a 1300 °C en función del contenido de dopaje de Nb y La; análisis realizado a 3700 Ω	107

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Valores en peso de los reactivos precursores empleados para la síntesis de BT codopado por Pechini.....	41
Tabla 2.2 Pesos de los reactivos relacionados con el experimento analizado en base a la relación molar	42
Tabla 3.1 Ubicación de las bandas de los modos vibracionales de las soluciones precursoras en el espectro FT-IR en función del pH.....	52
Tabla 3.2 Parámetros cristalinos de los polvos de BT sintetizados mediante el método Pechini a partir de diferentes valores de pH de la solución precursora.....	55
Tabla 3.3 Parámetros cristalinos de los polvos de BT después del lavado, sintetizados mediante el método Pechini a partir de diferentes valores de pH de la solución precursora	58
Tabla 3.4 Análisis Rietveld de las muestras BT, datos microestructurales	63
Tabla 4.1 Parámetros estructurales, relación de tetragonalidad (c/a) y tamaño de cristalito de la fase BT en muestras sintetizadas por el método hidrotermal (Ba:Ti = 4:1), y sinterizadas en atmósfera de aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.....	79
Tabla 4.2 Ubicaciones de los modos de vibración en el análisis Raman de muestras de BT sinterizadas a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C.....	80
Tabla 4.3 Valores de polarización remanente (Pr) de los dispositivos condensadores BT en función de su temperatura de sinterización.....	90
Tabla 4.4 Parámetros estructurales, relación de tetragonalidad (c/a) y tamaño de cristalito de la fase BT dependiendo del contenido de dopaje, pastillas sinterizadas en atmósfera de aire a 1300°C y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.	95
Tabla 4.5 Posición de las bandas de espectros Raman de cerámicas BT en base a su contenido de dopaje. Asignación de los modos de vibración.	98
Tabla 4.6 Correlación de los estudios de microestructura con la permitividad obtenida de las muestras de BT dopadas con Nb y La sinterizadas a 1300 °C.....	103
Tabla 4.7 Correlación entre los estudios microestructurales realizados (DRX, MEB, Raman) con las propiedades eléctricas de las muestras de BT en base al contenido de dopante Nb-La.	106

1. CAPÍTULO 1 Introducción

1.1. El BaTiO₃

El BaTiO₃ ha sido un material ampliamente estudiado, debido a sus características estructurales, que le confiere el nombre de “perovskitas” [1]. Las perovskitas cuentan con ciertas características las cuales les brinda propiedades físicas como: electromagnéticas, térmicas y ópticas [1]. Estas propiedades son atribuidas a la capacidad de las perovskitas para cambiar de fase dependiendo de la temperatura, presentando una estructura ortorrómbica (~ -173 a ~ -113 °C), tetragonal (~ -113 a ~ 120 °C) o cúbica ($\sim$ a partir de 120 °C) [2]. Las perovskitas poseen una fórmula química general ABX₃, donde A y B son cationes de diferente tamaño iónico y X representa un anión. Su estructura cristalina está constituida por octaedros BX₆ interconectados, mientras que el catión A ocupa cavidades de mayor tamaño con un número de coordinación de 12. Por su parte, el catión B se localiza en el centro de los octaedros, rodeado por seis aniones. La representación esquemática de esta estructura se muestra en la Figura 1.1. [3,4]. Debido a su forma cristalina, las perovskitas pueden tener cualidades piezoeléctricas. Se dice que un material tiene propiedades piezoeléctricas cuando el material puede sufrir una polarización eléctrica al ser sometido a un esfuerzo mecánico y viceversa, al colocar el material en presencia de un campo eléctrico sufrirá un cambio en sus dimensiones [5].

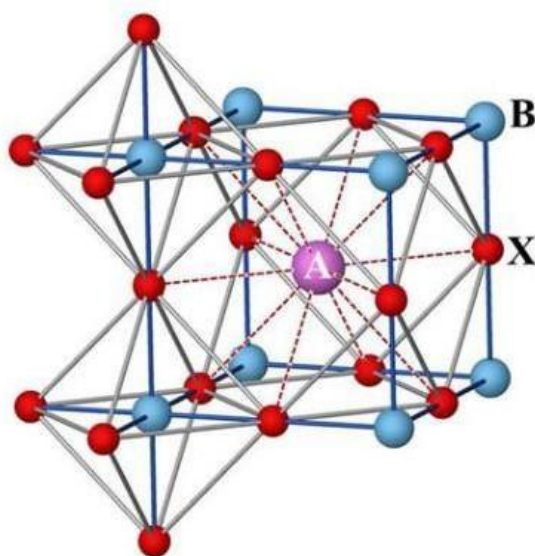


Figura 1.1. Estructura ideal de una perovskita ABX_3 , mostrando la coordinación octaédrica e icosaédrica de los sitios cationicos A y B [4].

1.2. Aplicaciones de las perovskitas

En la actualidad el material tipo perovskita más utilizado es el titanato de circonato de plomo, (PZT por sus siglas en inglés), dichas propiedades se atribuyen principalmente a su naturaleza ferroeléctrica, la cual surge del desplazamiento del ion Ti^{4+} dentro de los octaedros TiO_6 , generando una polarización espontánea. Adicionalmente, la movilidad de las paredes de dominio y la proximidad a la temperatura de Curie favorecen una elevada polarizabilidad y, en consecuencia, altos valores de permitividad dieléctrica [6-10]. Sin embargo, la presencia de plomo en su estructura ha representado un problema tanto de salud por su manipulación como ambiental por sus etapas de procesamiento [11], por lo que diversos investigadores se han enfocado en distintos sistemas que puedan sustituir el plomo de este tipo de materiales. Ejemplos de estos sistemas son el NBT (titanato de bismuto sódico) [12-15], KNN (niobato sódico potásico) [16- 19], NBT-BT ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$) [20-23] y $BaTiO_3$ [24-27].

El $BaTiO_3$ tiene la particularidad de contar con cationes que pueden desempeñarse como sustituyentes aceptores y donantes [4], por lo que es un sistema propicio para diseñar

experimentos empleando dopantes en su estructura y evaluar el comportamiento de sus propiedades finales.

1.3. Rutas de síntesis empleadas para la obtención del BaTiO₃

Los métodos de síntesis del BaTiO₃ son diversos, como por ejemplo el método de reacción en estado sólido, el cual se basa en métodos de molienda mecánica y tratamientos térmicos [8, 9, 13-16, 21-27]. El inconveniente con este método de síntesis es la exposición a la contaminación que podrían tener los cerámicos, al ser colocados en un medio donde existe desgaste. Otro método empleado de síntesis es el sol-gel [10, 28]. Para este procedimiento por deposición química, los precursores se colocan a partir de una fase líquida (sol) y mediante la reacción de hidrólisis y consecuentemente una condensación se obtiene una fase sólida (gel) [29]. El principal inconveniente de esta técnica está en los tiempos que lleva realizar dicho proceso. Finalmente, un método que está despertando el interés de los investigadores es el método Pechini, el cual fue patentado en Julio de 1967 por Maggio P. Pechini [30]. La importancia de este método radica en obtener partículas de tamaños nanométricos en los materiales óxidos y una alta pureza del producto, aspecto que diversos investigadores han demostrado que tiene una influencia muy marcada en las propiedades finales del piezoelectrico [31-33].

1.3.1. Método del precursor polimérico (Pechini)

Este método fue desarrollado por Maggio Pechini en la década de 1960 [30] y se basa en una ruta de síntesis química, donde se emplean intermediarios poliméricos en un medio líquido, dando como resultado, al final de la síntesis, óxidos metálicos de tamaños finos. Entre las ventajas de este método está el control que se tiene de la estequiometría de los reactivos precursores, la homogeneidad de la mezcla y los tamaños de partícula que se obtienen, confiriéndole a los polvos cerámicos una alta reactividad. Por otro lado, las desventajas de este método esta la fácil formación de fases secundarias, tales como carbonatos o espinelas incompletas; podrían también presentarse grandes aglomerados de partículas debido a que no se tiene un control en el tamaño y morfología de estas [31]. En el caso de la síntesis de BaTiO₃ por Pechini, la ruta sigue comúnmente este orden: se disuelven los precursores de Ti

(sales o alcóxidos) y sales de bario (acetatos u oxalatos) en una mezcla de etilenglicol y ácido cítrico, la mezcla resultante se calienta hasta obtener una resina de color marrón oscuro. Posteriormente, la resina se somete a un proceso de pre-calcinación generando un material sólido de color negro. Finalmente, esta masa carbonosa se pulveriza y se realiza un proceso de calcinación, donde los polvos adquieren su característica tonalidad blanca, la Fig. 1.2. resume de manera grafica el método Pechini.



Figura 1.2 Ruta de síntesis de materiales tipo ABX_3 por el método del precursor polimérico (Pechini), fuente: elaboración propia (EdrawMax software).

1.3.2. Método hidrotermal

El método hidrotermal es un método de síntesis por ruta química, es decir, bajo ciertas condiciones, los reactivos precursores generan reacciones químicas y de nucleación, lo cual favorece la formación de cristales del material deseado [32]. Los sistemas de síntesis pueden ser heterogéneos u homogéneos, dependiendo el grado de solubilidad de los reactivos precursores. Tal cual viene implícito en el nombre, esta técnica hace uso del solvente más utilizado y empleado, el agua. En este método de síntesis se emplean temperaturas comúnmente debajo de los 350 °C, permitiendo obtener tamaños menores de 1 μm , alta pureza, y estructuras metaestables, Fig. 1.3. [33]. Las presiones generadas por el vapor del agua sometida a la temperatura provocan el crecimiento de los monocristales y controlan su solubilidad [34-35].



Figura 1.3 Proceso de síntesis hidrotermal de BaTiO₃: etapas, condiciones de reacción y características del cerámico final; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

Dentro de las ventajas que ofrece el método hidrotermal está la alta pureza del producto final, y el control de la morfología de los polvos, aspecto que con muchos métodos de síntesis no se consigue (mecano químico, Pechini, sales fundidas, entre otros), esto mediante la manipulación de la temperatura y el tiempo de síntesis [35]. También cabe señalar dentro de las ventajas de este método, la gran variedad de experimentos que se pueden realizar, debido a su naturaleza de mezclas solventes. En cuanto a las desventajas del método, radican principalmente el equipamiento necesario. La parte primordial del proceso se realiza dentro del autoclave, el cual es el recipiente que debe soportar la presión necesaria para la formación de los cristallitos. El autoclave debe tener las siguientes características fundamentales: inerte a ácidos, bases y agentes oxidantes y un cierre del reactor o autoclave que no permita ingreso de ningún agente externo, Fig. 1.4. [36].

En el método de hidrólisis, las reacciones de oxidación-reducción y la formación de complejos, son las principales reacciones químicas que ocurren durante el proceso. Las condiciones en las cuales se desempeña la solución también influyen en el éxito de la síntesis del material, en las investigaciones basadas en el método hidrotermal, las variables experimentales más comúnmente exploradas por los investigadores son el tipo de

precursores, el pH de la solución y su efecto en la formación de los cristalitos, y el efecto de la temperatura y presión en el reactor.



Figura 1.4 1) Diagrama interno del reactor. 2) Diagrama externo del reactor. 3) Reactor Hidrotermal [36].

El gran interés que despierta el BaTiO_3 radica en su versatilidad como perovskita ferroeléctrica libre de plomo, especialmente para dispositivos piezoeléctricos y dieléctricos. Aunque rutas como la síntesis hidrotermal ya permiten definir con bastante éxito el tamaño y forma de la partícula, todavía queda camino por recorrer en la comprensión exacta de cómo interactúan las variables de procesamiento y las modificaciones químicas. Ahí es donde radica el valor de evaluar nuevos esquemas de dopaje y un control experimental más estricto: en lograr dar el salto hacia un rendimiento optimizado y reproducible."

1.4. Justificación de la investigación

El titanato de bario (BaTiO_3) se establece como uno de los modelos fundamentales dentro de los cerámicos ferroeléctricos exentos de plomo, cuyo desarrollo de dispositivos electrónicos de vanguardia resulta incuestionable en la actualidad. Dicha relevancia proviene directamente de sus notables propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas; atributos de alta selectividad que consolidan su competitividad para la integración en diseños de capacitores multicapa, dispositivos sensores, sistemas actuadores, transductores y matrices avanzadas de almacenamiento energético. No obstante, la optimización de su desempeño funcional se halla sujeta, de manera particular, a una interdependencia de variables físicas y químicas. Factores como la metodología de síntesis, la estequiometría, la configuración microestructural y el procesamiento térmico rigen de forma decisiva la estabilidad de la fase tetragonal, la cinética del tamaño de grano y la dinámica de los dominios ferroeléctricos, aspectos que condicionan el límite operativo del material. La introducción de dopantes de carácter donador (específicamente el niobio (Nb^{5+}) y el lantano (La^{3+})) ha emergido como una práctica metodológica de probada eficacia para modular la respuesta dieléctrica del BaTiO_3 , operando a través de fenómenos complejos de compensación de carga y de la restricción del crecimiento granular. Sin embargo, la literatura científica exhibe una segmentación metodológica evidente, puesto que predomina un análisis aislado de los efectos inducidos por el dopaje, las rutas de síntesis o los regímenes de sinterización. Se detecta, por ende, un vacío cognitivo respecto a la correlación simultánea y multivariable de estos tres vectores, no indicando la manera en que su interacción sinérgica codeterminan las propiedades macroscópicas y funcionales definitivas del compuesto cerámico. Se deduce, asimismo, que si bien los métodos de complejación organometálica (tipo Pechini) e hidrotermal posibilitan la obtención de precursores cerámicos caracterizados por una alta pureza química y un control microestructural superior en comparación con las vías de reacción en estado sólido tradicionales, ambas rutas obedecen a cinéticas de nucleación y crecimiento de partículas inherentemente disímiles. Esta discrepancia induce diferencias sustanciales en la microestructura y en la respuesta ferroeléctrica final, incluso bajo condiciones de estricta homogeneidad química. La explicación de tales divergencias genera criterios de diseño que maximicen las propiedades del BaTiO_3 mediante un control que vincule directamente la síntesis y el procesamiento primario. Bajo estas premisas, el presente

trabajo de investigación se basa en la necesidad de establecer una correlación sistémica e integral entre la ruta de síntesis química, el codopaje con Nb^{5+} y La^{3+} , y las variables cinéticas de la sinterización sobre la evolución estructural, microestructural, dieléctrica y ferroeléctrica del BaTiO_3 . Los hallazgos derivados de este estudio pretenden expandir el conocimiento científico actual en torno a los mecanismos regentes de la estabilización de la fase tetragonal, el control del tamaño de grano y la respuesta eléctrica del material.

1.5. Objetivo general de la investigación

Establecer la correlación entre la ruta de síntesis (Pechini e hidrotermal), el codopaje con Nb^{5+} y La^{3+} y las condiciones de sinterización sobre la evolución estructural, microestructural, dieléctrica y ferroeléctrica del BaTiO_3 , con el propósito de identificar los parámetros de procesamiento que permitan optimizar sus propiedades funcionales para aplicaciones electrocerámicas.

1.5.1. Objetivos específicos de la investigación

- 1) Sintetizar BaTiO_3 mediante el método Pechini y evaluar la influencia del pH de la solución precursora sobre la formación de la fase perovskita y sus características microestructurales.
- 2) Analizar el efecto del codopaje con Nb^{5+} y La^{3+} en muestras obtenidas por el método Pechini, determinando su influencia sobre la estructura cristalina, el tamaño de cristalito, la microestructura y la respuesta dieléctrica.
- 3) Sintetizar BaTiO_3 mediante el método hidrotermal evaluando el efecto de la relación molar Ba:Ti sobre la obtención de una fase tetragonal de alta pureza.
- 4) Determinar la influencia de la temperatura de sinterización en la densificación, el crecimiento de grano, la estabilidad estructural y las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del BaTiO_3 sintetizado por el método hidrotermal.
- 5) Evaluar el efecto del codopaje Nb^{5+} – La^{3+} en el BaTiO_3 obtenido por síntesis hidrotermal, correlacionando la composición química con la estructura cristalina, la tetragonalidad, el tamaño de grano, la permitividad eléctrica y la respuesta ferroeléctrica.

- 6) Caracterizar los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB), mediciones de permitividad eléctrica y ciclos de histéresis ferroeléctrica.
- 7) Correlacionar los resultados estructurales, microestructurales y eléctricos para establecer los mecanismos mediante los cuales la ruta de síntesis, el codopaje y la sinterización controlan el desempeño funcional del BaTiO₃.
- 8) Identificar la combinación óptima de ruta de síntesis, contenido de dopaje y condiciones de sinterización que maximice las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del BaTiO₃ para su posible aplicación en electrocerámicos.

1.6. Referencias del capítulo

- [1] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu & Y. Tu, "Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives", *J. Nanomaterials*, vol. 2018, pp. 1–15, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8148072>
- [2] A. Husainat, W. Ali, P. Cofie, J. Attia, & J. Fuller, "Simulation and analysis of methylammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskite solar cell with Au contact using SCAPS 1D simulator". *American Journal of Optics and Photonics*, 7(2), 33. (2019). doi:10.11648/j.ajop.20190702.12
- [3] W.-J. Yin, J.-H. Yang, J. Kang, Y. Yan y S.-H. Wei, "Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review", *J. Mater. Chemistry A*, vol. 3, n.º 17, pp. 8926–8942, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4ta05033a>
- [4] R. H. Mitchell, M. D. Welch y A. R. Chakhmouradian, "Nomenclature of the perovskite supergroup: A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition", *Mineralog. Mag.*, vol. 81, n.º 3, pp. 411–461, junio de 2017. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.156>
- [5] Santomauro, F., Grilj, J., Mewes, L., Nedelcu, G., Yakunin, S., Rossi, T., Capano, G., Haddad, A. A., Budarz, J., Kinschel, D., Ferreira, D. S., Rossi, G., Gutiérrez, M., Grolimund, D., Samson, V. A., Nachtegaal, M., Smolentsev, G., Kovalenko, M. V., & Chergui, M. (2016). Localized holes and delocalized electrons in photoexcited inorganic perovskites: watching each atomic actor by picosecond x-ray absorption spectroscopy. *Structural Dynamics*, 4(4). <https://doi.org/10.1063/1.4971999>
- [6] A. J. Moulson y J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. Wiley & Sons, Incorporated, John, 2003.
- [7] L. Bian, X. Qi, K. Li, Y. Yu, L. Liu, Y. Chang, ... & Dong, S. "High-performance [001] c-textured PNN-PZT relaxor ferroelectric ceramics for electromechanical coupling devices". *Advanced Functional Materials*, 30(25), 2001846. 2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001846>
- [8] Y. Djoudi, F. Kahoul, L. Hamzioui, & A. Guemache, "Influence of YTS addition on structural and electrical properties of PZT-based ceramics". *Processing and Application of Ceramics*, 15(3), 279-287. 2021. <https://doi.org/10.2298/PAC2103279D>
- [9] B. Gao et al., "Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics

- beyond the morphotropic phase boundary region", J. Alloys Compounds, vol. 836, p. 155474, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155474>
- [10] A. Pal, A. Sasmal, B. Manoj, D. P. Rao, A. K. Haldar y S. Sen, "Enhancement in energy storage and piezoelectric performance of three phase (PZT/MWCNT/PVDF) composite", Mater. Chemistry Phys., vol. 244, p. 122639, abril de 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122639>
- [11] X. Zhou, G. Xue, H. Luo, C. R. Bowen y D. Zhang, "Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics", Prog. Mater. Sci., vol. 122, p.100836, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100836>
- [12] L. Zhu, X. Meng, J. Zhu, Y. Zhao, Y. Li y X. Hao, "Enhanced room temperature electrocaloric effect in lead-free relaxor ferroelectric NBT ceramics with excellent temperature stability", J. Alloys Compounds, vol. 892, p. 162241, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162241>
- [13] E. L. T. França, P. V. V. Romanholo, S. S. Simões, E. H. L. Falcão, A. Franco y F. L. A. Machado, "Enhancing the electrical properties of NBT ceramics by the addition of small amounts of Yb", J. Alloys Compounds, vol. 873, p. 159845, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159845>
- [14] M. Duncce et al., "Influence of sintering temperature on microstructure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics", J. Alloys Compounds, vol. 884, p. 160955, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160955>
- [15] L. Zhang, Y. Pu, M. Chen, T. Wei y X. Peng, "Novel $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ based, lead-free energy storage ceramics with high power and energy density and excellent hightemperature stability", Chem. Eng. J., vol. 383, p. 123154, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123154>
- [16] Z. Dai et al., "A strategy for high performance of energy storage and transparency in KNN-based ferroelectric ceramics", Chem. Eng. J., vol. 427, p. 131959, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131959>
- [17] Q. Jin, L. Zhao, X. Zhang, R. Zhang y B. Cui, "Designing high energy storage performance BSZT-KNN ceramics", Ceram. Int., vol. 47, n.º 14, pp. 20617–20625, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.071>
- [18] Z. Zhao, Y. Lv, Y. Dai y S. Zhang, "Ultrahigh electro-strain in acceptor-doped KNN

- lead-free piezoelectric ceramics via defect engineering", *Acta Materialia*, vol. 200, pp. 35–41, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.073>
- [19] X. Su et al., "Ultrafast synthesis and densification of ZrO₂ doped KNN ceramics by reactive flash sintering", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2021. <https://doi.org/10.1111/ijac.13820>
- [20] J. Lv et al., "Significantly improved energy storage performance of NBT-BT based ceramics through domain control and preparation optimization", *Chem. Eng. J.*, vol. 420, p. 129900, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129900>
- [21] Y. Mendez-González, A. Peláiz-Barranco y J. D. S. Guerra, "The effect of La substitution on the energy storage properties of NBT–BT lead-free ceramics", *J. Electroceramics*, vol. 44, n.º 1-2, pp. 87–94, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10832-019-00191-6>
- [22] K. S. K. R. C. Sekhar, "Structural Evolution And Enhanced Energy Density, Ferroelectric Property Investigation In Gd Substituted NBT – BT Lead Free Ferroelectric Ceramics", *Adv. Mater. Lett.*, vol. 12, n.º 4, p. 21041622, 2021. <https://doi.org/10.5185/amlett.2021.041622>
- [23] Z. He et al., "Low electric field induced high energy storage capability of the free-lead relaxor ferroelectric 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃-based ceramics", *Ceram. Int.*, vol. 47, n.º 8, pp. 11611–11617, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.294>
- [24] C. Zhao, Y. Huang y J. Wu, "Multifunctional barium titanate ceramics via chemical modification tuning phase structure", *InfoMat*, vol. 2, n.º 6, pp. 1163–1190, 2020. <https://doi.org/10.1002/inf2.12147>
- [25] M. Arshad et al., "Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped BaTiO₃ ceramics", *Ceram. Int.*, vol. 46, n.º 2, pp. 2238–2246, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.208>
- [26] J. Chen et al., "Excellent thermal stability and aging behaviors in BiFeO₃ -BaTiO₃ piezoelectric ceramics with rhombohedral phase", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 103, n.º 1, pp. 374–381, 2019. <https://doi.org/10.1111/jace.16755>
- [27] K. Zhang, L. Li, M. Wang y W. Luo, "Charge compensation in rare earth doped BaTiO₃-based ceramics sintered in reducing atmosphere", *Ceram. Int.*, vol. 46, n.º 16, pp. 25881–25887, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.072>

- [28] Muscarella, L. A., & Hutter, E. M. (2022). Halide Double-Perovskite Semiconductors Beyond Photovoltaics. *ACS energy letters*, 7(6), 2128-2135.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c00811>
- [29] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez y E. Chavez-Angel, "Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials", *Gels*, vol. 7, n.º 4, p. 275, 2021.
<https://doi.org/10.3390/gels7040275>
- [30] M.P. Pechini. Patent: "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor".
<https://patents.google.com/patent/US3330697A/en>
- [31] Palmas-León JA, Barrientos-Hernández FR, Pérez-Labra M, Patiño-Cardona F, Ramajo L, Romero-Serrano JA, et al. Synthesis and microstructural characterization by the Pechini method of BaTiO₃ co-doped with Nb⁵⁺ and La³⁺. *The Minerals, Metals & Materials Series*. Cham: Springer Nature Switzerland; 2025. p. 179–88.
- [32] Jung Y J, Lim D Y, Nho J S, Cho S B, Riman R E and Lee B W 2005 Glycothermal synthesis and characterization of tetragonal barium titanate *J. Cryst. Growth* 274 638–52
- [33] Charoonsuk T and Vittayakorn N 2016 A facile one step conversion of the sub-micrometer to uniform nanopowder in tetragonal BaTiO₃ via a surface active etching salt *Materials and Design* 110 233–44
- [34] Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal Of Nanomaterials*, 2020, 1-3.
<https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
- [35] Sabbah, H., & Baki, Z. A. (2023). Device Simulation of Highly Stable and 29% Efficient FA_{0.75}MA_{0.25}Sn_{0.95}Ge_{0.05}I₃-Based Perovskite Solar Cell. *Nanomaterials*, 13(9), 1537. <https://doi.org/10.3390/nano13091537>
- [36] Síntesis de películas de ZNO:Li utilizando un reactor hidrotermal basado en arduino: una aplicación para celdas solares. (s. f.). *Revista Internacional de Investigación E Innovación Tecnológica*, 10(57),
https://riiit.com.mx/apps/site/files_v2450/reactor_hidroter_1_riiit_jul-ago_2022.pdf

2. CAPITULO 2 Metodología y diseño experimental

2.1. Reactivos precursores

En esta sección se abordan las características de los reactivos precursores empleados tanto en la síntesis de BaTiO₃ por el método Pechini, como hidrotermal.

2.1.1. Butoxido de titanio

Es un material organometálico, también conocido como tetrabutoxido de titanio o tetra-n-butyl ortotitanato y su fórmula química es: Ti ((OC₄H₉)₄, CAS: 5593-70-4). Su uso en las síntesis de materiales es primordialmente como una fuente del ion Ti⁺⁴; es un material altamente sensible a la humedad presente en las soluciones y el ambiente, ya que al contacto con el agua reacciona formando el TiO₂ y liberando butanol, además, se debe considerar que es un material que genera reacciones exotérmicas [36].

Entre sus características físicas presenta una densidad de ~ 0.98 g/cm³, un color amarillo y un olor característico alcohólico. Este reactivo se utilizó tanto en el método hidrotermal como del precursor polimérico de síntesis de BaTiO₃.

2.1.2. Acetato de bario

Es una sal con solubilidad en agua, empleada en las síntesis químicas por su facilidad para formar soluciones homogéneas, su fórmula química es Ba ((CH₃COO)₂ CAS: 543-80-6). Este material es empleado como fuente del ion Ba²⁺, incorporándose de manera homogénea en toda la red. En cuanto a sus características físicas, presenta un color blanco, una densidad ~ 2.47 g/cm³ y no presenta un riesgo por toxicidad [37].

Debido a su carácter alcalino, favorece la nucleación y crecimiento de fases perovskitas.

Este reactivo se utilizó en la síntesis de BaTiO₃ por el método Pechini.

2.1.3. Hidróxido de bario

Es una base altamente soluble en agua, empleada en síntesis hidrotermales donde se requiere un pH alcalino, su fórmula química es ((Ba (OH)₂ CAS: 12230-71-6). Debido a su

alcalinidad, es empleado como fuente de iones Ba^{+2} , además de evitar la formación de fases secundarias ácidas, estabilizando la estructura perovskita [38].

En sus características físicas destaca una morfología tipo hojuela blanquecina, una densidad de $\sim 3.74 \text{ g/cm}^3$. Al igual que el acetato de bario, este material favorece el crecimiento de los cristallitos, propicia morfologías definidas y evita la formación de fases secundarias ácidas; sin embargo, su manipulación requiere mayores cuidados al tener un carácter corrosivo. Este material fue empleado en la síntesis de BaTiO_3 por el método hidrotermal.

2.1.4. Ácido cítrico

Presenta una apariencia blanquecina y una forma granular altamente soluble en agua, su fórmula química es ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, CAS: 77-92-9). Es empleado para la formación de complejos metálicos, ya que actúa como agente quelante, evitando la precipitación de los iones metálicos, permitiendo una distribución homogénea de los mismos [39].

Presenta una densidad de 1.66 g/cm^3 , y no requiere cuidados específicos para su manipulación; debido a los grupos funcionales que lo conforman (carboxilo $-\text{COOH}$), puede formar una red polimérica que a su vez se transforma en el gel fundamental en el método Pechini. Este material fue empleado en la síntesis de BaTiO_3 por el método Pechini.

2.1.5. Etilenglicol

También conocido como mono-etilenglicol, es un líquido viscoso, inoloro e incoloro, capaz de ser soluble en agua, su fórmula química es ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, CAS: 107-21-1).

Su función principal es actuar como agente polimerizante, debido a la reacción de sus grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) con grupos carboxilo, formando ésteres ($-\text{COO}-$) dando como resultado una matriz orgánica [40]. Su densidad es de 1.11 g/cm^3 . Este material fue empleado en la síntesis de BaTiO_3 por el método Pechini.

2.1.6. Hidróxido de sodio

Presenta un aspecto sólido blanco, y es altamente soluble en agua, sin embargo, de igual manera es muy cáustico, por lo que su manejo requiere precaución, ya que puede generar fases secundarias, su fórmula química es (NaOH CAS: 1310-73-2). Debido a su alta

alcalinidad, sirve como regulador de pH fuertemente básico (12–14), favoreciendo la nucleación de los cristalitas [41]. Su densidad es de 2.13 g/cm^3 . Este material fue empleado en la síntesis de BaTiO_3 por el método hidrotermal.

2.2. Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales consiste en aplicar una señal, primordialmente ondas electromagnéticas, para perturbar un material, cuya perturbación emita una señal de respuesta. Dicha señal de respuesta es característica del material, y nos puede brindar información importante acerca de la microestructura de este.

En este apartado se muestran las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de la presente investigación. Se abordan sus fundamentos y por qué fueron empleadas, ofreciendo una descripción simplificada de los componentes de los equipos y las condiciones de análisis.

2.2.1. Difracción de Rayos X

Un haz de difracción de rayos X es un tipo de radiación electromagnética, con una longitud de onda entre los 0.01 y 10 nm, por lo que es considerada una radiación de alta energía, por lo cual penetran el material e interactúan con los electrones de este, generando una señal de respuesta, la cual es característica de cada sustancia [42].

Para producir una señal que nos brinde información acerca del material es necesario que se lleve a cabo el fenómeno de interferencia constructiva; para que este proceso se lleve a cabo, el material debe ser cristalino o en su caso, tener regiones cristalinas [42]. Al momento de interactuar con los cristales del material, la señal de respuesta es difractada en base a un ángulo de salida, conocido como el ángulo de Bragg, y sigue la siguiente relación [43]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ec.1}$$

Donde n es el número de orden de difracción y siempre es un número entero, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos de la muestra y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X.

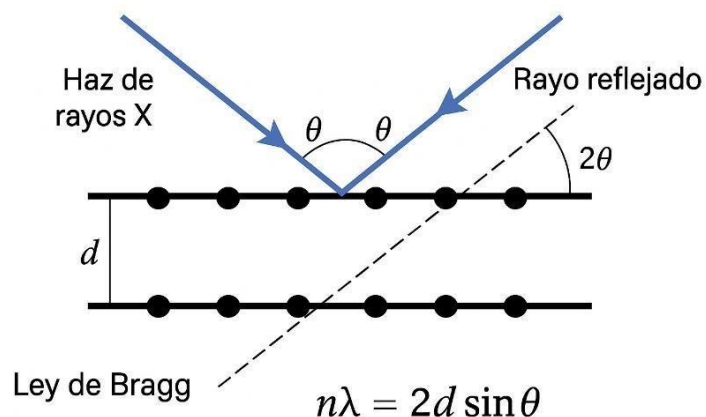


Figura 2.1 Esquema de la interacción de los rayos X incidentes sobre la muestra cristalina, ejemplificando la ley de Bragg.

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) en esta investigación se realizaron en un difractómetro de rayos-X PANalytical X'Pert, utilizando como fuente de rayos X un filamento de Cu K α (1.54 Å) y un ángulo de barrido 2θ en el intervalo de 20 a 80° con un valor de paso equivalente a 0.02° y un tiempo de adquisición de datos de 0.5 s. También se llevaron a cabo medidas en el intervalo de 44–47°, con un valor de paso de 0.01° y un tiempo de adquisición de 5 s para tener una mejor resolución sobre la zona del desdoblamiento del pico (002) correspondiente a la fase tetragonal del BT [44]. Una esquematización del equipo y las partes más importantes del mismo, se muestran en la Fig. 2.2. y las etapas de la generación de los rayos X se muestran en la Fig. 2.3.

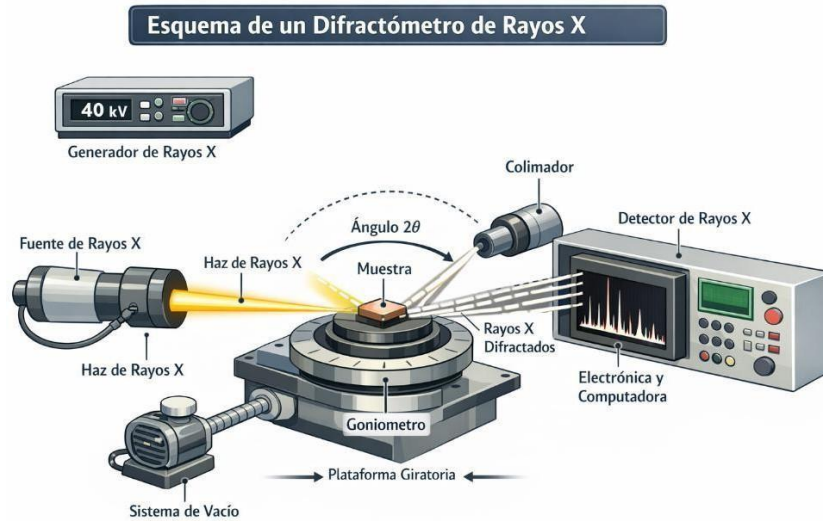


Figura 2.2 Esquematzación de un equipo de difracción de rayos X y las partes más importantes del mismo; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

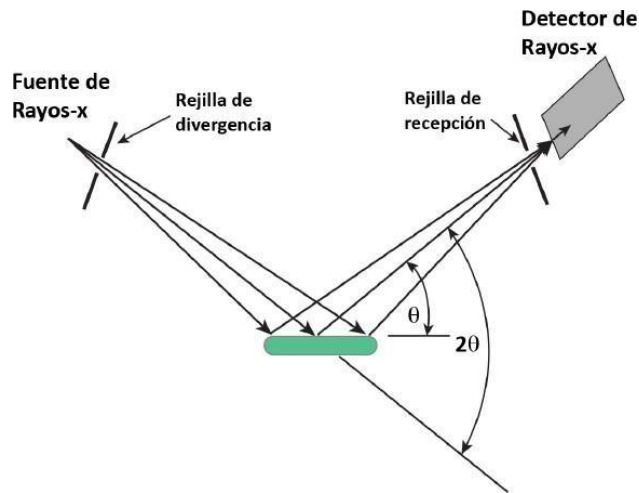


Figura 2.3 Proceso de generación y recolección de rayos X.

La técnica de DRX también nos permite calcular el tamaño del cristalito de los materiales obtenidos, esta información es de suma importancia para relacionar el tamaño resultante con las propiedades del cerámico. Para ello se emplea la ecuación de Scherrer, la cual se muestra a continuación [45]:

$$D_v = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec.2}$$

Donde D_v es el tamaño del cristalito, k es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X, β es el ancho de la altura media del pico a analizar, y θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

Una vez obtenido el patrón de difracción de rayos X, es necesario identificar la fase presente en el material. Para ello se hace uso de un banco de datos estándar del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS por sus siglas en ingles).

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Al igual que el análisis por DRX, esta técnica de caracterización se basa en la interacción de una señal electromagnética con el material para generar una señal de respuesta, dicha señal nos brinda información microestructural y morfológica del material [46].

En el caso de la microscopía electrónica de barrido (MEB) la señal que incide en el material son electrones, estos electrones interactúan con electrones en las capas más cercanas a la superficie del material, dicha interacción produce electrones acelerados que son recolectados por el detector, el detector transfiere la información de la energía de los electrones a un software que transforma la información en una imagen de la muestra. La Fig. 2.4. muestra las distintas señales que se generan en la interacción entre electrones.

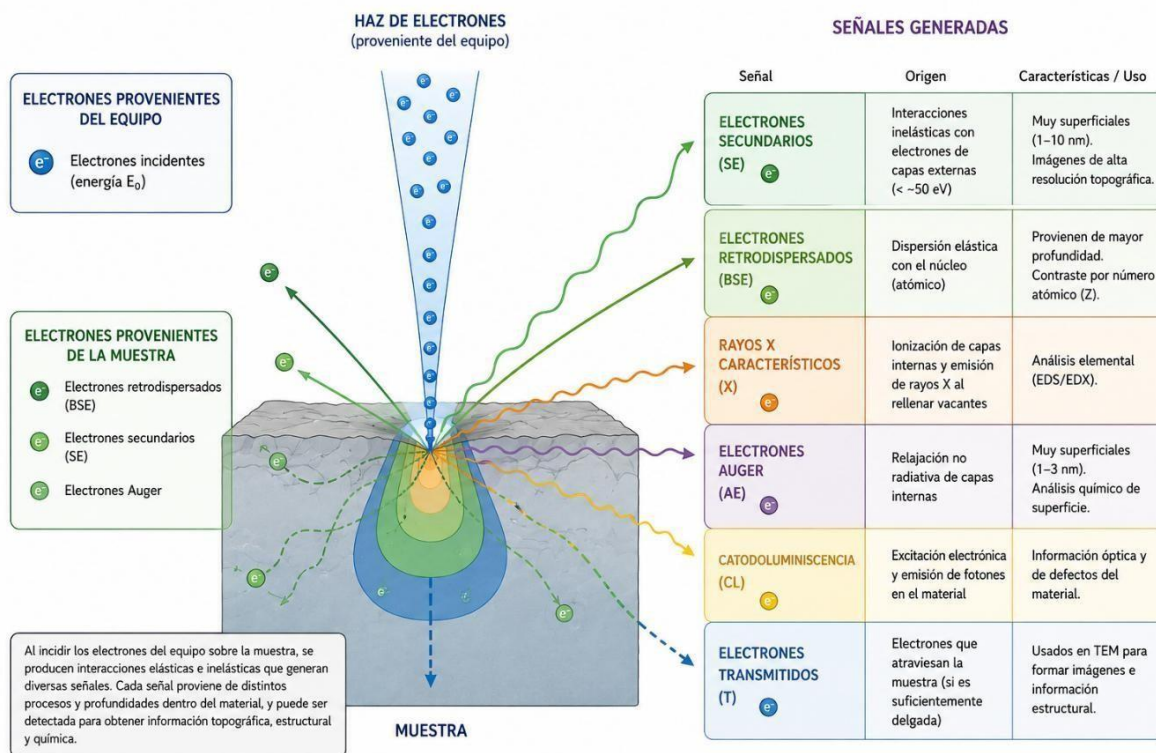


Figura 2.4 Señales generadas en la interacción entre electrones provenientes del equipo y electrones provenientes de la muestra; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

Para facilitar la emisión de los electrones por parte de la muestra no conductora, ésta se recubre con una película delgada de un metal conductor como el oro. El haz de electrones se puede concentrar en una zona diminuta (~ 20 Å) que puede barrer la superficie de la muestra al ser deflectado por bobinas adecuadas. Los electrones secundarios se detectan por encima de la muestra y la imagen presenta la intensidad de los electrones secundarios emitidos por las diferentes partes de la muestra. La caracterización de la microestructura de los polvos y pastillas sinterizadas de BT se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de barrido *Jeol JSM- 6460LV* y para el recubrimiento con oro de las muestras se utilizó un equipo Denton Vacuum Desk II.

2.2.3. Espectroscopia Raman

Es una técnica de análisis no destructiva, en la cual, una fuente de radiación electromagnética, en este caso rayos de luz monocromáticos (laser) perturban la muestra interactuando con los

grupos de moléculas de la muestra, generando modos de vibración de dichas moléculas, los cuales son característicos de cada grupo de moléculas y provocan una dispersión inelástica de los haces incidentes, dicha señal es capturada por el detector y establece los grupos de moléculas presentes en el material [47].

El principio fundamental es el efecto Raman, en el cual un fotón laser interactúa con una molécula, esta interacción crea un estado de excitación en la molécula y genera una dispersión inelástica debido a la diferencia de energía en el fotón, con respecto a la inicial y la final [48].

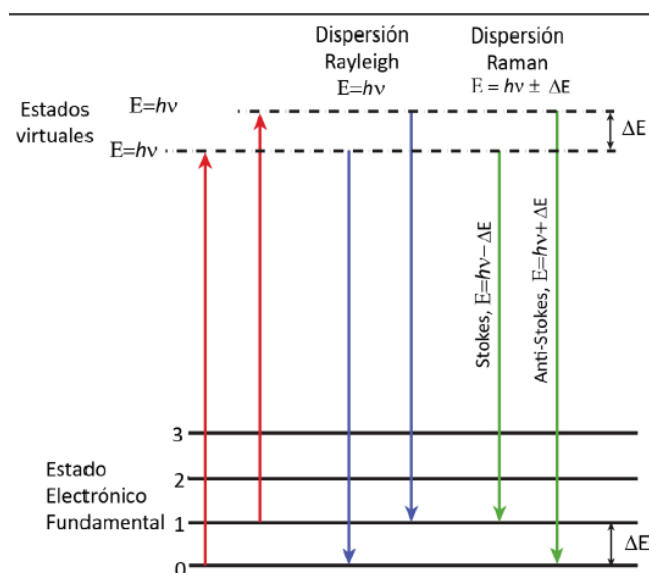


Figura 2.5 Mecanismo de dispersión Rayleigh y dispersión Raman; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

2.3. Técnicas de Caracterización eléctrica y polarización

2.3.1. Permitividad eléctrica

La permitividad eléctrica (ϵ') constituye una propiedad intrínseca de los dieléctricos que determina su capacidad de polarización al ser sometidos a la acción de un campo eléctrico externo. Tras la aplicación de dicho estímulo electrostático, las cargas confinadas del medio experimentan una reorganización espacial; si la susceptibilidad de la red cristalina permite una polarización eficiente, se induce un campo eléctrico interno opuesto que disminuye la intensidad del campo neto resultante. Por el contrario, si la respuesta de polarización del compuesto es exigua o nula, la magnitud del campo vectorial interno permanece inalterada

[49]. Este fenómeno de reorientación de los dipolos constituyentes se ejemplifica esquemáticamente en la Figura 2.6.

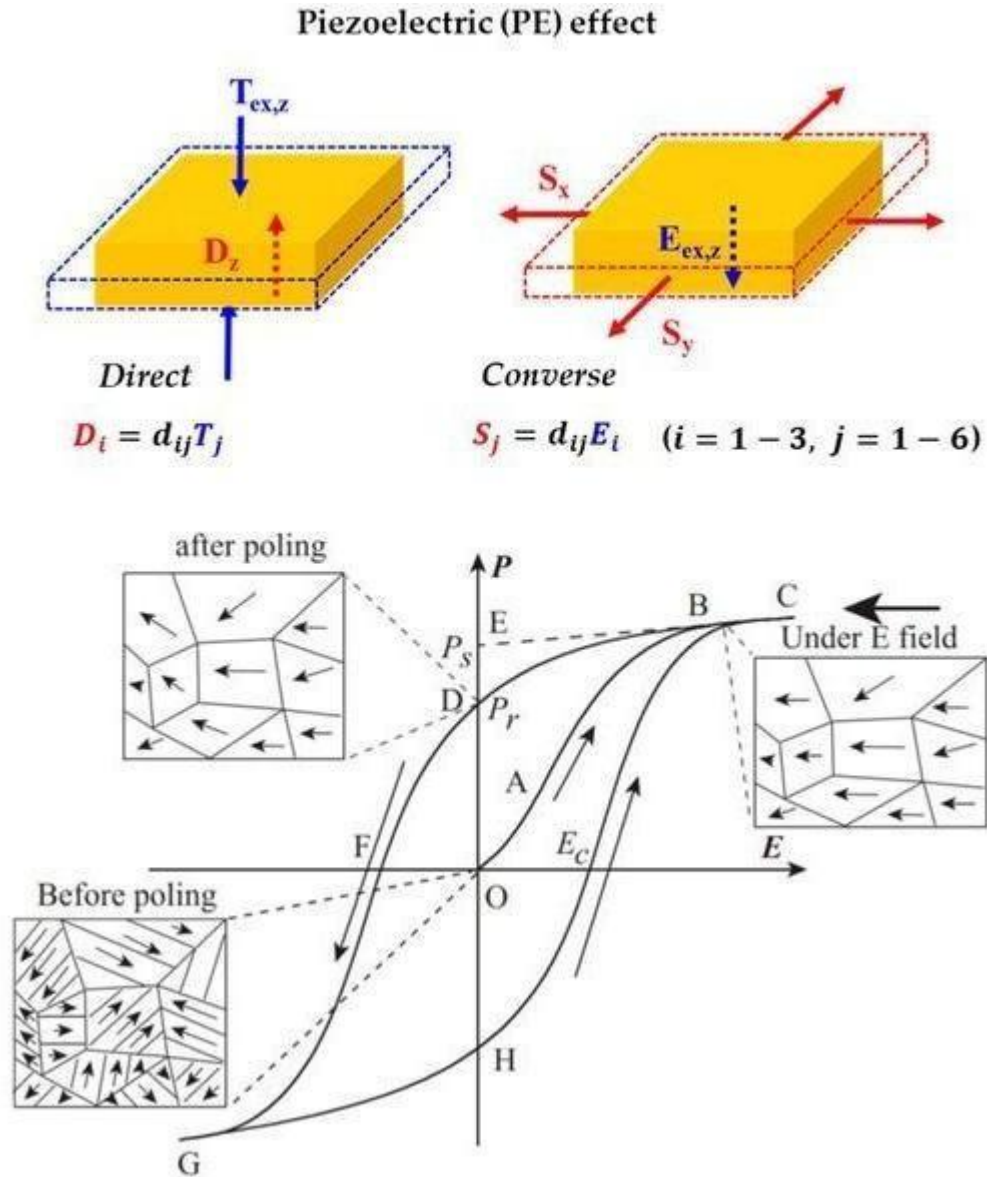


Figura 2.6 Efecto del campo eléctrico en los polos internos del material y su reorientación en base a la intensidad del campo eléctrico aplicado [50].

La permitividad es una propiedad fundamental que desempeña un papel importante a la hora de determinar cómo interactúan los campos eléctricos con diferentes sustancias, afectando al

comportamiento de condensadores, aislantes y diversos componentes electrónicos [51]. Existen dos tipos principales de permitividad:

- Permitividad absoluta (ϵ): Es la medida intrínseca de la capacidad de un material para resistir o permitir un campo eléctrico en su interior. Se expresa en faradios por metro (F/m) y se calcula [52]:

$$\epsilon = \epsilon_r * \epsilon_0 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde ϵ_r es la permitividad relativa y ϵ_0 es la permitividad absoluta (ϵ) es una constante universal y su valor es: $(\epsilon_0) = 8.854 * 10^{-12}$ F/m

- Permitividad relativa (ϵ_r): La relación entre la permitividad de un material y la del vacío y es específica para cada material, y se calcula mediante la siguiente expresión [52]:

$$\epsilon_r = \frac{C*d}{\epsilon_0*A} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde ϵ_r es la permitividad relativa del material (F/m), C es la capacitancia (F), d es el espesor de la muestra (mm), A es el área del electrodo (mm^2) y ϵ_0 es la permitividad absoluta del vacío.

2.3.2. Polarización ferroeléctrica (Histéresis)

En sistemas ferromagnéticos, este comportamiento describe cómo un medio conserva una fracción de su magnetización remanente incluso tras la supresión del campo externo. Dicho fenómeno se manifiesta cuando el compuesto en cuestión es sometido a un campo magnético alterno, escenario en el cual la inducción magnética no responde de manera lineal ni instantánea al estímulo aplicado, sino que experimenta un retraso térmico y estructural; esto da origen a un lazo cerrado denominado ciclo de histéresis, cuya morfología se ilustra de manera esquemática en la Fig. 2.7. [52-54].

CICLO DE HISTÉRESIS FERROELÉCTRICO

Curva de polarización (P) vs campo eléctrico (E)

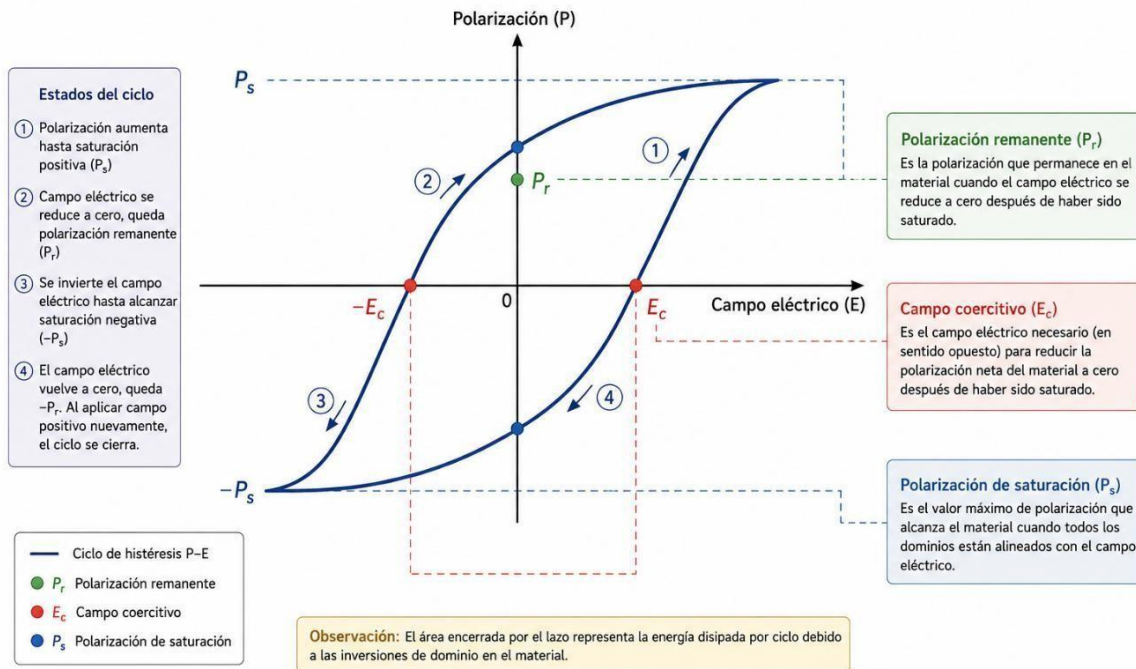


Figura 2.7 Representación esquemática del ciclo de histéresis. Curva de polarización vs campo eléctrico; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

La histéresis se visualiza mediante un gráfico conocido como la curva de histéresis o bucle B-H. Esta curva muestra la relación entre la intensidad del campo magnético aplicado (H) en el eje X y la densidad de flujo magnético resultante (B) en el eje Y [55-56].

Características clave del bucle:

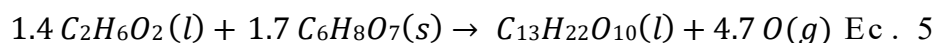
Magnetización Remanente (B_r): Es el nivel de magnetización que permanece en el material cuando el campo aplicado (H) se reduce a cero.

Campo Coercitivo (H_c): Es la fuerza de campo magnético aplicada en la dirección opuesta que se necesita para reducir la magnetización remanente a cero.

2.4. Diseño experimental

2.4.1. BaTiO₃ sintetizado por el Método Pechini

Se sintetizaron muestras de BaTiO₃ mediante el método Pechini, determinando el efecto del pH en la formación de BT. Inicialmente, se mezclaron 26,14 mL de etilenglicol (C₂H₆O₂, CAS: 107-21-1) y 22,5 g de ácido cítrico (C₆H₈O₇, CAS: 77-92-9) en una proporción molar de 4:1 [57], según la siguiente ecuación química:



El ácido cítrico y el etilenglicol se depositaron en un vaso de precipitado, que se colocó en una placa calefactora JOANLAB modelo HS5S calentada a 70 °C con agitación constante a 550 rpm hasta que adquirió una tonalidad transparente; a continuación, se añadieron a la mezcla 20.35 mL de butóxido de titanio (C₁₆H₃₆O₄Ti, CAS: 5593-70-4), manteniendo la agitación constante a 550 rpm a 80 °C durante 20 minutos [59]. Paralelamente, se hizo otra mezcla de 34,33 mL de etilenglicol (C₂H₆O₂, CAS: 107-21-1) y 29,54 g de ácido cítrico (C₆H₈O₇, CAS: 77-92-9); el etilenglicol y el ácido cítrico se depositaron en un vaso de precipitado, que se colocó en una placa calefactora JOANLAB modelo HS5S calentada a 70 °C con agitación constante a 550 rpm hasta que adquirió una tonalidad transparente; a continuación, se añadieron 19.62 g de acetato de bario ((CH₃COO)₂Ba, CAS: 543-80-6) se incorporaron a la mezcla, manteniéndola en agitación constante a 550 rpm a 80 °C durante 20 min [59]. Después, las soluciones de butóxido de titanio y acetato de bario se mezclaron utilizando una relación molar 1:1 dentro de un vaso de precipitado, que se colocó en una placa calefactora JOANLAB modelo HS5S con agitación constante a 750 rpm a 90 °C durante 20 minutos. A continuación, se añadió hidróxido de amonio concentrado (NH₄OH, CAS: 1336-21-6) a las soluciones para obtener soluciones con valores de pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8, medidos utilizando un pH-metro OAKTON modelo pH11/110.

Luego, la solución se depositó dentro de un vaso de precipitado y se colocó en una placa calefactora JOANLAB modelo HS5S con agitación constante a 750 rpm a 150 °C hasta formar una resina con tonalidad «caramelo», posteriormente, esta resina se depositó en un crisol de porcelana de 250 mL y se trató a 200 °C en un horno ARSA modelo AR-290AD durante 4 horas hasta formar una masa sólida negruzca.

A continuación, una vez que la masa sólida alcanzó la temperatura ambiente, se trituró en un mortero de ágata durante 15 minutos hasta obtener un polvo homogéneo. Después, este polvo se colocó en un crisol de alúmina de 50 mL y se sometió a un tratamiento térmico a 750 °C durante 4 horas [59] en un Thermolyne modelo 46200, utilizando una rampa de calentamiento de 5°/min. Este proceso se ilustra en la Fig. 2.8. Para eliminar las fases secundarias, los polvos resultantes se lavaron con una solución de ácido clorhídrico (HCl, CAS: 7647-01-0) y agua desionizada a una concentración molar de 1:6, [63] y después los polvos se lavaron 3 veces con agua desionizada para eliminar los iones de cloro restantes.

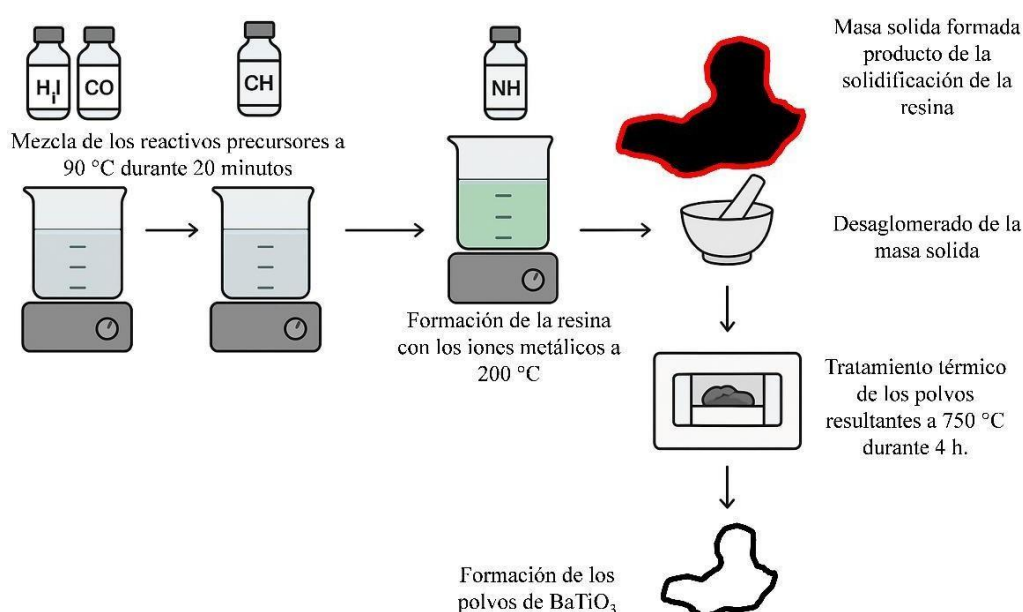


Figura 2.8 Proceso de síntesis del BT por la ruta del método Pechini; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

2.4.2. BaTiO₃ codopado con Nb⁵⁺ y La³⁺, sintetizado por el Método Pechini

Una vez identificado el pH que estabiliza mejor los iones Ba y Ti en la red polimérica del quelato, se incorporaron los iones dopantes en la estructura del BT. Para ello, se emplearon los siguientes porcentajes de dopante: 0.3, 0.6, 0.9, 2 y 3% en sustitución en peso de las soluciones de los iones dopantes Nb⁵⁺ y La³⁺ con respecto a la solución polimérica del BT, la tabla 1 muestra las cantidades en gramos de las soluciones en base al contenido de dopante. Cada solución por separado se depositó dentro de un vaso de precipitado y se colocó en una

placa calefactora JOANLAB modelo HS5S con agitación constante a 750 rpm a 150 °C hasta formar una resina con tonalidad «caramelizada», posteriormente, esta resina se depositó en un crisol de porcelana de 250 mL y se trató a 200 °C en un horno ARSA modelo AR-290AD durante 4 horas hasta formar una masa sólida negruzca.

Una vez que la masa sólida alcanzó la temperatura ambiente, se procedió a su trituración en un mortero de ágata durante 15 minutos hasta obtener un particulado homogéneo. Posteriormente, esta muestra se transfirió a un crisol de alúmina de 50 mL para ser sometida a un tratamiento térmico de calcinación a 750 °C durante 4 horas en un horno Thermolyne (modelo 46200), empleando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Con el propósito de disolver las fases secundarias, el producto resultante se lavó utilizando una solución de ácido clorhídrico (HCl, CAS: 7647-01-0) y agua desionizada en una relación molar de 1:6; de forma subsecuente, la fase sólida se lavó en tres ocasiones con agua desionizada a fin de garantizar la remoción total de los iones cloruro residuales. Finalmente, los precursores purificados fueron compactados uniaxialmente para conformar pastillas (pellets), las cuales se sinterizaron a 1250 °C durante un periodo de 4 horas en un horno Carbolite (modelo 38L787) acoplado a un controlador Eurotherm 2404, programando rampas de calentamiento y enfriamiento constantes de 4 °C/min.

Tabla 2.1 Valores en peso de los reactivos precursores empleados para la síntesis de BT codopado por Pechini.

Experimento	Nb ⁵⁺ (g)	La ³⁺ (g)	Quelato de BaTiO ₃ (g)
Nb-La 0.3%	2.85		
Nb-La 0.6%	5.70		
Nb-La 0.9%	9.36		2.0
Nb-La 2%	2		
Nb-La 3%	1		

2.4.3. BaTiO₃ sintetizado por el Método hidrotermal

Se sintetizaron cerámicas basadas en BT utilizando el método hidrotermal para determinar el efecto de la relación molar Ba:Ti y la temperatura de sinterización en sus propiedades estructurales y eléctricas finales. Los materiales de partida, butóxido de titanio (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃), CAS:5593-70-4) e hidróxido de bario (Ba(OH)₂, CAS 12230-71-6) se mezclaron en tres proporciones molares Ba:Ti (1:1, 2:1 y 4:1) para evaluar su efecto sobre la pureza del BT obtenido.

Las cantidades en gramos de los reactivos utilizados para cada relación molar Ba:Ti se muestran en la Tabla 2.2, cada mezcla de reactivos se colocó dentro de un recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) y se añadió agua desionizada hasta alcanzar un volumen de 50 ml. Posteriormente, se añadieron 0.05 mol de hidróxido de sodio (NaOH, Anedra CAS 1310-73-2) hasta alcanzar un valor de pH alcalino [58] (pH = 13). Además, para mantener las partículas dispersas dentro del recipiente, se añadieron 0.3 mmol de tensioactivo TRITON X-100. El tensioactivo desempeña un papel crucial como agente dispersante de partículas, ya que su presencia reduce la tensión superficial y evita la aglomeración durante el crecimiento

de los cristales. Las moléculas de tensioactivo se adsorben en la superficie de los núcleos y las partículas que se están formando, generando una barrera estérica o electrostática que impide la coalescencia y favorece la distribución homogénea en el medio de reacción.

El recipiente de PTFE se selló herméticamente y se colocó dentro de un reactor autoclave de acero inoxidable, que se selló y se calentó a 200 °C durante 24 h dentro de un horno (INDEF 273 P) y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los polvos obtenidos se filtraron a continuación utilizando papel sin cenizas de filtro 42 y se lavaron a fondo con una solución de ácido acético (Cicarelli, San Lorenzo, Argentina, 99.5 %, CAS: 64-19-7) (concentración molar de 0.5 en 50 ml de agua destilada) para garantizar la eliminación completa de los acetatos e hidróxidos restantes.

El material obtenido se colocó en un cristizador y se secó a 100 °C dentro de un horno de secado. Con los polvos secos obtenidos, se formaron pastillas verdes utilizando presión uniaxial a 40 kgf en una matriz de acero inoxidable de 10 mm y, posteriormente, se sinterizaron dentro de un horno Carbolyte (38L787) (Carbolite Gero, Hope, Reino Unido) equipado con un control Eurotherm 2404 a 1250 °C durante 6 h en aire con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 4 °C por minuto, y luego se alisaron con papel abrasivo de carburo, se pulieron con una pasta de alúmina y se limpiaron en un baño ultrasónico. El diagrama de proceso de esta parte experimental se muestra en la Fig. 2.9.

Tabla 2.2 Pesos de los reactivos relacionados con el experimento analizado en base a la relación molar.

Experimento	Hidróxido de bario (g)	Butoxido de titanio (g)	Hidróxido de sodio (g)	Triton x-100 (g)
Relación molar Ba:Ti 1:1	2.85			
Relación molar Ba:Ti 2:1	5.70	5.66	2.0	0.379
Relación molar Ba:Ti 3:1	9.36			

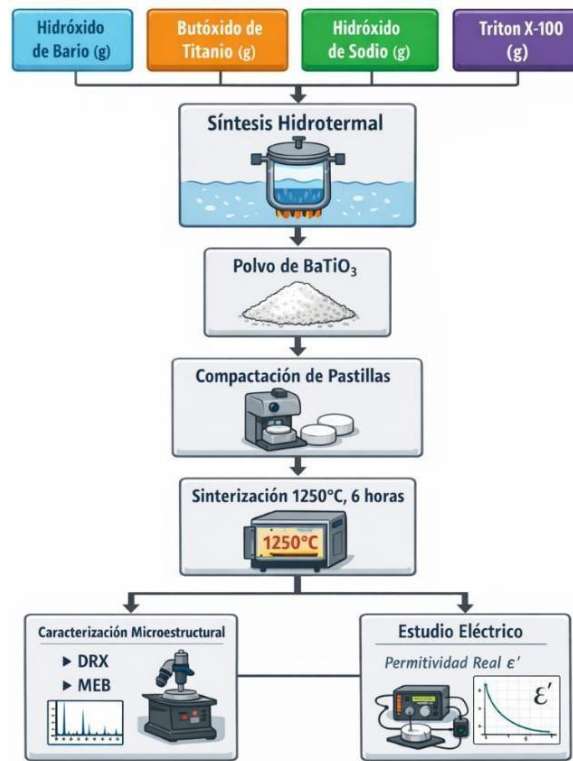


Figura 2.9 Proceso de síntesis del BT por la ruta del método hidrotermal, analizando el efecto en la relación molar; fuente: elaboración propia (Inteligencia Artificial).

2.4.4. BaTiO₃ sintetizado por el Método hidrotermal, efecto de la temperatura de sinterización

Una vez identificada la mejor relación molar Ba:Ti, siguiendo la metodología explicada en el apartado 2.4.3., se procede a identificar la mejor temperatura de sinterización para las pastillas de BT sintetizadas por el método hidrotermal. Para ello, los pellets obtenidos se sinterizaron en atmosfera de aire a cuatro temperaturas: 1250, 1275, 1300 y 1325 °C utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °/min durante 4 h empleando un horno Carbolyte (38L787) equipado con un controlador Eurotherm 2404.

La temperatura de sinterización de las pastillas cerámicas de BT con mejor propiedades microestructurales y eléctricas será empleada para la sinterización de las pastillas de BT codopadas con Nb⁵⁺ y La³⁺, sintetizadas por el método hidrotermal.

2.5. Técnicas de caracterización empleadas para la evaluación de las propiedades microestructurales del BT sintetizado por los métodos Pechini y hidrotermal

Los pellets obtenidos se sinterizaron en aire a 1300 °C utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °/min durante 4 h dentro de un horno Carbolyte (38L787) equipado con un controlador Eurotherm 2404. A continuación, se llevó a cabo la evolución estructural mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) (PANalytical X'Pert Cu K α 1 (1,54 Å) y un ángulo de barrido 2 θ de 20 a 80° con un valor de paso equivalente a 0,02°). Además, para lograr un mejor análisis del área de división de picos correspondiente al plano (002) de la fase tetragonal del BT fabricado, se realizaron adquisiciones en el intervalo 2 θ = 43 - 47°, con un valor de paso de 0,01° y un tiempo de adquisición de 5 s.

El análisis de los resultados permitió obtener los parámetros de red y el tamaño de cristalito en las muestras de BT sinterizadas a diferentes temperaturas utilizando la ecuación de Scherrer [45]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde D es el tamaño medio de los cristalitos (Å), K es la constante de forma ($\approx 0,9$), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (Cu K α 1 = 1,54 Å), β es la anchura del pico a media altura (FWHM, rad), y θ es el ángulo de difracción (rad).

La distribución del tamaño de partícula y la morfología se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM JEOL 6701F, JEOL Ltd., Tokio, Japón) midiendo cada grano observado en 5 micrografías para cada gránulo y promediando estos valores empleando el software ImageJ [29].

Los análisis Raman se realizaron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Raman Renishaw InVia (Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, Reino Unido) acoplado a un microscopio Leica DMLM (Leica, Wetzlar, Alemania) en el rango de números de onda de 100 a 1100 cm⁻¹. Los espectros se obtuvieron con el 50xN Plan EPI (apertura de 0,50). Para enfocar y buscar puntos de interés, el microscopio implementa una plataforma motorizada (XYZ). En todas las mediciones se utilizó un láser Nd:YAG (granate de itrio y aluminio dopado con neodimio) de estado sólido bombeado por diodo de 785 nm con una potencia nominal de 50 mW en la fuente. Normalmente, se acumulan entre 1 y 5 escaneos,

cada uno con una duración de 120 s, para lograr una mejora adecuada de la relación señal-ruido con una resolución espectral operativa de $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$.

Las propiedades dieléctricas se determinaron utilizando un LCR HiTester y un medidor de impedancia HP 4284A LCR en el rango de 100 Hz-1 MHz en un rango de temperatura de 25-200 °C, para lo cual se pintaron las caras opuestas de las pastillas con pintura de plata-platino y se colocó una fina tira de platino a cada lado para que actuara como electrodos.

2.6. Referencias del capítulo

- [36] Ti Tian, M., Liu, Y., Wang, W., Zhao, W., Chen, D., Wang, L., Zhao, H., Meng, F., Zhen, Y., Hu, Z., & Qi, T. (2020). Mechanism of synthesis of anatase TiO_2 pigment from low concentration of titanyl sulfuric–chloric acid solution under hydrothermal hydrolysis. *Zhongguo Hua Xue Hui Taipei, Taiwan [Journal of the Chinese Chemical Society]*, 67(2), 277–287. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900071>
- [37] Sabbah, H., & Baki, Z. A. (2023). Device Simulation of Highly Stable and 29% Efficient $\text{FA}_{0.75}\text{MA}_{0.25}\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{I}_3$ -Based Perovskite Solar Cell. *Nanomaterials*, 13(9), 1537. <https://doi.org/10.3390/nano13091537>
- [38] Meng, D., Gu, H., Lu, Q., Zhao, Y., Zhu, G., Zhang, Y., Zhong, Q., & Bu, Y. (2021). Advances and Perspectives for the Application of Perovskite Oxides in Supercapacitors. *Energy & Fuels*, 35(21), 17353-17371. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03157>
- [39] Lambros, M., Tran, T., Fei, Q., & Nicolaou, M. (2022). Citric acid: a multifunctional pharmaceutical excipient. *Pharmaceutics*, 14(5), 972. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14050972>
- [40] Din, I. U., Nasir, Q., Garba, M. D., Alharthi, A. I., Alotaibi, M. A., & Usman, M. (2021). A Review of Preparation Methods for Heterogeneous Catalysts. *Mini-Reviews In Organic Chemistry*, 19(1), 92-110. <https://doi.org/10.2174/1570193x18666210308151136>
- [41] Ejsmont, A., & Goscianska, J. (2023). Hydrothermal Synthesis of ZnO Superstructures with Controlled Morphology via Temperature and pH Optimization. *Materials*, 16(4), 1641. <https://doi.org/10.3390/ma16041641>
- [42] Xu, C., Su, T., Xiong, J., Wu, Y., Dong, S., Jiang, T., He, M., Chen, S., & Zhang, T. (2026). KAN-enhanced contrastive learning: the accelerator of crystal structure identification from XRD patterns. *Npj Computational Materials*. <https://doi.org/10.1038/s41524-026-02015-y>
- [43] Wang, Z., Li, G., Zhang, J., Wang, Y., Sun, R., & Lin, J. (2026). Energy-Dispersive X-Ray Diffraction: Principles, Instrumentation and Emerging Applications. *Materials*, 19(4), 697. <https://doi.org/10.3390/ma19040697>
- [44] Zhang, W., Feng, Q., Hosono, E., Asakura, D., Miyawaki, J., & Harada, Y. (2020).

- Tetragonal Distortion of a BaTiO₃/Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Nanocomposite Responsible for Anomalous Piezoelectric and Ferroelectric Behaviors. *ACS Omega*, 5(36), 22800-22807. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01845>
- [45] Ulhakim, M. T., Sukarman, S., Khoirudin, K., Fazrin, N., Irfani, T., & Hakim, A. (2024). Determining The Crystallite Size of TiO₂/EG-Water XRD Data Using the Scherrer Equation. *INDONESIAN JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 14(1), 141. <https://doi.org/10.13057/ijap.v14i1.79195>
- [46] Yang, S., Li, J., Zhang, S., & Li, F. (2024). Perspectives on textured perovskite ferroelectric ceramics. *Science Bulletin*, 69(9), 1188-1191. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.03.008>
- [47] Tang, L., Zhou, X., Habib, M., Zou, J., Yuan, X., Zhang, Y., & Zhang, D. (2023). Phase structure and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. *Ceramics International*, 49(19), 31965-31974. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.160>
- [48] Smith, E., & Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*.
- [49] Li, B., Randall, C. A., & Manias, E. (2022). Polarization Mechanism Underlying Strongly Enhanced Dielectric Permittivity in Polymer Composites with Conductive Fillers. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 126(17), 7596-7604. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01592>
- [50] Zhang, L., Gatel, C., Raza, M. H., Gruel, K., Dubourdieu, C., & Hÿtch, M. (2025). Mapping electric fields and observation of ferroelectric domain switching in hafnia-zirconia devices by electron holography. *Nature Communications*, 16(1), 11233. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-66807-4>
- [51] Zhang, T., Sun, H., Yin, C., Jung, Y. H., Min, S., Zhang, Y., Zhang, C., Chen, Q., Lee, K. J., & Chi, Q. (2023). Recent progress in polymer dielectric energy storage: From film fabrication and modification to capacitor performance and application. *Progress In Materials Science*, 140, 101207. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101207>
- [52] Nelson, S. O. (1999). DIELECTRIC PROPERTIES MEASUREMENT TECHNIQUES AND APPLICATIONS. *Transactions Of The ASAE*, 42(2), 523-529. <https://doi.org/10.13031/2013.13385>
- [53] Zheng, W., Li, Z., Chen, K., Liu, S., Chi, Z., Xu, J., & Zhang, Y. (2022). Temperature-

Resistant Intrinsic High Dielectric Constant Polyimides: More Flexibility of the Dipoles, Larger Permittivity of the Materials. *Molecules*, 27(19), 6337.

<https://doi.org/10.3390/molecules27196337>

- [54] Picha, T., Papezova, S., & Picha, S. (2022). Evaluation of Relative Permittivity and Loss Factor of 3D Printing Materials for Use in RF Electronic Applications. *Processes*, 10(9), 1881. <https://doi.org/10.3390/pr10091881>

- [55] Wang, L., & Wang, C. (2021). Exchange bias and vertical shift of the magnetic hysteresis loop in Co/BiFeO₃ bilayers. *Ferroelectrics Letters Section*, 48(4-6), 65-71. <https://doi.org/10.1080/07315171.2021.1971006>

- [56] Tang, L., Bankosz, W., & Goldasz, J. (2024). Reconstructing Magnetic Hysteresis Behavior with Flux Model and Identifying Parameters for Dual-Coil MR Actuator. *International Journal Of Automotive And Mechanical Engineering*, 21(3), 11629-11640. <https://doi.org/10.15282/ijame.21.3.2024.14.0897>

- [57] Ramajo L, Parra R, Reboredo M, Zaghete M, Castro M. Heating rate and temperature effects on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process. *Mater Chem Phys*. 2008;107(1):110–4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.06.050>

- [58] Wang, T., Pang, X., Liu, B., Liu, J., Shen, J., & Zhong, C. (2023). A Facile and Eco-Friendly Hydrothermal Synthesis of High Tetragonal Barium Titanate with Uniform and Controllable Particle Size. *Materials*, 16(11), 4191. <https://doi.org/10.3390/ma16114191>

3. CAPÍTULO 3 Síntesis de BaTiO₃ sintetizado por el método Pechini

3.1. Formación de la red polimérica durante la síntesis de BaTiO₃ por el método Pechini

La figura 3.1 muestra la formación de los grupos éster partiendo de los precursores etilenglicol y ácido cítrico. La formación del éster se origina a partir de la reacción del grupo hidroxilo (-OH) del etilenglicol con el ácido carboxílico (-COOH) del ácido cítrico, lo que da lugar a la formación de la red polimérica.

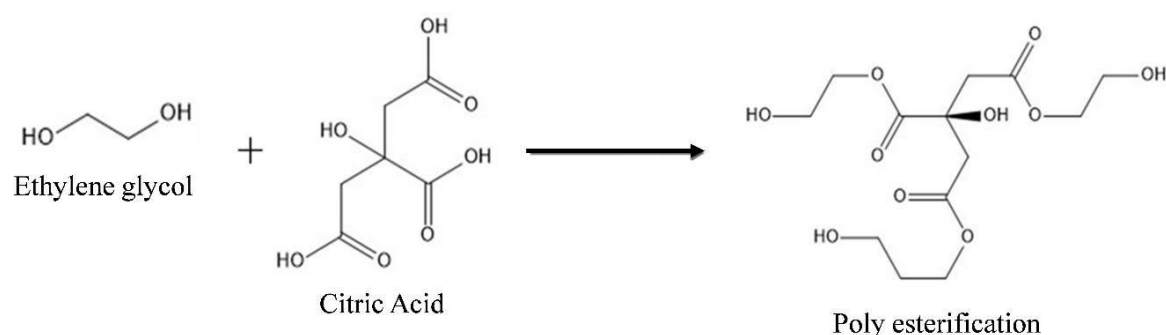


Figura 3.1 Proceso de formación de ligandos para el soporte de red polimérica.

Tras la formación de los grupos éster, se añadió butóxido de titanio (C₁₆H₃₆O₄Ti) a la solución (Fig. 3.2.), para llevar a cabo la formación del quelato. El quelato se origina debido a los pares de electrones libres en el ligando, lo que propicia la generación de enlaces coordinados entre el metal y el ligando, lo que da lugar a la formación del quelato o complejo polimérico, siendo este compuesto el que dio estabilidad a la resina para la etapa de tratamiento térmico [59].

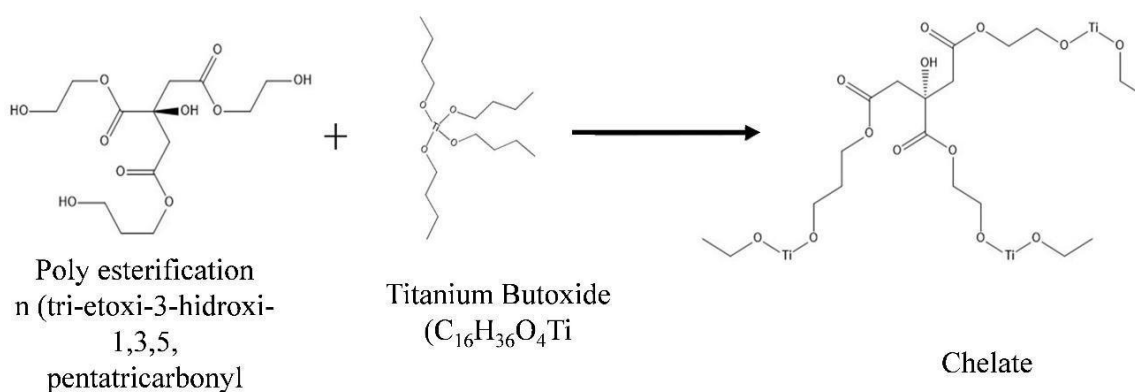


Figura 3.2 Proceso de formación de quelatos con la molécula de butóxido de titanio.

3.2. Análisis FT-IR del quelato de $BaTiO_3$

En la Fig. 3.3 se observa, en todas las soluciones, una banda ancha situada en 3339 cm^{-1} , que se asigna al estiramiento del grupo funcional O-H correspondiente a la presencia del diol [60], las bandas situadas en 2951 cm^{-1} y 2881 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento de los grupos CH_2 y CH_3 procedentes del acetato de bario [61]. El grupo de bandas situadas en 1722 cm^{-1} , 1562 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} y 1199 cm^{-1} muestra un cambio en su intensidad cuando el pH de la solución tiene un comportamiento más básico; a medida que aumenta el pH de la solución, la banda localizada en 1722 cm^{-1} disminuye su intensidad, esta banda se asigna a los grupos acetato procedentes del reactivo acetato de bario [62], lo que se atribuye al hecho de que, al tener un pH ácido, el acetato no reacciona para la formación de $BaTiO_3$. La intensidad de la banda situada en 1562 cm^{-1} aumenta a medida que el pH de la solución tiene un carácter alcalino. La banda se asigna al estiramiento del enlace $C=O$ procedente de la formación de los procesos de poliesterificación.

Por otro lado, la intensidad de la banda situada en 1390 cm^{-1} también aumenta a medida que la solución se vuelve más alcalina. Esta banda se asigna al estiramiento simétrico del ion acetato (CH_3COO^-) [63], ya que los enlaces $C=O$ del grupo acetato se estiran, lo que produce una variación en la distribución de la carga de la molécula de acetato de bario. La banda situada en 1199 cm^{-1} disminuye en intensidad al aumentar el valor del pH de la solución. Esta banda se asigna al modo de vibración «oscilante» del CH_3 presente en la solución [64], esta vibración se origina en los grupos metilo presentes en las moléculas de quelato. El par de

bandas situadas a 1084 y 1033 cm^{-1} , respectivamente, se asigna a la banda de vibración de flexión O-C-C-C de los ésteres presentes tanto en el acetato [63] como en el diol [65]. Del mismo modo, las bandas situadas en 880 y 862 cm^{-1} no modifican su intensidad en relación con el pH de la solución, este par de bandas se asigna a las vibraciones C=O debidas a la presencia de los grupos carbonilo [66] identificados en la Fig. 3.3. Por último, en la región más baja del espectro IR se observan dos bandas de pequeña intensidad: la banda situada en 619 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del enlace Ba-O [67] y la banda situada en 511 cm^{-1} se asigna al enlace Ti-O procedente de los octaedros de la estructura [68]. La tabla 3.1 muestra las posiciones de las bandas localizadas, así como la asignación del grupo funcional/enlace correspondiente.

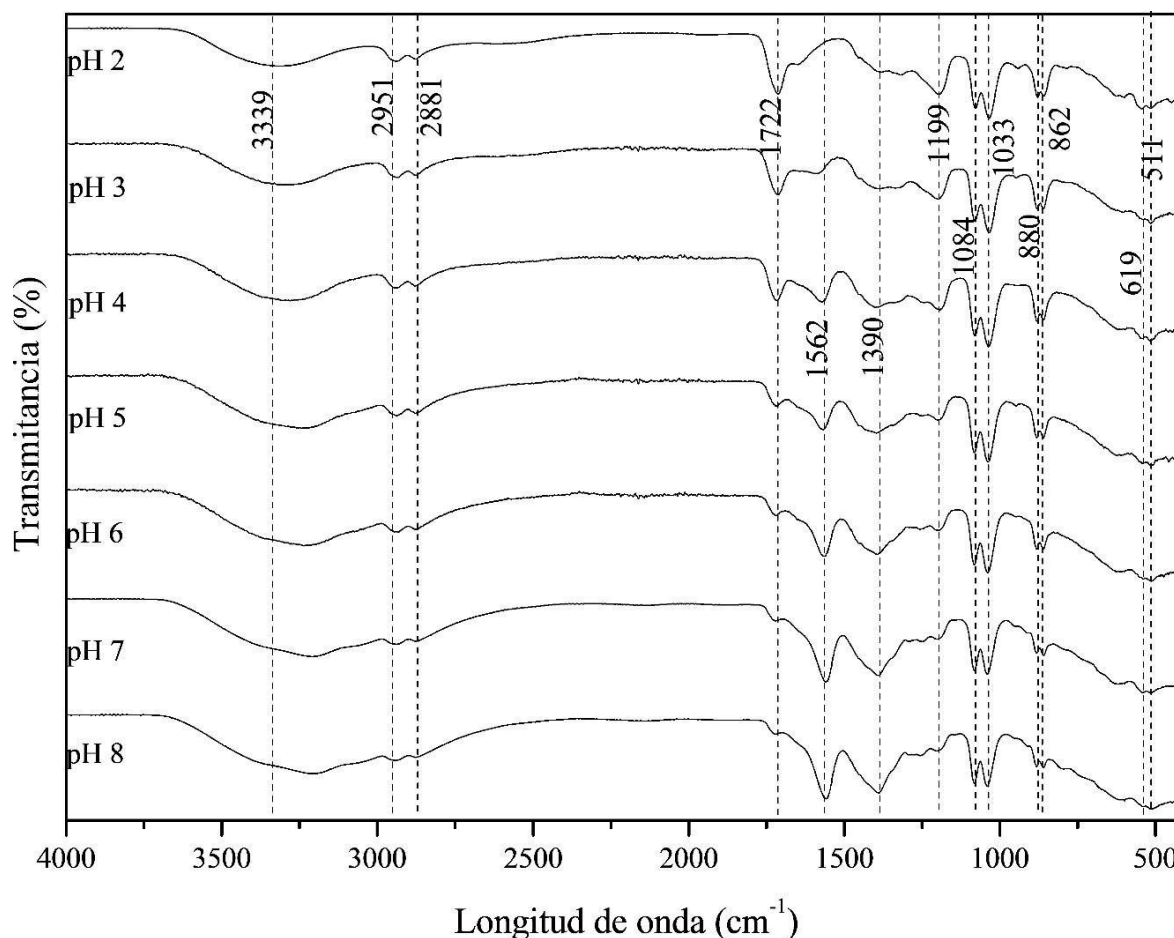


Figura 3.3 Espectros FT-IR de soluciones precursoras, efecto del pH en la formación de grupos funcionales éster para la formación de BT por Pechini.

Tabla 3.1 Ubicación de las bandas de los modos vibracionales de las soluciones precursoras en el espectro FT-IR en función del pH.

Posición (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Ref.
3339	ν O-H	[60]
2951	ν CH ₂	[61]
2881	ν CH ₃	[61]
1722	Π acetate	[62]
1562	ν C=O	[63]
1390	σ acetate	[63]
1199	ρ CH ₃	[64]
1084	δ O-C-C	[65]
1033	δ O-C-C	[65]
880	δ C=O	[66]
862	ν C=O	[66]
619	δ Ba-O	[67]
511	ν Ti-O	[68]

3.3. Difracción de rayos X de BaTiO₃ sintetizado por el método Pechini, efecto del pH

La Fig. 3.4 muestra los patrones de rayos X de las muestras de BT obtenidas a partir de diferentes valores de pH. Cuando los polvos se obtienen sin variar el pH de la solución (pH 2), se observa un material amorfo. Este comportamiento se atribuye al entorno altamente ácido de la solución precursora, que afecta negativamente a la estabilidad de la red polimérica, provocando procesos de hidrólisis de los iones metálicos. Se genera una «competencia» entre el alcohol y el ácido para atraer los iones de hidrógeno, lo que evita los procesos de poliesterificación y formación de quelatos [69-71]. A pH 3, se identifica la formación de la fase cúbica BT (JCPDS 99-900-0000) con un pico de intensidad más característico a 36°, correspondiente al plano (110) [72]; Además, también se observa una fase secundaria correspondiente a la fase ortorrómbica BaCO₃ (JCPDS 96-901-0932), cuya presencia se atribuye a los procesos de precipitación de los oxalatos metálicos, generados por

el medio ácido de la solución, de modo que los iones Ba^{2+} no interactuaron con el TiO_2 [73]. Los polvos de las soluciones con pH 4 y 5 muestran una disminución en la intensidad de la fase secundaria BaCO_3 (JCPDS 96-901-0932). También se observa que la presencia de BaCO_3 se atribuye a los procesos de precipitación de los oxalatos metálicos, generados por el medio ácido de la solución, de modo que los iones Ba^{2+} no interactuaron con el TiO_2 [74]. Los polvos de las soluciones con pH 4 y 5 muestran una disminución en la intensidad de la fase secundaria BaCO_3 (JCPDS 96-901-0932). La tabla 3.2 muestra las cuantificaciones de fase de todos los sistemas estudiados. Para los polvos procedentes de la solución a pH 6, se observa nuevamente un aumento en la fase secundaria BaCO_3 , lo que está relacionado con la velocidad de los procesos de quelación y poliésterificación con un pH casi neutro, ya que un pH alcalino impide el equilibrio en el proceso de polimerización y, por lo tanto, una matriz polimérica inestable [75-77]. A pH 7 y 8 se obtiene la mayor cantidad de fase BT, lo que indicaría que cuando la solución precursora presenta un carácter neutro, esto favorece la estabilidad del precursor polimérico y, por lo tanto, un mejor soporte de los iones metálicos para la consiguiente formación del BT.

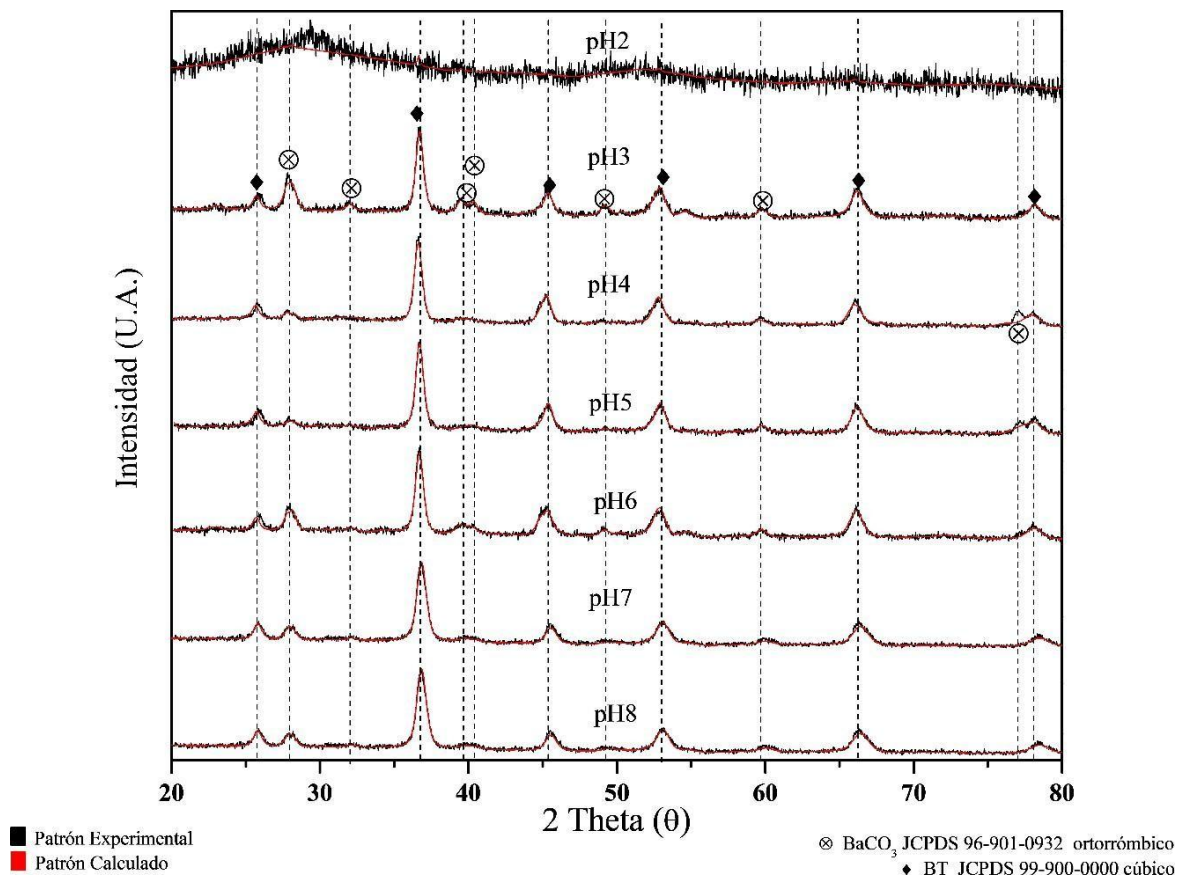


Figura 3.4 Patrones de rayos X con perfil calculado de los polvos de BT sintetizados mediante el método Pechini con diferentes pH de las soluciones precursoras.

La tabla 3.2 muestra los resultados del refinamiento de Rietveld realizado en los polvos cerámicos sometidos a caracterización por difracción de rayos X. La muestra obtenida a partir del pH 2, como se muestra en la Fig. 3.4., da como resultado polvos amorfos. En el caso de los experimentos a partir de pH3, se observa la presencia de la fase BaTiO_3 (JCPDS 99-900-0000), con grupo espacial $P4mm$, y la fase BaCO_3 (JCPDS 96-901-0932) con grupo espacial $Pm\bar{c}n$; cuando la solución inicial presenta un pH de 3, hay una presencia mayoritaria de BT, con un 51 % en peso y un tamaño de cristalito de 278.73 Å. Se observa un aumento en el porcentaje en peso de la especie BaTiO_3 (JCPDS 99-900-0000) a medida que aumenta el pH de la solución, disminuyendo el tamaño de los cristales, siendo las soluciones con pH 7 y 8 las que presentan el mayor contenido de la fase deseada, superior al 95 % en peso, además de un tamaño de cristalito de 274.84 Å.

Tabla 3.2 Parámetros cristalinos de los polvos de BT sintetizados mediante el método Pechini a partir de diferentes valores de pH de la solución precursora.

Muestra	Fases	Parámetros de red	Cristalito (Å)	% wt	Grupo espacial	X ²
pH 2	Amorfo	-	-	-	-	-
pH 3	BaTiO ₃	a= 4.01	278.73	51.41	P4mm	1.24
	BaCO ₃	a= 5.31; b= 8.89; c= 6.42	255.09	48.59	Pmcn	
pH 4	BaTiO ₃	a = 4.02	328.70	61.04	P4mm	1.42
	BaCO ₃	a= 5.33; b= 8.91; c= 6.41	923.89	38.95	Pmcn	
pH 5	BaTiO ₃	a= 4.01	304.11	63.57	Pm-3m	1.15
	BaCO ₃	a= 5.16; b= 7.89; c= 6.92	83.04	36.42	Pmcn	
pH 6	BaTiO ₃	a= 4.01	279.930	52.59	P4mm	1.23
	BaCO ₃	a= 5.30; b= 8.92; c= 6.46	579.66	47.40	Pmcn	
pH7	BaTiO ₃	a= 4.00	274.84	95.58	P4mm	1.22
	BaCO ₃	a= 5.26; b= 8.89; c= 6.46				

744.93	4.42	Pmcn				
pH8	BaTiO ₃	a= 3.99	279.38	95.78	P4mm	1.18
	BaCO ₃	a= 5.33; b= 8.71; c= 6.50	750.63	4.22	Pmcn	

Las muestras de BT se analizaron después de lavarlas 3 veces con HCl y agua desionizada (concentración molar de 1:6); los resultados se muestran en la Fig. 2. En todas las muestras solo se obtiene la presencia de la fase deseada BaTiO_3 (JCPDS 99-900-0000) debido a la eliminación de las fases secundarias observadas en la Fig. 3.1, por lo que es esencial realizar un proceso de lavado para obtener una mayor pureza del BT sintetizado por Pechini. La comparación entre las Fig. 3.4 y 3.5, junto con las tablas 3.2 y 3.3, destaca el papel crucial del proceso de lavado para lograr la pureza de fase. En la muestra lavada con pH 3, se obtuvo BT 100 % puro, un valor que incluso supera la pureza que se suele indicar para el BaTiO_3 comercial. Este resultado sugiere que la eliminación de las fases secundarias residuales es fundamental para estabilizar la estructura de perovskita. Aunque la estructura obtenida corresponde a la fase cúbica, cabe señalar que estudios anteriores han demostrado que esta fase puede contribuir a mejorar la constante dieléctrica [78]. Además, el tamaño de cristalito de ~ 30 nm observado aquí indica que el método Pechini en condiciones de pH controladas permite la síntesis de BT a nano escala con alta pureza, lo que puede tener un impacto directo en sus propiedades funcionales.

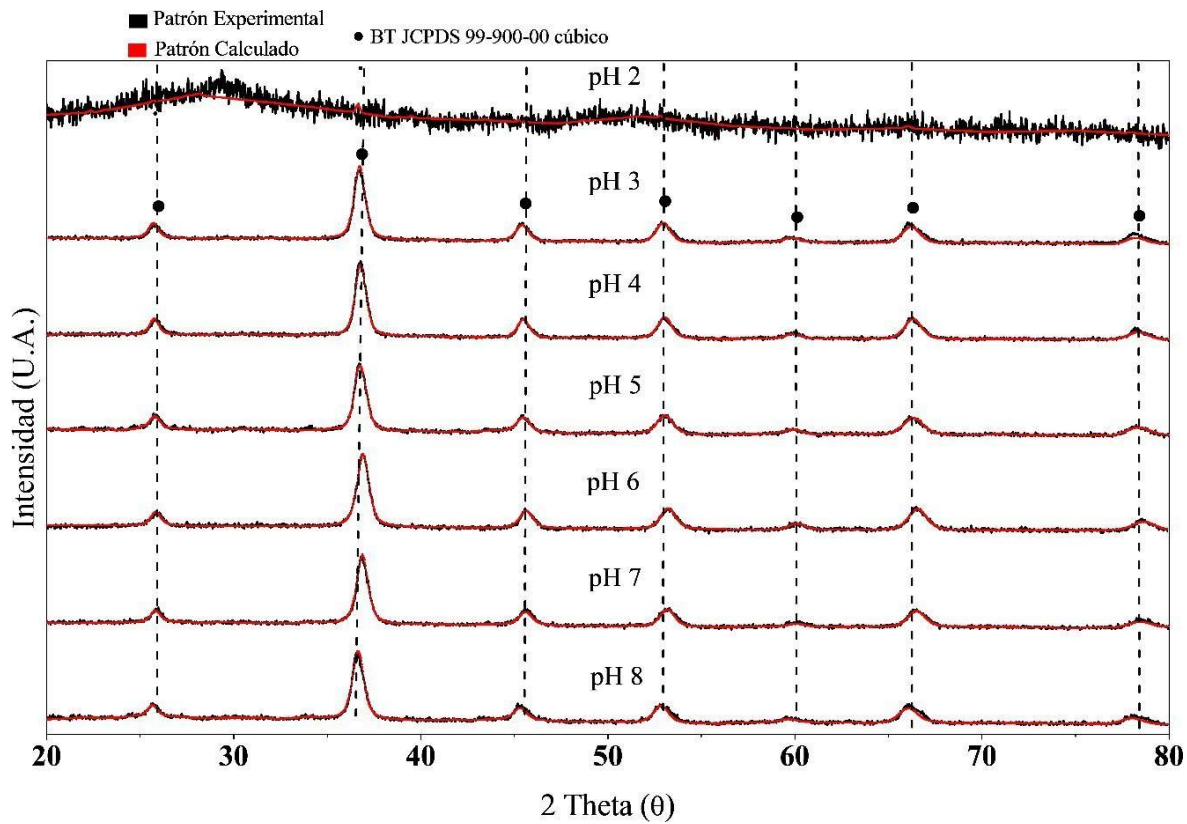


Figura 3.5 Patrones XRD de las muestras de BT sintetizadas mediante el método Pechini, en base al pH de la solución precursora, tras lavado con HCl, experimental y estándar calculado.

Tabla 3.3 Parámetros cristalinos de los polvos de BT después del lavado, sintetizados mediante el método Pechini a partir de diferentes valores de pH de la solución precursora

Muestra	Fases	Parámetros de red	Cristalito (Å)	% wt	Grupo espacial	X ²
pH 2	Amorfo	-	-	-	-	-
pH 3	BaTiO ₃	a= 4.01	301.43	100.00	P4mm	1.37
	BaCO ₃	-	-	-	Pmcn	
pH 4	BaTiO ₃	a = 4.00	320.01	99.09	P4mm	1.22
	BaCO ₃	a= 5.31; b= 53.69; c= 34.27	671.48	0.91	Pmcn	
pH 5	BaTiO ₃	a = 4.00	305.48	91.43	Pm-3m	1.11
	BaCO ₃	a= 4.45; b= 10.58; c= 7.91	957.62	0.71	Pmcn	
pH 6	BaTiO ₃	a = 3.99	248.81	99.29	P4mm	1.12
	BaCO ₃	a= 5.31; b= 8.89; c= 6.42	1006.34	0.71	Pmcn	
pH7	BaTiO ₃	a= 3.99	258.72	97.84	P4mm	1.20
	BaCO ₃	a= 5.36; b= 9.02; c= 6.74	597.19	2.16	Pmcn	
pH8	BaTiO ₃	a = 4.02 a = 4.99; b = 9.10;	277.28	99.73	P4mm	1.35

BaCO₃

c = 6.23

1026.52

0.27

Pmcn

3.4 Morfología de las pastillas de BT sinterizadas.

Se analizaron las pastillas sinterizadas mediante SEM-EDS. Las muestras mostraron morfologías esféricas con formas redondas (Fig. 3.6, columna 1) en todas las muestras de BT. Además de observar aglomerados de partículas (cúmulos), estos cúmulos presentaban formas subeudrales con una zona de ruptura marcada. Por lo tanto, el pH no indicaría una influencia significativa en la morfología de los aglomerados de partículas de BT. Para analizar la distribución elemental de los polvos de BT, se realizaron mapeos en todos los polvos (Fig. 3.6, columna 2), observándose una clara distribución de iones metálicos, Ti^{3+} y Ba^{3+} a lo largo del «cúmulo» de material BT, principalmente a pH 3, 4 y 7, la intensidad de la distribución coincide con el análisis de Rietveld de XRD, donde la cuantificación de la fase principal deseada BT está presente en todos los experimentos.

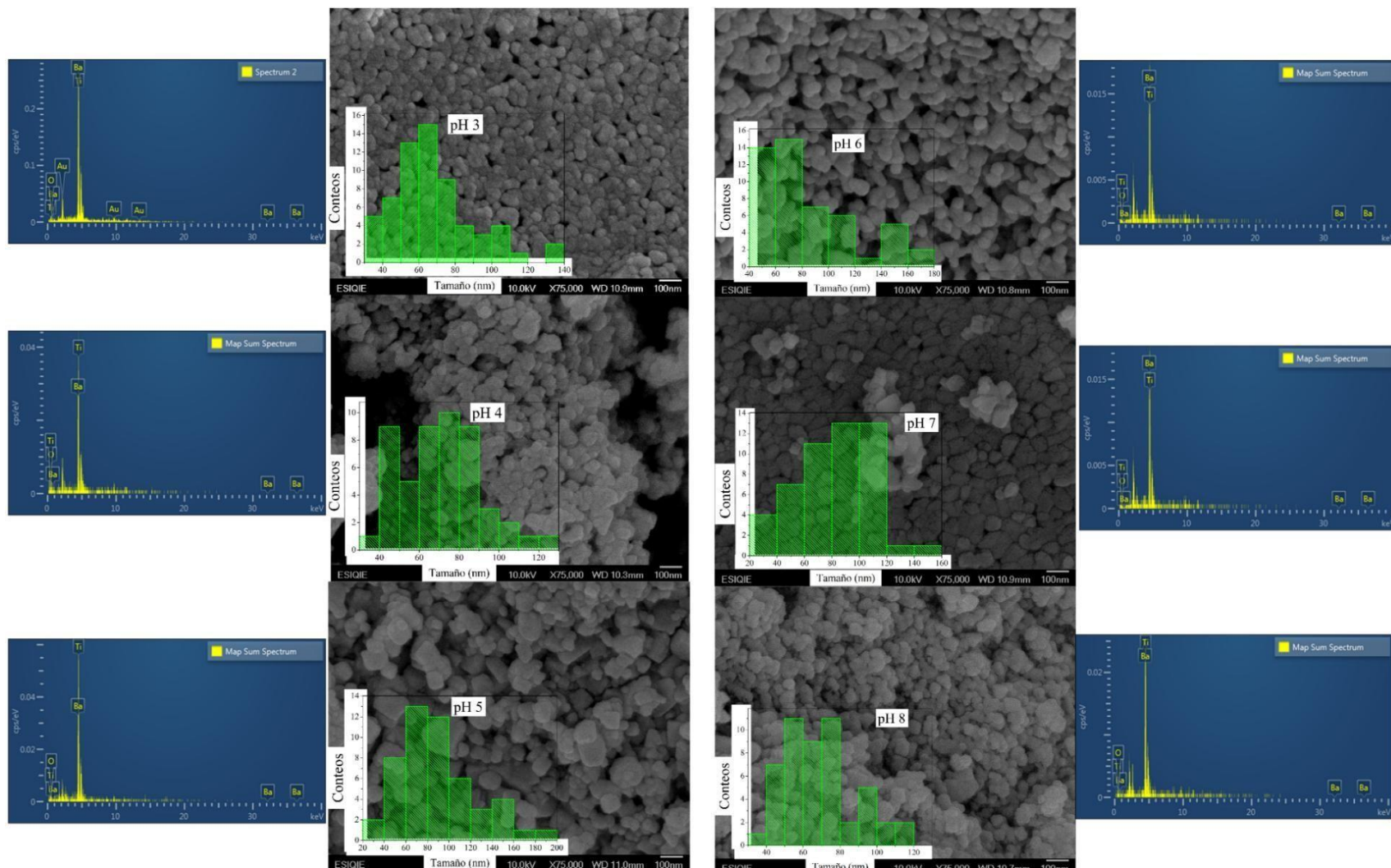


Figura 3.6 Morfología de los polvos de BT en función del pH de la solución precursora; columna 1, micrografías de los polvos obtenidos a partir de la síntesis de Pechini con pH 3, 4 y 5; columna 2, síntesis de Pechini con pH 6, 7 y 8.

3.5. Incorporación de iones Nb^{5+} y La^{3+} en la estructura del BaTiO_3 sintetizado por el método Pechini, análisis por Difracción de rayos X

La Fig. 3.7 muestra los difractogramas de DRX de las muestras de BT codopadas con iones Nb^{5+} y La^{3+} , mostrando comportamientos similares en las soluciones con adiciones del 0 al 3 % de soluciones con iones Nb y La; en el experimento de 6 % se generan más fases secundarias. En todas las muestras hay presencia de fases BT cúbicas (JCPDS 96-150-7758) y BT tetragonales (JCPDS 96-210-0860), por otro lado, la muestra del 6 % muestra la presencia de la fase secundaria BaCO_3 (JCPDS 96-901-0932). Para analizar el comportamiento en la estructura cristalina del BT al aumentar el porcentaje de adición de Nb^{5+} y La^{3+} , se realizó una ampliación del pico principal de la fase BT cercano a 36.5° , observando un desplazamiento hacia la derecha del pico principal a medida que aumenta el porcentaje de adición de los iones Nb^{5+} y La^{3+} , lo que indica una deformación en la red cristalina que genera una disminución de la distancia en los planos intersticiales atómicos del BT [142]. Los resultados del análisis de Rietveld se muestran en la tabla 3.4.

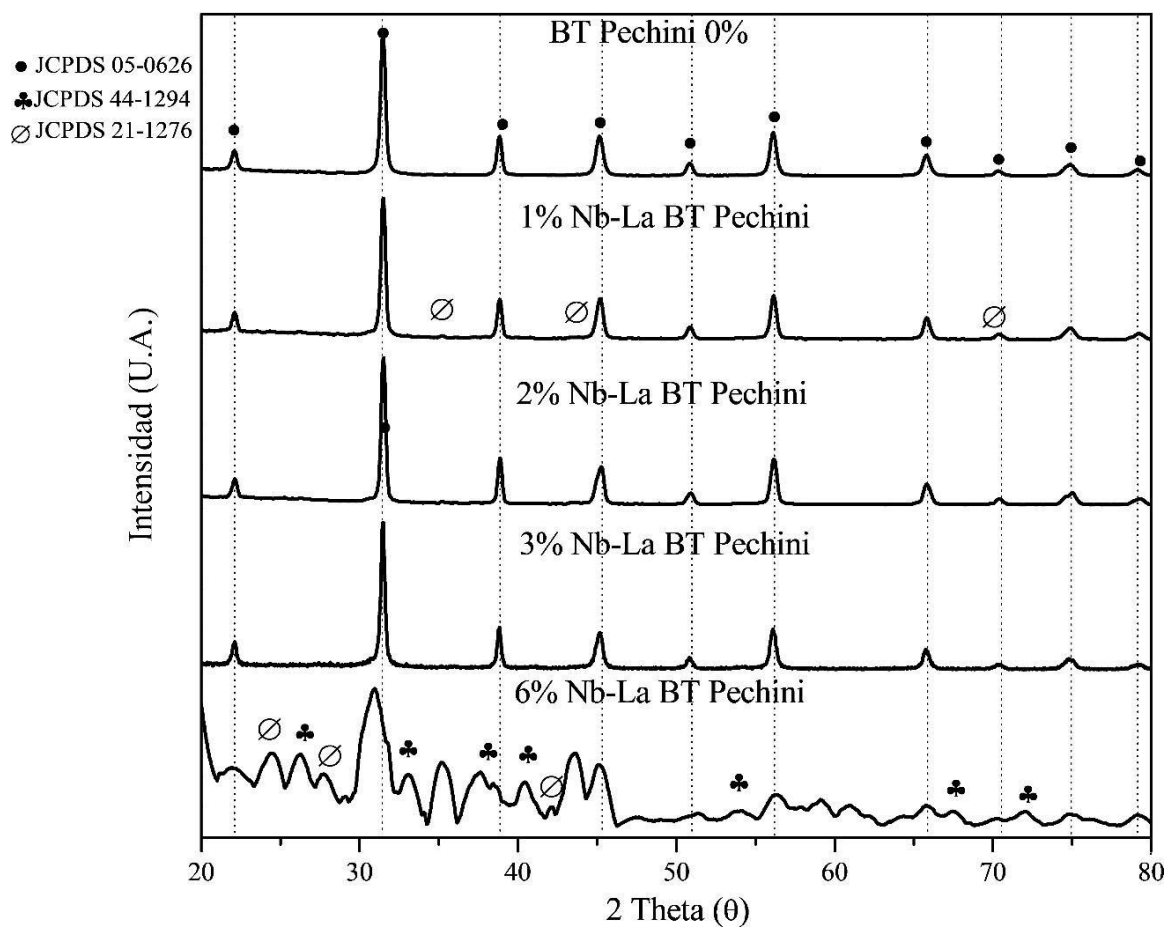


Figura 3.7 Análisis XRD de muestras de BT con una incorporación del 0 al 6 % de mezclas con Nb^{5+} y La^{3+} , refinamiento de Rietveld para obtener información sobre el tamaño de los cristales y la estructura cristalina.

Tabla 3.4 Análisis Rietveld de las muestras BT, datos microestructurales.

Muestra	Fases	Parámetros de red	JCPDS	COD ID	Tamaño de cristalito (Å)	% wt	Grupo espacial	χ^2
0%	BaTiO ₃ cubico	a= 4.01	99-900-0000	1507757	331.43	100.00	P4mm	1.37
	BaTiO ₃ tetragonal	-	96-210-0860	2100859	-	-	P4mm	
	BaCO ₃ orto-rrómbico	-	96-901-0932	9006838	-	-	Pmcn	
1%	BaTiO ₃ cubico	a= 3.97	99-900-0000	1507757	320.01	49.71	P4mm	1.08
	BaTiO ₃ tetragonal	a= 4.00 c= 4.01	96-210-0860	2100859	251.05	50.29	P4mm	
	BaCO ₃ orto-rrómbico	-	96-901-0932	9006838	-	-	Pmcn	
2%	BaTiO ₃ cubico	a= 5.92	99-900-0000	1507757	253.72	52.53	Pm-3m	1.10
	BaTiO ₃ tetragonal	a= 3.98 c= 4.00	96-210-0860	2100859	359.56	47.17	P4mm	
	BaCO ₃ orto-rrómbico	-	96-901-0932	9006838	-	-	Pmcn	
3%	BaTiO ₃ cubico	a= 4.00	99-900-0000	1507757	248.67	40.06	P4mm	1.26
	BaTiO ₃ tetragonal	a= 4.03 c= 4.00	96-210-0860	2100859	198.27	59.94	P4mm	
	BaCO ₃ orto-rrómbico	-	96-901-0932	9006838	-	-	Pmcn	
6%	BaTiO ₃ cubico	a= 3.99	99-900-0000	1507757	238.05	39.90	Pm-3m	1.27
	BaTiO ₃ tetragonal	a= 3.98 c= 4.01	96-210-0860	2100859	289.16	39.62	P4mm	
	BaCO ₃ orto-rrómbico	a= 4.99 b= 9.10 c= 6.23	96-901-0932	9006838	1026.52	20.48	Pmcn	

Se puede observar de la Fig. 3.7 que el BT sin dopar solo presenta una fase BT 100 % cúbica y un tamaño de cristalito de 331 Å, ya que el contenido de adición de iones Nb y La aumenta el tamaño de cristalito de la fase BT cúbica (JCPDS 99-900-0000) y disminuye hasta 238.05 Å en el sistema al 6 %; este comportamiento coincide con el desplazamiento del pico principal de la fase BT que se muestra en la Fig. 3.7. Además, se observó que al añadir iones Nb^{5+} y La^{3+} se genera la estabilidad de la fase tetragonal BT (JCPDS 96-210-0860), siendo el sistema al 3 % el que presentó el mayor contenido (59.94 % en peso), grupo espacial $P4mm$ y un tamaño de cristalito de 198.27 Å; esta fase es fundamental para el comportamiento ferroeléctrico de los polvos [58]; por lo tanto, se pudo establecer que para la síntesis de BT por Pechini, la adición de iones que estabilizan la fase tetragonal es fundamental. En cuanto a los demás sistemas, solo la fase secundaria BaCO_3 (JCPDS 96-901-0932), grupo espacial $Pm\bar{c}n$ y tamaño de cristalito de 1026.52 Å están presentes en el sistema al 6 %. El refinamiento de Rietveld se encuentra dentro de la desviación ideal para este tipo de isotropía ($\chi^2 < 3$).

3.6. Incorporación de iones Nb^{5+} y La^{3+} en la estructura del BaTiO_3 sintetizado por el método Pechini, análisis de la microestructura por MEB

Se obtuvieron las micrografías obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de alta resolución para las cinco muestras de polvos BT a X90000 aumentos, para apreciar la microestructura de las partículas y relacionar su morfología con los porcentajes de adición de las soluciones con iones Nb^{5+} y La^{3+} . Los resultados se muestran en la Fig. 3.8.

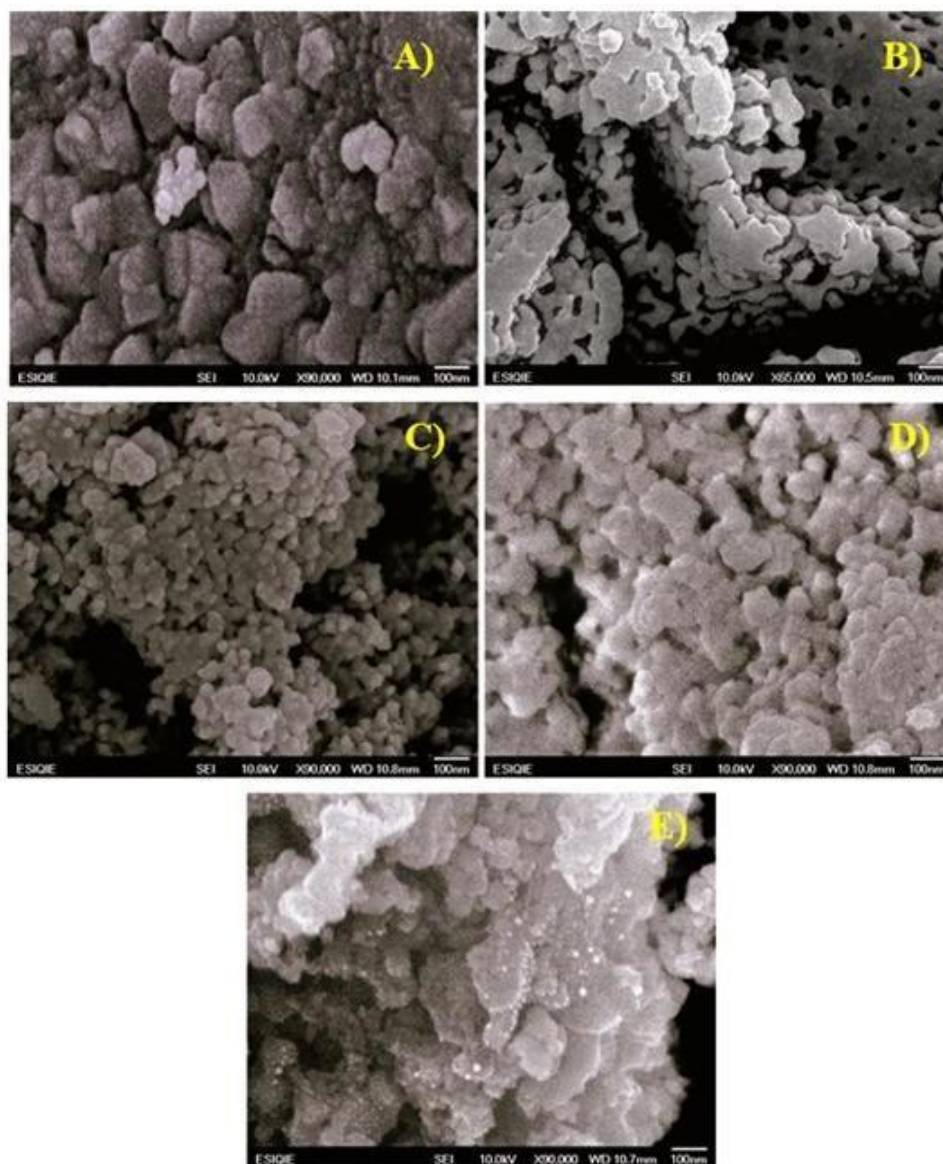


Figura 3.8 Micrografías HRSEM obtenidas a 90000x de muestras de BT calcinadas a 750 °C, A) muestra de BT con 0 % adición de dopantes Nb-La, B) muestra de BT con 1 % adición de dopantes Nb-La, C) muestra de BT con 2 % adición de dopantes Nb-La, D) muestra de BT con 3 % adición de dopantes Nb-La y E) muestra de BT con 6 % adición de dopantes Nb-La.

En la micrografía MEB de la Fig. 3.8 A), correspondiente a los polvos sin adición de dopantes (0 %), se evidencia una morfología poliédrica definida. Este sistema de control exhibe un tamaño de partícula significativamente mayor en comparación con las muestras dopadas, lo que sugiere que la ausencia de aditivos favoreció un crecimiento de grano sin

restricciones durante el proceso de síntesis. En cuanto al sistema con 1 % de incorporación de dopantes, este presenta un cambio en la forma de las partículas, donde se aprecia un crecimiento en los cuellos de contacto entre ellas, además, presentan un contorno redondeado en sus vértices, en comparación con el cerámico de 0% de dopante. Este tipo de morfología, según Tawatia et. al [79], se debe a variaciones en el proceso de calcinación, donde una temperatura localizada más alta en los puntos de interacción entre las partículas generó esta morfología [80-81]. Para los sistemas al 2 % y al 3 % de incorporación de dopantes, se observaron comportamientos similares, donde se exhiben grupos de partículas de menos de 100 nm, lo que concuerda con Demirörs et. al. [82], que establece que las partículas de BT menores de 100 nm tienden a formar aglomerados, en su morfología también se asemejan a poliedros con caras bien definidas. Por otro lado, el sistema al 6 % presenta morfologías irregulares y la presencia de grupos de partículas es más marcada; sin embargo, su morfología no está muy bien definida, lo que podría deberse a la presencia de las fases secundarias que se encuentran en el análisis de Rietveld que se muestra en la Tabla 3.4.

3.7. Incorporación de iones Nb^{5+} y La^{3+} en la estructura del BaTiO_3 sintetizado por el método Pechini, análisis de propiedades eléctricas

La Fig. 3.9 muestra el comportamiento de la permitividad eléctrica (ϵ) en función de la temperatura para polvos de BaTiO_3 (BT) sintetizados por el método Pechini y sinterizados a 1250 °C durante 4 horas, medidos a una frecuencia fija de 10 kHz y para diferentes concentraciones (1, 2, 3 y 6 % de incorporación de dopantes Nb^{5+} y La^{3+}). La tendencia general mostró una disminución progresiva de la permitividad con el incremento de la temperatura, acompañada de valores absolutos (dichos valores indican la magnitud real y medible de la permitividad eléctrica en un punto específico, por ejemplo, a una temperatura fija p. ej. 60 °C, en contraste con la tendencia o el comportamiento relativo del gráfico) que dependen fuertemente de la composición. Este comportamiento puede interpretarse de manera consistente al relacionarlo con los resultados estructurales obtenidos por difracción de rayos X (DRX) y con la microestructura observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Desde el punto de vista estructural, en el análisis por DRX se identificó únicamente la fase cúbica del BaTiO_3 , un aspecto clave para interpretar la respuesta dieléctrica obtenida. En

condiciones ideales y a escala macroscópica, el BaTiO_3 presenta una transición ferroeléctrica–paraeléctrica alrededor de $120\text{ }^\circ\text{C}$, asociada al cambio de fase tetragonal a cúbica, lo cual suele manifestarse como un máximo pronunciado de la permitividad (temperatura de Curie) [83]. Sin embargo, en este caso no se observó un pico agudo característico, sino más bien una respuesta suavizada y uniformemente decreciente con la temperatura. Esto sugiere que la transición ferroeléctrica es nula o altamente difuminada, lo cual es coherente con la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente detectada por DRX.

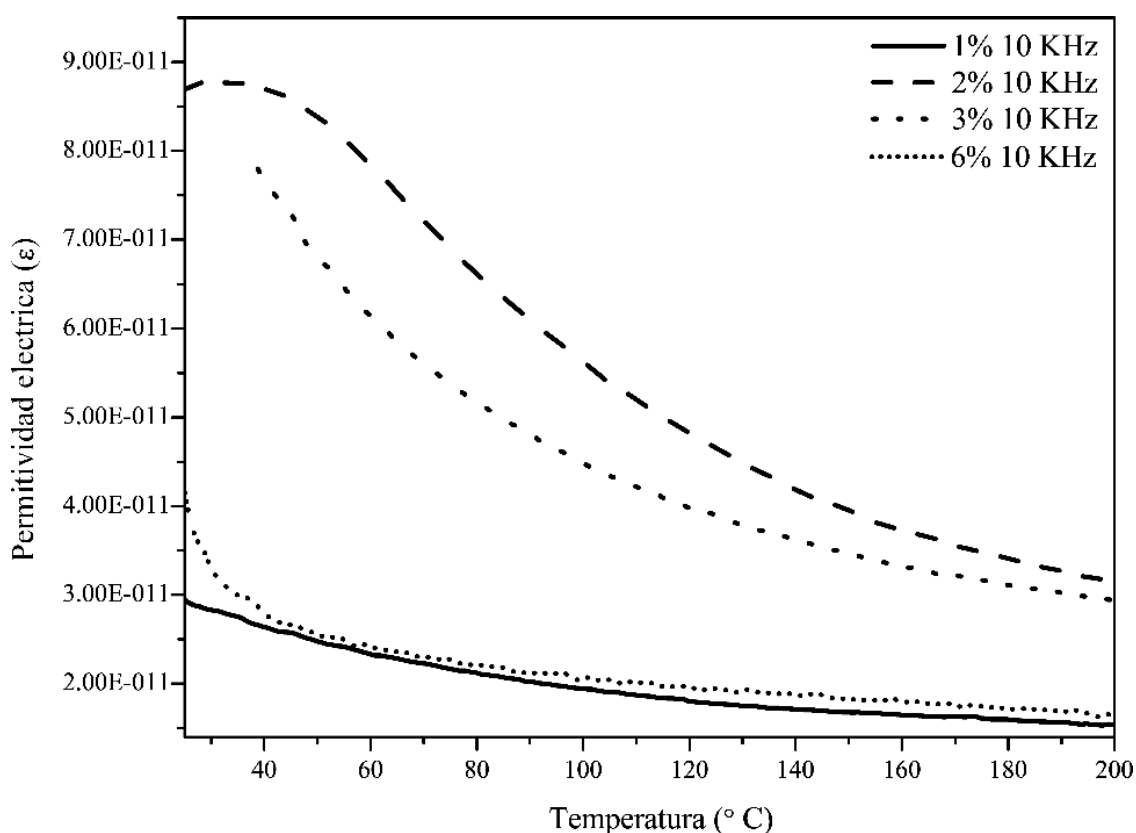


Figura 3.9 Respuesta dieléctrica del BaTiO_3 sintetizado por el método Pechini y sinterizado a $1250\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Fig. 3.8 se presenta la microestructura analizada mediante MEB, con tamaños de grano entre 100 nm y 200 nm y formas regulares, desempeña un papel fundamental en esta estabilización estructural y en la respuesta dieléctrica. Está reportado que, cuando el tamaño

de grano del BaTiO₃ disminuye por debajo de ~300 nm, la distorsión tetragonal se reduce considerablemente y el material tiende a comportarse como para eléctrico incluso a temperatura ambiente [84]. En esta región nanométrica, la alta fracción de volumen asociada a bordes de grano, así como las tensiones internas y la reducción de dominios ferroeléctricos estables, limitan la polarización espontánea y favorecen la simetría cúbica. Por lo tanto, la ausencia de fases secundarias y la presencia exclusiva de la fase cúbica concuerdan directamente con los tamaños de grano nanométricos observados [137].

El método Pechini utilizado para la síntesis de los polvos también contribuye de manera decisiva a esta microestructura. Este método de síntesis permite una mezcla homogénea a nivel molecular de los cationes Ba²⁺ y Ti⁴⁺, lo que favorece la formación de partículas finas y químicamente uniformes tras la calcinación y sinterización. Aun después del tratamiento térmico a 1250 °C por 4 horas, el crecimiento de grano fue limitado, dando lugar a partículas bien definidas, regulares y de tamaño nanométrico, como se observa en las Fig. 3.6 y 3.8., respectivamente. Esta homogeneidad microestructural minimiza la formación de defectos macroscópicos —tales como porosidad residual intergranular o heterogeneidades de fase— debido a una cinética de sinterización uniforme. No obstante, esta misma condición incrementa la densidad de defectos puntuales y la fracción volumétrica de regiones intergranulares, factores que gobiernan de manera directa la respuesta dieléctrica.

En la Fig. 3.9., las diferencias en la magnitud de la permitividad entre las distintas concentraciones pueden atribuirse a variaciones en la densidad de defectos, en la polarización interfacial y en la movilidad de cargas atrapadas en los bordes de grano. Las composiciones con mayor permitividad a bajas temperaturas sugieren una mayor contribución de mecanismos de polarización, posiblemente asociados a defectos inducidos por la composición y al efecto Maxwell–Wagner típico de materiales policristalinos nanométricos [83]. No obstante, conforme aumenta la temperatura, la agitación térmica reduce la alineación de dipolos y la acumulación de carga en las interfaces, lo que explica la disminución progresiva de ϵ' [83, 137].

En conjunto, la imagen refleja un comportamiento dieléctrico coherente con un BaTiO₃ nanocristalino, estructuralmente cúbico y con transición ferroeléctrica difusa o prácticamente suprimida. La correlación entre DRX, MEB y propiedades eléctricas confirma que la microestructura fina obtenida por el método Pechini, aun después de la sinterización a alta

temperatura, domina la respuesta dieléctrica del material, evidenciando la estrecha relación entre tamaño de grano, fase cristalina y propiedades funcionales en el BaTiO₃.

3.8. Conclusiones del capítulo

El estudio del comportamiento dieléctrico del BaTiO₃ sintetizado mediante el método Pechini y sinterizado a 1250 °C durante 4 horas permitió establecer conclusiones sólidas respecto a la relación entre estructura cristalina, microestructura y propiedades eléctricas, así como la viabilidad de este método de síntesis para la obtención de materiales funcionales. Los resultados obtenidos indicaron que el material presentó una respuesta dieléctrica estable, reproducible y coherente con un BaTiO₃ nanocrystalino de fase cúbica, lo cual concuerda plenamente con los análisis estructurales y microestructurales realizados por DRX y MEB. Desde el punto de vista dieléctrico, la ausencia de un máximo pronunciado de la permitividad asociado a la transición ferroeléctrica clásica del BaTiO₃ confirma que el material se encuentra estabilizado en la fase cúbica en el intervalo de temperaturas analizado. Este comportamiento es característico de materiales con tamaños de grano en el rango nanométrico (100–200 nm), donde los efectos de tamaño, la alta densidad de límites de grano y la reducción del volumen efectivo de dominios ferroeléctricos conducen a una transición difusa o incluso a la supresión de la ferroelectricidad macroscópica. La disminución gradual de la permitividad con el incremento de la temperatura refleja un régimen predominantemente paraeléctrico, en el cual la polarización inducida disminuye debido a la agitación térmica y a la limitada contribución de mecanismos de polarización dipolar de largo alcance.

En materiales policristalinos nanométricos como los obtenidos en este trabajo, los bordes de grano actúan como regiones activas para la acumulación de carga, favoreciendo procesos de polarización tipo Maxwell–Wagner, especialmente a frecuencias intermedias como 10 kHz. Este tipo de respuesta, si bien difiere del comportamiento ferroeléctrico clásico, resulta atractiva para aplicaciones donde se requiere una permitividad moderada, térmicamente estable y con baja sensibilidad a transiciones abruptas de fase.

En cuanto a la viabilidad del método Pechini, los resultados confirman que se trata de una ruta de síntesis altamente adecuada para la obtención de BaTiO₃ con elevada homogeneidad química, control microestructural y ausencia de fases secundarias. La formación exclusiva

de la fase cúbica evidenciada por DRX demuestra que el método permite un control efectivo de la estequiometría y de la distribución de los cationes a nivel atómico. Asimismo, la microestructura regular y el tamaño de grano fino observados por HRSEM indicaron que, incluso tras un tratamiento térmico relativamente severo, el crecimiento de grano puede mantenerse limitado, lo cual es una ventaja significativa frente a métodos de síntesis en estado sólido convencionales.

En conclusión, el método Pechini es plenamente viable para la síntesis de BaTiO_3 nanocristalino con propiedades dieléctricas controladas. Si bien la microestructura obtenida favorece un comportamiento paraeléctrico, este tipo de respuesta es deseable para aplicaciones específicas como capacitores cerámicos estables, dispositivos electrónicos de baja pérdida y sistemas donde la estabilidad térmica de la permitividad es prioritaria. Además, el método ofrece una plataforma versátil para futuros estudios de dopaje y optimización microestructural orientados a modular la respuesta dieléctrica y recuperar, si se desea, características ferroeléctricas mediante el control del tamaño de grano y las condiciones de sinterización.

3.9. Referencias del capítulo

- [59] Kim, Y., Jeong, E., Kim, H. S., & Lee, J. W. (2024). Controlling Chelation and Esterification in Pechini Synthesis for Enhancing Chemical Looping Steam Methane Reforming Using LaFeO₃ Perovskite. *ChemSusChem*, 18(4), e202400761. <https://doi.org/10.1002/cssc.202400761>
- [60] Sharma, S., & Kumar Dubey, S. (2022). Facile synthesis process & FTIR characterization study of prepared silicate powder sample. *International Journal Of Materials Science*, 3(1).
- [61] MHasnat, K., Kamel, N., Moudir, D., Mouheb, Y., Kamariz, S., & Arabi, A. E. (2020). FTIR and Raman Spectroscopic Study of a Complex Perovskite: Ca_{0.91}-XCe_{0.09}Rb_{0.04}Csx[(Zr_{0.50}Ti_{0.45})Al_{0.05}]O₃, X=0.2 to 0.4, Dedicated for Radioactive Waste Confinement. *Advances in Materials Sciences*, 20(2), 81-94. <https://doi.org/10.2478/adms-2020-0012>
- [62] Zaidi, L., Boukerika, A., Larbah, Y., Benharrat, L., Hammoum, K., Selmi, N., & Guerbous, L. (2022). Phase stabilization and luminescence properties of Gd₃Al₅O₁₂: CE Nanopowders prepared by Pechini Method: Effect of pH and annealing temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 286, 126182. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126182>
- [63] Kumar, S., & Messing, G. L. (1992). Synthesis of barium titanate by a basic pH pechini process. *MRS Proceedings*, 271. <https://doi.org/10.1557/proc-271-95>
- [64] Hu, H., Zhang, R., Kong, Z., Wang, K., Ying, W., Wang, J., & Zhu, J. (2019). Bio-based poly(butylene furandicarboxylate)-b-poly(ethylene glycol) copolymers: The effect of poly(ethylene glycol) molecular weight on thermal properties and hydrolysis degradation behavior. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2(4), 167-177. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.09.002>
- [65] Aktaş, P. S. (2020). Synthesis and Characterization of Barium Titanate Nanopowders by Pechini Process. *Celal Bayar Universitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 293-300. <https://doi.org/10.18466/cbayarfbe.734061>
- [66] Yosenick, T. J. (2005). Synthesis and colloidal properties of anisotropic hydrothermal barium titanate (Doctor of Philosophy by Materials Science and Engineering). The Pennsylvania State University, The Graduate School Department of Materials Science

and Engineering.

- [67] Kovalenko, O. A. (2022). The influence of the precursor composition on the peculiarities of the barium titanate formation. *Ukraïns'kij himičnij žurnal*, 88(8), 66-78.
<https://doi.org/10.33609/2708-129x.88.08.2022.66-78>
- [68] Rohanifar, A., Alipourasiabi, N., Sunder, G. S. S., Lawrence, J. G., & Kirchhoff, J. R. (2020). Reversible chelating polymer for determination of heavy metals by dispersive micro solid-phase extraction with ICP-MS. *Mikrochimica Acta*, 187(6).
<https://doi.org/10.1007/s00604-020-04308-5>
- [69] Ciupa-Litwa A, Ptak M, Kucharska E, Hanuza J, Mączka M. Vibrational properties and DFT calculations of perovskite-type methylhydrazinium manganese hypophosphite. *Molecules*. 2020;25(21):5215. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25215215>
- [70] Almeida GN, de Souza RN, Lima LFS, Mohallem NDS, da Silva EP, Silva AMA. The influence of the synthesis method on the characteristics of BaTiO₃. *Materials (Basel)*. 2023;16(8):3031. <http://dx.doi.org/10.3390/ma16083031>
- [71] Tangwivat S, Milne SJ. Barium titanate sols prepared by a diol-based sol–gel route. *J Non Cryst Solids*. 2005;351(12–13):976–80.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.12.008>
- [72] Öge, T. Ö., & Gökçe, H. (2020). Structural, spectroscopic (FT-IR, RAMAN, NMR and UV-VIS.) and theoretical investigations of cyclopentolate. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 13(1), 314-333. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.632227>
- [73] Ulanova, A. A., Stolpovskaya, N. V., Chertov, S. S., Kruzhilin, A. A., & Шихалиев, X. C. (2022). Modification of epoxidized methyl esters of sunflower oil fatty acids with some diols. *IOP conference series*, 1052(1), 012094.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/1052/1/012094>
- [74] Haroon, A., Rai, P., & Uddin, I. (2019). Synthesis, characterization and dielectric properties of BaTiO₃ nanoparticles. *International Journal of Nanoscience*, 19(01), 1950001. <https://doi.org/10.1142/s0219581x19500017>
- [75] Shang, F., Wei, J., Deng, Y., Tang, G., Xu, J., Zhou, D., Xu, H., & Chen, G. (2023). A novel route to produce BaTiO₃ glass-ceramics with nanosized cubic BaTiO₃ phase precipitating for high energy-storage applications. *Journal Of The European Ceramic Society*, 43(8), 3307-3317. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.026>

- [76] Domínguez -Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Brachetti-Sibaja, S. B., Rodríguez-Salazar, A. E., Gutiérrez-Galicia, F., Ramírez-Meneses, E., & Licona-Aguilar, Á. I. (2023). Developing ABO₃ perovskites synthesized by the Pechini method for their potential application as cathode material in solid oxide fuel cells: Structural and electrical properties. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 63(2), 145-158. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2023.09.001>
- [77] Basha, M. T., Abou-Krishna, M. M., Saad, F. A., Shah, R. K., & Abdelrahman, E. A. (2025). Pechini derived multifunctional MgO based chromate nanocomposites for superior brilliant green dye adsorption. *Scientific Reports*, 15(1), 28294. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-14271-x>
- [78] Wu, X., Zhao, H., Han, W., Wang, Z., Li, F., Li, J., & Xue, W. (2023). Facile preparation and dielectric properties of BaTiO₃ with different particle sizes and morphologies. *RSC Advances*, 13(16), 11002-11009. <https://doi.org/10.1039/d2ra08334e>
- [79] Tewatia, K., Sharma, A., Sharma, M., & Kumar, A. (2020). Factors affecting morphological and electrical properties of Barium Titanate: A brief review. *Materials Today Proceedings*, 44, 4548-4556. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.813>
- [80] Colombari, P. (2020). Chemical Preparation Routes and Lowering the Sintering Temperature of Ceramics. *Ceramics*, 3(3), 312-339. <https://doi.org/10.3390/ceramics3030029>
- [81] Tihiti, M., Ibrahim, J. E. F. M., Basyooni, M. A., En-Nadir, R., Belaid, W., Hussainova, I., & Kocserha, I. (2023). Development of Yttrium-Doped BaTiO₃ for Next-Generation Multilayer Ceramic Capacitors. *ACS Omega*, 8(9), 8448-8460. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07497>
- [82] Demirörs, A. F., & Imhof, A. (2009). BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃, and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ Particles: A General Approach for Monodisperse Colloidal Perovskites. *Chemistry Of Materials*, 21(13), 3002-3007. <https://doi.org/10.1021/cm900693r>
- [83] Manika, G. C., Andrikopoulos, K. S., & Psarras, G. C. (2020). On the Ferroelectric to Paraelectric Structural Transition of BaTiO₃ Micro-/Nanoparticles and Their Epoxy Nanocomposites. *Molecules*, 25(11), 2686. <https://doi.org/10.3390/molecules25112686>
- [84] Kumazawa, T., & Suzuki, H. (2020). Improvement in sinterability and high-temperature mechanical properties by grain boundary design for high purity mullite ceramics:

Crystallization of grain-boundary glassy phase. Journal Of The Ceramic Society Of Japan, 128(10), 685-692. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20092>

4. CAPÍTULO 4 Síntesis de BaTiO₃ por el método hidrotermal

4.1. Efecto de la relación molar Ba:Ti en la síntesis de BaTiO₃, análisis por DRX

Los patrones de DRX obtenidos para los cerámicos basados en BT sintetizadas con diferentes relaciones molares Ba:Ti y sinterizadas a 1250 °C durante 4 h en atmósfera de aire se muestran en la Fig. 4.1. Para las muestras en las que la relación molar Ba:Ti era de 1:1 y 2:1, se observó una mezcla de las fases secundarias BaTi₂O₅ (JCPDS 381481) y Ba₂TiO₄ (JCPDS 260321) con la fase ferroeléctrica tetragonal BT (JCPDS 020626). La fase Ba₂TiO₄ (ortotitanato de bario) es un material cerámico perteneciente al sistema BaO-TiO₂ que presenta una estructura cristalina ortorrómbica y se caracteriza por su alta estabilidad térmica y química, así como por su baja constante dieléctrica en comparación con otros titanatos de bario como el BT, cuya presencia puede afectar negativamente a las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas de los materiales diseñados para aplicaciones electrónicas [85, 86, 87]. La formación de las fases secundarias BaTi₂O₅ y Ba₂TiO₄ está relacionada con una cinética asimétrica entre los iones Ba²⁺ y (Ti(OH)₆)⁻², lo que provoca un bajo equilibrio de la composición local [88]. Otra causa de la formación de estas fases secundarias se atribuye al exceso de titanio en soluciones con pH alcalino [89], debido a que el bario tiene una baja solubilidad y, por lo tanto, una menor reacción con los iones Ti [86]. Por otro lado, también se observa en la Fig. 4.1. que en el patrón XRD obtenido para la muestra sintetizada utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, solo se identifica la fase ferroeléctrica tetragonal BT (JCPDS 020626) en las posiciones $2\theta \approx 22, 31, 38, 45$, picos principales, lo que indicaba una pureza máxima de la fase BT. La división de los planos (002) y (200) en el pico cercano a 45° en el patrón XRD (particularmente en la región entre 44° y 46° 2θ con radiación Cu K α) es una característica clave que revela información estructural importante sobre este material [90]. Este fenómeno está directamente relacionado con la estructura cristalina tetragonal del BT a temperatura ambiente [92]. En esta etapa, debido a la distorsión tetragonal, los planos (002) y (200) ya no son equivalentes, lo que da lugar a la aparición de dos picos separados en lugar de uno. Sin embargo, si el BT adopta una estructura cúbica, estos planos se vuelven equivalentes y el difractograma muestra un solo pico en esa región, ya que no hay distorsión que los diferencie. Por lo tanto, la presencia de división es un indicador directo de la fase

tetragonal, que está estrechamente relacionada con la propiedad ferroeléctrica del BT [93]. Su análisis es esencial para confirmar la fase cristalina, evaluar la pureza estructural del material y correlacionar la microestructura con sus propiedades funcionales.

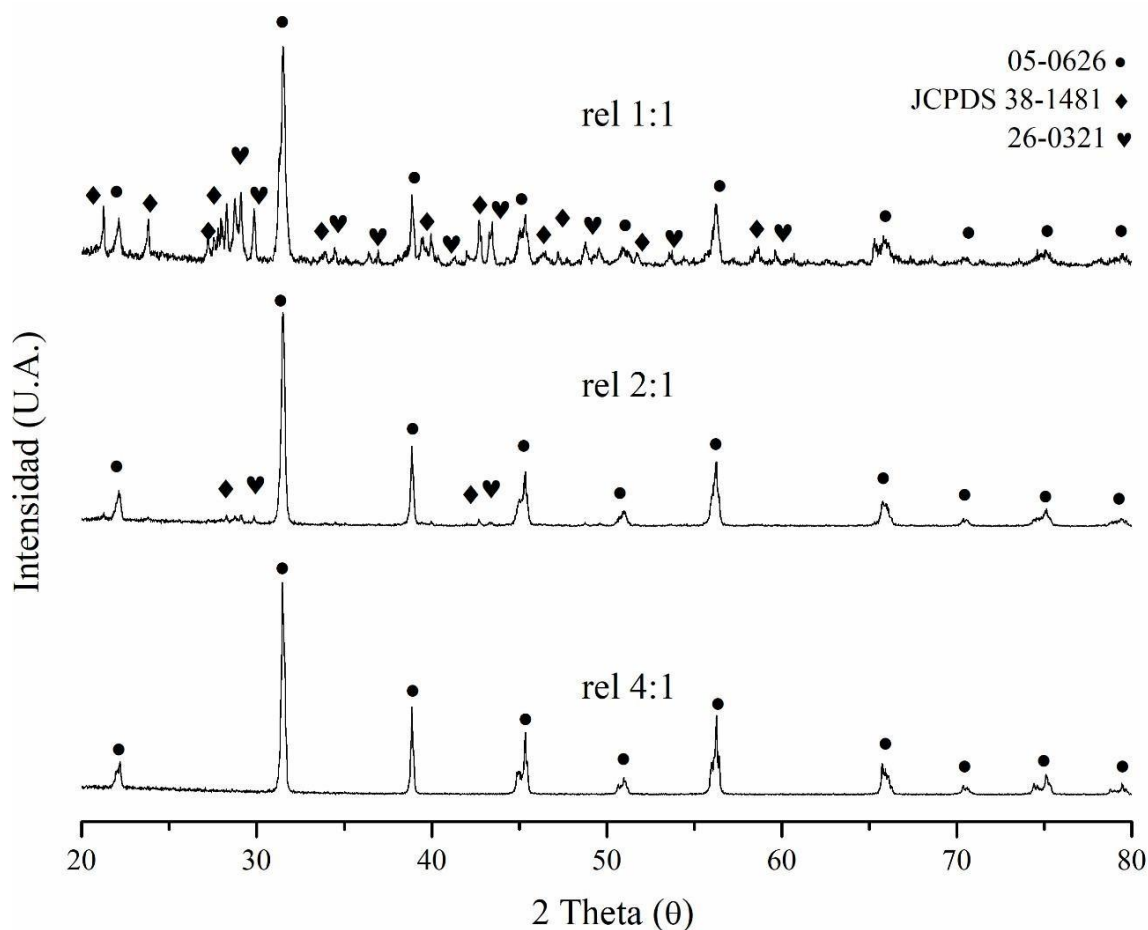


Figura 4.1 Patrones de DRX de las muestras de polvos sintetizados con diferentes relaciones molares Ba:Ti y sinterizados a 1250 °C durante 4 h en atmósfera de aire.

4.2. Efecto de la temperatura de sinterización

La temperatura de sinterización del BT es un factor clave para determinar su microestructura, fase cristalina y propiedades funcionales [93, 85, 94-96]. Una temperatura adecuada permite una mayor densificación y un crecimiento controlado del grano, lo que influye directamente en sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas [85, 87]. Por otro lado, una temperatura de sinterización inadecuada puede generar fases secundarias o defectos estructurales que afectan

negativamente a su rendimiento en aplicaciones electrónicas [97-99]. En este estudio, de acuerdo con los resultados que se muestran en la Fig. 4.1, se evaluó el efecto de la temperatura de sinterización utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, evaluando cuatro temperaturas de sinterización diferentes: 1250, 1275, 1300 y 1325 °C y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min [57]. Los patrones de DRX obtenidos de cada muestra sinterizada se muestran en la Fig. 4.2. En los resultados correspondientes a las muestras sinterizadas a 1250 °C y 1275 °C se observó una mezcla de ortotitanato de bario (Ba_2TiO_4) (JCPDS 260321) en las posiciones $2\theta \approx 29,20, 77^\circ$ y BT (JCPDS 050626). Por el contrario, en las muestras sinterizadas a 1300 y 1325 °C, solo se identificó la presencia de la fase tetragonal ferroeléctrica BT (JCPDS 050626). Una vez más, se corroboró la estabilidad de la fase tetragonal debido a la presencia de la división de los planos (002) y (200) en el pico cercano a 45° [85], lo que indica una correcta evolución de la fase ortorrómbica ($\text{Amm}2$) a la fase tetragonal (P4mm) [87].

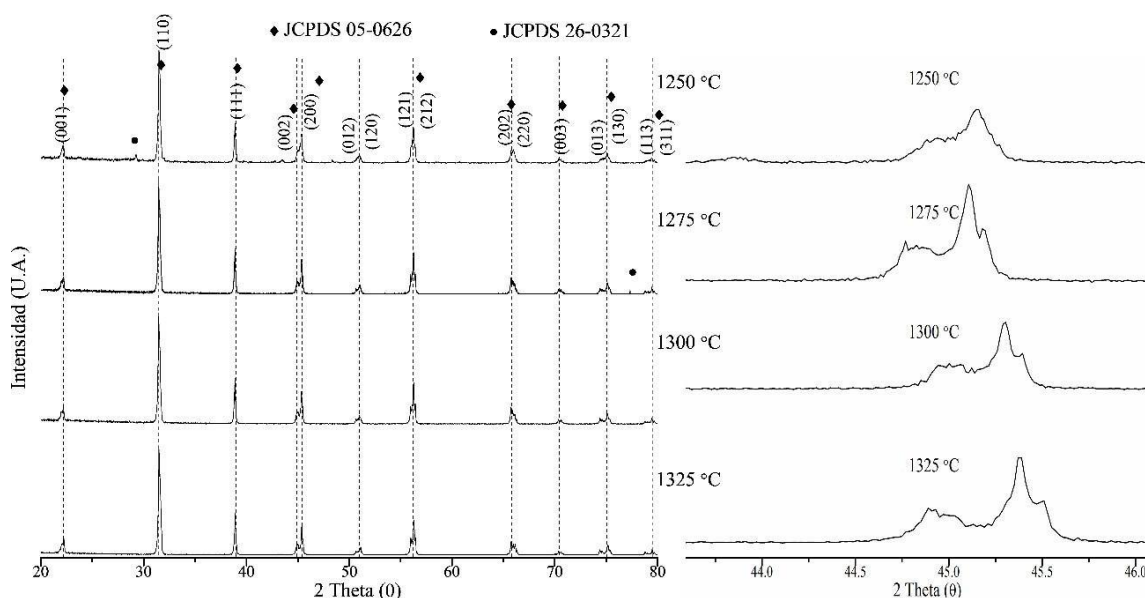


Figura 4.2 (a) Patrones de DRX de las muestras sinterizadas al aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C durante 4 h y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min. (Ba:Ti = 4:1). (b) Ampliación en $2\theta \approx 43,5-56,5^\circ$.

En la Fig. 4.2 (b) se muestra la evolución de la división de los planos (002) y (200) y se observó un ligero desplazamiento hacia la derecha al aumentar la temperatura de

sinterización. Este fenómeno se atribuyó a la distorsión de la red que surge cuando se expanden los parámetros de la red de la celda unitaria; dicha expansión induce tensión y desorden interno, en consonancia con las observaciones realizadas en cerámicas avanzadas [100].

Se estudió la evolución estructural de la fase BT a través de los cambios en sus parámetros de red (a y c) a cada temperatura de sinterización. Los parámetros de red calculados, la relación de tetragonalidad (c/a) y el tamaño de los cristales se calcularon utilizando la ecuación (1) y se muestran en la tabla 2. Es bien sabido que el parámetro c/a es un indicador directo del desplazamiento del ion Ti^{4+} dentro del octaedro TiO_6 , que genera un momento dipolar responsable de la ferroelectricidad [101]. Una relación c/a superior a 1 indica una distorsión tetragonal, lo que indica una fuerte polarización espontánea. Por otro lado, el tamaño de los cristales de BT se refiere al tamaño de las regiones ordenadas de forma coherente dentro de cada partícula o grano y puede influir significativamente en sus propiedades estructurales y funcionales [96]. La relación de tetragonalidad (c/a) calculada en todas las muestras se midió >1 , lo que indicaba la tetragonalidad de los sistemas analizados [88]. De manera similar, el parámetro de tetragonalidad mostró un valor máximo de 1,0113 cuando la temperatura de sinterización empleada fue de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indicó que esta muestra podía presentar las mejores propiedades ferroeléctricas. Este resultado era coherente con lo que se mostraba en la Fig. 4.2, ya que la muestra sinterizada a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ no presentaba fases secundarias.

La relación de tetragonalidad (c/a) en el BT está directamente relacionada con su fase cristalina primaria y la calidad estructural del material. Cuando aparecen fases secundarias (como Ba_2TiO_4 o TiO_2 sin reaccionar), esta relación puede alterarse o disminuir, ya que estas fases no presentan la misma estructura cristalina ni contribuyen a la polarización espontánea [102]. A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4.1, se observó un crecimiento en el tamaño de los cristales del pico situado en $2\theta \approx 45$ al aumentar la temperatura de sinterización de 1250 a $1325\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un valor de $3540,87\text{ \AA}$ a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indica un mayor orden estructural dentro del material, que suele asociarse con una mejor cristalización y una mayor estabilidad de la fase tetragonal [103].

Tabla 4.1 Parámetros estructurales, relación de tetragonalidad (c/a) y tamaño de cristalito de la fase BT en muestras sintetizadas por el método hidrotermal (Ba:Ti = 4:1), y sinterizadas en atmósfera de aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

Temperatura de sinterización	Fase	Parámetros de red (Å)		c/a	Tamaño de cristalito (Å)
(°C)		a	c		$\approx 45^\circ$
1250	BaTiO ₃ (JCPDS 050626)	3.995	4.023	1.0070	1025.27
1275		3.994	4.038	1.0110	1491.82
1300		3.993	4.038	1.0113	3540.87
1325		3.993	4.036	1.0108	5556.29

4.3. Espectroscopia Raman de los polvos de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal.

La espectroscopia Raman es una técnica fundamental para la caracterización estructural de la cerámica BT, ya que permite identificar sus fases cristalinas y detectar de forma no destructiva defectos estructurales o distorsiones locales [104]. La presencia y la posición de ciertos modos activos en el espectro Raman indican si la BT conserva la fase tetragonal ferroeléctrica, que es clave para sus aplicaciones tecnológicas. La Fig. 3 muestra los espectros Raman de muestras de BT sintetizadas en aire mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti = 4:1 y sinterizadas a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min. Muestra los perfiles de dispersión despolarizada característicos del BT monocristalino y policristalino [104-106]. La banda situada en 307 cm⁻¹ (B1, E(TO + LO)) está relacionada con el modo de vibración antisimétrico B1g de los cationes en el sitio B, el comportamiento está relacionada con el modo de vibración antisimétrico B1g de los cationes en el sitio B (Ti⁴⁺) y el anión O²⁻ [104]. Por otro lado, la banda situada en 515 cm⁻¹ se atribuye al modo (E(TO), A1(TO)) y está asociada de manera similar a la vibración de los cationes en el sitio B (Ti⁴⁺) y el anión O²⁻ [104]. La banda a 255 cm⁻¹ corresponde al modo A1(TO) de los cationes en el sitio B (Ti⁴⁺) y al anión O²⁻ [105]; esta vibración se produce cuando se pierde la simetría del octaedro. Las

bandas a 105 y 718 cm^{-1} , respectivamente, son características de la estructura tetragonal del BT [106-108]. La tabla 4.2 resume los modos de vibración de las muestras de BT sinterizadas a diferentes temperaturas.

Tabla 4.2 Ubicaciones de los modos de vibración en el análisis Raman de muestras de BT sinterizadas a 1250, 1275, 1300 y 1325 $^{\circ}\text{C}$.

Banda (cm^{-1})	Fonón	Referencia
256	A(TO_2)	[92]
307	B _{1g}	[90]
515	A(TO_3)	[90]
718	A(LO_3)	[92]

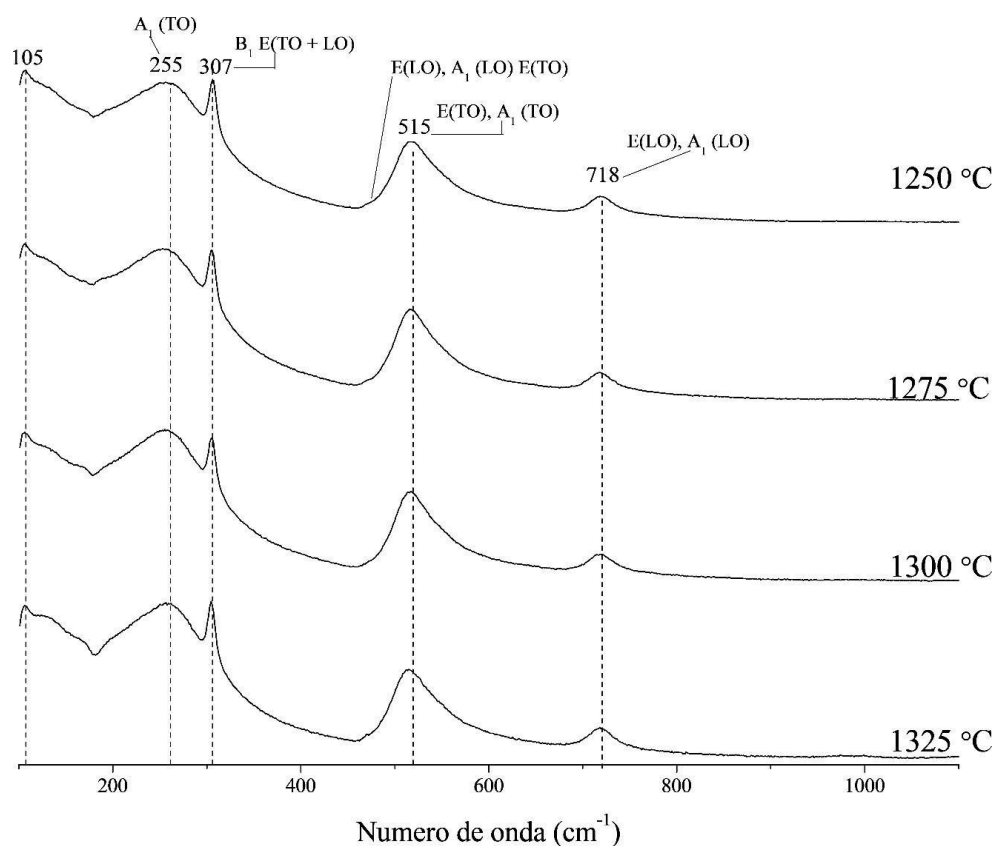


Figura 4.3 Espectros Raman de muestras de BT sintetizadas en aire mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti = 4:1 y sinterizadas en aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 $^{\circ}\text{C}$ y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.4. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) de los polvos de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal

Fig. 4.4 muestra las micrografías HRSEM, el microanálisis EDS puntual y los histogramas de tamaño de grano de cerámicas BT sintetizadas en atmósfera de aire con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizadas a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C durante 4 h utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min. En todas las muestras, el microanálisis puntual por dispersión de energía (EDS) realizado con un voltaje de aceleración de 15 kV, una distancia de trabajo = 9,9, una corriente de sonda = 11 y una duración = 15 s, reveló que los granos estaban compuestos por elementos de bario, titanio y oxígeno distribuidos homogéneamente cerca de sus superficies. Se incluyen las distribuciones del tamaño de los granos determinadas midiendo cada grano observado en cinco micrografías para cada pastilla y promediando estos valores utilizando el software ImageJ [109]. En la Fig. 4a se observaron granos con un tamaño medio de $\approx 0,73 \mu\text{m}$. Este comportamiento también se observó en la muestra sinterizada a 1275 °C (Fig. 4b), con un aumento del tamaño medio de los granos a $>1 \mu\text{m}$. En general, las partículas presentaban una morfología facetada, una característica que se observa comúnmente en las cerámicas de BT sin dopar [89]. En las Fig. 4c y 4d se determinó un aumento del tamaño medio de los granos hasta 1,94 y 4,67 μm , respectivamente. Los granos se caracterizaron por formas facetadas con bordes subredondeados. El aumento del tamaño de los granos muestra que el aumento de la temperatura de sinterización en el BT puede promover la difusión atómica y, por lo tanto, acelerar el crecimiento de los granos [110].

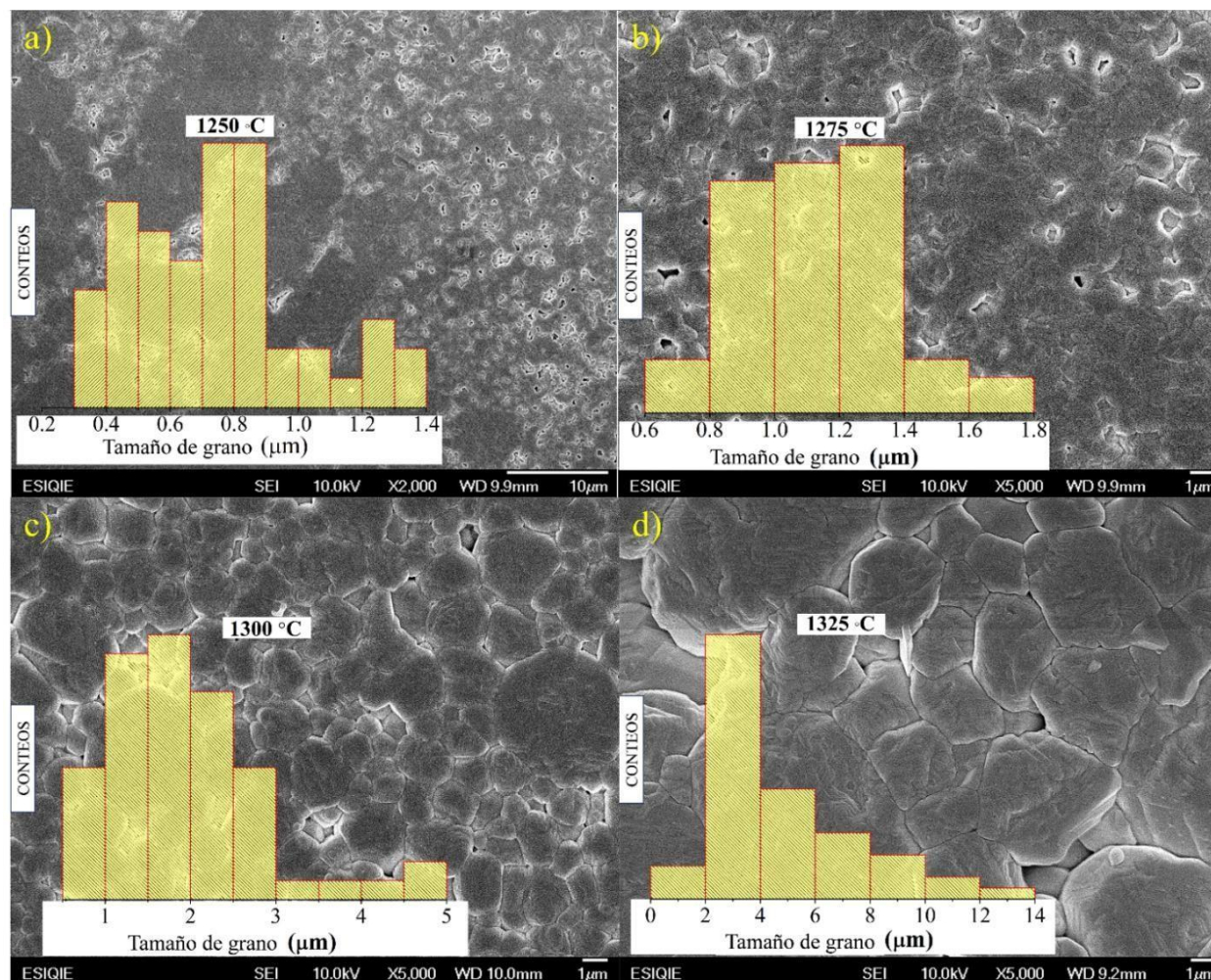


Figura 4.4 Micrografías HRSEM, microanálisis de dispersión de energía puntual (EDS) e histogramas de tamaño de grano de cerámicas BT sintetizadas en atmósfera de aire con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizadas a: (a) 1250 °C, (b) 1275 °C, (c) 1300 °C y (d) 1325 °C durante 4 h utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

La Fig. 4.5 muestra gráficamente la evolución del tamaño del grano en relación con la temperatura de sinterización aplicada a cada muestra. Se ha informado [111] que el crecimiento del grano de BT puede ser beneficioso hasta un cierto tamaño ($\sim 1.0 \mu\text{m}$), ya que una microestructura más densa con granos uniformes mejora las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas. Sin embargo, si la temperatura es excesiva o el tiempo de sinterización es demasiado largo, puede producirse un crecimiento anormal de los granos, lo que podría generar una distribución de tamaño no uniforme, disminuir la densidad de los límites de grano y afectar negativamente a las propiedades funcionales [11,112].

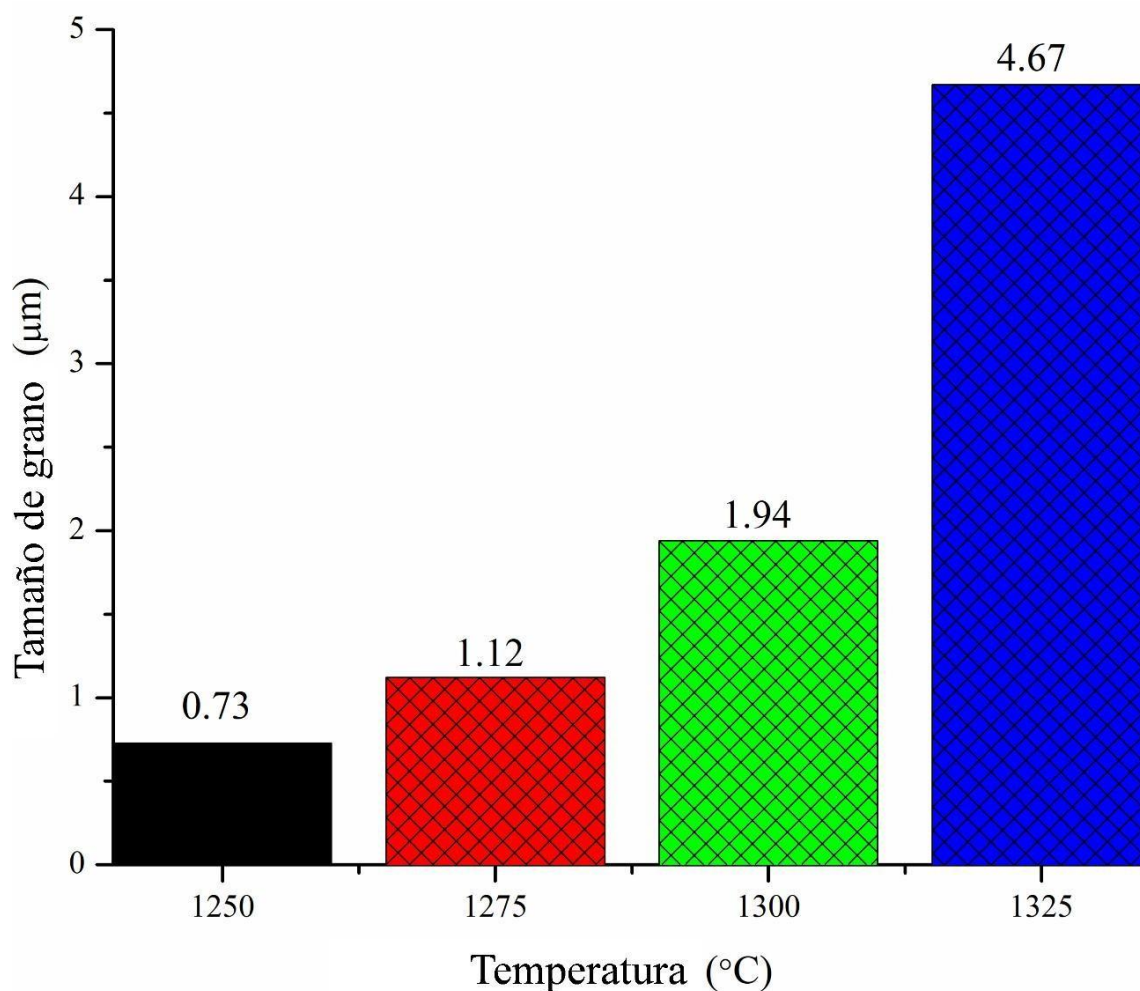


Figura 4.5 Evolución del tamaño de grano de las muestras de BT en función de la temperatura de sinterización.

4.5. Densidad y porosidad de las pastillas de BT sinterizadas a diferente temperatura

Los resultados de la densidad y la porosidad aparente de las cerámicas de BT sintetizadas en atmósfera de aire con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizadas a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C durante 4 h utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min calculada con las ecuaciones (3) y (4) se muestran en la Fig. 4.6. Se observó una disminución de la porosidad al aumentar la temperatura de sinterización. La temperatura de 1300 °C presentó la menor cantidad de porosidad y el mayor porcentaje de densidad aparente: 99,16 % (5.95 g/cm³), un valor óptimo en relación con la densidad teórica, lo que indicaba unas condiciones de sinterización ideales. Un aumento excesivo del tamaño de grano en BT puede reducir la densidad de la cerámica, ya que durante el crecimiento acelerado los granos tienden a unirse de forma desigual, generando poros residuales que quedan atrapados en la microestructura [113].

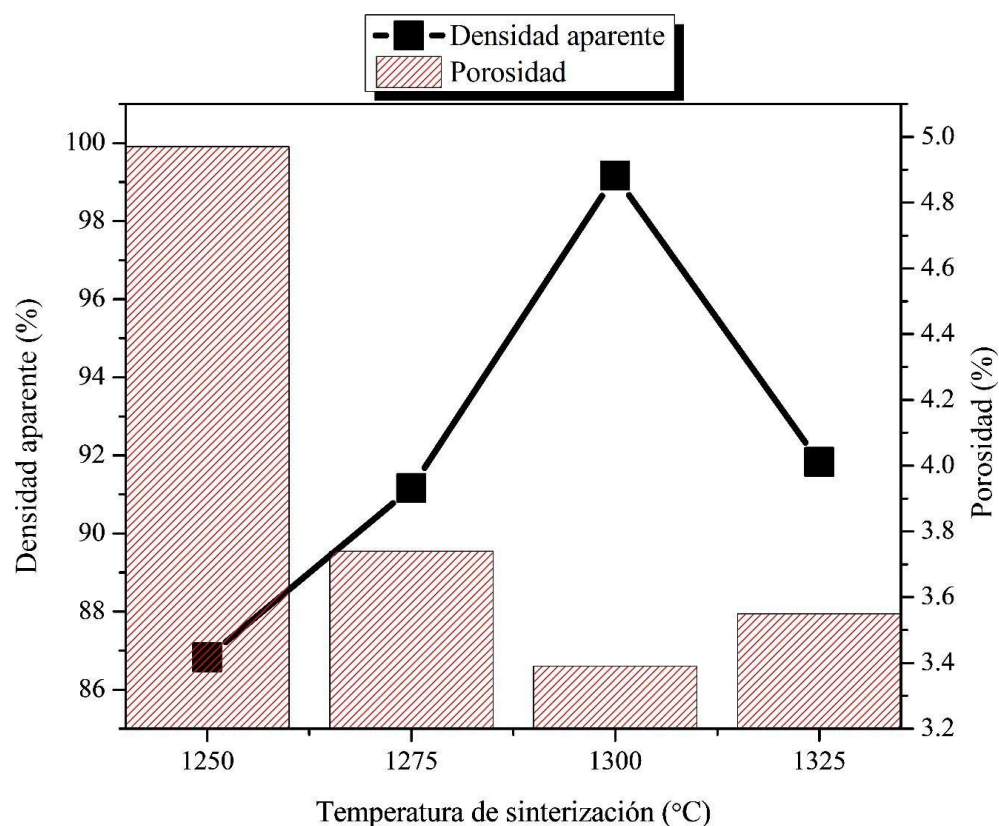


Figura 4.6 Densidad y porosidad aparente de cerámicas de BT sintetizadas con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizadas en atmósfera de aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C durante 4 h utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

4.6. Evaluación de la permitividad eléctrica de las pastillas de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal

Los gráficos de permitividad relativa (ϵ') medidos desde temperatura ambiente hasta 200 °C y evaluados en el rango de 100 Hz-1 MHz para dispositivos condensadores BT sintetizados mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, sinterizados en atmósfera de aire a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min se muestran en la Fig. 4.7.

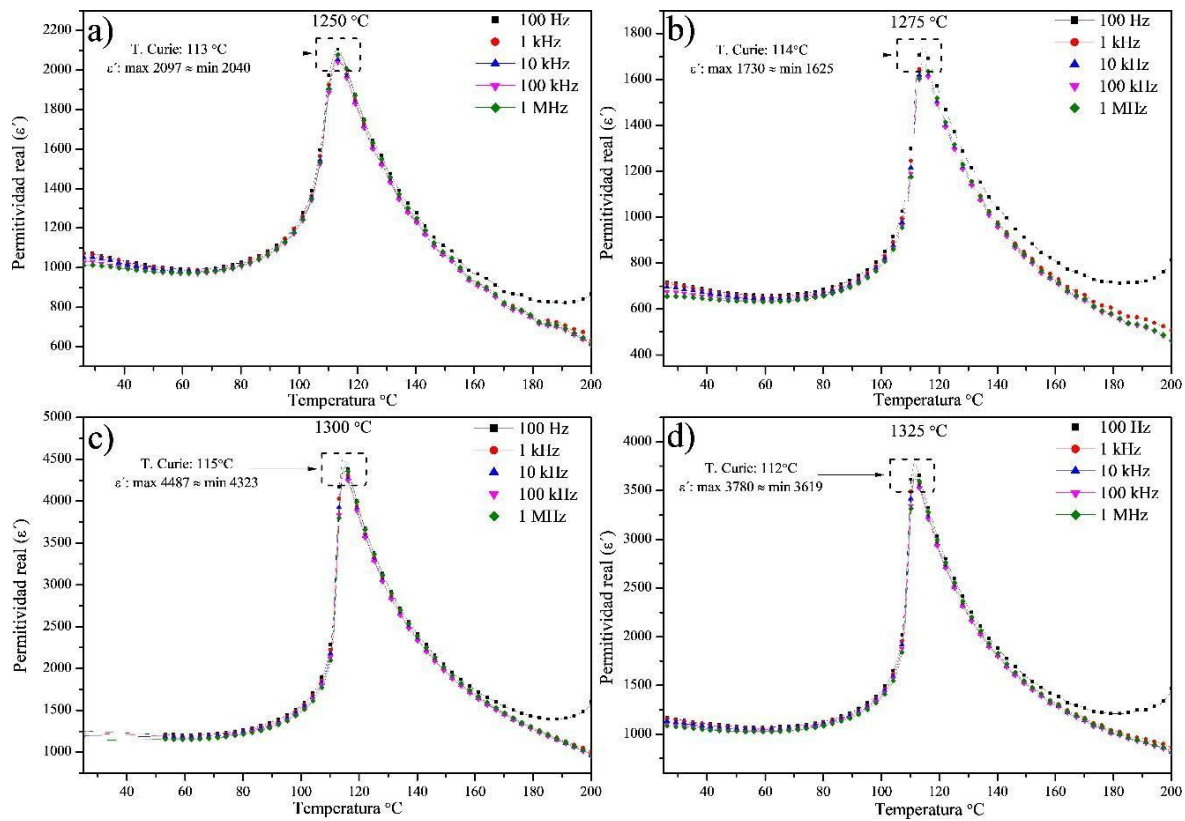


Figura 4.7 Permitividad relativa (ϵ') medida entre 100 Hz y 1 MHz para dispositivos condensadores BT sintetizados mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, sinterizados al aire a: (a) 1250 °C, (b) 1275 °C, (c) 1300 °C y (d) 1325 °C y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

Los gráficos ϵ' presentan, para todas las muestras evaluadas, una única transición de fase, asignada a la transición de fase paraeléctrica tetragonal a cúbica [114] a una temperatura de Curie (TC) de 113, 114, 115 y 112 °C para las muestras sinterizadas en atmósfera de aire a

1250, 1275, 1300 y 1325 °C utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min, respectivamente. Este análisis también revela la dependencia de la permitividad relativa de la microestructura de las muestras, la muestra sinterizada a 1300 °C mostró los valores de permitividad más altos ($\epsilon'_{\text{máx}} = 4487$, $\epsilon'_{\text{mín}} = 4323$). Este fenómeno se atribuyó a la dinámica de relajación polar del material. En muestras con una elevada tetragonalidad (relación c/a), la distorsión de la celda unitaria favorece una fuerte polarización espontánea. Esto permite que los dipolos ferroeléctricos conserven una alta movilidad y estabilidad estructural, logrando acoplarse y alinearse de manera eficiente con el campo eléctrico externo, incluso bajo regímenes de alta frecuencia, donde los mecanismos de polarización convencionales suelen presentar pérdidas por retraso u orientación [115-117]. En muestras de BT, ϵ' está estrechamente relacionado con la relación de tetragonalidad (c/a), ya que esta última es un indicador directo de la distorsión estructural y, por lo tanto, de la polarización espontánea del material [118]. Los resultados anteriores concuerdan con los obtenidos en la Fig. 4.2, la tabla 4.1 y la Fig. 4.3.

La pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) en BT se refiere a la fracción de energía eléctrica que el material disipa en forma de calor cuando se somete a un campo eléctrico alterno. Un valor bajo de pérdida dieléctrica es deseable para aplicaciones como los condensadores, ya que implica que el material puede almacenar y liberar energía de manera eficiente sin disiparla excesivamente en forma de calor [119]. El valor de $\tan \delta$ se calculó para los resultados obtenidos a las frecuencias de 100 kHz y 1 MHz para muestras sinterizadas a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C, ya que estas frecuencias presentaban los valores más altos de ϵ' .

En las Figs. 4.7a y 4.7b se puede observar que la muestra BT sinterizada a 1325 °C presentó el valor más alto de $\tan \delta$. Esto se atribuyó a los mecanismos de relajación de las cargas dipolares, lo que se explica por la disminución de la densidad observada (Fig. 4.6). La pérdida dieléctrica tiende a aumentar a medida que disminuye la densidad del material, y esta relación se explica por la microestructura resultante [120]. Por su parte, las muestras sinterizadas a 1250, 1275 y 1300 °C presentaron pérdidas muy similares entre sí.

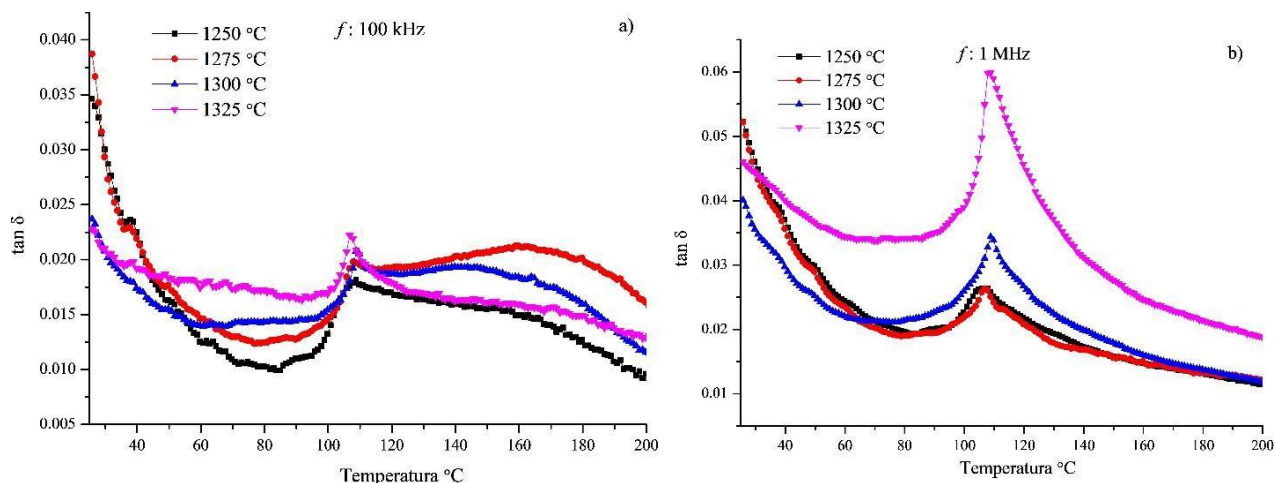


Figura 4.8 $\tan \delta$ medido a (a) 100 kHz, (b) 1 MHz para dispositivos condensadores BT sintetizados mediante el método hidrotérmico utilizando una relación molar Ba:Ti de 4:1, sinterizados a 1250, 1275, 1300 y 1325 °C en atmósfera de aire y utilizando una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

Esto se explica porque el uso de temperaturas de sinterización de 1300 °C permite una densidad de 5.9 g/cm³ (Fig.) 4.6), una buena unión entre los granos y una microestructura homogénea, lo que reduce las barreras de carga y las corrientes de fuga, produciendo bajas pérdidas dieléctricas [121]. Como se muestra en la Tabla 4.1, la muestra sinterizada a 1300 °C mostró una mayor distorsión de la red, lo que facilita la movilidad de los dipolos y provoca la liberación de energía asociada a la transición de fase (pico $\tan \delta$ a 110 °C) [122].

Por el contrario, las altas temperaturas de sinterización (muestra sinterizada a 1325 °C) generaron un crecimiento anormal del grano (Fig. 4.4) y puede producirse un atrapamiento de poros dentro de los granos, así como la volatilización del BaO, lo que introduce defectos y aumenta de nuevo la pérdida dieléctrica [123]. También se observa en la Fig. 4.8(b) que los valores de $\tan \delta$ medidos a 1 MHz eran significativamente más altos que los obtenidos a 100 kHz (Fig. 4.8a). Esto se atribuyó al hecho de que, tras un determinado umbral de frecuencia, el aumento de esta suele provocar un aumento de $\tan \delta$ debido a la dinámica de los mecanismos de polarización, lo que se explica por el hecho de que los dipolos no pueden seguir el campo eléctrico con la misma rapidez, lo que provoca un aumento del desfase entre la polarización y el campo aplicado, aumentando la disipación de energía. Además, ciertos mecanismos de polarización se «congelan» al aumentar la frecuencia, generando procesos de

relajación que aumentan las pérdidas [125]. Por el contrario, a bajas frecuencias, todas las formas de polarización presentes en el material pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico, lo que da lugar a pérdidas moderadas [125]. En el rango de kHz-MHz, el aumento de la frecuencia se asocia con mayores pérdidas por relajación dipolar e interfacial [123-125]. La Fig. 4.9 muestra gráficamente la representación de los valores de permitividad relativa en función de la frecuencia aplicada, a temperatura ambiente, para las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. La muestra de BT sinterizada a 1300 °C mostró la mayor permitividad (≈ 1260) a bajas frecuencias. En general, se observó que todas las muestras evaluadas presentaban valores de polarización instantánea en diferentes magnitudes, atribuidos a la asimetría estructural inducida por el desplazamiento iónico, reforzada por la naturaleza ferroeléctrica del BT [122].

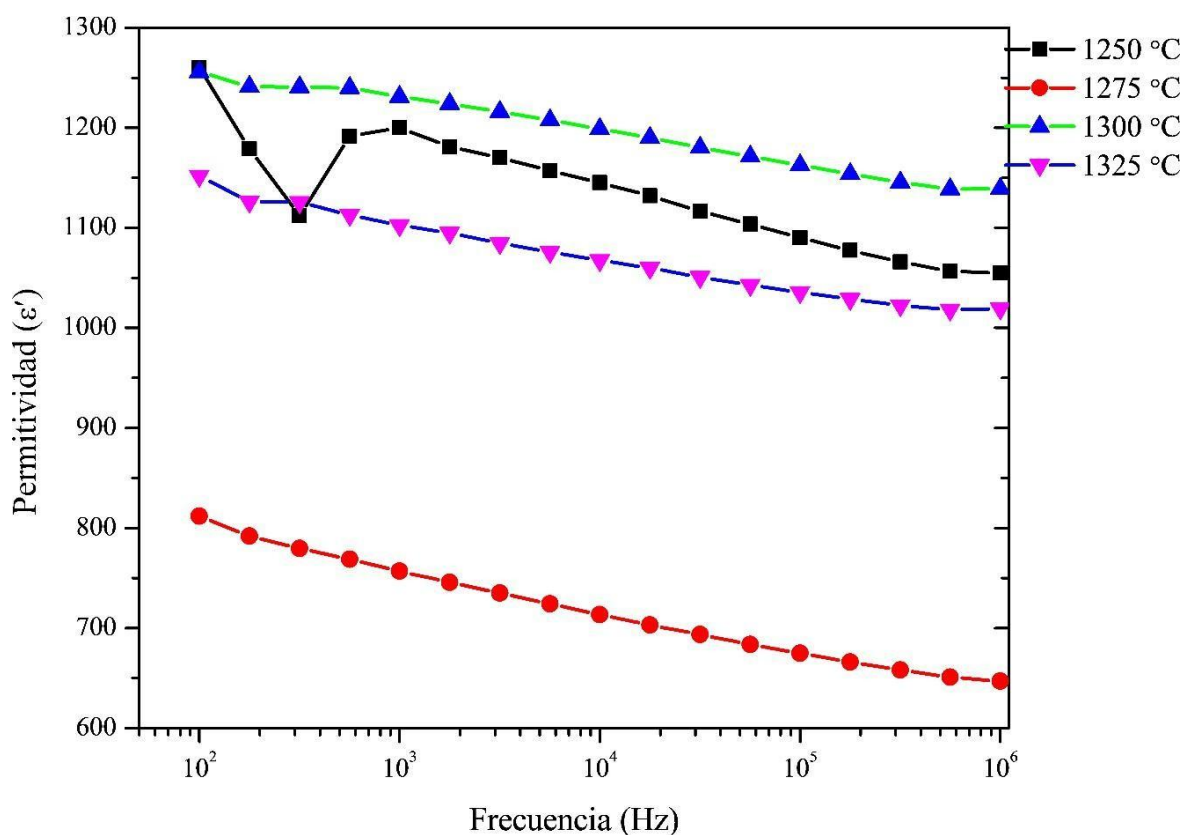


Figura 4.9 Representación de los valores de permitividad relativa a temperatura ambiente en función de la frecuencia aplicada a muestras de condensadores BT sinterizados a diferentes temperaturas en atmósfera de aire durante 4 h.

4.7. Análisis ferroeléctrico de las pastillas de BT sinterizados a 1300 °C, sintetizado por el método hidrotermal

La Fig.4.10 muestra la evaluación del comportamiento ferroeléctrico de cerámicas de BT sinterizadas a diferentes temperaturas utilizando una resistencia de 1500 Ω . Las curvas P-E, que presentaban una forma bastante suave característica de un ferroeléctrico blando; un ferroeléctrico blando es un material modificado con dopantes aceptores (o defectos estequiométricos) que incrementan la movilidad de sus paredes de dominio, permitiendo su polarización y despolarización con campos eléctricos relativamente bajos. Las curvas P-E mostraron que la polarización de saturación (P_s) y la polarización remanente (P_r) crecieron al aumentar la temperatura de sinterización, lo que indica un momento dipolar restante mayor, relacionado con el tamaño de grano observado en HRSEM (Fig. 4.4) y los valores de densidad obtenidos (Fig. 4.6) [123]. Por otro lado, en campos bajos, todas las muestras se comportaron esencialmente como paraeléctricas lineales. La Tabla 4.3 muestra los valores de polarización remanente (P_r) de los dispositivos condensadores BT en función de su temperatura de sinterización. En el BaTiO_3 , el crecimiento de los granos durante el proceso de sinterización tiene una influencia directa en sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas. A medida que aumenta el tamaño de los granos (en el rango de ~ 0 - 1.0 μm), la proporción de las regiones de los límites de grano, que actúan como barreras de polarización y centros de dispersión de carga, disminuye [111]. Esto favorece una mayor movilidad y alineación de los dominios ferroeléctricos, aumentando la constante dieléctrica y la polarización remanente. Por el contrario, en materiales con granos muy finos, la alta densidad de límites restringe el movimiento de las paredes de dominio, reduciendo la capacidad de polarización y, en consecuencia, la respuesta ferroeléctrica [86,111].

Sin embargo, un crecimiento excesivo de los granos (en el rango de ~ 1.0 - 2.0 μm), puede conducir a la heterogeneidad y facilitar la formación de micro fisuras internas, lo que deteriora las propiedades. Por lo tanto, existe un rango óptimo de tamaño de grano en el BaTiO_3 en el que se obtienen los mejores valores de constante dieléctrica, bajas pérdidas y una respuesta ferroeléctrica más estable [111].

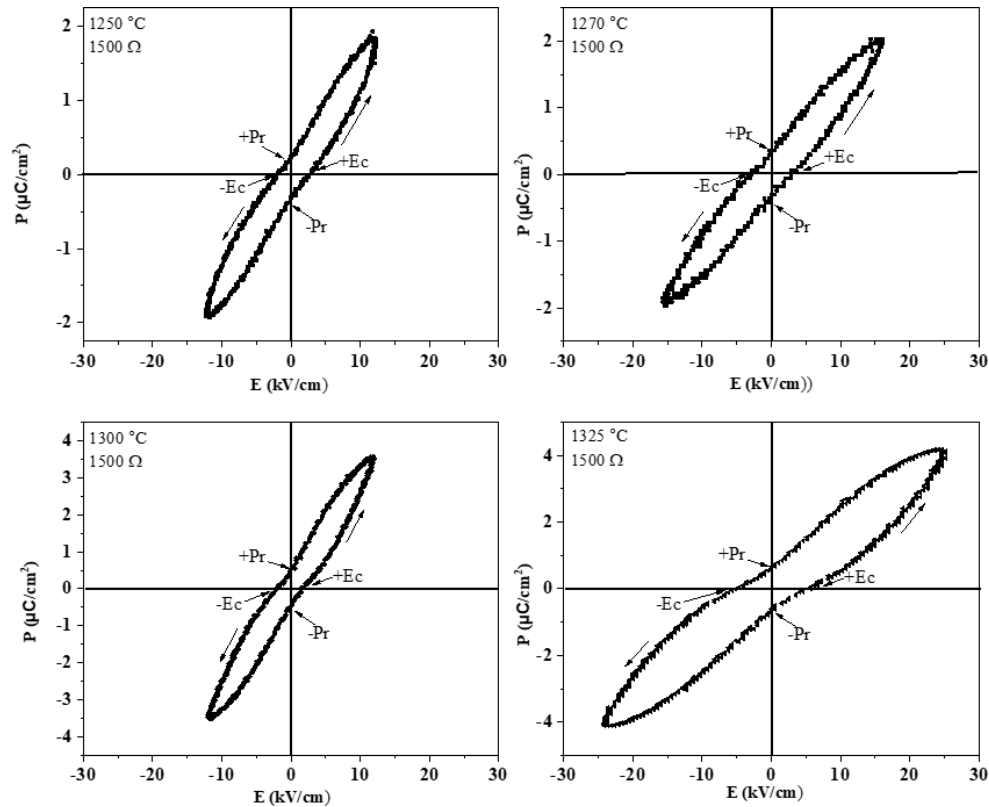


Figura 4.10 Ciclos P-E para dispositivos condensadores BT sinterizados a diferentes temperaturas empleando una resistencia de 1500 Ω . (a) Muestra sinterizada a 1250 $^{\circ}\text{C}$; (b) muestra sinterizada a 1275 $^{\circ}\text{C}$; (c) muestra sinterizada a 1300 $^{\circ}\text{C}$; (d) muestra sinterizada a 1325 $^{\circ}\text{C}$.

Tabla 4.3 Valores de polarización remanente (Pr) de los dispositivos condensadores BT en función de su temperatura de sinterización.

Temperatura de sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	Pr estimado ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Observaciones
1250	0.8	Curvas cerradas, baja polarización del material
1275	1.2	Mejora en la respuesta ferroeléctrica
1300	2.5	Mayor área en la curva y aumento de la polarización
1325	3.5	Mayor rendimiento ferroeléctrico

4.8. Incorporación de iones Nb^{5+} y La^{3+} en la estructura del BaTiO_3 sintetizado por el método hidrotermal

4.8.1. Análisis por Difracción de rayos X.

La Fig. 4.11 muestra los patrones de difracción de muestras de BaTiO_3 dopadas con diferentes concentraciones de Nb^{5+} y La^{3+} (0, 0,5, 1 y 2 % en peso), sintetizadas mediante una combinación de síntesis hidrotérmica y activación mecánica de alta energía, y sinterizadas a 1300 °C.

Todos los difractogramas presentan los picos característicos de la estructura de perovskita del titanato de bario, identificada por la tarjeta JCPDS 05-0626, que corresponde a la fase tetragonal. No se observan picos correspondientes a fases secundarias dentro del límite de detección del equipo. Esto indica que la estrategia de dopaje mediante activación mecánica de alta energía fue eficaz para incorporar iones La^{3+} (reemplazando a Ba^{2+} en el sitio A) e iones Nb^{5+} (reemplazando a Ti^{4+} en el sitio B) en la red cristalina del BT [126,127].

En el análisis de la región comprendida entre $2\theta \approx 44^\circ$ y 46° , (recuadro punteado en la Fig. 4.11), el BaTiO_3 puro (BT 0 %) se observó una clara separación de los picos correspondientes a las reflexiones (002) y (200). Este pico doble es la «huella digital» de la fase tetragonal, en la que el eje c es ligeramente más largo que el eje a.

En el experimento de dopaje con 0.5 % de Nb-La, la estructura conserva una separación bien definida, lo que sugirió que la distorsión tetragonal se mantiene tras la incorporación de los dopantes. En el caso del BT con 1 % de Nb-La, se observó una fusión gradual de los picos. El «valle» entre los reflejos (002) y (200) comienza a llenarse, lo que indica una reducción en la relación de red c/a. Finalmente, en el experimento con BT de 2 % de Nb-La, los picos han convergido en un único reflejo más amplio. Esto indica una transición de fase de tetragonal a pseudocúbica (o cúbica) [128].

El aumento de la concentración de dopante generó un desorden estructural que inhibe la distorsión de la celda unidad. Desde el punto de vista de la estabilidad estructural y la mejora de las propiedades ferroeléctricas, el mejor resultado se observó en la muestra con 0.5 % de Nb-La. La muestra con 0.5 % conserva esta división del pico, lo que garantiza que la muestra cerámica alcance la polarización espontánea [100-101]; además, los iones se han incorporado sin provocar un colapso de la simetría hacia la fase cúbica (paraeléctrica). Las señales

observadas en la Fig. 4.11 son nítidas y bien definidas, lo que indica que la activación mecánica de alta energía y la sinterización a 1300 °C lograron una difusión homogénea sin degradar la calidad cristalina obtenida originalmente mediante síntesis hidrotérmica. El dopaje combinado de La y Nb tiene como objetivo mantener la neutralidad eléctrica. Al 0,5 %, esta compensación parece ser más eficiente, ya que concentraciones más altas (1 % y 2 %) fuerzan a la red cristalina a una simetría cúbica, lo que suele asociarse con un aumento de los defectos de la red que «suavizan» la distorsión tetragonal [127].

Aunque no se detectaron fases secundarias mediante difracción de rayos X (XRD), cabe señalar que, en los niveles máximos de incorporación de Nb-La en las muestras caracterizadas estructuralmente, los patrones de DRX revelan rasgos característicos asociados a la coexistencia de fases romboédricas y tetragonales, tales como el ensanchamiento y la asimetría de los reflejos pseudocúbicos (Fig. 4.12). Estas observaciones respaldaron cualitativamente la presencia de un límite de fase morfotrópico (El límite de fase morfotrópico (MPB) es una región de transición estrecha en el diagrama de fases de un material ferroeléctrico —independiente de la temperatura y abruptamente dependiente de la composición— donde coexisten dos estructuras cristalinas diferentes, provocando una inestabilidad polar que maximiza de forma excepcional las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del sistema) [129]. En consecuencia, la coexistencia de fases se analiza basándose en las características del perfil de difracción comúnmente descritas en los sistemas basados en BT. Un análisis detallado del región de límite de fase morfotrópico [130]. La Tabla 4.4 resume las características cristalinas de los cuatro experimentos analizados mediante DRX pico (111), tal como se muestra en los perfiles deconvolucionados, reveló la coexistencia de fases romboédrica (R) y tetragonal (T) en la muestra no dopada, característica de una región de límite de fase morfotrópico [30].

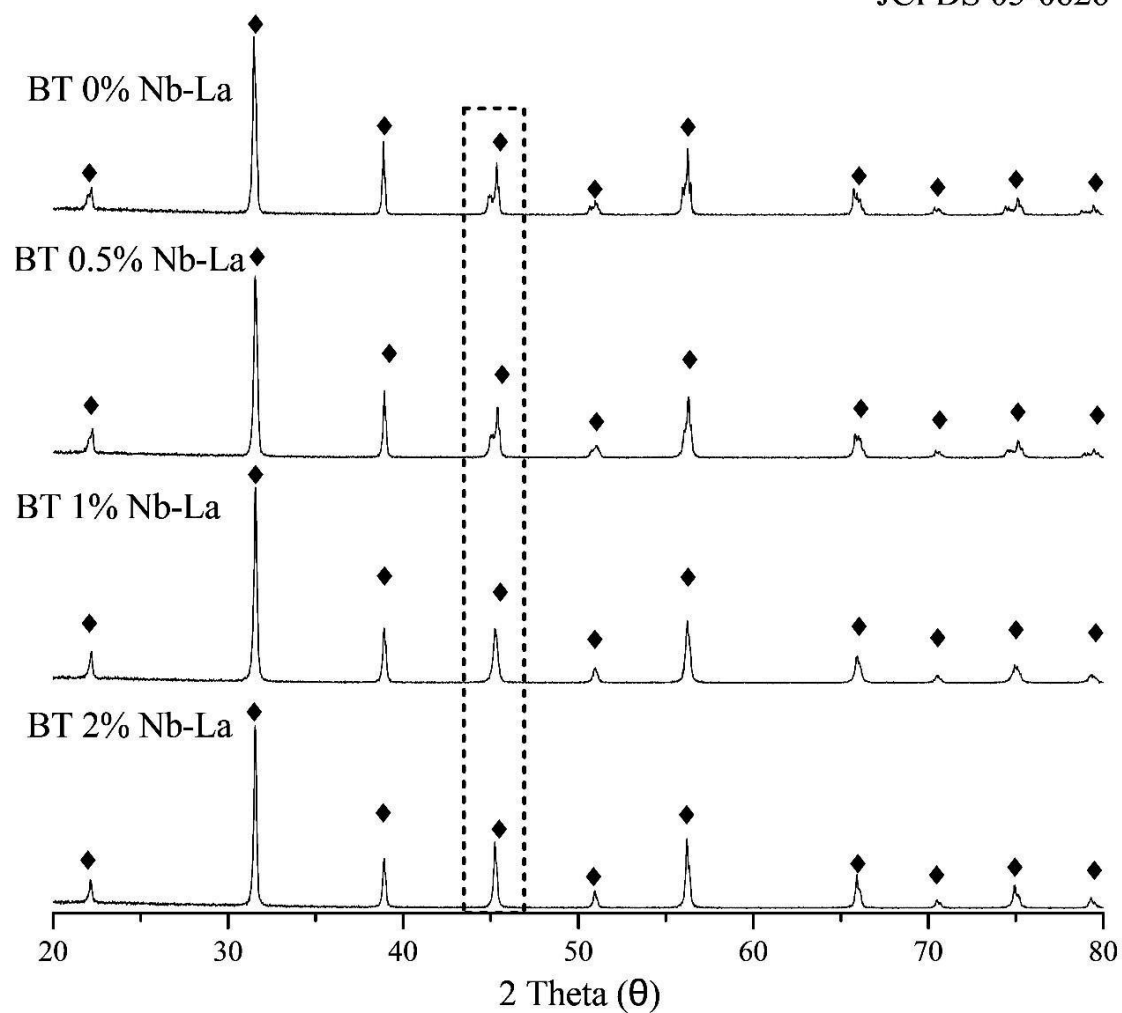


Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos X de cerámicas BT dopadas con Nb utilizando incorporación sustitucional de Nb⁵⁺ en el sitio B y La³⁺ en el sitio A. Todas las muestras se sinterizaron a 1300 °C durante 3 h.

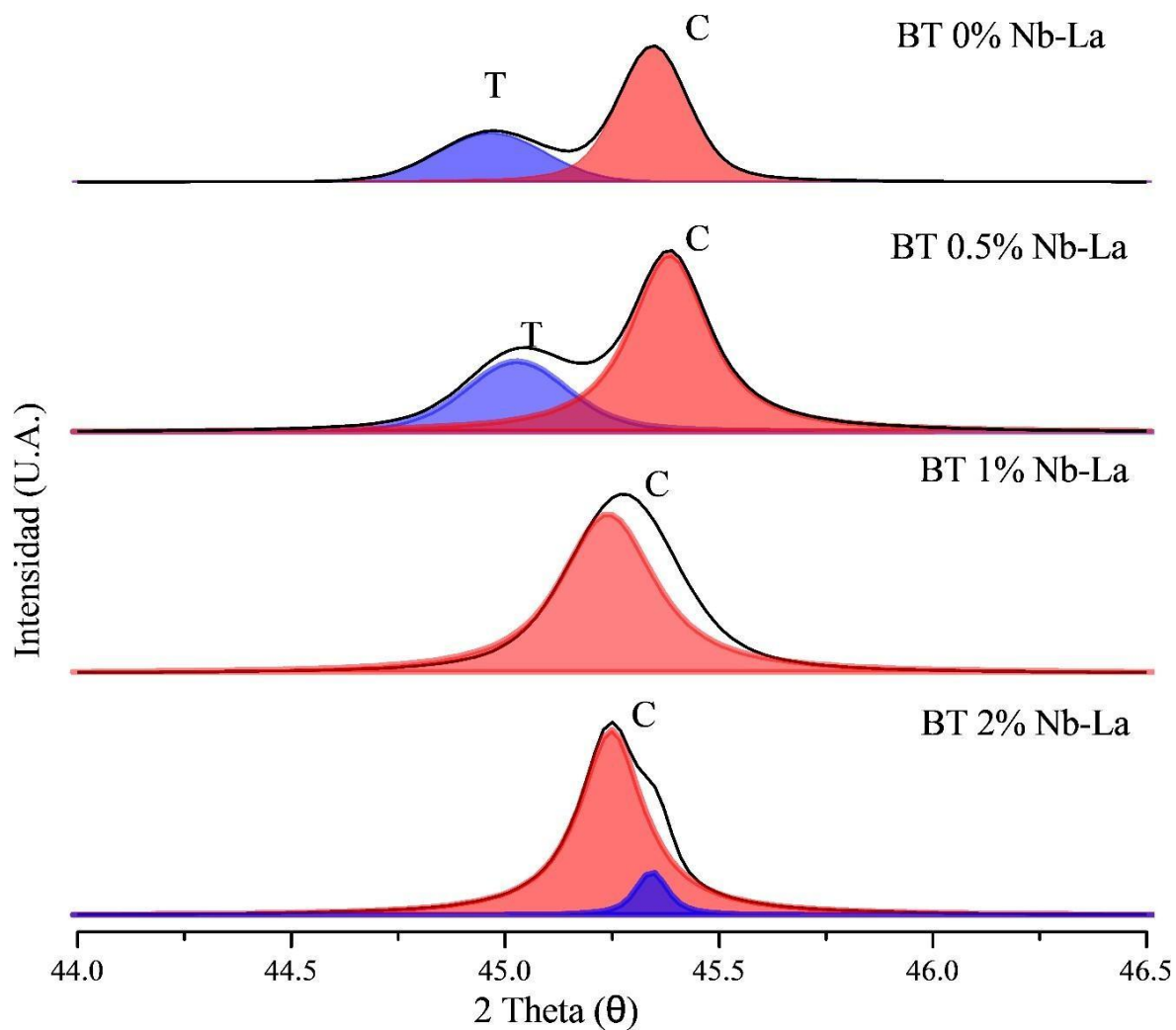


Figura 4.12 Vistas ampliadas de la región 44° - 46° 2θ , donde la deconvolución de picos mediante funciones gaussianas revela la evolución de las contribuciones de fase romboédrica (R) y tetragonal (T) del BT co-dopado con Nb^{5+} y La^{3+} .

Tabla 4.4 Parámetros estructurales, relación de tetragonalidad (c/a) y tamaño de cristalito de la fase BT dependiendo del contenido de dopaje, pastillas sinterizadas en atmósfera de aire a 1300°C y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

Contenido de dopaje (%)	Fase	Parámetros de red (Å°)		c/a	Tamaño de cristalito (Å) $\approx 45^\circ$
		a	c		
0	BaTiO ₃ (JCPDS 050626)	3.999	4.027	1.0070	3540.87
0.5		3.994	4.038	1.0110	1640.32
1		3.998	4.008	1.002	440.78
2		3.999	4.006	1.001	215.19

4.8.2. Análisis por espectroscopía Raman

Respecto a la caracterización estructural de las soluciones sólidas de BaTiO₃ codopadas con Nb-La obtenidas mediante síntesis por molienda de alta energía y consolidadas por sinterización a 1300 °C, en la Fig. 4.13 se presenta la evolución de los espectros Raman medidos a temperatura ambiente en función de la concentración de los dopantes. Todas las muestras presentan bandas características de la estructura perovskita del BaTiO₃. El espectro del BT sin dopar (0 % de Nb-La) muestra modos vibracionales nítidos y bien definidos, típicos de la fase tetragonal no centrosimétrica estable a temperatura ambiente. El modo a $\sim 304 \text{ cm}^{-1}$ (B1, E(TO+LO)) es el indicador más crítico de la simetría tetragonal en el BT [131]. Su presencia requiere un orden polar de largo alcance y la ruptura de la simetría cúbica. Se observa claramente en las muestras con 0 % y 0,5 % de Nb-La, lo que indica que estas concentraciones conservan una fuerte distorsión tetragonal. Los modos asociados con las vibraciones de los cationes en el sitio A (Ba/La) y las rotaciones de los octaedros, específicamente alrededor de 124 cm^{-1} y 230 cm^{-1} [132], son intensos en el experimento de dopaje al 0 %.

A medida que aumenta la concentración de Nb⁵⁺ y La³⁺, se observaron cambios drásticos que corroboran los resultados y la discusión del análisis de difracción de rayos X (XRD). A medida que el dopaje aumenta hasta el 1 %, la intensidad del pico a 230 cm^{-1} disminuye significativamente. En la muestra con 2 % de Nb-La, este modo se difumina. La desaparición de este modo confirma la pérdida del orden polar de largo alcance y una transición a una simetría macroscópica pseudocúbica o cúbica [133].

Las bandas de mayor frecuencia ($\sim 516 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 721 \text{ cm}^{-1}$), asociadas con las vibraciones internas de los octaedros de TiO₆, experimentan un notable ensanchamiento progresivo del 0

% al 2 %. Esto indicó un aumento de los desórdenes estructurales locales. La incorporación de Nb^{5+} en los sitios de Ti^{4+} y de La^{3+} en los sitios de Ba^{2+} (lograda mediante molienda de alta energía) introduce distorsiones en la red cristalina debido a las diferencias en el radio iónico y la carga, lo que altera la uniformidad de los octaedros de oxígeno [134].

Los resultados de Raman coincidieron perfectamente con los de la difracción de rayos X (Fig. 4. 11). La presencia del modo agudo a $\sim 304 \text{ cm}^{-1}$ en las muestras al 0 % y al 0,5 % se corresponde directamente con la división de los picos (002)/(200) observada en la difracción de rayos X. Del mismo modo, la desaparición de este modo Raman en la muestra al 2 % concuerda con la fusión de los picos de XRD en una única reflexión pseudocúbica [135].

El análisis demostró que, con un dopaje del 0,5 %, la estructura cristalina es capaz de acomodar los iones extraños sin destruir el orden ferroeléctrico de largo alcance. Esto se evidencia por la retención de un pico claro y bien definido a $\sim 304 \text{ cm}^{-1}$, característico de la fase tetragonal. Se observa un ensanchamiento en las bandas de alta frecuencia en comparación con el material puro, lo que indica que el dopaje fue exitoso y creó el desorden local esperado [133].

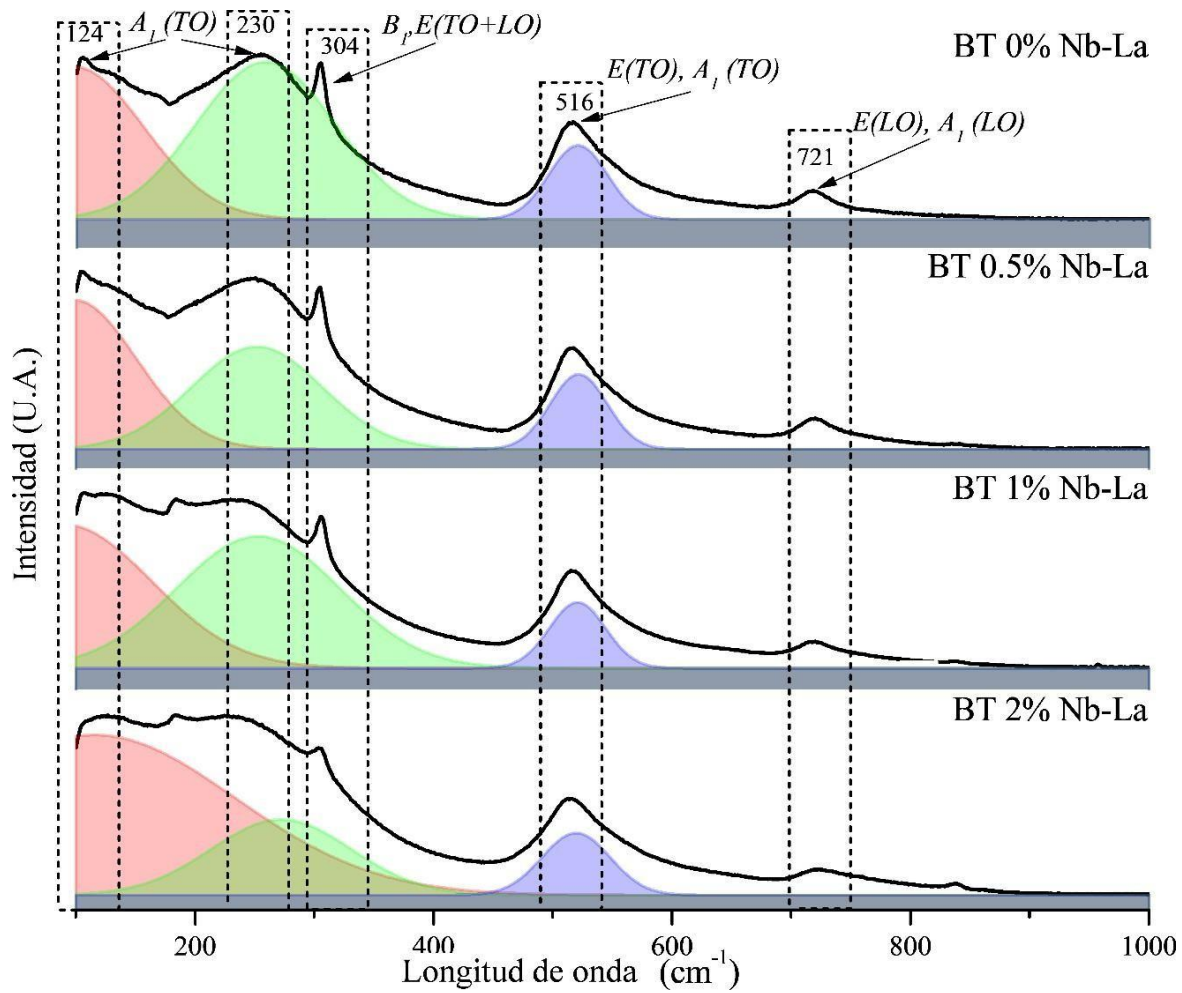


Figura 4.13 Espectros Raman de muestras de BT dependiendo del contenido de dopaje, sinterizadas en atmosfera de aire a 1300 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min.

Tabla 4.5 Posición de las bandas de espectros Raman de cerámicas BT en base a su contenido de dopaje. Asignación de los modos de vibración.

Posición de la Banda (cm^{-1})	Modo de Vibración	Relación con la microestructura
~124	$A_1(\text{TO})$	Modo blando asociado a la fase ferroeléctrica tetragonal en BT. Su persistencia en las muestras dopadas (especialmente en 0.5% y 1% Nb-La) indica que la tetragonalidad se mantiene a pesar del dopaje.
~230	$A_1(\text{TO})$	Una banda de vibración que es más prominente en la muestra pura y disminuye notablemente en intensidad en la muestra con 2% Nb-La.
~304	B_1 , $E(\text{TO}+\text{LO})$	Banda característica de la fase tetragonal en el titanato de bario. Su presencia confirma la naturaleza tetragonal de todas las muestras analizadas, incluso con el mayor contenido de dopante (2% Nb-La).
~516	$E(\text{TO})$, $A_1(\text{TO})$	Banda ancha y prominente que es característica de la fase cúbica. Es una banda más general y menos específica de la tetragonalidad que la de 304 cm^{-1} .
~721	$E(\text{LO})$, $A_1(\text{LO})$	Banda asociada a la presencia de vacantes de oxígeno en la red. Su intensidad disminuye progresivamente a medida que aumenta el contenido de dopante de Nb-La, lo que sugiere un efecto de compensación de cargas que reduce la concentración de vacantes de oxígeno.

4.8.3. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

Los resultados del análisis HRSEM se muestran en la Fig. 4.14. El Lantano y el Niobio actúan como inhibidores del crecimiento de grano. En la muestra con 0 % de BT, la Fig. 4.14(a) muestra granos grandes y heterogéneos (algunos de hasta 5 μm). A 1300 $^{\circ}\text{C}$, el BT puro tiende a exhibir una cinética de crecimiento rápido. Mientras tanto, en el experimento con 0.5 % de BT de la

Fig. 4.14 (b), el dopante comienza a segregarse en los límites de grano (efecto de arrastre del soluto), lo que limita su tamaño a un promedio de 1 μm , haciendo que la distribución sea mucho más uniforme [136].

Durante la sinterización, los límites de grano (los límites entre cristales) tienden a desplazarse de manera que los granos más grandes «absorben» a los más pequeños, reduciendo así la energía libre del sistema. Los iones dopantes (La^{3+} y Nb^{5+}) tienen radios iónicos y cargas diferentes a los de Ba^{2+} y Ti^{4+} ; debido a esta discrepancia, es energéticamente más favorable que los dopantes residan en el límite de grano (donde la red cristalina está más desordenada) que dentro del cristal [137]. Esta acumulación en las fronteras de grano no solo relaja la estructura cristalina interna, sino que también modifica la química de la interfaz, alterando el desarrollo del espacio de carga (*space charge layer*) y, por ende, las propiedades de transporte dieléctrico del material.

Al concentrarse en el límite de grano, estos iones actúan como un freno. Para que el límite de grano se desplace hacia adelante, debe «arrastrar» consigo la atmósfera de soluto circundante. La velocidad del límite de grano es proporcional a la fuerza motriz, pero inversamente proporcional a la fricción generada por el soluto. Si el límite intenta moverse demasiado rápido, los iones de La y Nb (que se mueven por difusión, un proceso más lento) lo frenan. Esto obliga al sistema a mantener un tamaño de grano más pequeño y uniforme (Fig. 4.14(b)).

Por otro lado, se puede observar un efecto de saturación (experimentos con un 1 % y un 2 % de iones dopantes, Fig. 4(c) y (d)): a medida que el contenido de dopante aumenta hasta el 1 % y el 2 %, la concentración de solutos en los límites es tan alta que el efecto de «frenado» es casi total. La energía térmica a 1300 °C es insuficiente para superar la fricción de los solutos, lo que da como resultado granos submicrométricos ($< 0,25 \mu\text{m}$). En el BaTiO_3 , existe un tamaño crítico de grano (por lo general entre 0,1 y 0,2 μm) por debajo del cual la fase tetragonal se vuelve inestable y colapsa en una fase pseudocúbica debido a las tensiones superficiales.

Al correlacionar la información obtenida en la sección de DRX (Fig. 4.10) y las micrografías MEB (Fig. 4), el experimento con una incorporación de iones dopantes del 0,5 % presenta un tamaño de grano de 1 μm , un tamaño por encima del límite crítico; en consecuencia, se observa una fase tetragonal clara y estable en DRX. Mientras tanto, para las muestras con

una incorporación de iones dopantes del 1 % y del 2 %, el análisis XRD muestra que la división de los picos (002) y (200) comienza a desaparecer, lo que indica una pérdida de tetragonalidad a medida que el tamaño del grano se aproxima a los 100 nm.

En el BaTiO_3 , existe un tamaño de grano crítico (usualmente entre 0.1 y 0.2 μm) por debajo del cual la fase tetragonal se vuelve inestable y colapsa hacia una fase pseudocúbica debido a las tensiones superficiales [98-101].

Correlacionando la información obtenida en el apartado de DRX (Fig.4.11) y las micrografías de MEB (Fig. 4.14) resulta en que el experimento con 0.5% de incorporación de iones dopantes, presenta un tamaño de grano de 1 μm , un tamaño por encima del límite crítico, en consecuencia, en DRX se observó una fase tetragonal clara y estable.

Por otra parte, las muestras de 1% y 2% de incorporación de iones dopantes, en el estudio de DRX se nota que el desdoblamiento de los picos (002) y (200) empezó a desaparecer, indicando una pérdida de tetragonalidad conforme el grano se acerca a los 100 nm.

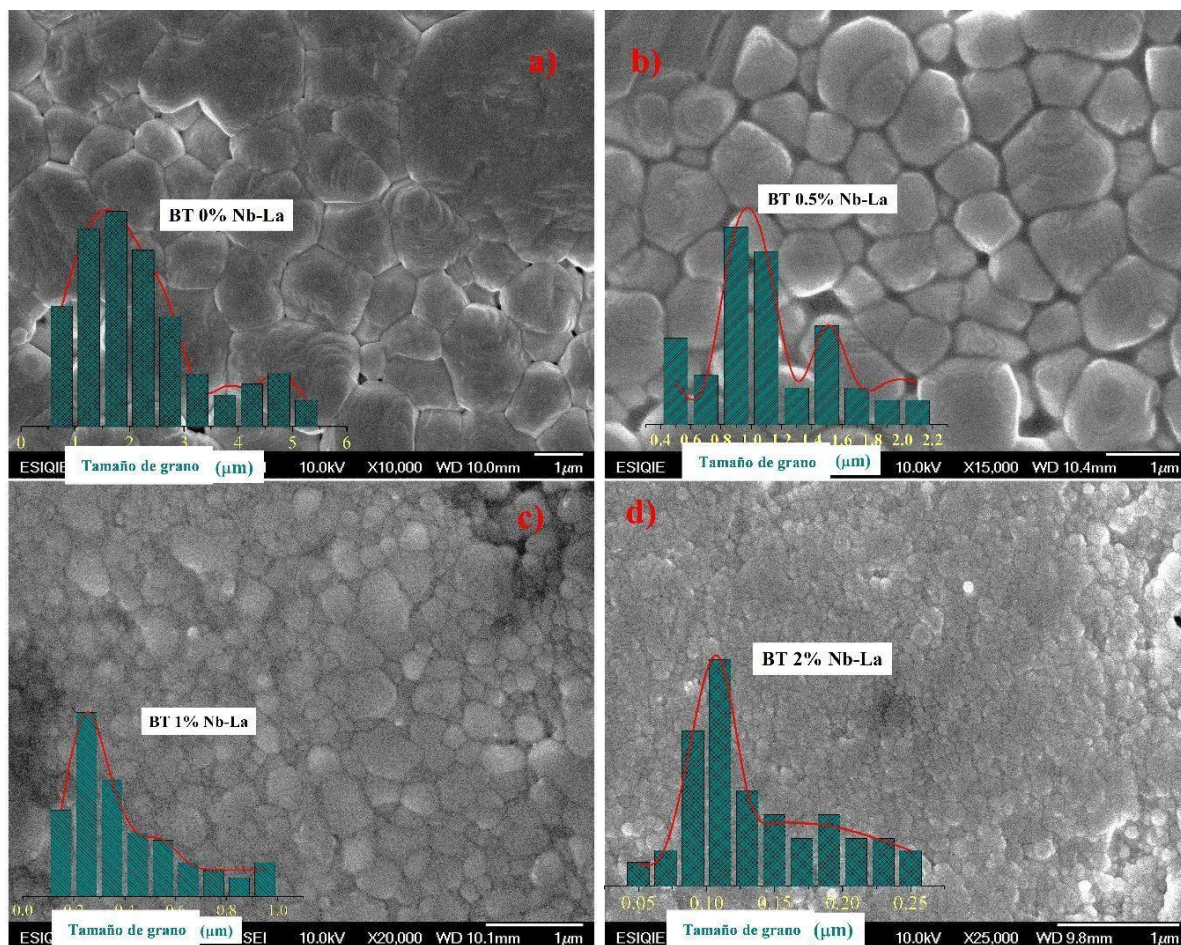


Figura 4.14 Imágenes de HRSEM de las muestras de BT sinterizadas a 1300 °C en base a el contenido de dopante de iones Nb^{5+} y La^{3+} .

4.8.4. Análisis de permitividad eléctrica

Al examinar los gráficos de la permitividad real (ϵ') y la pérdida dieléctrica (ϵ'') de la Fig. 4.15, se observan comportamientos distintos entre los experimentos realizados. La muestra sin dopar (0 %) presenta un pico en ϵ' : 2900 a 100 kHz. Al añadir un 0.5 % de dopante, la permitividad máxima alcanza picos de 3600–3750. Sin embargo, para concentraciones del 1 % y del 2 %, la respuesta ferroeléctrica se derrumba, mostrando valores planos y bajos (< 1500).

Además de las modificaciones observadas en la magnitud de la permitividad, las perturbaciones en la periodicidad de la red cristalina inducidas por el codopaje suelen manifestarse a través de variaciones en la temperatura de transición ferroeléctrica. El monitoreo de este parámetro térmico permite correlacionar el grado de distorsión local de la

perovskita con la estabilidad de los dominios polares. Bajo esta premisa, de manera similar, se observó un desplazamiento de la temperatura de Curie de 111 °C (0 %) a 106 °C (0,5 %). Esta disminución es una prueba de que los iones La^{3+} y Nb^{5+} se han incorporado efectivamente a la red cristalina, alterando las fuerzas de enlace y la estabilidad de la fase tetragonal [142]. En cuanto al comportamiento del factor de pérdida (ϵ''), la muestra al 0.5 % muestra un aumento de las pérdidas a altas temperaturas (> 140 °C) en comparación con el material puro. Esto es típico en el dopaje de tipo donante, donde se pueden generar electrones libres o vacantes de cationes que aumentan la conductividad a medida que aumenta la temperatura [138].

Las micrografías MEB (Fig. 4.14) revelaron que el dopaje al 0.5 % estabilizó un tamaño de grano de ≈ 1 μm . En el BaTiO_3 , la permitividad máxima se alcanzó cerca de un tamaño de grano de ≈ 1 μm , debido a la densidad óptima de las paredes de dominio de 90° [139]. Sin embargo, en los experimentos del 1 % y el 2 %, respectivamente, el estudio MEB mostró que estas muestras tienen tamaños de grano inferiores a 0,25 μm . A este tamaño, las tensiones internas impiden la formación de dominios ferroeléctricos, lo que explica por qué sus curvas de permitividad son planas [140].

Esto concuerda con el estudio de DRX, que confirmó que en el experimento del 0.5 % la fase sigue siendo tetragonal. Relacionándolo con el pico pronunciado de permitividad en el gráfico, lo que indicó una clara transición de fase; además, en el estudio Raman (pico a 125 cm^{-1}), esta banda se identifica como la «huella digital» de la distorsión del sitio A. Su presencia en la muestra al 0.5 % confirma que, aunque el tamaño de grano disminuyó a 1 μm , la red cristalina conserva la asimetría necesaria para la ferroelectricidad.

El método hidrotermal permitió la mezcla atómica de los dopantes, lo que, gracias al efecto de “Solute drag” (fenómeno cerámico en el que los átomos de un dopante o soluto migran y se segregan hacia una interfaz móvil como un límite de grano, ejerciendo una fuerza de oposición que reduce la movilidad de dicha interfaz, ralentizando procesos como el crecimiento de grano, la recristalización o las transformaciones de fase), ralentizó drásticamente el crecimiento de los granos: partiendo de granos irregulares de hasta 5 μm en la muestra pura a granos uniformes de 1 μm en la muestra al 0.5 %.

Tabla 4.6 Correlación de los estudios de microestructura con la permitividad obtenida de las muestras de BT dopadas con Nb y La sinterizadas a 1300 °C.

Muestra	Tamaño de Grano (SEM)	Fase (DRX/Raman)	Permitividad Máxima	Conclusión
BT 0%	Grande/Heterogéneo (1 – 5µm)	Tetragonal pura	2900	Crecimiento descontrolado, baja densidad de dominios.
BT 0.5%	Óptimo (1µm)	Tetragonal distorsionada	3750	Sinergia perfecta entre tamaño de grano y movilidad de dominios.
BT 1-2%	Nanométrico (< 0.25µm)	Tendencia a Cúbica/Relaxor	<1500	Inhibición excesiva de grano; pérdida de ferroelectricidad.

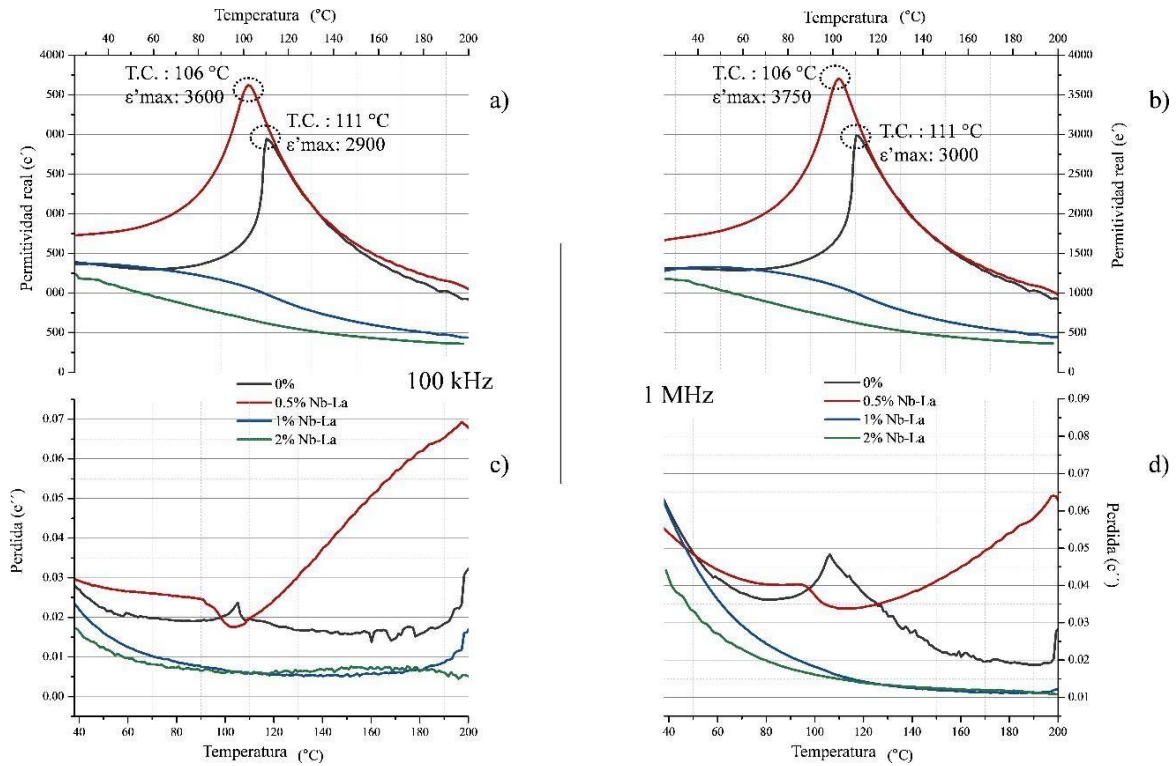


Figura 4.15 Pruebas de permitividad eléctrica de las muestras de BT sinterizadas a 1300° C en base al contenido de dopaje de iones Nb y La; estudio realizado desde temperatura ambiente hasta 200 °C.

4.8.5. Análisis Ferroeléctrico

Con el propósito de evaluar el impacto directo de las modificaciones microestructurales y cristalográficas sobre la respuesta macroscópica del material, se procedió a analizar las propiedades de polarización ferroeléctrica bajo la influencia de campos eléctricos variables. Este análisis permite consolidar en un solo marco de discusión los hallazgos previos de espectroscopía y morfología granular. Bajo este enfoque, los análisis de los bucles de histéresis (P-E) confirmaron si las muestras de BT presentaron un comportamiento ferroeléctrico. Al comparar los resultados con los obtenidos en los estudios de permitividad (Fig. 4.15), SEM (Fig. 4.14) y Raman (Fig. 4.13), se observó una transición de un comportamiento ferroeléctrico optimizado a un comportamiento limitado por el tamaño de grano. Al analizar los ciclos de la Fig. 4.16, los experimentos mostraron una evolución crítica en función del contenido de dopante:

BT 0,5 % Nb-La (el más eficiente): Aunque el eje del campo eléctrico (E) alcanzó solo 20 kV/cm, la muestra logra una polarización de $\sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esto indicó que es la muestra más fácil de polarizar (mayor movilidad de dominios), lo cual es totalmente coherente con su pico máximo de permitividad de 3750.

BT 1 % Nb-La: presentó la polarización máxima más alta ($\sim 14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), pero requiere un campo mucho mayor (45 kV/cm) para alcanzarla. El ciclo es más estrecho («baja coercitividad»), lo que sugiere el inicio de un comportamiento de tipo relajador o una respuesta de grano muy fino en la que los dominios están «fijados» [141].

BT 2 % Nb-La: El ciclo se degrada significativamente. La polarización desciende a ($\sim 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), y el ciclo se aplanan, mostrando una mayor pérdida o un carácter paraeléctrico/residual más pronunciado.

La muestra que contiene un 0.5 % de Nb-La representa el punto de equilibrio óptimo del sistema, donde la microestructura de grano uniforme de $1 \mu\text{m}$ observada mediante MEB favorece una respuesta ferroeléctrica máxima. Esta morfología permitió la formación y la libre movilidad de dominios de 90° , lo que se correlaciona con la notable presencia de la fase tetragonal, confirmada por la alta intensidad de las bandas Raman a 124 cm^{-1} y 304 cm^{-1} [143]. Como resultado de esta correlación estructural, la muestra exhibe la permitividad más alta del estudio y un bucle de histéresis equilibrado que alcanza eficientemente la saturación. Por el contrario, un aumento del contenido de dopante al 1 % y al 2 % provocó un colapso de las propiedades dieléctricas debido al marcado efecto de arrastre del soluto, que reduce el tamaño de grano a niveles nanométricos entre $0.25 \mu\text{m}$ y $0.1 \mu\text{m}$. Esta restricción física inhibe la rotación de dominios y degrada el orden tetragonal de largo alcance, como lo evidencia el debilitamiento del modo Raman B1 (304 cm^{-1}). Esta transición microestructural explica las curvas de permitividad planas y la dificultad para saturar los bucles de histéresis, lo que marca el límite de eficiencia del codopaje.

Tabla 4.7 Correlación entre los estudios microestructurales realizados (DRX, MEB, Raman) con las propiedades eléctricas de las muestras de BT en base al contenido de dopante Nb-La.

Muestra	Grano (SEM)	Fase (Raman/DRX)	Permitividad (ϵ')	Histéresis
0%	Grande/Irregular	Tetragonal	Media (~2900)	Ciclo con pérdidas, requiere campo alto.
0.5%	Óptimo (1 μm)	Tetragonal Definida	Máxima (~3750)	Mejor respuesta; satura a campo bajo (20 kV/cm).
1%	Fino (0.25 μm)	Tetragonal débil	Baja/Plana	Alta polarización pero requiere campo muy alto; ciclo estrecho.
2%	Nano (0.1 μm)	Tendencia Cúbica	Mínima	Ciclo degradado y con baja saturación.

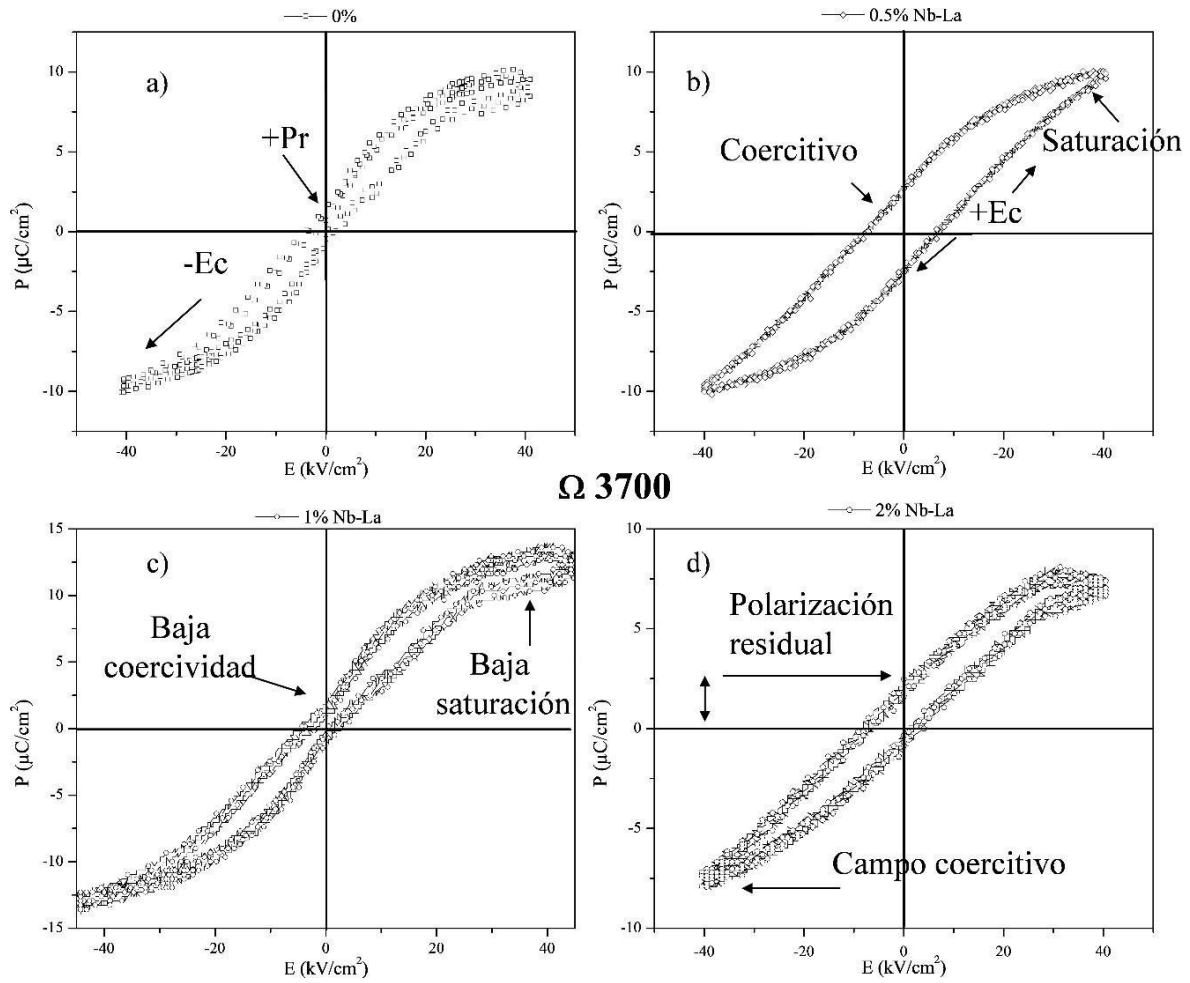


Figura 4.16. Estudios de histéresis de las muestras de BT sinterizadas a 1300 °C en función del contenido de dopaje de Nb y La; análisis realizado a 3700 Ω

4.9. Conclusiones del capítulo

Se mostró el análisis del efecto de tres relaciones molares Ba:Ti y cuatro temperaturas de sinterización sobre las propiedades estructurales y eléctricas de las soluciones sólidas de tipo BaTiO₃ sintetizadas mediante el método hidrotérmico. Se demostró que la relación molar Ba:Ti de 4:1 utilizada en la síntesis permitía la formación y estabilidad de la fase ferroeléctrica tetragonal de BT de alta pureza, lo que se corroboró mediante la técnica DRX, espectroscopia Raman y HRSEM. Por otro lado, se descubrió que, utilizando una temperatura de sinterización de 1300 °C, se obtenía una cerámica que presentaba un valor de densidad aparente de 5.95 g/cm³ (99,16 %), lo que daba como resultado un material estructuralmente compacto y homogéneo.

Las propiedades dieléctricas de los dispositivos condensadores se midieron a 100 kHz y 1 MHz en un rango de temperatura de 30-200 °C para la muestra sintetizada por el método hidrotérmico utilizando una relación Ba:Ti de 4:1 y sinterizada a 1300 °C mostraron los valores más altos de permitividad relativa ($\epsilon'_{\text{máx}} = 4487$, $\epsilon'_{\text{mín}} = 4323$). Las mediciones ferroeléctricas mostraron bucles de histéresis P-E típicos a temperatura ambiente para todas las muestras, obteniendo los mejores resultados de Pr (3,5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), para la muestra sintetizada con una relación molar Ba:Ti de 4:1 y sinterizada a 1325 °C a una temperatura de Curie de 110 °C. Los resultados de HRSEM mostraron que las muestras sinterizadas se caracterizaban por una amplia distribución del tamaño de grano y una tendencia a incrementar el tamaño medio de grano con el aumento de la temperatura de sinterización a 1325 °C a una temperatura de Curie de 110 °C.

Finalmente, se concluye que la cerámica BT puede sintetizarse con éxito mediante el método hidrotérmico utilizando una relación Ba:Ti de 4:1 y una temperatura de sinterización de 1300 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 4 °C/min. Estas condiciones permitieron obtener la fase BT tetragonal ferroeléctrica pura y las mejores características estructurales y funcionales.

"El codopaje con La/Nb induce un efecto de *Solute Drag*, donde la segregación de estos iones en las fronteras de grano reduce la movilidad de los límites durante la sinterización. Esto previene el crecimiento excesivo observado en la muestra pura y estabiliza una

microestructura de grano fino 1 μm), la cual es responsable de la alta respuesta dieléctrica y la estabilidad de la fase tetragonal detectada por DRX y Raman."

El contenido de dopante controla la microestructura (MEB), la cual dicta si la red se distorsiona o no (DRX), lo que finalmente se traduce en los modos vibracionales (Raman) y en la capacidad de almacenar carga (Permitividad).

La muestra con 0.5% de Nb-La representa la estequiometría óptima para el método hidrotermal. El dopaje controló el crecimiento de grano mediante el efecto *solute drag* hasta alcanzar el tamaño crítico de 1 μm . Esto maximizó la movilidad de los dominios ferroeléctricos (confirmada por la histéresis a campo bajo), mantuvo la distorsión tetragonal (confirmada por Raman) y resultó en la permitividad más alta del sistema.

El codopaje de BaTiO_3 con La^{3+} y Nb^{5+} dio lugar a una marcada correlación entre la composición y las propiedades estructurales, dieléctricas y ferroeléctricas finales. A bajas concentraciones de dopantes, se conservó la fase ferroeléctrica tetragonal, mientras que se introdujeron distorsiones estructurales localizadas mediante la sustitución de donantes en los sitios A y B de la red de perovskita. Esta combinación de orden de largo alcance y desorden local moderado favoreció una mejora en la permitividad dieléctrica, lo que demuestra que la incorporación controlada de dopantes puede optimizar la respuesta de polarización del BaTiO_3 .

El análisis microestructural reveló que la segregación de dopantes en los límites de grano limitó eficazmente el crecimiento de los granos, estabilizando el tamaño de grano cerca del valor óptimo de $\sim 1 \mu\text{m}$. Este refinamiento microestructural promovió una densidad óptima de paredes de dominio ferroeléctrico, maximizando la respuesta dieléctrica. Como resultado, la muestra dopada al 0,5 % exhibió la mayor permitividad y mantuvo una transición ferroeléctrica clara, mientras que la ligera reducción de la temperatura de Curie confirmó modificaciones en el enlace de la red y la estabilidad de fase debido a la incorporación del dopante. Por el contrario, unas concentraciones más altas de dopante provocaron una pérdida progresiva de la distorsión tetragonal, un aumento del desorden estructural local y un refinamiento excesivo de los granos, lo que, en última instancia, inhibió la formación de dominios ferroeléctricos. Estos efectos dieron lugar a una reducción drástica de la permitividad dieléctrica, al aplanamiento de las curvas dieléctricas dependientes de la

temperatura y a la aparición de bucles de histéresis estrechos con un campo coercitivo bajo, característicos del fijado de dominios y de un comportamiento de relajación incipiente.

En conjunto, los resultados indican que el rendimiento dieléctrico y ferroeléctrico del BaTiO₃ codopado con La/Nb viene determinado por el equilibrio entre la distorsión estructural, el control del tamaño de grano y el desorden inducido por defectos. Existe una concentración óptima de donantes en la que estos factores mejoran sinérgicamente las propiedades funcionales; más allá de este límite, la alteración excesiva del orden ferroeléctrico conduce a un deterioro en la respuesta del material. Estos hallazgos proporcionan información valiosa para el diseño de cerámicas de BaTiO₃ modificadas con donantes para aplicaciones avanzadas de dieléctricos y almacenamiento de energía.

4.10. Referencias del capítulo

- [85] Bakken, K., Pedersen, V. H., Blichfeld, A. B., Nylund, I., Tominaka, S., Ohara, K., Grande, T., & Einarsrud, M. (2021). Structures and Role of the Intermediate Phases on the Crystallization of BaTiO₃ from an Aqueous Synthesis Route. ACS Omega, 6(14), 9567-9576. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00089>
- [86] Choi, S. H., Lee, Y., Kwak, H., Jung, H. J., Kim, M., Cho, S., Yoon, J. H., Choi, J. W., Kim, M. S., Kim, J. H., Jo, I., Kim, Y., & Choi, M. (2022). Major factors affecting the dielectric properties and reliability of solid stated reacted BaTiO₃ powders for capacitor. Journal Of Asian Ceramic Societies, 10(4), 713-721. <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2114671>
- [87] Chen, B., Liao, F., Jiao, H., & Jing, X. (2012). Thermal stability and phase transformation of barium orthotitanate (Ba₂TiO₄). Phase Transitions, 86(4), 380-390. <https://doi.org/10.1080/01411594.2012.677448>
- [88] Qi, J. Q., Sun, L., Wang, Y., Chen, W. P., Du, P., Xu, Y. G., Li, L. T., Nan, C. W., & Chan, H. L. W. (2010). Excess titanium in barium titanate nanoparticles directly synthesized from solution. Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 71(12), 1676-1679. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.09.004>
- [89] Tihiti, M., Ibrahim, J. E. F., Basyooni, M. A., Kurovics, E., Belaid, W., Hussainova, I., & Kocserha, I. (2022). Role of A-site (Sr), B-site (Y), and A, B sites (Sr, Y) substitution in lead-free BaTiO₃ ceramic compounds: Structural, optical, microstructure, mechanical, and thermal conductivity properties. Ceramics International, 49(2), 1947-1959. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.160>
- [90] Jin, S. H., Lee, H. W., Kim, N. W., Lee, B., Lee, G., Hong, Y., Nam, W. H., & Lim, Y. S. (2021). Sonochemically activated solid-state synthesis of BaTiO₃ powders. Journal Of The European Ceramic Society, 41(9), 4826-4834. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.043>
- [91] Pasuk, I., Neațu, F., Neațu, Ș., Florea, M., Istrate, C. M., Pintilie, I., & Pintilie, L. (2021). Structural Details of BaTiO₃ Nano-Powders Deduced from the Anisotropic XRD Peak Broadening. Nanomaterials, 11(5), 1121. <https://doi.org/10.3390/nano11051121>
- [92] Hao, T., Shen, J., Peng, Q., Liu, J., Hu, W., & Zhong, C. (2024). Solid-State Synthesis

- for High-Tetragonality, Small-Particle Barium Titanate. *Materials*, 17(22), 5655.
<https://doi.org/10.3390/ma17225655>
- [93] Kumar, D., Kumar, S., Kumar, S., Thakur, N., & Shandilya, M. (2022). A Very Low Temperature Growth of BaTiO₃ Nanoparticles by Sol-Hydrothermal Method. *Physica Status Solidi (A)*, 219(23). <https://doi.org/10.1002/pssa.202200238>
- [94] On, D. V., Vuong, L. D., Van Chuong, T., Quang, D. A., Van Tuyen, H., & Tung, V. T. (2021). Influence of sintering behavior on the microstructure and electrical properties of BaTiO₃ lead-free ceramics from hydrothermal synthesized precursor nanoparticles. *Journal Of Advanced Dielectrics*, 11(02), 2150014.
<https://doi.org/10.1142/s2010135x21500144>
- [95] Pang, X., Wang, T., Liu, B., Fan, X., Liu, X., Shen, J., Zhong, C., & Hu, W. (2023). Effect of solvents on the morphology and structure of barium titanate synthesized by a one-step hydrothermal method. *International Journal Of Minerals Metallurgy And Materials*, 30(7), 1407-1416. <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2614-9>
- [96] Zhang, M., Falvey, J., Hector, A. L., & Garcia-Araez, N. (2022). Effects of the reaction temperature and Ba/Ti precursor ratio on the crystallite size of BaTiO₃ in hydrothermal synthesis. *RSC Advances*, 12(43), 27809-27819. <https://doi.org/10.1039/d2ra03707f>
- [97] Bae, H., & Lee, K. T. (2019). Effect of tetragonal to cubic phase transition on the upconversion luminescence properties of A/B site erbium-doped perovskite BaTiO₃. *RSC Advances*, 9(5), 2451-2457. <https://doi.org/10.1039/c8ra09783f>
- [98] Slimani, Y., Erdemi, H., Baykal, A., Almessiere, M. A., Thakur, A., & Batoo, K. M. (2024). Synergistic impact of metal/semiconductor (Co@Co₃O₄) core-shell nanostructures on the structure, electrical, and dielectric properties of BaTiO₃-based composites. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 195, 112292.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112292>
- [99] Lee, J. W., Eom, K., Paudel, T. R., Wang, B., Lu, H., Huyan, H. X., Lindemann, S., Ryu, S., Lee, H., Kim, T. H., Yuan, Y., Zorn, J. A., Lei, S., Gao, W. P., Tybell, T., Gopalan, V., Pan, X. Q., Gruverman, A., Chen, L. Q., . . . Eom, C. B. (2021). In-plane quasi-single-domain BaTiO₃ via interfacial symmetry engineering. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26660-7>
- [100] Liu, Y., Fu, Y., Gu, F., Yu, H., Zhuang, L., & Chu, Y. (2025). Lattice-Distortion-

- Driven Reduced Lattice Thermal Conductivity in High-Entropy Ceramics. *Advanced Science*, 12(19), e2501157. <https://doi.org/10.1002/advs.202501157>
- [101] Lu, D., Sheptyakov, D., Cao, Y., Zhao, H., Zhang, J., Pi, M., Ye, X., Liu, Z., Zhang, X., Pan, Z., Jiang, X., Hu, Z., Yang, Y., Yu, P., & Long, Y. (2024). Magnetic-Field Controllable Displacement-Type Ferroelectricity Driven by Off-Center Fe^{2+} Ions in $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Perovskite. *Advanced Functional Materials*, 34(52). <https://doi.org/10.1002/adfm.202411133>
- [102] Brzozowski, E., Castro, Foschini, C., & Stojanovic, B. (2002). Secondary phases in Nb-doped BaTiO_3 ceramics. *Ceramics International*, 28(7), 773-777. [https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(02\)00042-1](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(02)00042-1)
- [103] Kløve, M., Philippot, G., Auxéméry, A., Aymonier, C., & Iversen, B. B. (2024). Stabilizing tetragonal ZrO_2 nanocrystallites in solvothermal synthesis. *Nanoscale*, 16(6), 3185-3190. <https://doi.org/10.1039/d3nr05364d>
- [104] Grendal, O., Blichfeld, A., Skjærvø, S., Van Beek, W., Selbach, S., Grande, T., & Einarsrud, M. (2018). Facile Low Temperature Hydrothermal Synthesis of BaTiO_3 Nanoparticles Studied by In Situ X-ray Diffraction. *Crystals*, 8(6), 253. <https://doi.org/10.3390/cryst8060253>
- [105] Mahmood, P. H., Amiri, O., & Sajadi, S. M. (2024). BaTiO_3 Nanoparticles for highly efficient piezocatalytic reduction of toxic hexavalent chromium: Synthesis, optimization, and kinetic study. *Journal Of Hazardous Materials Advances*, 16, 100468. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100468>
- [106] Vinita, V. S., Rao, R. G. S., Samuel, J., Shabna, S., Ananth, N. J., Shinu, P. M. S., Suresh, S., Samson, Y., & Biju, C. S. (2021). Structural, Raman and optical investigations of barium titanate nanoparticles. *Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements*, 197(3), 169-175. <https://doi.org/10.1080/10426507.2021.1993850>
- [107] Sá, F. G., Silva, M. R., Sierra, D. L., Ivanov, M., Tkach, A., Vilarinho, P. M., & Ferreira, P. (2023). Comparative microwave- and conventional oven-assisted hydrothermal syntheses of BaTiO_3 nanoparticles for improved electroceramics. *Ceramics International*, 50(6), 9096-9104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.223>

- [108] Asiaie, R., Zhu, W., Akbar, S. A., & Dutta, P. K. (1996). Characterization of Submicron Particles of Tetragonal BaTiO₃. *Chemistry Of Materials*, 8(1), 226-234.
<https://doi.org/10.1021/cm950327c>
- [109] Hartig, S. M. (2013). Basic Image Analysis and Manipulation in ImageJ. *Current Protocols In Molecular Biology*, 102(1), Unit14.15.
<https://doi.org/10.1002/0471142727.mb1415s102>
- [110] Lara, J. P. H., Labra, M. P., Hernández, F. R. B., Serrano, J. A. R., Dávila, E. o. Á., Thangarasu, P., & Ramirez, A. H. (2017). Structural Evolution and Electrical Properties of BaTiO₃ Doped with Gd³⁺. *Materials Research*, 20(2), 538-542.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0606>
- [111] Jha, P. A., & Jha, A. K. (2012). Effect of sintering temperature on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics. *Journal Of Materials Science Materials In Electronics*, 24(5), 1511-1518.
<https://doi.org/10.1007/s10854-012-0963-7>
- [112] Yan, J., Fang, B., Zhang, S., Lu, X., & Ding, J. (2024). (Sb_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-Doping Effect and Sintering Condition Tailoring in BaTiO₃-Based Ceramics. *Materials*, 17(9), 2085.
<https://doi.org/10.3390/ma17092085>
- [113] Lee, S., Lee, Y., Kim, J., Seo, J., Cho, M., Kwak, H., Cheon, R., Cho, S., Kim, Y., Moon, K., & Choi, M. (2023). Controlling Composite TiO₂ Powder Characteristics in the Solid-State Synthesis of BaTiO₃ Powders for Improved Sintering and Permittivity: A Comparative Study. *Applied Sciences*, 13(17), 9720.
<https://doi.org/10.3390/app13179720>
- [114] Yusoff, N. H., Osman, R. A. M., Idris, M. S., Muhsen, K. N. D. K., & Nor, N. I. M. (2020). Dielectric and structural analysis of hexagonal and tetragonal phase BaTiO₃. *AIP Conference Proceedings*, 2203, 020038. <https://doi.org/10.1063/1.5142130>
- [115] Jiang, J., Ontaneda, J., Pal, S., Guo, Z., Forrester, C., Zheng, K., Wang, M., Briscoe, J., Titirici, M., & Au, H. (2024). Enhanced polysulfide trapping in Li–S batteries by dipole alignment in ferroelectric BaTiO₃. *Energy & Environmental Science*, 17(17), 6291-6301. <https://doi.org/10.1039/d4ee01936a>
- [116] Gigli, L., Veit, M., Kotiuga, M., Pizzi, G., Marzari, N., & Ceriotti, M. (2022). Thermodynamics and dielectric response of BaTiO₃ by data-driven modeling. *Npj*

- Computational Materials, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00845-0>
- [117] Uddin, A. S. M. I., Lee, D., Cho, C., & Kim, B. (2022). Impact of Multi-Walled CNT Incorporation on Dielectric Properties of PVDF-BaTiO₃ Nanocomposites and Their Energy Harvesting Possibilities. *Coatings*, 12(1), 77. <https://doi.org/10.3390/coatings12010077>
- [118] Yoon, S., Kim, M., & Kim, D. (2020). Correlation between tetragonality (c/a) and direct current (dc) bias characteristics of BaTiO₃-based multi-layer ceramic capacitors (MLCC). *Journal Of Materials Chemistry C*, 8(27), 9373-9381. <https://doi.org/10.1039/d0tc02067b>
- [119] Liu Z, Yang Z, Chao X. Structure, dielectric property and impedance spectroscopy of La_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ ceramics by sol–gel method. *J Mater Sci: Mater Electron* [Internet]. 2016;27(9):8980–90. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-4929-z>
- [120] Liu, Z., & Yang, Z. (2019b). High Permittivity, Low Dielectric Loss and Impedance Characteristics of Li_{0.5}La_{0.5}Cu₃Ti₄O₁₂ Ceramics by a Sol–Gel Technique. *Journal Of Electronic Materials*, 48(8), 5333-5341. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07344-x>
- [121] Kumar, B. P., Kumar, H., & Kharat, D. (2005). Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT ceramics. *Materials Science And Engineering B*, 127(2-3), 130-133. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.10.003>
- [122] Liang, P., Chao, X., Wang, F., Liu, Z., & Yang, Z. (2013). The Lowered Dielectric Loss and Grain-Boundary Effects in La-doped Y_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ Ceramics. *Journal Of The American Ceramic Society*, 96(12), 3883-3890. <https://doi.org/10.1111/jace.12644>
- [123] Shankar, J., Kumar, A. S., & Kumar, R. S. (2023). Effect of sintering temperature on microstructure, dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Ferroelectrics*, 606(1), 207-218. <https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2189837>
- [124] Cai, Z., Feng, P., Zhu, C., & Wang, X. (2020). Dielectric breakdown behavior of ferroelectric ceramics: The role of pores. *Journal Of The European Ceramic Society*, 41(4), 2533-2538. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.051>
- [125] Arya, B. B., & Choudhary, R. N. P. (2021). Studies of structural and electrical characteristics of multi-substituted Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ferroelectric ceramics. *Journal Of Materials Science Materials In Electronics*, 32(9), 11547-11567. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05743-7>

- [126] Zhou Z, Xu C, Wang J, Xu J, Chen Y. Synergistic optimization of structures and properties in NBT ceramics via heterovalent ion substitution at B-site. *J Am Ceram Soc.* 2026;109(1). <http://dx.doi.org/10.1111/jace.70347>
- [127] Tihiti M, Ibrahim JEFM, Basyooni MA, Kurovics E, Belaid W, Hussainova I, et al. Role of A-site (Sr), B-site (Y), and A, B sites (Sr, Y) substitution in lead-free BaTiO₃ ceramic compounds: Structural, optical, microstructure, mechanical, and thermal conductivity properties. *Ceram Int.* 2023;49(2):1947–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.160>
- [128] Chen J, Daniels JE, Jian J, Cheng Z, Cheng J, Wang J, et al. Origin of large electric-field-induced strain in pseudo-cubic BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics. *Acta Mater.* 2020;197:1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.032>
- [129] Tang L, Zhou X, Habib M, Zou J, Yuan X, Zhang Y, et al. Phase structure and electrical properties of BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. *Ceram Int.* 2023;49(19):31965–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.160>
- [130] Wang Q, Li F. Morphotropic phase boundary-like effect in hybrid electrically poled, mechanically depolarized ferroelectric ceramics. *J Appl Phys.* 2020;128(5):054104. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0012783>
- [131] Mishra V, Kumar A, Sagdeo A, Sagdeo PR. Comparative structural and optical studies on pellet and powder samples of BaTiO₃ near phase transition temperature. *Ceram Int.* 2020;46(3):3250–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.030>
- [132] Sherlin Vinita V, Gowri Shankar Rao R, Samuel J, Shabna S, Joslin Ananth N, Shajin Shinu PM, et al. Structural, Raman and optical investigations of barium titanate nanoparticles. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem.* 2022;197(3):169–75. <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2021.1993850>
- [133] Mukherjee S, Phuyal D, Segre CU, Das S, Karis O, Edvinsson T, et al. Structure and electronic effects from Mn and Nb co-doping for low band gap BaTiO₃ ferroelectrics. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces.* 2021;125(27):14910–23. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02539>
- [134] Nakagawa T, Menelaou M, Vrankić M. Showcasing the structure and properties of lanthanide-doped BaTiO₃. *Advanced Physics Research.* 2025;4(9). <http://dx.doi.org/10.1002/apxr.202500006>

- [135] Kong X, Yang L, Meng F, Zhang T, Zhang H, Lin Y-H, et al. High-entropy engineered BaTiO₃-based ceramic capacitors with greatly enhanced high-temperature energy storage performance. *Nat Commun.* 2025;16(1):885.
<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-025-56195-0>
- [136] Higgins GT. Grain-boundary migration and grain growth. *Met Sci.* 1974;8(1):143–50.
<http://dx.doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.143>
- [137] Li H, Wu B, Lin C, Wu X, Lin T, Gao M, et al. Microscopic origin and relevant grain size effect of discontinuous grain growth in BaTiO₃-based ferroelectric ceramics. *J Mater Sci Technol.* 2023;164:119–28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2023.04.036>
- [138] Madhan K, Jagadeeshwaran C, Murugaraj R. Enhancement of electrical and magnetic properties in acceptor-doped BaTiO₃ ferroelectric ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2019;30(3):2953–65. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-018-00573-6>
- [139] Gurung A, Ishtiyag MF, Alpay SP, Mangeri J, Nakhmanson S. Extrinsic dielectric response due to domain wall motion in ferroelectric BaTiO₃. *Computational Materials Today.* 2025;5(100016):100016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commt.2024.100016>
- [140] Zhao Z, Buscaglia V, Viviani M, Buscaglia MT, Mitoseriu L, Testino A, et al. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2004;70(2).
<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.70.024107>
- [141] Wu Z, Ma Y, Zheng J, Yang J, Guo Y, Zhao C, et al. Grain size effect-induced evolution of relaxor state, domain structure, and polarization in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2026;46(7):118103.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.118103>
- [142] Zhang M, Fop S, Kramer D, Garcia-Araez N, Hector AL. A La and Nb co-doped BaTiO₃ film with positive-temperature-coefficient of resistance for thermal protection of batteries. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain.* 2022;10(21):11587–99.
<http://dx.doi.org/10.1039/d2ta00998f>
- [143] Zheng K, Zhuang J, Quan Y, Zhao J, Wang L, Wang Z, et al. The synthesis and domain structures of single-crystal-like mesoscale BaTiO₃ plates. *Crystals (Basel).* 2023;13(3):538. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst13030538>

5. CAPÍTULO 5 Conclusiones generales

En esta investigación logramos estudiar el potencial del titanato de bario (BaTiO_3) en cuanto a sus propiedades eléctricas. La importancia residió en el análisis en conjunto entre el método de síntesis, las condiciones de sinterización y el nivel exacto de codopaje con niobio (Nb^{5+}) y lantano (La^{3+}). Al cruzar los datos de DRX, espectroscopía Raman, microscopía electrónica (MEB) y pruebas eléctricas, logramos descifrar exactamente qué pasa en la microestructura de estos materiales y cómo responden eléctricamente.

Por medio del método Pechini se obtuvieron polvos nanocristalinos extremadamente homogéneos. Al tener granos tan pequeños (100–200 nm), se generó una enorme densidad de fronteras intergranulares. Esto provocó que la respuesta eléctrica estuviera dominada por la polarización interfacial. La permitividad fue moderada y la transición ferroeléctrica se volvió difusa o casi inexistente. Esto confirmó que, aunque Pechini es un método para controlar la química del material, una reducción tan extrema del tamaño de grano termina limitando la movilidad de los dominios ferroeléctricos.

La síntesis hidrotermal permitió evaluar de forma mucho más eficiente la morfología del material, atribuidos a dos factores clave:

- ❖ La proporción química: Una relación molar Ba:Ti de 4:1 garantizó la formación de una fase tetragonal pura y estable, que es el requisito indispensable para que el material sea verdaderamente ferroeléctrico.
- ❖ La temperatura de sinterización: La temperatura de 1300 °C fue el punto de inflexión óptimo. Se obtuvo una estructura compacta y homogénea, alcanzando una densidad aparente de 5.95 g/cm³ (el 99.16% de la densidad teórica). Esto generó una respuesta dieléctrica $\epsilon'_{\text{máx}} = 4487$, bajas pérdidas y una temperatura de Curie estable entre 110 y 115 °C.

Al incrementar la temperatura de sinterización a 1325 °C, los granos crecieron y la polarización remanente mejoró notablemente (de 0.8 a 3.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Sin embargo, calentar demasiado el material provoca que los granos crezcan de forma anormal y atrapen poros, confirmando que la ventana ideal de procesamiento está firmemente fija en los 1300 °C.

Se dopó el BT con los iones de lantano y niobio en las posiciones correctas de la estructura cristalina (sitios A y B de la perovskita) sin dejar rastro de fases secundarias. Sin embargo, el comportamiento del material cambia radicalmente en base al contenido de dopante:

El punto óptimo (0.5% en peso): Representó el equilibrio perfecto. Desarrolló granos uniformes de aproximadamente 1 μm , mantuvo una fuerte fase tetragonal y alcanzó una permitividad excelente (≈ 3750). Logrando una polarización de casi 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ aplicando campos eléctricos bastante bajos, gracias a que los dominios ferroeléctricos de 90° podían moverse con total libertad.

A partir de 1% hasta 2% en dopaje provocó un efecto de "freno" en el crecimiento de los granos, reduciéndolos a tamaños submicrométricos (de 0.25 a 0.1 μm). Esta disminución en el tamaño desordenó la estructura hacia un comportamiento pseudocúbico, bloqueó los dominios y reduciendo drásticamente la permitividad y la capacidad de saturación.

En resumen, para obtener un BaTiO_3 de alto rendimiento hay que hacer estudios simultáneos con la química de síntesis, el tamaño de grano y el dopaje. El mejor resultado combinó la síntesis hidrotermal, una relación Ba:Ti de 4:1, horneado a 1300 °C y un codopaje del 0.5%. Estos hallazgos permiten diseñar y fabricar materiales ferroeléctricos avanzados libres de plomo, listos para ser utilizados en la nueva generación de condensadores multicapa, actuadores, sensores piezoeléctricos y dispositivos de almacenamiento de energía.

6. Productos generados durante los estudios de doctorado

- Artículo JCR publicado en la revista “Materials” con factor de impacto Q2
- 2 artículos como autor principal de congresos internacionales (TMS Annual Meeting & Exhibition Symposium: Advances in Ceramic Materials and Processing)
- Participación en congresos nacionales mediante posters de investigación

Article

Effect of Ba:Ti Molar Ratio and Sintering Temperature on the Structural and Electrical Properties of BaTiO₃-Type Solid Solutions, Synthesized by the Hydrothermal Method

José Agustín Palmas León ¹, Leandro Ramajo ², Rodrigo Parra ³, Miguel Pérez Labra ^{1,*}, Francisco Raúl Barrientos Hernández ¹, Alejandro Cruz Ramírez ³, Vanessa Acosta Sanchez ¹, Aislinn Michelle Teja Ruiz ¹ and Sayra Ordoñez Hernández ¹

- 1 Academic Area of Earth Sciences and Materials, Autonomous University of Hidalgo State, Road Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma 42184, Hidalgo, Mexico; pa37337@uah.edu.mx (J.A.P.L.); profa_3190@uah.edu.mx (F.R.B.H.); ac20546@uah.edu.mx (V.A.S.); aislinn_teja@uah.edu.mx (A.M.T.); francisco.raul.barrientos@uah.edu.mx (F.R.B.H.); alejandro.cruz@uah.edu.mx (A.C.R.); vanessa.acosta@uah.edu.mx (V.A.S.)
- 2 Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, National University of Mar del Plata, Av. Colón 10850, B7606 Mar del Plata, Buenos Aires B7606, Provincia de Buenos Aires, Argentina; lramajo@mdp.edu.ar (L.R.); rparra@mdp.edu.ar (R.P.)
- 3 Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo (UPIIH)—Instituto Politécnico Nacional, Carretera Pachuca-Acapulcan km 1-500, Distrito de Educación, Salud, Ciencia, Tecnología e Innovación, San Agustín Tlaxiaca 42162, Hidalgo, Mexico; alcruz@upihp.mx
- 4 Industrial Electromechanics Area, Technological University of Tulancingo, Tulancingo 42642, Hidalgo, Mexico; sayrao@uttm.edu.mx

* Correspondence: miguel_perez@uah.edu.mx; Tel.: +52-7712203114

Abstract

The results of the effect of the three Ba:Ti molar ratios (MR) (1:1, 2:1, 4:1) and four sintering temperatures (1250, 1275, 1300, 1325 °C) on the structural and electrical properties of BaTiO₃ (BT)-type ceramics synthesized by the hydrothermal method are shown. The BT phase formed was analyzed by x-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS), dielectric and ferroelectric measurements and high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM). For the samples synthesized using a Ba:Ti MR of 4:1 and at all sintering temperatures analyzed, XRD results confirmed the presence of the tetragonal ferroelectric phase, BT. In the same way, these results corroborated the results obtained by the RS technique. Dielectric properties measured at 100 kHz and 1 MHz over a temperature range of 30 °C–200 °C indicated a relative permittivity value of 4280 at 1 MHz and 4200 at 100 kHz at a Curie temperature of 110 °C in both cases for the sample synthesized with a Ba:Ti MR ratio of 4:1 and sintered at 1300 °C. Ferroelectric measurements for the samples showed a best remnant polarization (Pr) of 3.5 µC/cm² for the sample synthesized with a Ba:Ti MR ratio of 4:1 and sintered at 1325 °C. The HRSEM results showed grains composed of Ba, Ti, and O homogeneously distributed in the BT structure, and a trend of increasing average grain size with increasing sintering temperature was observed.

Keywords: hydrothermal method; Ba:Ti molar ratio; sintering temperature; tetragonal ferroelectric BaTiO₃; relative permittivity

1. Introduction

BaTiO₃ (BT) is a ceramic material with a perovskite-type structure, represented by the general formula ABX₃, where A and B are cations and X the anion. These ions form octahedra, where cation A has 12 neighboring anions and cation B has 6 [1–3]. BT exhibits cubic symmetry (space group Pm3m), stable above 130 °C up to high temperatures

Materials 2025, 18, 4797

<https://doi.org/10.3390/ma18204797>



UAH CBI
otorgan el presente

Reconocimiento

José Agustín Palmas León

Por la presentación en poster de manera oral titulada “Estudio eléctrico de BaTiO₃ sintetizado mediante el método Pechini: efecto del pH del precursor polimérico”, cuyos autores son: J.A. Palmas-León, F.R. Barrientos-Hernández, M. Pérez-Labra y J.A. Romero-Serrano, la cual se llevó a cabo de manera virtual como parte de las actividades del VIII Seminario Regional de Materiales Avanzados, organizado por el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de octubre de 2024.

Atentamente

“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez

Director del ICIB

Dr. Julio César Juárez Tapia

Jefe de Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Dr. Ventura Rodríguez Lugo

Líder del Grupo Académico de Materiales Avanzados y Organizador Principal del Seminario Regional de Materiales Avanzados

Synthesis and Microstructural Characterization by the Pechini Method of BaTiO₃ Co-Doped with Nb⁵⁺ and La³⁺

J. A. Palmas-León, F. R. Barrientos-Hernández, M. Pérez-Labra, F. Patiño-Cardona, L. Ramajo, J. A. Romero-Serrano, J. A. Cobos-Murcia, M. Reyes-Pérez, and J. C. Juárez-Tapia

Abstract The present investigation studied the synthesis and microstructural characterization of niobium and lanthanum-doped BaTiO₃ (BT) synthesized by the Pechini method. Five samples of BaTiO₃ adding 0, 1, 2, 3, and 6 wt.% of Nb⁵⁺ and La³⁺ were synthesized. As a result of the characterization tests, it was found in the TGA analysis, that the highest mass loss of the BT precursor resin powders occurs between 600° and 800 °C; the XRD microstructural analysis indicates that the presence of dopant ions stabilizes the tetragonal phase of BT (JCPDS 96-210-0860); Rietveld refinement showed that the sample of BT with 3% Nb⁵⁺ and La³⁺ exhibited the highest percentage of BT ferroelectric tetragonal phase with 59.94% by weight, space group P4mm, and crystallite size of 250.05 Å. On the other hand, the high-resolution SEM analysis showed that the samples of BT co-doped with 1, 2, and 3% Nb⁵⁺ and La³⁺ presented structures consisting of polyhedron-shaped particles and particle sizes below 100 nm, with a tendency to form agglomerates.

Keywords: BaTiO₃; Rietveld refinement; Pechini method; La³⁺; Nb⁵⁺; Doped

J. A. Palmas-León (✉), F. R. Barrientos-Hernández, M. Pérez-Labra, J. A. Cobos-Murcia, M. Reyes-Pérez, J. C. Juárez-Tapia
Academic Area of Earth Sciences and Materials, Autonomous University of Hidalgo State, Road Pachuca-Tulancingo, Km 4.5 Mineral de La Reforma, 42184 Pachuca de Soto, Hidalgo, México
e-mail: pa37337@uah.edu.mx

J. A. Romero-Serrano
Metallurgy and Materials Department, ESQIE-IPN, UPAALM, Zacatecas, 07738 Mexico City, Mexico

F. Patiño-Cardona
Consejo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Hidalgo Science Building, Ex Hacienda de La Concepción, La Concepción, 42162 Hidalgo, México

L. Ramajo
INTEMA, National University of Mar del Plata, Av. Colón 10850, B7606 Mar del Plata, Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

© The Minerals, Metals & Materials Society 2025
B. Li et al. (eds.), *Advances in Ceramic Materials and Processing*, The Minerals, Metals & Materials Series, https://doi.org/10.1007/978-3-031-80664-3_16

179