

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
CERÁMICOS DEL SISTEMA $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{Fe}_y\text{O}_6$ (SBNF)**

WILLIAN ARVEY MOLANO GABALÁN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2011**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
CERÁMICOS DEL SISTEMA $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ (SBNF)**

WILLIAN ARVEY MOLANO GABALÁN

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Físico**

**Directora
Dra. SONIA GAONA JURADO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2011**

CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	<i>i</i>
INDICE DE FIGURAS	<i>ii</i>
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1. El Sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$(SBN)	6
1.2. Métodos de Síntesis	10
1.2.1. Método Precipitación Controlada	11
1.2.2. Método Pechini	13
1.3. Técnicas De Caracterización	15
1.3.1 Caracterización Estructural	16
1.3.2 Caracterización Morfológica	17
1.3.3 Caracterización Eléctrica	19
Referencias	24
CAPÍTULO 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ (SBNF)	26
2.1 Síntesis de SBNF por Pechini	28
2.2 Síntesis de SBNF por Coprecipitación Controlada	32
2.3 Caracterización por Microscopio Electrónico	39
Referencias	43
CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	44
3.1 Caracterización eléctrica del sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ por análisis termoeléctrico	48
3.2 Caracterización eléctrica del sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$	

por medio de espectroscopia de impedancia	54
Referencias	56
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DEL SBN Y DEL SBNF	57
4.1 Tamaño relativo de cationes y aniones	59
4.2 Valor de la carga eléctrica de los cationes constituyentes	61
4.3 Cálculo de la ocupación de los sitios A	62
4.4 Cálculo de porcentaje de ocupación para el SBNF	69
Referencias	72
CAPÍTULO 5: Conclusiones	73
ANEXOS	77
Anexo A	78
Anexo B	80
Anexo C	82
Anexo D	84

INDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ (SBNF)

Tabla 2.1. Cantidad de precursores para la obtención de 1g de SBNF	27
---	-----------

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DEL SBN Y DEL SBNF

Tabla 4.1 Coordinación catiónica	57
---	-----------

Tabla 4.2. Coordinación catiónica para el SBNF	58
---	-----------

Tabla 4.3 Porcentaje de ocupación de los sitios A	60
--	-----------

ANEXOS

Tabla A1 masa de los precursores por 1 mol	78
---	-----------

Tabla A2 Masa de una mol de SBNF	78
---	-----------

Tabla A.3. Cantidad de precursores necesario para la obtención de SBNF	79
---	-----------

INDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO.1. : FUNDAMENTOS TEÓRICOS

- Figura 1.1** Estructura tetragonal bronce de tungsteno proyectada a lo largo del eje c , con los números de coordinación de algunos sitios de interés. **7**
- Figura 1.2** Desplazamiento catiónico a lo largo del eje c con respecto al centro de cargas negativas de los iones oxígeno **8**
- Figura 1.3** Curva de histéresis P-E para cerámicas de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-x}Fe_xO_6$ para $x=0.0, 0.03, 0.075, y 0.125$. Sung Yong Cho y M. S. Jang, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, December 2006, pp S667_S670 **9**
- Figura 1.4** Curva de histéresis M-H para cerámicas de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-x}Fe_xO_6$ para $x = 0.03$ y 0.075 . Sung Yong Cho y M. S. Jang, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, December 2006, pp. S667_S670 **9**
- Figura 1.5** Curva de valoración potenciométrica: pH vs ml de precipitante **11**
- Figura 1.6** curva potenciométrica con puntos de equivalencia **12**
- Figura 1.7** Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un ión metal, ácido cítrico y etilenglicol **15**
- Figura 1.8** Espectrómetro de FT-IR marca Termo Nicolet IR2000 **16**
- Figura 1.9** (a) $x=0,5$: $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ (SBN50),(b) $x=0,33$: $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_2O_6$ (SBN33). Base de datos Programa P. EXPERT, pdf: 00-039-0265, 01-073-0126 **17**
- Figura 1.10** Microscopio Electrónico de Transmisión de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca **18**
- Figura 1.11** Corrimiento de las pérdidas ($\tan\delta$) con respecto a la Permitividad real en un ferroeléctrico relaxor $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.80}Ti_{0.20})_{1-x/4}O_3$ (PLZT) **21**

Figura 1.12 Corrimiento del máximo debido al aumento de la frecuencia de medición en a) la Permitividad real b) las pérdidas ($\tan\delta$) para un ferroeléctrico relajador PLZT(10/40/60) obtenido por el método de reacción en estado sólido **21**

Figura 1.13 Montaje experimental para el estudio del comportamiento dieléctrico con la temperatura a diferentes frecuencias **22**

CAPÍTULO.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ (SBNF)

Figura 2.1. Esquema del método Pechini seguido en este trabajo **29**

Figura 2.2. Difractogramas DRX para $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenidas por Pechini, $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4.5 h, $\text{pH}=9.7$ a) $y=0$, b) $y=0.02$, c) $y=0.03$ **30**

Figura 2.3. Difractogramas DRX para $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenidas por Pechini, $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$, 4.5 horas, $\text{pH}=9.7$. a) $y=0.00$ b) $y=0.02$ c) $y=0.03$ **31**

Figura 2.4. Curva de valoración potenciométrica para la síntesis de SBNF por coprecipitación, la curva es para la muestra SBN5002 **32.**

Figura 2.5. Esquema del método Coprecipitación Controlada **33**

Figura 2.6. Difractogramas de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenido por Coprecipitación **34**

Figura 2.7. Difractogramas de $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenido por Coprecipitación controlada a una temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4.5 h para tres valores de y a) 0.00, b) 0.02 y c) 0.03 **35**

Figura 2.8. a) SBN3302, por coprecipitación controlada b) SBN33, obtenido por Pechini **37**

Figura 2.9. Microscopia electrónica de transmisión para $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-y}Fe_yO_6$

obtenido por coprecipitación controlada. a) $y=0.00$, b) $y=0.02$ c) $y=0.03$

38

Figura 2.10. Microscopia electrónica de barrido de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ obtenido por Coprecipitación controlada a un pH de 9.7 y una temperatura de $1200^{\circ}C$ por 4.5 h 39

Figura 2.11. Microscopia electrónica de barrido de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.97}Fe_{0.03}O_6$ obtenido por Coprecipitación controlada a un pH de 9.7 y una temperatura de $1200^{\circ}C$ por 4.5 h 40

CAPÍTULO.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Figura 3.1. TG para polvos de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ con pH 9.7 44

Figura 3.2. Curva de sinterización de pastillas obtenidas con polvos de coprecipitación controlada 45

Figura 3.3. Pastilla de SBN33 electrodata 45

Figura 3.4. Montaje experimental para el estudio del comportamiento dieléctrico con la temperatura a diferentes frecuencias 46

Figura 3.5. Medidas de la parte real de la Permitividad eléctrica relativa vs Temperatura para cinco muestras de SBNF a 1 KHz 47

Figura 3.6. Temperatura T_m para SBN33 y SBN3303 47

Figura 3.7. Medidas de Permitividad eléctrica vs Temperatura, a) permitividad real b) permitividad imaginaria para cinco muestras de SBNF a 50 KHz 49

Figura 3.8. Medidas de Permitividad eléctrica vs Temperatura, a) permitividad real b) permitividad imaginaria para cinco muestras de SBNF a 100kHz 50

Figura 3.9. Medidas de Permitividad eléctrica vs Temperatura, a) permitividad real b) permitividad imaginaria para cinco muestras de SBNF a 500kHz 51

Figura 3.10. Respuesta eléctrica para muestras con estequiometría $x=0.50$, en el plano de impedancias **53**

Figura 3.11. Respuesta eléctrica para muestras con estequiometría, $x=0.33$, en el plano de impedancias **53**

CAPÍTULO.4. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DEL SBN Y DEL SBNF

Figura 4.1. Estructura tungsteno-bronce cortada en el plano ab y el número de coordinación de los sitios **57**

Figura 4.2. Ubicación de los cationes Sr y Ba en los sitios A **58**

Figura 4.3. Ubicación de los cationes Nb en los sitios B **59**

Figura 4.4. Ubicación de los cationes en la estructura del SBN cuando $x=4/7$ **64**

Figura 4.5. Factor de ocupación de los sitios A respecto a la fracción de Sr en el SBN **64**

Figura 4.6. Factor de ocupación de los sitios A1 y A2 en el SBN respecto a la fracción de Sr en el SBN. Sergey Podlozhenov et al. Structure of strontium barium niobate Acta Cryst. (2006). B62, 960–965 **65**

Figura 4.7. Factor de ocupación de los sitios A respecto a la fracción de Sr en el SBN, para el modelo propuesto por Podlozhenov y colaboradores (línea punteada) y el modelo propuesto en este trabajo multiplicado por 0.756 (línea sólida) **66**

Figura B.1. Histéresis magnética de SBN5003 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado $pH=$, $T=1100$ °C por 6 horas **80**

Figura B.2. Histéresis Eléctrica de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado $pH=7.8$. $T=1100$ °C por 2 horas y sinterizadas a 1300 °C por 3 horas **81**

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad en 1921, en un material cristalino simple (sal de Rochelle), se ha reportado una enorme gama de nuevos materiales ferroeléctricos^[1], lo que ha posibilitado su respectivo desarrollo tecnológico, llevando a un número significativo de aplicaciones.

El sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) con $0.25 < x < 0.75$ es un material ferroeléctrico que, en forma de monocristal, puede ser aplicado en detectores piroeléctricos, dispositivos electro-ópticos y fotorrefractivos, guías de onda, entre otros [2,3]. En la actualidad hay un creciente interés en obtener cerámicas (materiales policristalinos) de este sistema por métodos que permitan controlar la forma y el tamaño de partícula durante el proceso de síntesis, siendo que el costo de producción de estos polvos cerámicos es bajo frente al de los monocristales (dadas las condiciones de obtención de estos últimos).

Existen ciertas dificultades para obtener cerámicas de SBN de buena calidad, entre ellas el crecimiento anormal de granos (generando macro y micro fisuras), presencia de fases espurias y bajas tasas de densificación en las muestras [4-7]. Estos problemas se reportan para el material sinterizado. No obstante, en el proceso de sinterización no se ha tenido en cuenta el efecto del proceso de obtención del material en polvo, ya que lo usual es obtener las piezas sinterizadas mezclando los óxidos de los cationes de interés y tratándolos a altas temperaturas (método conocido como síntesis en estado sólido).

Ahora bien, en los últimos tiempos ha sido creciente el interés en un nuevo tipo de material, conocido como multiferroico, en el que se presenta en la misma fase al menos dos de tres propiedades: piezoelectricidad, ferromagnetismo y/o ferroelectricidad. La física del comportamiento de estos materiales no es clara, ya que las condiciones para que se dé el fenómeno ferromagnético generalmente son las inversas a aquellas para el fenómeno ferroeléctrico.

Buena parte de los trabajos acerca de la obtención de materiales multiferroicos ha sido enfocado en la obtención de respuesta ferromagnética a partir de la manipulación de la estequiometría y/o dopajes sobre materiales que presentan buenas propiedades ferroeléctricas. Concretamente, se ha reportado la obtención del cerámico $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ (SBNF) a partir del dopaje del SBN con pequeñas trazas de Fe^[8]. No obstante, los resultados reportados son pobres, tanto en lo que respecta a la obtención de la fase pura como a los valores de los parámetros ferroeléctricos y ferromagnéticos de interés (campo eléctrico coercitivo / polarización remanente y campo magnético coercitivo / magnetización remanente, respectivamente).

La investigación que se reporta en este documento estuvo enfocada en la síntesis de polvos de SBNF ($Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$), como continuación de una investigación previa alrededor de la síntesis de polvos de SBN ^[9]. Dentro de lo desarrollado se analizó la incidencia de dos métodos químicos de síntesis en la obtención de la fase pura. Se hizo también un análisis teórico del posible ordenamiento de los cationes de interés dentro de la estructura, de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X, y se caracterizaron eléctricamente materiales densificados, obteniéndose un resultado sobre el efecto del dopaje.

Para la síntesis se utilizaron dos rutas químicas, método pechini (precursor polimérico) y coprecipitación controlada. Estas rutas permiten obtener polvos con partículas que presentan morfología y tamaño definido y en algunas situaciones, controlables.

El documento se organizó de acuerdo con el progreso de la investigación, partiendo de las bases teóricas requeridas para su desarrollo, por tal razón el **capítulo 1** se encuentra la teoría básica: una revisión sobre la estructura cristalina y las propiedades ferroeléctricas del sistema SBN, los métodos de síntesis, coprecipitación controlada y precursor polimérico y las técnicas de caracterización

usadas: difracción de rayos X, microscopia electrónica, caracterización por espectroscopia de impedancia y análisis termoelectrico. En el **capítulo 2** se describen los métodos de síntesis usados con las modificaciones hechas para la obtención de polvos cerámicos de SBNF, los resultados de la caracterización estructural (difracción de rayos X) y de las microscopías electrónicas. En el **capítulo 3** se desarrolla un análisis de las caracterizaciones eléctricas por espectroscopia de impedancia y análisis termoelectrico para pastillas obtenidas con los polvos que arrojaron mejores resultados y en el **capítulo 4** se describe el modelo de ocupación de los cationes estroncio y bario para los sitios A de la estructura del SBN. Finalmente, se presentan las conclusiones, involucrando tanto las respuestas a las preguntas que motivaron el trabajo, como aquellas que fueron surgiendo en el transcurso de la investigación.

En la parte final del documento se incluyeron algunos anexos con información que puede ser de interés para el lector: **Anexo A**, cálculos de las cantidades de los reactivos, **Anexo B**, algunos resultados de histéresis ferroeléctrica y ferromagnética. **Anexo C**, divulgación de resultados. **Anexo D**, propuestas y recomendaciones para trabajos futuros.

Referencias:

- [1]. Gene H. H. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". J. Am. Ceram. Soc. 82(4)797-818 (1999).
- [2]. Y. Xu. "Ferroelectric Materials and their Applications". Elsevier Science Publishers, New York (1991).
- [3]. K. Uchino. "Ferroelectrics Devices". Dekker, New York (2000).
- [4]. T. Fang, N. Wu and F. Shiau. "On the Discontinuous Grain Growth of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ Ceramics,". J. Euro. Ceram. Soc., 20 527-30 (2000).

- [5]. W. J. Lee and T. T. Fan, "Nonisothermal Reaction Kinetics of SrNb_2O_6 and BaNb_2O_6 for the Formation of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ". J. Am. Ceram. Soc. 81 (4), p.1019 (1998).
- [6]. N. S. VanDamme, A. E. Sutherland, L. Jones, K. Bridger and S. R. Winzer. "Fabrication of optically Transparent and electrooptic Strontium Barium Niobate Ceramics". J. Am. Ceram. Soc. 74 (8), 1785 (1991).
- [7]. D. U. Spínola, "Relatório Final de Iniciação Científica, um tratado do SBN". FAPESP (1998).
- [8]. Sung Yong Cho and M. S. Jang. "Effect of Fe Doping on Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ Ceramics". Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, p. S667_S670 (2006).
- [9]. José Rodrigo Muñoz Hoyos. Obtención y Caracterización de Polvos Cerámicos Del Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, Julio de 2009.



CAPÍTULO 1 : **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

El término multiferroico fue usado por H. Schmid en 1994^[1]. Su definición hace referencia a materiales de fase única que poseen simultáneamente dos o más propiedades ferroicas. Actualmente el término ha sido ampliado, incluyendo materiales que exhiben orden magnético de largo alcance, polarización eléctrica espontánea y/o ferroelasticidad. Tomando en cuenta esta ampliación de la definición, la historia de los *magnetoeléctricos multiferroicos* puede ser abordada desde los años sesenta^[2], así, desde un punto de vista más general, el campo de los multiferroicos nació de estudios sobre sistemas magnetoeléctricos. En el 2003 el descubrimiento de una polarización eléctrica grande en películas epitaxiales de BiFeO₃ y el descubrimiento de un fuerte acoplamiento eléctrico-magnético en el TbMnO₃ ortorrómbico estimuló la actividad en el campo de los multiferroicos.

En esta investigación se estudió la síntesis de polvos cerámicos del sistema Sr-Ba-Nb dopados con Fe con el fin de obtener polvos de fase única y con tamaño de partícula nanométrica que, en una investigación posterior y bajo un adecuado procesamiento, presenten propiedades multiferroicas (ferroeléctricas/ferromagnéticas).

En este capítulo se dará una descripción de las características del sistema a estudiar, esto es, el Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ y su dopado con hierro, Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO₆, los métodos de síntesis y las caracterizaciones utilizadas.

1.1. EL SISTEMA Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆(SBN)

El sistema Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) está conformado por cuatro diferentes elementos químicos: dos metales ligeros, el *estroncio* (**Sr**, número atómico 38) y el *bario* (**Ba**, número atómico 56); un elemento de transición, el *niobio* (**Nb**, número atómico 41) y un no metal, el *oxígeno* (**O**, número atómico 16). Hasta hoy este sistema ha sido ampliamente estudiado, tanto en la forma de monocristal como en la de cerámica^[3-10].

El SBN fue presentado en 1960 por Francombe^[11] como un material ferroeléctrico en el rango de $0.25 < x < 0.75$, para el cual el material presenta estructura tetragonal tungsteno-bronce (TBT) a temperatura ambiente.

La presencia simultánea de cationes A monovalentes y divalentes conducen a la síntesis de sistemas con la estructura TBT de acuerdo con la fórmula $A_6B_{10}O_{30}$ ^[12]. La celda elemental del SBN es de este tipo, presentando una estructura de la forma $[(A_1)_2(A_2)_4C_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$ conformada por 10 octaedros de oxígeno ordenados de tal manera que forman tres tipos de sitios intersticiales A1, A2 y C (ocupados por los cationes Sr y Ba)^[7,10]. Los sitios B1 y B2 (ocupados por el Nb) se encuentran en el interior de los octaedros, como se puede observar en la figura 1.1^[12].

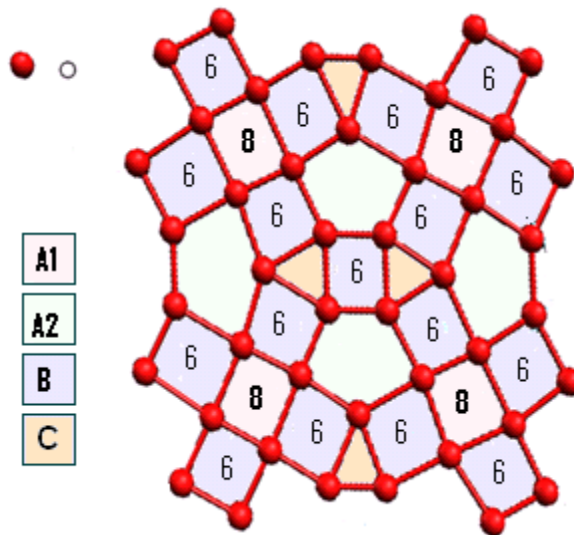


Figura 1.1 Estructura tetragonal tungsteno-bronce proyectada a lo largo del eje c, con los números de coordinación de algunos sitios de interés.

La ferroelectricidad en el SBN se debe al desplazamiento de los cationes que ocupan los sitios A y B con relación al centro de carga negativa de los iones oxígeno, formando de esta manera un dipolo eléctrico. Los cationes se desplazan solamente a lo largo del eje c, por este motivo el dipolo se forma en esta dirección (ver figura 1.2)^[12] Por lo tanto, la polarización espontánea aparece a lo largo de la dirección $[001]$ y se presenta

anisotropía en las propiedades dieléctricas y piroeléctricas^[12].

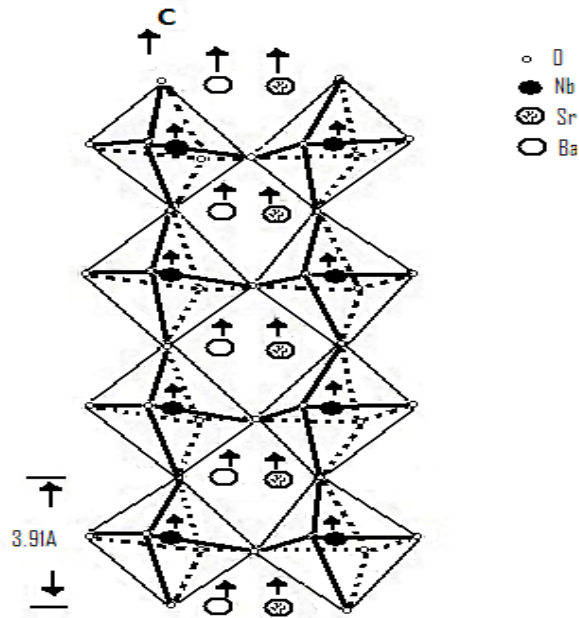


Figura 1.2 Desplazamiento catiónico a lo largo del eje *c* con respecto al centro de cargas negativas de los iones oxígeno^[12].

En 2006, S. Y. Cho y colaboradores^[13] reportaron resultados obtenidos al dopar el SBN con pequeñas cantidades de Fe en los sitios del Nb, de la forma $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ (SBNF). Los materiales por ellos obtenidos mantienen la estructura tungsteno bronce para valores bajos de Fe, reportando respuesta ferroeléctrica y ferromagnética para $x=0.03$. En la figura 1.3 se muestran los resultados de la caracterización ferroeléctrica y en la figura 1.4 los correspondientes a la caracterización magnética, tal como fueron reportados por Cho y colaboradores.

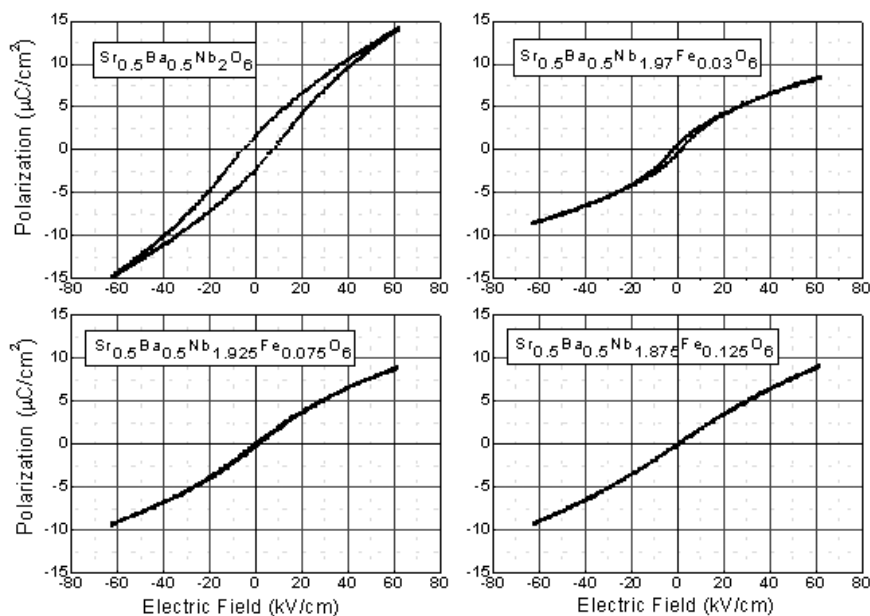


Figura 1.3 Curva de histéresis P-E para cerámicas de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ para $x = 0.0, 0.03, 0.075,$ y 0.125 . Sung Yong Cho y M. S. Jang, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, December 2006, pp. S667_S670

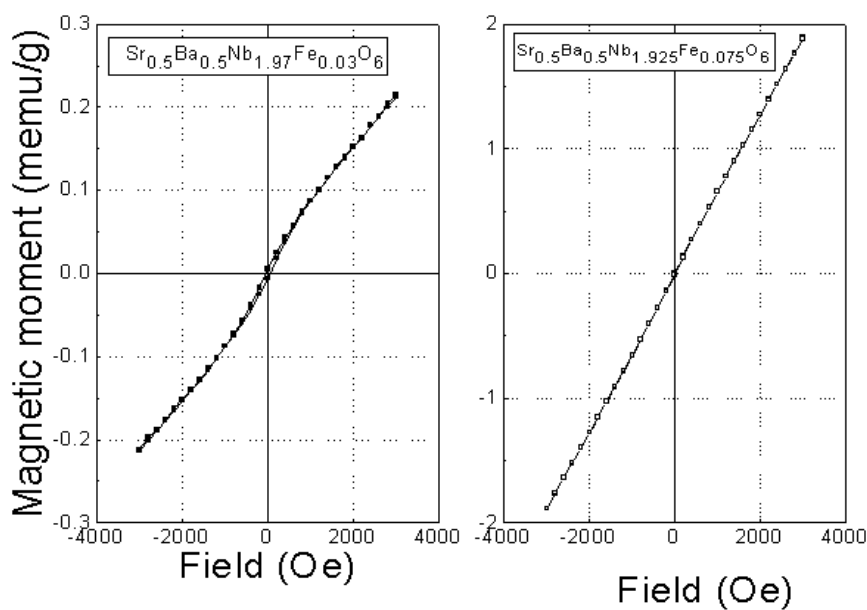


Figura 1.4 Curva de histéresis M-H para cerámicas de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ para $x = 0.03$ y 0.075 . Sung Yong Cho y M. S. Jang, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, December 2006, pp. S667_S670.

1.2. Métodos de Síntesis

El método de síntesis desempeña un papel importante en las características finales del material obtenido. Existen variedad de métodos de síntesis de polvos cerámicos, todos ellos con ventajas y desventajas (tamaño de partícula, obtención de fase única, uniformidad de partículas, economía, dificultad por equipos o por el propio método). La selección de un método particular depende de los requerimientos finales del material a obtener y de los recursos con los que se cuenta.

El método tradicional de preparación de polvos de SBN es la síntesis por **reacción en estado sólido**. Esta reacción consiste en mezclar bien los óxidos, generalmente en un medio húmedo, luego someterlos a secado y finalmente llevarlos a altas temperaturas durante tiempos prolongados. Resultados de síntesis de SBN obtenidos por este método son reportados por Patro y colaboradores^[14] y Chen y colaboradores^[15], quienes obtuvieron partículas esféricas, fuertemente agregadas y policristalinas. Pasricha y colaboradores^[16] reportaron la obtención de polvos de SBN formando un gel con solución acuosa de BaCl₂, SrCl₂, NbF₅ y ácido cítrico en la debida razón estequiométrica, siguiendo el método conocido como **citrato gel**, que consiste en usar una matriz polimérica para depositar en su interior los cationes del material deseado.

Con el fin de obtener un producto final que permita minimizar los problemas de presencia de fase espuria y crecimiento anormal de granos, reportados en la literatura^[7-10], en un trabajo anterior desarrollado en el laboratorio CYTEMAC^[17,18], se obtuvieron polvos cerámicos de SBN por los métodos químicos coprecipitación controlada y pechini, con resultados satisfactorios, por lo que en esta investigación se usaron estos dos métodos. A continuación se da una descripción general de ambos métodos.

1.2.1. Método De Precipitación Controlada

La precipitación de un sólido para formar una solución es una técnica común de síntesis de partículas finas. El proceso general se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas (sal disuelta en solvente). Tales soluciones contienen los precursores elegidos en las cantidades estequiométricas preestablecidas.

A la solución (sal + solvente) se le adiciona controladamente un agente precipitante (disolución básica). A medida que la solución se satura con el agente precipitante se pueden identificar dos etapas diferentes: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de los núcleos.

Un paso dentro del proceso de síntesis por coprecipitación es la obtención de las *curvas de valoración potenciométrica*, (ver figura 1.5), que son curvas que miden la variación del pH de la solución a medida que se le agrega un precipitante y permiten determinar los *puntos de equivalencia*.

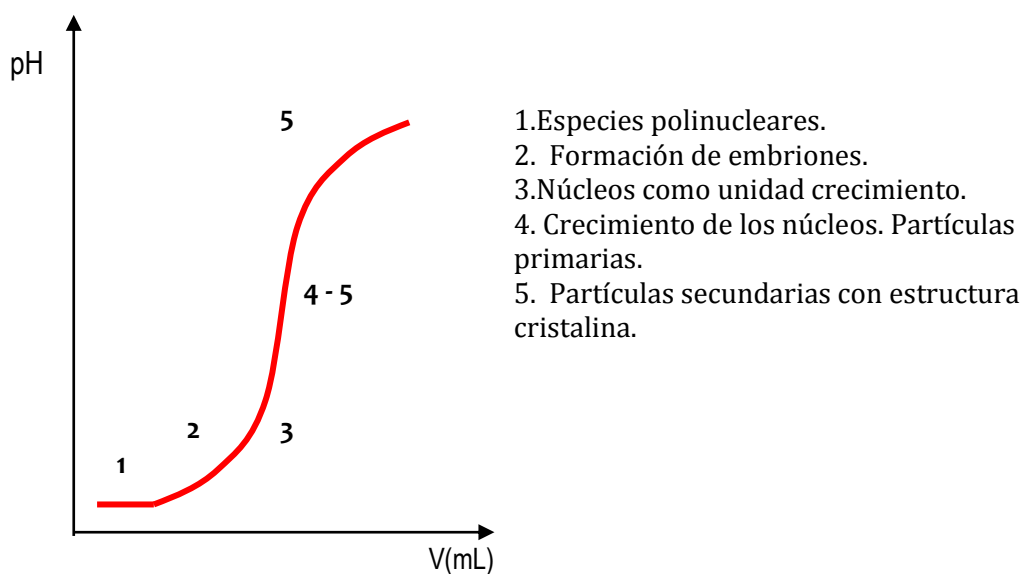


Figura 1.5 Curva de valoración potenciométrica: pH vs mL de precipitante.

Los (o el) puntos de equivalencia se encuentran ubicados entre los valores de pH que marcan el inicio y final del comportamiento no lineal. No son fácilmente obtenidos a

partir de la curva entre pH y V, siendo más fácil de ubicarlos usando el gráfico de la derivada. Como paso siguiente, se superponen ambos gráficos (pH vs V y derivada, tal como se observa en la figura 1.6) y en el punto medio de los picos de la derivada se ubica el punto de equivalencia. El pH correspondiente al punto de equivalencia marca el pH óptimo de nucleación y crecimiento de los núcleos hasta donde se ha de llevar el sistema para evitar procesos de redispersión de la fase sólida. Dentro de un mismo gráfico es posible obtener varios puntos de equivalencia. Para elegir el indicado se hace necesaria la caracterización correspondiente, buscando en ella las fases indicadas según el producto final a obtener.

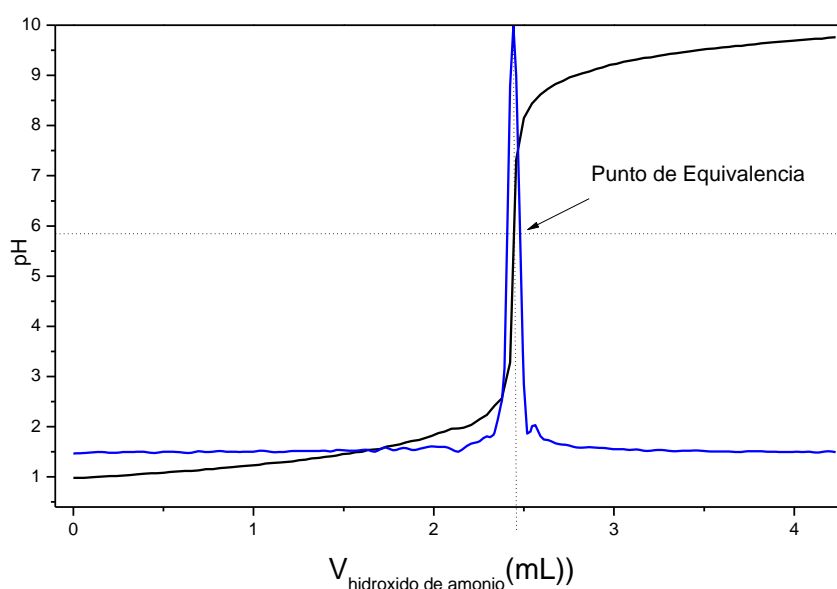


Figura 1.6 Curva potenciométrica de precipitación controlada con puntos de equivalencia, obtenidos con la primera derivada.

Una vez el producto ha precipitado, se filtra, se lava y se seca. Posteriormente puede ser redispersado en un equipo de alta cizalla para impedir la formación de aglomerados y disminuir el tamaño de partícula. El lavado se hace de acuerdo con los precursores que se estén utilizando y el secado de acuerdo con el tipo de lavado (ejemplo: lavado con etanol –secado a 75°C, lavado con agua, secado a 100°C). Finalmente, el polvo obtenido

se somete a tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento controlada.

Vadivel y colaboradores^[19] sintetizaron polvos de SBN por el método de coprecipitación. En su trabajo el método fue modificado, siendo que se utilizó como agente precipitante una mezcla acuosa de oxalato de amonio e hidróxido de amonio, con esta mezcla se precipitaron los iones bario y estroncio como oxalatos y los iones niobio como hidróxidos, bajo condiciones básicas.

La coprecipitación produce, en comparación con el método de reacción en estado sólido, partículas finamente divididas y con morfología controlable.

1.2.2. Método Pechini

El método *pechini* requiere de un medio acuoso formado por un polialcohol y ácido cítrico. En esta solución es soluble un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea del polialcohol y del ácido α -hidrocarboxílico en el sistema, facilita el proceso de poliesterificación. Así, esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos^[20].

El proceso consiste en la adición de sales, en la proporción estequiométrica deseada, sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Posteriormente se mezclan con agitación continua, obteniéndose finalmente una disolución líquida translúcida. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos que, posteriormente por calentamiento, experimentarán polimerización dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas inferiores a 450 °C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina. Este hecho

facilita el tener un mayor control en la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Por tanto, se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes con las siguientes características:

- ✓ Una pureza tan alta como la de los materiales de partida.
- ✓ Homogeneidad a escala atómica.
- ✓ Tamaño de partícula muy pequeño, del orden de nanómetros.

La idea general indicada por Pechini es la de obtener una resina poliéster comprendiendo cadenas macromoleculares en las cuales varios iones metálicos pueden ser uniformemente distribuidos, tal como se esquematiza en la figura 1.7. Muchos de los iones metálicos, excepto los cationes monovalentes, forman complejos quelatos muy estables con el ácido cítrico, debido a que este tiene tres grupos ácido carboxílico y un grupo alcohólico en una sola molécula. La mayoría de estos complejos metal - ácido cítrico son solubles en solventes tales como agua y etilenglicol, lo cual asegura una perfecta mezcla de iones metálicos a nivel molecular. La esterificación del ácido cítrico ocurre fácilmente en presencia de etilenglicol a temperaturas moderadas (alrededor de 100 °C), siendo que el calentamiento prolongado de la solución promueve la poliesterificación, conduciendo a una resina polimérica translúcida precursora.

Un punto importante es obtener un precursor polimérico homogéneo con exactamente la misma estequiometría que la del producto final deseado, ya que, debido a la alta estabilidad térmica del complejo metal-ácido cítrico, a temperaturas de operación (típicamente alrededor de 100 °C) los iones metálicos pueden ser inactivados en la malla polimérica, preservándose la relación estequiométrica de la solución de partida.

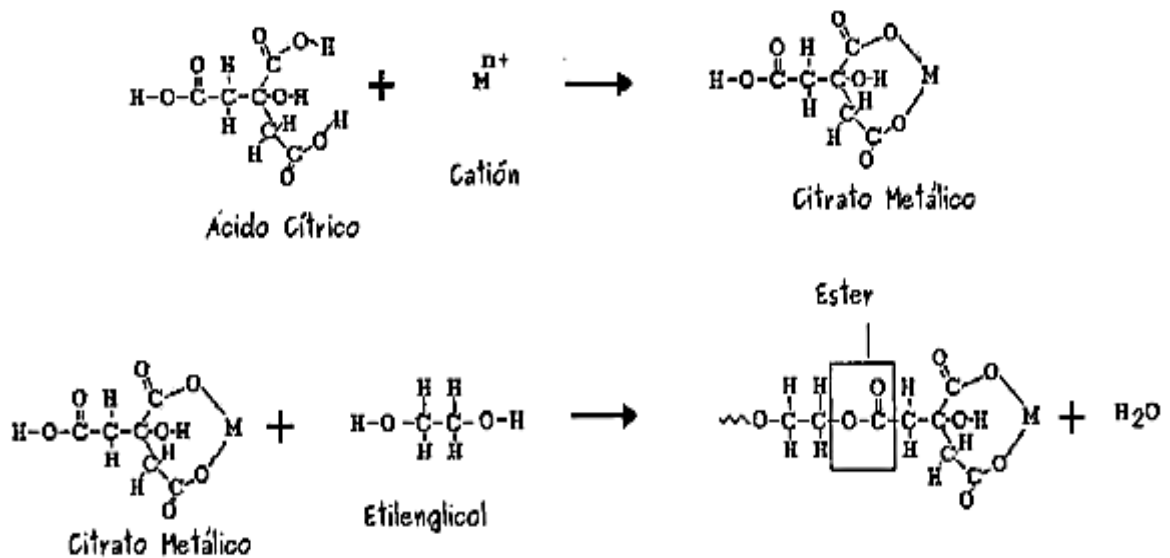


Figura 1.7 Formación de un complejo polimérico precursor, basado en una reacción de esterificación entre un ión metal- ácido cítrico-etilenglicol.

El calentamiento de la resina polimérica a altas temperaturas (cerca de 300°C) causa un quiebre del polímero y, como consecuencia, se tendrá una disminución en la segregación de los cationes. Además, debido a la existencia de la malla altamente viscosa, durante la pirólisis se tendrá una baja movilidad de los cationes en la malla. Esto representa una ventaja del proceso de síntesis, especialmente cuando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes, para los que es crucial obtener un precursor polimérico con elementos bien intercalados.

1.3. Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización ofrecen la posibilidad de determinar la composición, estructura y propiedades de un material. No existen técnicas que por sí solas permitan determinar completamente todas las características, por esta razón se puede afirmar que éstas son complementarias.

Las muestras obtenidas en esta investigación se sometieron a caracterización estructural (Difracción de rayos X), morfológica (Microscopía electrónica de transmisión y de barrido) y eléctrica (Impedancia).

1.3.1. Caracterización Estructural

✓ Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica versátil que da información detallada acerca de la composición química y estructura cristalográfica de materiales tanto de origen natural como de los manufacturados.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia en estudio. Por difracción, este haz da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. Esta difracción es descrita por la ley de Bragg^[21].

Las muestras obtenidas en esta investigación fueron caracterizadas estructuralmente usando el difractómetro de rayos X “Philips, modelo PW3710 con radiación de Cu” del laboratorio de caracterización de materiales del Centro Atómico Bariloche, Argentina, dirigido por el Dr. Alberto Caneiro. Para el análisis de los difractogramas se utilizó la base de datos del programa P. EXPERT^[22]. En la figura 1.8 se observa una fotografía del difractómetro utilizado y en la figura 1.9 se observan los difractogramas DRX de la base de datos para el SBN con cada una de las estequiometrias de interés, con las que más adelante en este trabajo se realiza la comparación de las muestras obtenidas con el fin de determinar la semejanza de las muestras y el patrón de difracción de rayos X.

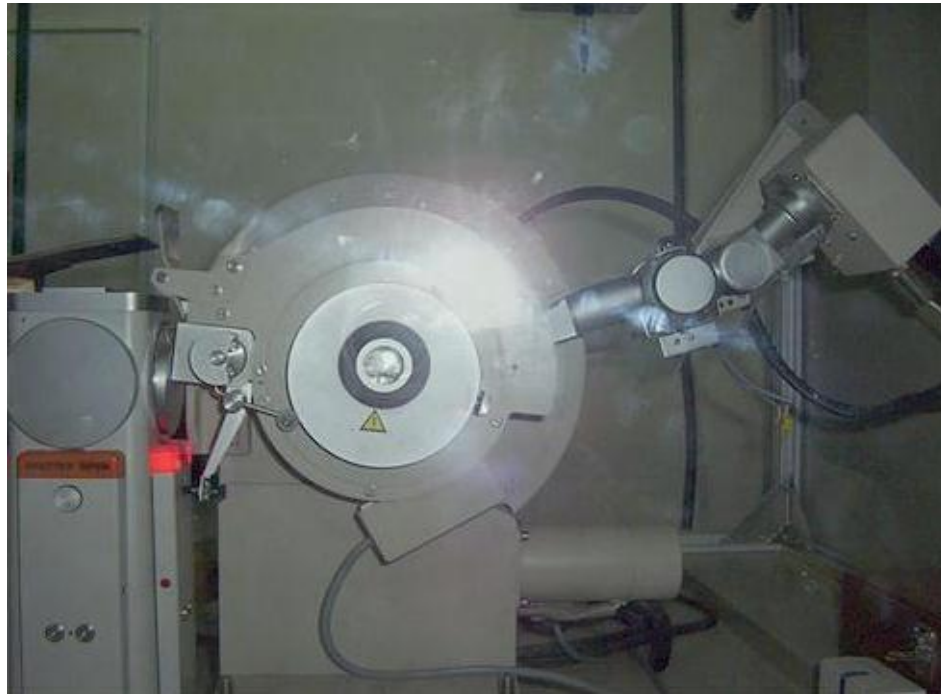


Figura 1.8 Difractómetro del laboratorio de caracterización de materiales, CAB, Bariloche-Argentina.

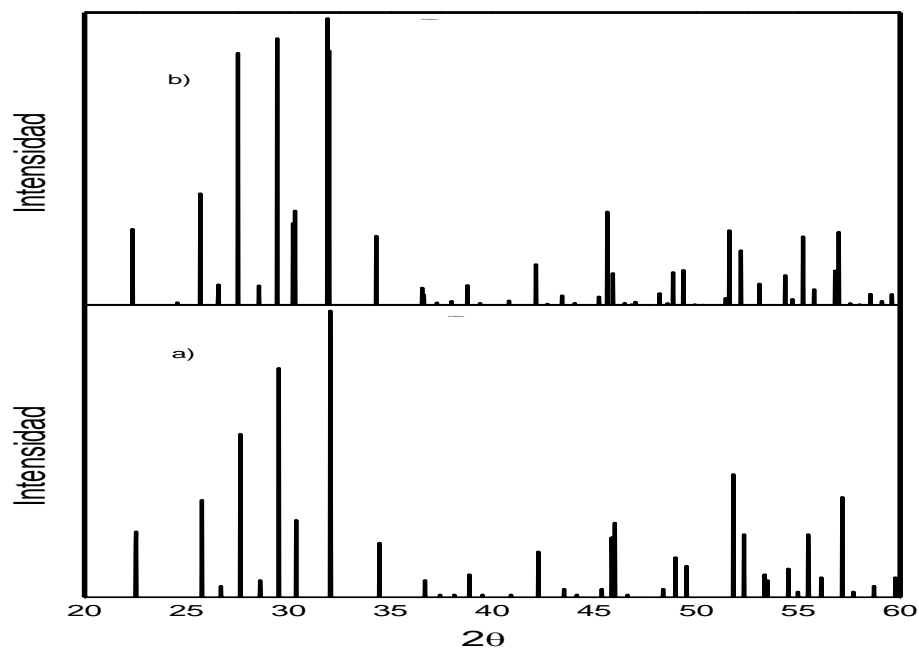


Figura 1.9 (a) $x=0.5$: $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ (SBN50), (b) $x=0.33$: $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_2O_6$ (SBN33). Base de datos Programa P. EXPERT, pdf: 00-039-0265, 01-073-0126.

1.3.2. Caracterización Morfológica

- ✓ **Microscopía Electrónica.** Utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, se pueden observar estructuras que tengan un tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible. La longitud de onda más corta de la luz visible es de 4.000 Å y la de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 Å^[21].

Los microscopios electrónicos disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del mismo. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, lo que obliga a hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. La microscopía electrónica permite estudiar la microestructura de láminas o partículas pequeñas, además de brindar una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra.

La unidad de microscopía de la Universidad del Cauca cuenta con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX que se muestra en la figura 1.10. Las micrografías MEB fueron tomadas en el microscopio electrónico de barrido mostrado en la figura 1.11.



Figura 1.10 Microscopio Electrónico de Transmisión de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca.

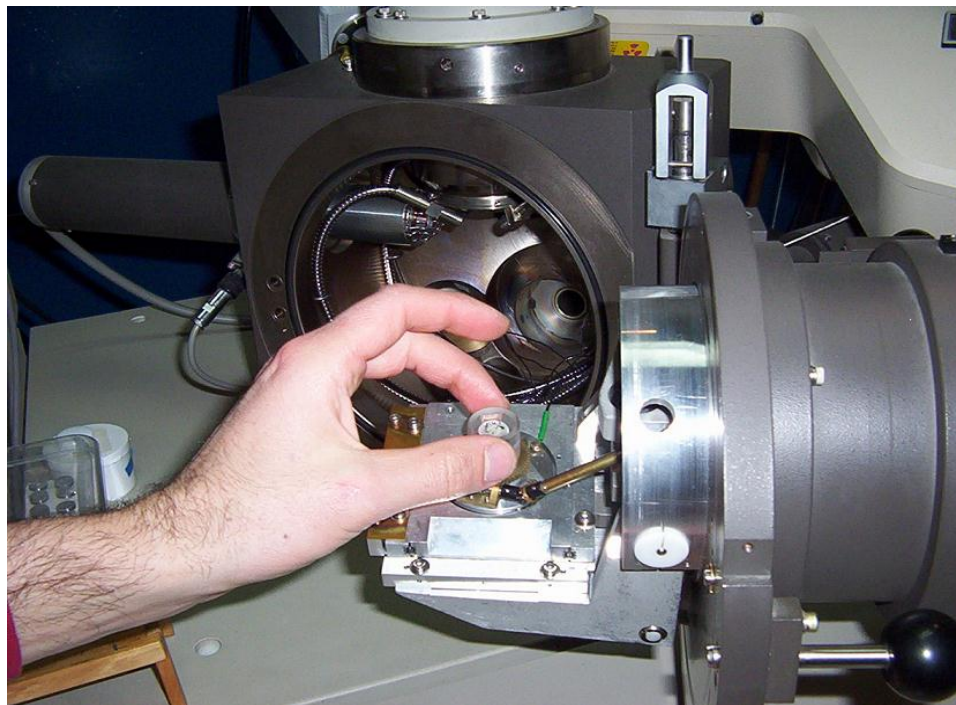


Figura 1.11 Microscopio Electrónico de Barrido del laboratorio de caracterización de materiales, CAB, Bariloche-Argentina.

1.3.3. Caracterización Eléctrica

Es importante para estudiar como son modificadas las propiedades eléctricas por la adición de hierro, con este fin se usó la espectroscopia de impedancias. Esta técnica fue utilizada para hacer dos análisis distintos: el de espectroscopia de impedancias y el análisis termoeléctrico.

✓ **Espectroscopía de Impedancia**

La espectroscopia de impedancia (IS, por sus siglas en inglés) es un método capaz de brindar muchas características de los materiales. Se basa en la conductividad de los materiales, lo cual está íntimamente relacionado con la cantidad, el tipo y movilidad de portadores de carga. La IS es una de las ramas que componen el árbol de medidas eléctricas. Con esta técnica se puede estudiar tanto una propiedad intrínseca que influya en la conductividad de un sistema material-electrodo como un estímulo externo. Los parámetros derivados de un espectro IS caen generalmente en dos categorías: (a) los concernientes al material, tales como conductividad, constante dieléctrica, movilidad de carga y concentración de especies cargadas en equilibrio y (b) aquellos pertinentes a la interface electrodo-material, tales como razón adsorción-reacción, capacitancia de la región de interface y coeficiente de difusión de especies neutras en el electrodo^[23].

La impedancia, Z , es una magnitud que establece la relación (cociente) entre la tensión y la intensidad de corriente. El método estándar para determinar la impedancia consiste en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocidos) a los electrodos de la muestra y observar la respuesta (corriente o voltaje resultantes).

En general, Z es dependiente de la frecuencia ω y es a partir de la respuesta $Z(\omega)$ vs. ω de donde se deriva la información acerca de las propiedades del material y del sistema electrodo-material. La Impedancia está definida como una cantidad compleja, $Z(\omega) = Z' + jZ''$, y solo es real cuando $\theta = 0$ y así $Z(\omega) = Z'(\omega)$, es decir, comportamiento resistivo puro. En este caso la impedancia es completamente independiente de la frecuencia. Cuando Z' es variable con la frecuencia, existen relaciones que conectan holísticamente las partes real e imaginaria^[23].

✓ **Análisis termoeléctrico**

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura a una frecuencia fija. El estudio de estas dependencias permite conocer cómo es el paso del estado ferroeléctrico (estado ordenado) al estado paraeléctrico (estado desordenado), donde desaparece la polarización espontánea característica de estos materiales. Esta transición ocurre a una temperatura determinada, conocida como temperatura de Curie (T_c), característica de cada material. Esta transición puede ser de tipo normal o de tipo difusa. Los ferroeléctricos normales se caracterizan por^[24,25,26]:

- Pico bien definido de la permitividad dieléctrica real a la temperatura de transición, temperatura de Curie (T_c). El máximo de permitividad dieléctrica real y la temperatura a la cual ocurre este máximo, manifiestan una dependencia muy débil con la frecuencia.
- Las pérdidas dieléctricas evidencian características análogas, destacándose la coincidencia de las temperaturas de los valores máximos en ambos parámetros
- Se cumple la Ley de Curie Weiss, dada por una dependencia lineal del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura.

Por su parte, los ferroeléctricos relaxores se caracterizan por:

- La temperatura para la cual se obtiene el máximo de permitividad dieléctrica real no está bien definida al mostrarse picos anchos en este comportamiento.
- Las pérdidas dieléctricas muestran su máximo a temperaturas inferiores al máximo de permitividad dieléctrica real. (ver figura 1.12)
- Hay una notable dependencia con la frecuencia de medición tanto para el máximo de permitividad dieléctrica real, como para el de $\tan \delta$. Para la permitividad dieléctrica el máximo disminuye su valor y la temperatura de aparición (T_m) aparece en valores mayores con el aumento de la frecuencia. En el caso de las pérdidas ($\tan \delta$) el máximo aumenta y la temperatura en el que aparece éste se corre a temperaturas mayores. Ver figura 1.13.
- No se cumple la ley de Curie-Weiss, y en su defecto, una dependencia potencial del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura es obtenida.

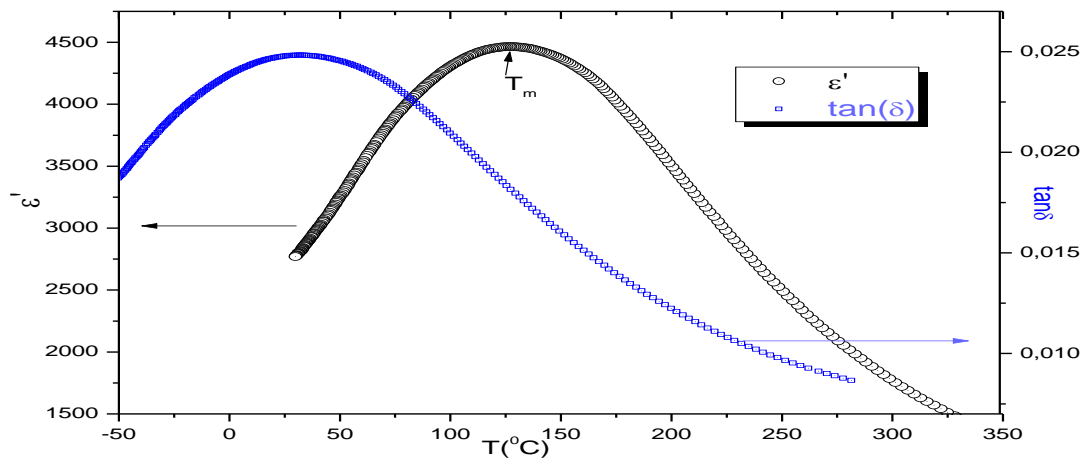


Figura 1.12 Corrimiento de las pérdidas ($\tan \delta$) con respecto a la Permitividad real en un ferroeléctrico relaxor $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.80}Ti_{0.20})_{1-x/4}O_3$ (PLZT)[27].

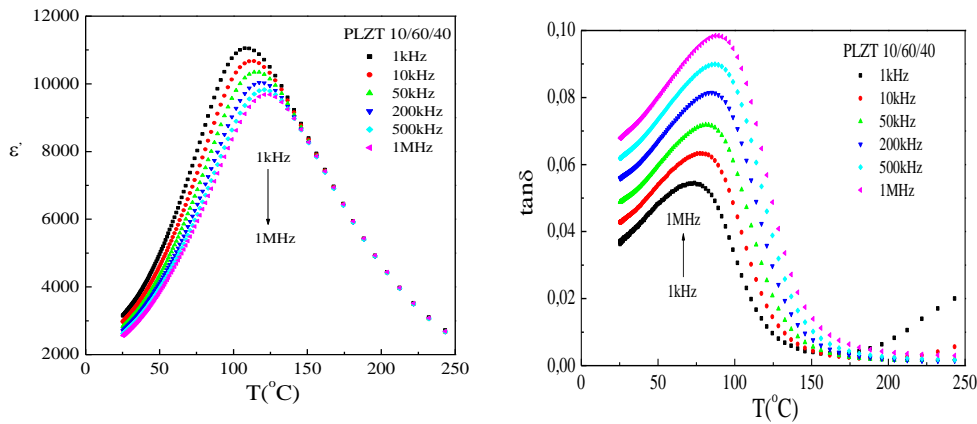


Figura 1.13 Corrimiento del máximo debido al aumento de la frecuencia de medición en a) la Permitividad real b) las pérdidas ($\tan \delta$) para un ferroeléctrico relajador PLZT(10/40/60) obtenido por el método de reacción en estado sólido^[27].

La transición de fase es la frontera entre dos fases cristalinas de un sistema. Estas fases dependen únicamente de las coordenadas termodinámicas (presión, temperatura, etc.). Por esta razón en los ferroeléctricos relajadores no puede asociarse la temperatura del máximo con una transición de fase. Es imposible que los cambios que sufre la estructura cristalina de un material durante la transición dependan de la frecuencia de medición.

Los resultados experimentales, tanto para el análisis de impedancias como para el análisis termoeléctrico, se obtuvieron a partir de un puente HP4284A (20Hz a 1MHz), acoplado a una PC utilizando LabView. La temperatura (para el análisis termoeléctrico) se controló mediante un EUROTERM CONTROL desde los 50°C hasta los 350°C. Las frecuencias analizadas fueron 1, 50, 100, 500 1000 kHz (para el análisis de impedancias) y se aplicó 1 V a las muestras. El diagrama del montaje experimental es el mostrado en la figura 1.14.

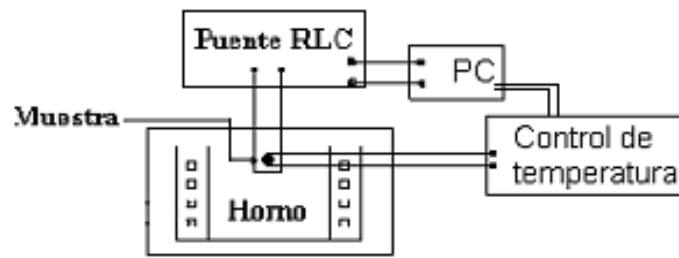


Figura 1.14 Montaje experimental para el estudio del comportamiento dieléctrico con la temperatura a diferentes frecuencias.

Referencias:

- [1]. Hans Schmid. "Multi-ferroic magnetoelectrics". *Ferroelectrics* 162, 317, (1994).
- [2]. E. Ascher et al. "Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ". *Journal of Applied Physics* 37(3), 1404-1405 (1966).
- [3]. Y. Xu. "Ferroelectric Materials and their Applications". Elsevier Science Publishers, New York (1991).
- [4]. B. Jafee, W. R. Cook and H. Jafee. "Piezoelectric Ceramics". Academic Press. London (1971).
- [5]. J. M. Hebert. "Ferroelectric Transducers and Sensors". Gordon & Breach, New York (1982).
- [6]. K. Uchino, *Ferroelectrics Devices*, New York (2000).
- [7]. T. Fang, N. Wu and F. Shiao, *J. Mat.* "Formation mechanism of strontium barium niobate ceramic powders". *Sci. Lett.* 13, p.1746 (1994).
- [8]. P. Haro González, I.R. Martín, L.L. Martín, D. Kowalska, J.M. Cáceres. "Crystallization effect on Tm^{3+} - Yb^{3+} codoped SBN glass ceramics". *Optical Materials, Journal Elsevier* (2010).
- [9]. Kulkarni, A. R. Patro, P. K. Gupta, S. M. Harendranath, C. S. "Electrical properties of ferroelectric $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramic materials synthesized by different techniques". *Applications of Ferroelectrics. ISAF 17th IEEE International Symposium* (2008).
- [10]. D. U. Spínola. "Relatório Final de Iniciação Científica, tratado do SBN". FAPESP (1998).
- [11]. M. H. Francombe. "The Relation between Structure and Ferroelectricity in Lead and Barium Strontium Niobates". *Acta Crystallographica*, 13, p.131 (1960).
- [12]. M. P. Trubelja, E. Ryba and D. K. Smith. "Combustion synthesis of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and effect of fuel on its microstructure and dielectric properties" *Journal of Materials Science*, 31, p.1435 (1996).

- [13]. Sung Yong Cho and M. S. Jang. "Effect of Fe Doping on Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ Ceramics". Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, p. S667_S670 (2006).
- [14]. P.K. Patro, A.R. Kulkarni, S.M. Gupta, and C.S. Harendranath. "Improved Microstructure, Dielectric and Ferroelectric Properties of Microwave Sintered $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ". Defence Science Journal, Vol. 57, No 1, p. 79-87 (2007).
- [15]. W. Chen, Shoichi Kume, Cihangir Duran, Koji Watari. "Preparation of single crystalline SBN particles". Journal of the European Ceramic Society 26 , p. 647 (2006)
- [16]. R. Pasricha, V. Ravi. "Synthesis of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ by citrate gel method" Materials Chemistry and Physics 94, p. 34 (2005).
- [17]. J.R. Muñoz, W.A. Molano, S. Gaona J. "Obtención de polvos cerámicos del sistema SBN ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$)", Scientia et Technica, vol. XIII, número 036 (2007).
- [18]. José R. Muñoz, Sonia Gaona J., Alfonso E. Ramírez, Fabián Jurado, Alberto Caneiro. "Síntesis Y Caracterización De Polvos Cerámicos De $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ por el método de coprecipitación controlada", Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; S1 (1): 435-439 (2009).
- [19]. A. Vadivel M., A. B. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, Bull. Mater. "A coprecipitation technique to prepare $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ". Sci., Vol. 29, Indian Academy of Sciences, p. 221 (2006).
- [20]. M. P. Pechini. "Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some". U.S: Patent, 3, 231, p 218 (1966)
- [21]. Programa P. EXPERT, pdf: 00-039-0265, 01-073-0126.
- [22]. Y. Arai. "Chemistry of powder production". Chapman and may (1996).
- [23]. J. Ross Macdonald. "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications". Second Edition. Edited by Evgenij Barsoukov. (2005).
- [24]. Lin Huh-Tswen, Van Aken David C; and Huebner. W., "Modeling the Dielectric Response and Relaxation Spectra of Relaxor Ferroelectrics", Journal of the American Ceramic Society, 82, No. 10, 2698-2704 (1999).

- [25]. Smolienskii G. A., "Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition", Journal of Physics Society of Japan, 28, Suplemento, 26-30 (1970).
- [26]. Kirillov V. V., Isupov, V. A., "Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition" Ferroelectrics 5, 3-9 (1973).
- [27]. García O., Peláiz A., Calderón F., Amorín H. "Dielectric behavior of PLZT x/80/20 ferroelectric ceramics", Ferroelectrics, 294 203-210 (2003).



CAPÍTULO 2 : SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SISTEMA $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ (SBNF)

En este capítulo se presenta una descripción del proceso seguido para la obtención de polvos cerámicos de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$. Tal como se expresó en el Capítulo I, la investigación desarrollada en este trabajo se basó en los resultados obtenidos en un trabajo anterior^[1], esto es, se tomaron los métodos, parámetros de síntesis y estequiometrias a partir de los mejores resultados obtenidos en [1], así:

- ✓ Métodos de síntesis: Pechini – Coprecipitación controlada.
- ✓ Estequiometría: $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ con $x = 0.50, 0.33$.
- ✓ Tratamiento térmico: 1200°C por 4.5 horas.
- ✓ pH: 9.7.

La elección del porcentaje de dopado se hizo de acuerdo con lo reportado en la literatura (ver Figura 1.3). No obstante, ya que el mejor resultado de los reportados en [2] corresponde al menor de los dopajes, en este trabajo se dopó además con un valor menor con el fin de obtener mejores resultados, así:

- ✓ **$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$** :
 - $y = 0$
 - $y = 0.03$ (según [2]).
 - $y = 0.02$.

Las muestras fueron nombradas de acuerdo con la estequiometría así SBN50 ($x=0.50$, $y=0.0$), SBN5002 ($x=0.50$, $y=0.02$), SBN5003 ($x=0.50$, $y=0.03$), SBN33 ($x=0.33$, $y=0.00$), SBN3302 ($x=0.33$, $y=0.02$), SBN3303 ($x=0.33$, $y=0.03$).

Continuando con lo reportado en [1], se trabajó con los siguientes precursores:

- Carbonato de bario, BaCO_3 (Aldrich, 99.9%).
- Carbonato de estroncio, SrCO_3 (Aldrich, 99.9%).
- Oxalato de hierro (II), FeC_2O_4 (Alfa Aesar, 99.9%).
- Oxalato amoniacal de niobio, $\text{H}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_m$ (CBMM 99%),

- Pentóxido de niobio, Nb₂O₅ (Aldrich, 99.7%)

De acuerdo con la estequiometría, se determinó la cantidad de precursor necesario para la obtención de un gramo de polvo cerámico de SBNF. Los cálculos se presentan en el anexo A1 y los respectivos resultados se consignan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Cantidad de precursores para la obtención de 1g de SBNF.

Nombre de la muestra	x	y	SrCO ₃ (g)	BaCO ₃ (g)	H ₄ [NbO(C ₂ O ₄) 2(H ₂ O)] (g)	Nb ₂ O ₅ (g)	FeC ₂ O ₄ (g)
SBN33	0.33	0	0.1210	0.3283	1.5895	0.6600	0
SBN3302	0.33	0.02	0.1212	0.3289	1.5925	0.6546	0.0089
SBN3303	0.33	0.03	0.1213	0.3292	1.5939	0.6519	0.0134
SBN50	0.50	0	0.1872	0.2502	1.6236	0.6741	0
SBN5002	0.50	0.02	0.1876	0.2507	1.6267	0.6687	0.0091
SBN5003	0.50	0.03	0.1877	0.2510	1.6282	0.6659	0.0137

A continuación se presentan los procesos de obtención y las caracterizaciones estructurales y morfológicas de polvos de SBN dopados con Fe.

2.1 Síntesis de SBNF por el Método de Pechini

Como ya se mencionó, una de las etapas del método Pechini es la obtención de una solución traslúcida, lo que restringe el uso de precursores. Con este método de síntesis se utilizaron carbonatos como precursores de Ba y Sr y oxalatos como precursores de Nb y Fe.

En el capítulo 1 se describió el método Pechini tal como fue patentado^[3]. Dentro de la experiencia obtenida por los investigadores del laboratorio CYTEMAC se han establecido ciertas modificaciones al proceso estándar, lo que ha permitido - además de comparar

eficiencia entre métodos - obtener resultados más satisfactorios que aquellos que se obtienen siguiendo el proceso estándar.

El proceso inicia con la obtención de la mezcla 1:4 molar de ácido cítrico-etilenglicol. La experiencia seguida dentro del CYTEMAC para diferentes compuestos ha llevado a elegir las cantidades correspondientes a 4.4 g de ácido cítrico y 5.6 g de etilenglicol para la obtención de 1 g de compuesto. Esta mezcla se hace a 70°C. Se espera que el ácido cítrico se disuelva en el etilenglicol y se adicionan los precursores previamente disueltos, en continua agitación.

Una modificación “general” (seguida en todos los procesos desarrollados en el CYTEMAC) es la adición de una base (para el caso, hidróxido de amonio) a la mezcla de todos los reactivos hasta obtener un pH básico, generalmente elegido a partir de una curva de valoración potenciométrica, según lo descrito en el método de precipitación controlada, esto con el fin tener un control sobre la morfología de las partículas, además de posibilitar una comparación directa entre los dos métodos en estudio. Para el caso del SBNF el pH elegido, 9.7, se eligió a partir de los mejores resultados reportados en [1].

La segunda modificación, particular de la obtención del SBNF con los precursores mencionados, concierne al orden en que estos fueron adicionados. Como ya fue descrito, los precursores se adicionan a la solución de etilenglicol y ácido cítrico, posteriormente se hace la adición de la base. No obstante, cuando se siguió este proceso no fue posible obtener la solución traslúcida requerida en el método, además de observarse precipitación de precursores. Detectado que el problema surgía luego de la adición del precursor de hierro, se procedió a adicionarlo después de obtener el pH preestablecido.

El oxalato amoniacal de niobio se disuelve en 50 mL de agua y los carbonatos de estroncio y bario en una solución de agua-ácido nítrico (0.5 mL de ácido nítrico y agua hasta completar 50mL). La adición de los precursores se hace de forma lenta con el fin de evitar precipitación del precursor y que la solución se vuelva opaca. El orden establecido fue niobio, estroncio, bario.

Posteriormente se adiciona lentamente el hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH de 9.7. La solución se calienta a 120°C y se procede a adicionar el oxalato de hierro (previamente disuelto en 50mL de solución agua-ácido nítrico). Después de un tiempo de aproximadamente cuatro horas, se forma una resina oscura que es llevada inmediatamente a un horno a 250°C por 24 horas con el fin de calcinarla. El producto obtenido se macera con el fin de obtener un polvo que, como etapa final, es sometido a tratamiento térmico. Para el caso del SBNF reportado, se obtuvieron muestras a 1200°C por 4.5 horas. En la figura 2.1 se muestra el esquema del método Pechini modificado, seguido en la obtención del SBNF.

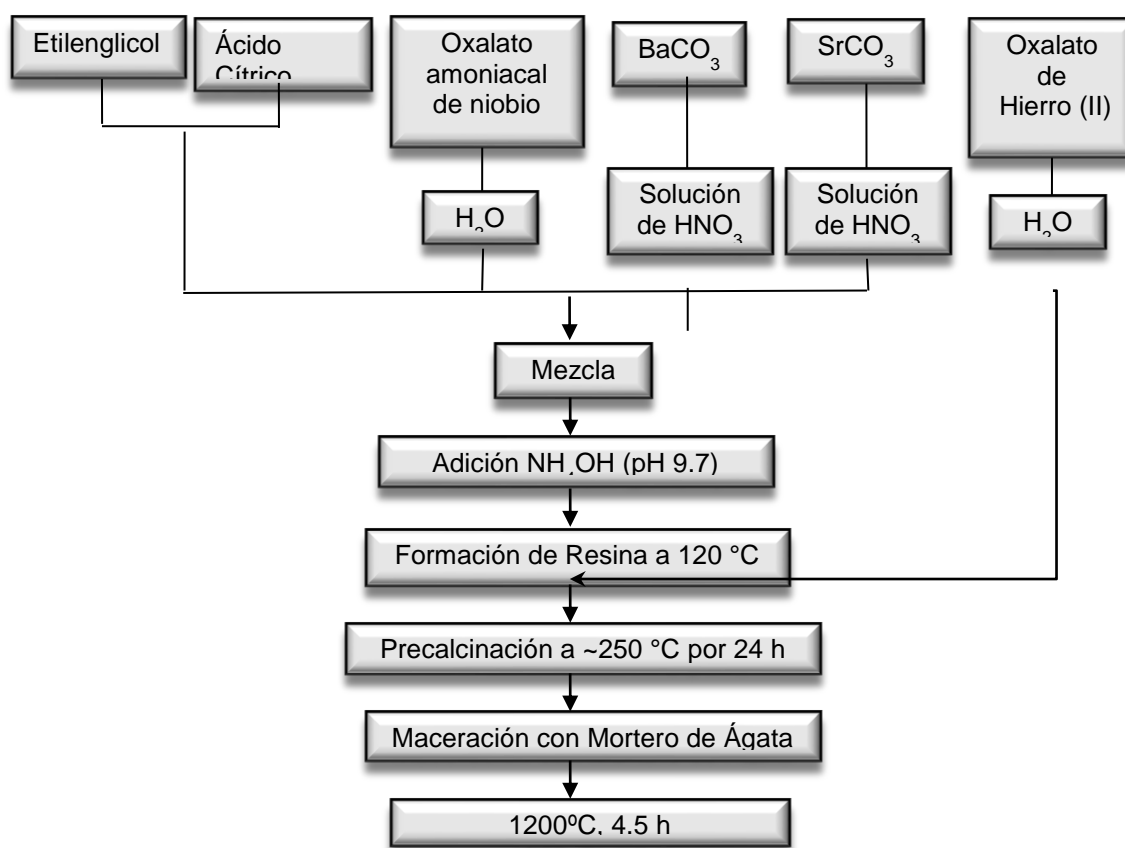


Figura 2.1 Esquema del método Pechini seguido en este trabajo.

En la figura 2.2 se presentan los difractogramas DRX obtenidos para las muestras correspondientes a $x=0.50$ y los tres diferentes valores de Fe, es decir, $y=0$ (SBN50),

$y=0.02$ (SBN5002) y $y=0.03$ (SBN5003), las tres muestras fueron obtenidas a 1200°C por 4.5 horas. Como se observa, en los tres difractogramas hay SBN pero con presencia de fases espurias (niobatos), siendo que las muestras con hierro presentan mayor intensidad de las fases espurias. Tal como se reporta en [1], no fue posible obtener muestras monofásicas para $x=0.50$ con este método de síntesis.

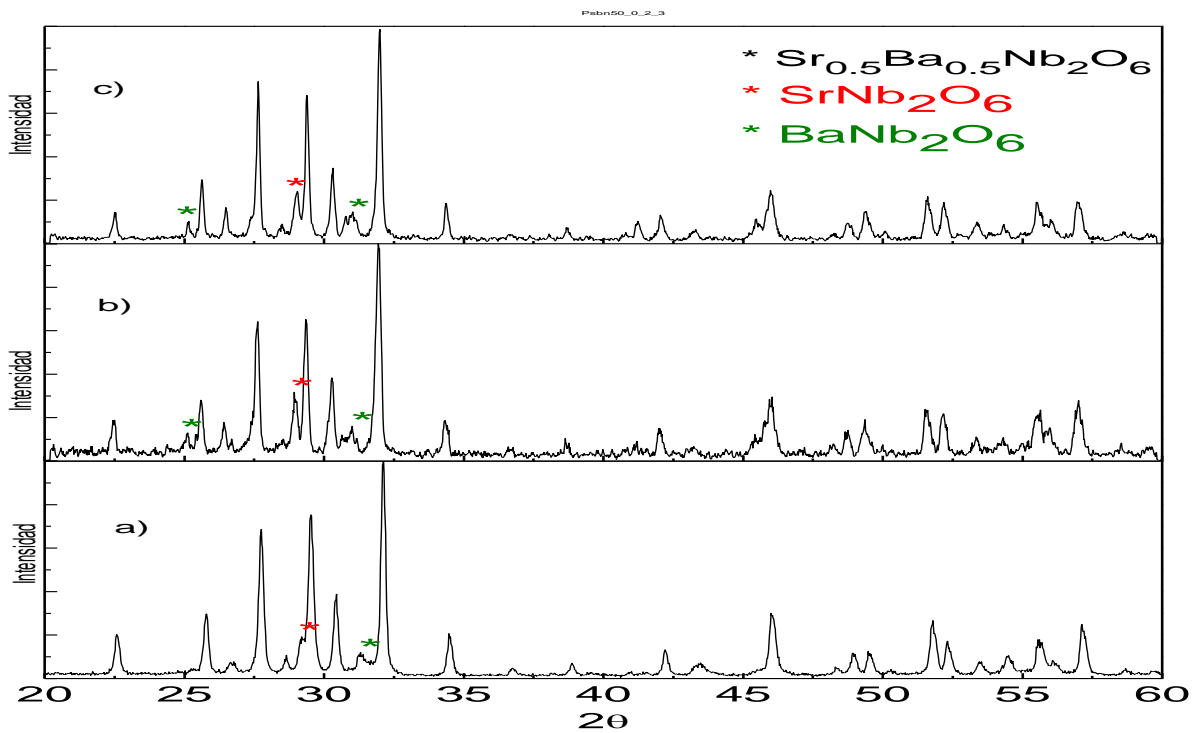


Figura 2.2 Difractogramas DRX para $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ obtenidas por Pechini, $T=1200^{\circ}\text{C}$ por 4.5 h, $\text{pH}=9.7$ a) $y=0$, b) $y=0.02$, c) $y=0.03$.

En la figura 2.3 se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras con $x=0.33$ y los tres valores de y . Como se observa, se obtuvo la fase pura para $y=0$ (SBN33), sin embargo, con el aumento del hierro aparecieron fases no deseadas. Una posible explicación para la obtención de fase única en la síntesis de SBN33 es que, de acuerdo con lo reportado en la literatura^[4], un menor contenido de estroncio requiere de menor temperatura de calcinación.

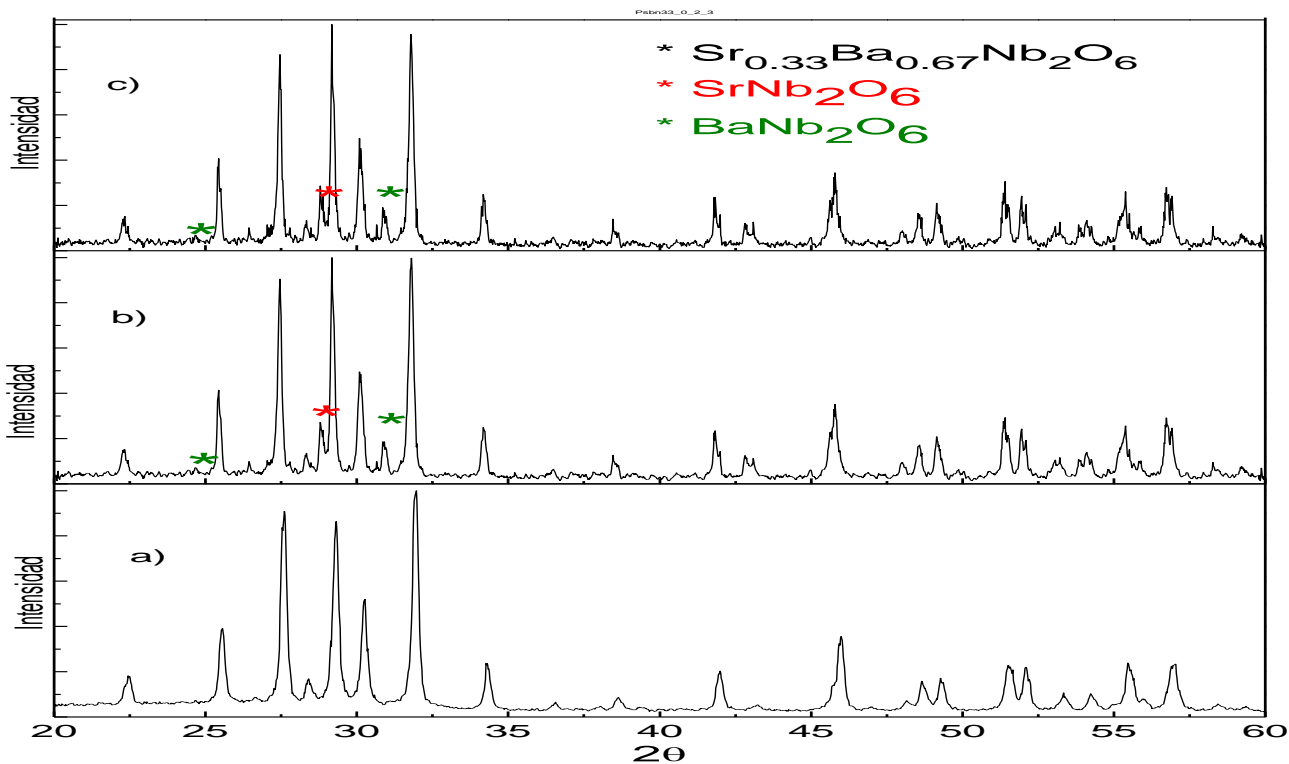


Figura 2.3. Difractogramas DRX para $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenidas por Pechini, $T=1200^{\circ}C$, 4.5 horas, $pH=9.7$. a) $y=0.00$ b) $y=0.02$ c) $y=0.03$.

De las diferentes muestras sintetizadas y caracterizadas se concluyó que el método no era el adecuado para la obtención de SBNF sin presencia de fases espurias, por lo que se procedió a implementar el método de coprecipitación controlada, tal como se describe a continuación.

2.2 Síntesis de SBNF por Coprecipitación Controlada

Con el fin de replicar el proceso seguido en el CYTEMAC por J.R Muñoz y colaboradores^[5,6], para la implementación de este método de síntesis se utilizaron precursores carbonato para el Ba y el Sr y oxalato para el hierro (tal como en Pechini) pero se cambió el precursor de Nb, usándose el pentóxido. Además, se siguió la modificación al método propuesta por los autores mencionados, que consiste en dejar en continua agitación una mezcla de agua y precursor de niobio por 24 horas, con el fin de obtener una redispersión del óxido en el agua.

Posterior a la redispersión se adicionaron uno a uno los demás precursores previamente disueltos en 50 mL de una solución acuosa acida (1.5mL de ácido nítrico), primero el carbonato de estroncio, luego el carbonato de bario y por último el oxalato de hierro, mientras el sistema se mantenía en continua agitación. Como paso siguiente se adicionó el precipitante (hidróxido de amonio, NH_4OH) y se registraron los datos de pH vs mL de precipitante con el fin de obtener la curva de valoración potenciométrica que se muestra en la figura 2.4.

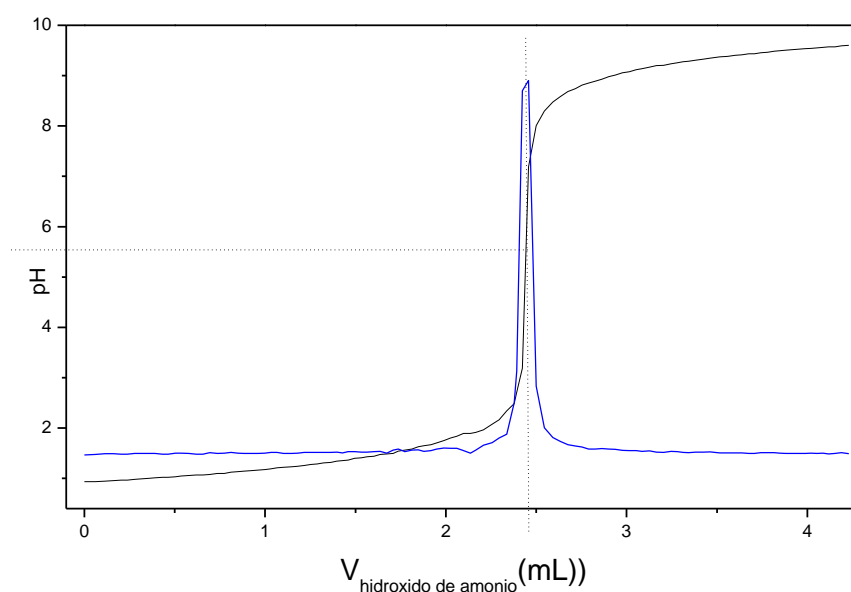


Figura 2.4 Curva de valoración potenciométrica para la síntesis de SBN5002 por el método de coprecipitación controlada y su primera derivada (línea azul).

Como se observa, el pH de equivalencia está alrededor de 6 y el pH de saturación corresponde a 9.7. Con el fin de comparar los métodos de síntesis y utilizar los mejores resultados obtenidos por J.R Muñoz y colaboradores^[6], se utilizó como pH el correspondiente a la saturación.

La mezcla fue llevada a ultrasonido por 20 minutos con el fin de minimizar aglomerados y luego a una plancha a 100°C por 5 horas en continua agitación hasta que se obtuvo una

pasta húmeda que fue macerada, obteniéndose el polvo final. Nuevamente, el tratamiento térmico utilizado fue de 1200°C, 4.5 horas. En la figura 2.5 se muestra el esquema del método de coprecipitación controlada seguido en la obtención del SBNF.

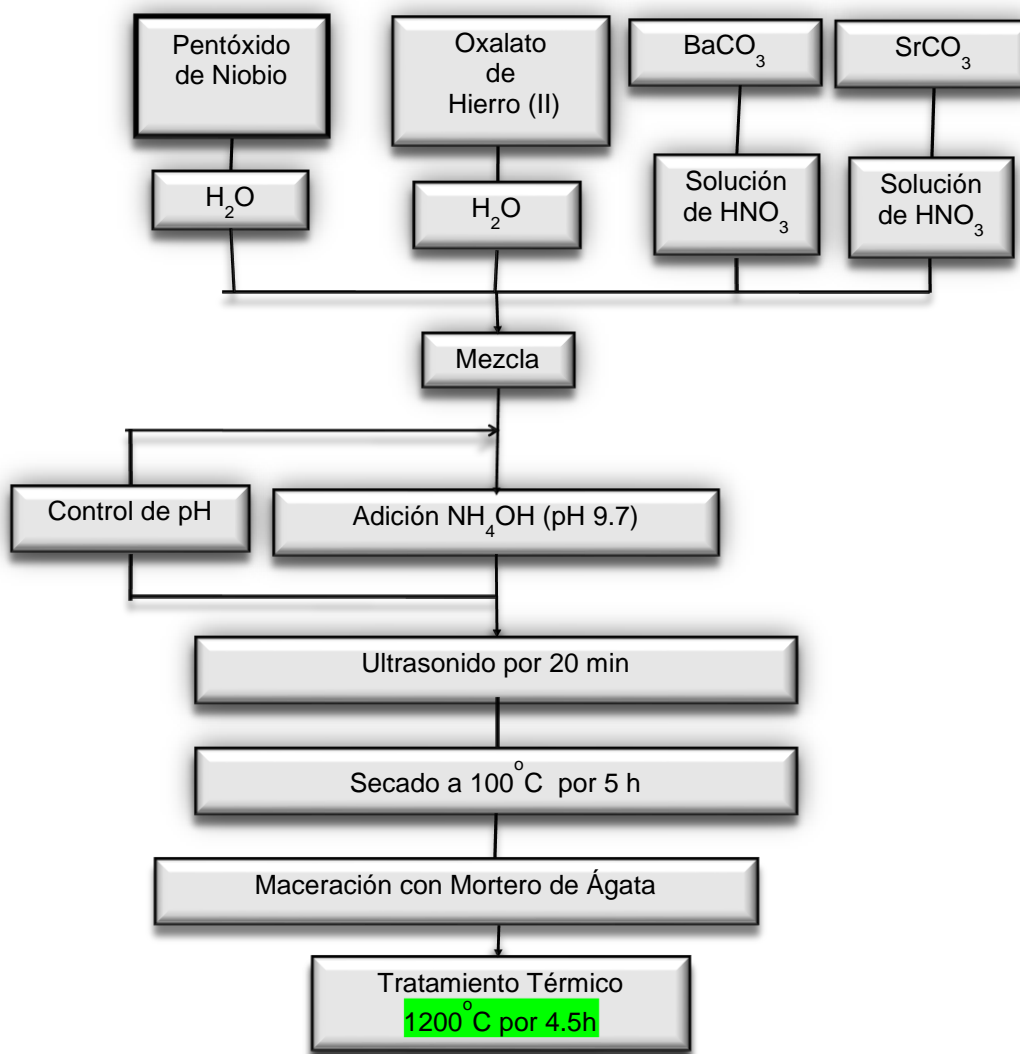


Figura 2.5. Esquema del método Coprecipitación Controlada.

En la figura 2.6 se observa el difractograma de rayos X para muestras de Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-y}Fe_yO₆ para tres valores de y: 0.0, 0.02 y 0.03, tratadas a 1200°C por 4.5 horas.

Como se observa, se obtiene SBN con presencia de las mismas fases espurias obtenidas por Pechini, nuevamente la adición de hierro en las muestras altera la intensidad de las fases presentes, sin embargo se presenta una diferencia fundamental: la adición del hierro disminuye la intensidad de las fases no deseadas.

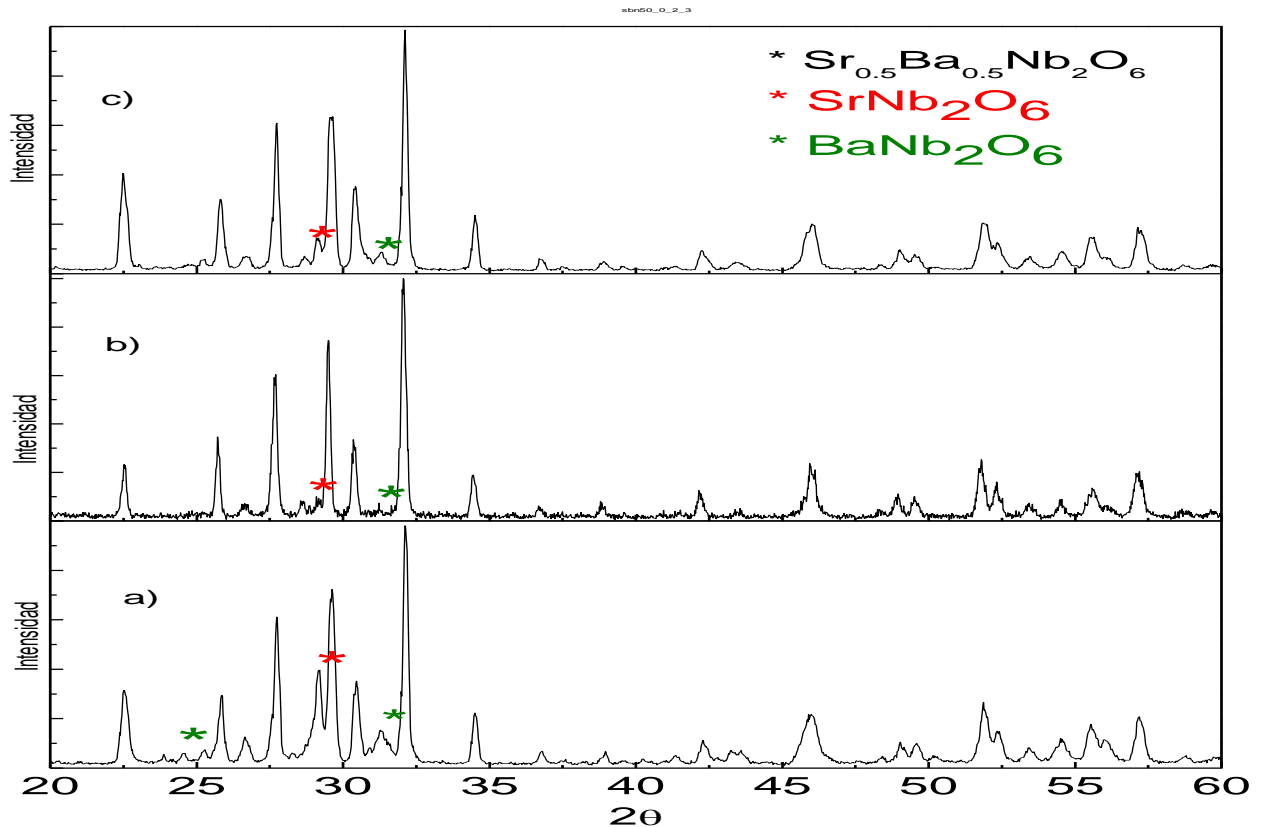


Figura 2.6 Difractogramas de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenido por coprecipitación controlada a una temperatura de $1200^\circ C$ por 4.5 h. a) $y=0$, b) $y=0.02$ y c) $y=0.03$

Los difractogramas para muestras con $x=0.33$, mostrado en la figura 2.7, se aproximan mucho más al difractograma patrón, tal como se esperaba de acuerdo con lo encontrado para la obtención de la misma muestra por el método Pechini.

En la muestra sin hierro (figura 2.7a) se observa la presencia de las fases espurias niobatos junto con el SBN33. La adición de Fe disminuye estas fases espurias, siendo que para $y=0.02$ (figura 2.7b) no es perceptible su presencia y para $y=0.03$ es casi

indetectables, tal como se observa en el aumento hecho a la zona de fase espuria en la figura 2.7c.

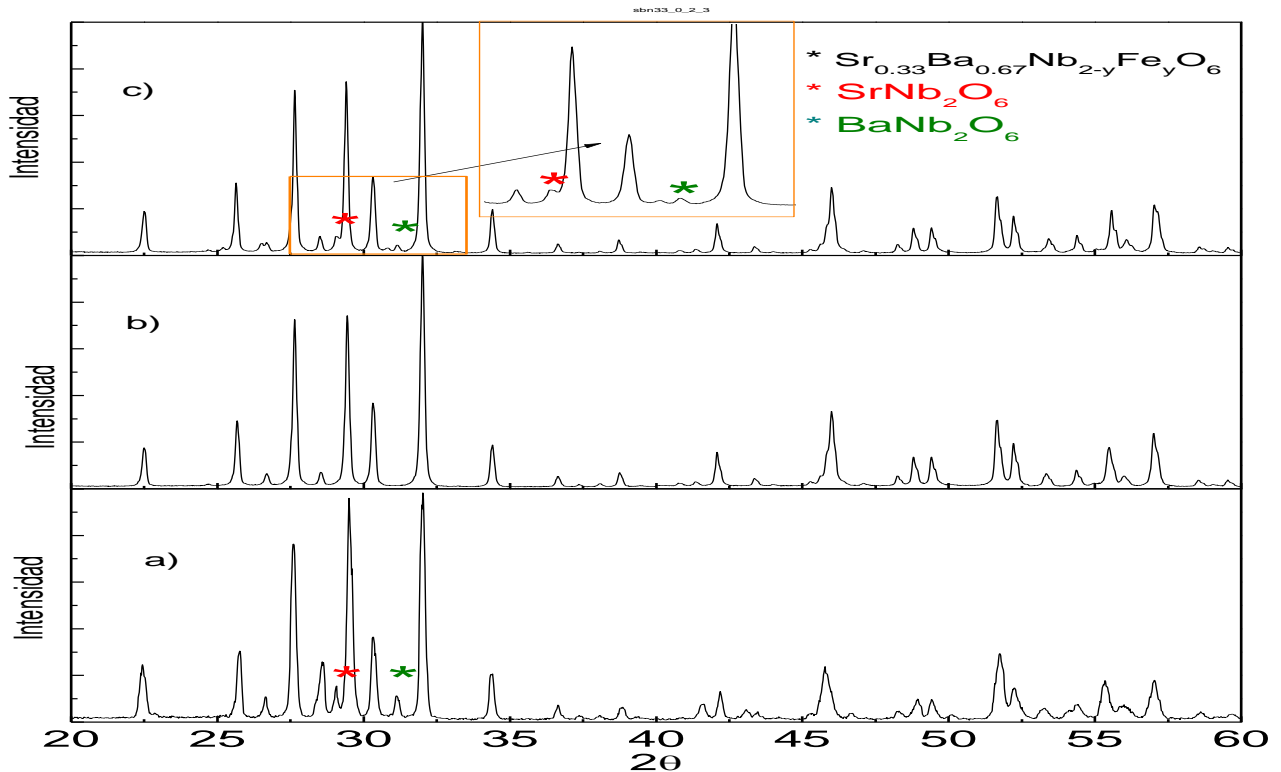


Figura 2.7. Difractogramas de $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenido por coprecipitación controlada a una temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4.5 h para tres valores de y a) 0.00, b) 0.02 y c) 0.03.

Cuando se comparan estos resultados con los equivalentes obtenidos por J.R. Muñoz y colaboradores, se puede concluir que el hierro está desempeñando un papel importante en la obtención de la fase única, ya que en el trabajo desarrollado por Muñoz no se obtuvo fase única para ninguna estequiometría por el método de coprecipitación controlada.

Con los resultados obtenidos se pueden extraer conclusiones acerca del efecto tanto del método de síntesis como del dopaje, en la obtención de polvos cerámicos de SBN, así:

- **Método Pechini:** Dio resultados aceptables para muestras sin dopaje:
 - ✓ SBN50: los polvos obtenidos para esta estequiometría sin dopaje presentaron bajas intensidades en los picos correspondientes a fases no deseadas. Por el contrario, con el respectivo dopaje las intensidades de estas fases se incrementaron considerablemente.
 - ✓ SBN33: Se obtuvieron polvos sin dopaje con fase única. Nuevamente, con el dopaje aparecen fases no deseadas.
- **Método coprecipitación controlada:** Arrojó resultados aceptables para muestras con dopaje:
 - ✓ SBN50: sin dopaje, los polvos presentaron presencia significativa de fases espurias, que se redujeron con la adición del hierro.
 - ✓ SBN33: Nuevamente, sin dopaje no hay fase única. Con la adición de 2% de hierro se obtienen polvos sin presencia de fases espurias y con la adición de 3% de hierro hay una pequeña presencia de estas fases.

Con los parámetros de síntesis utilizados y las caracterizaciones realizadas, no es posible lanzar una afirmación sobre la causa de la diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos de síntesis. Sin embargo, es posible hacer una conjetura basada en la diferencia de precursores utilizados, así:

Se sabe que los iones hierro ocupan los sitios B de los iones niobio. En el método Pechini se utilizaron oxalatos como precursores de estos cationes, mientras que en el método coprecipitación se utilizó oxalato para el Fe y pentóxido para el Nb. Podría pensarse que esta diferencia de precursores está dando pie a una “competencia” de efectos en los dos métodos. Mientras que en el método Pechini sin dopaje el proceso de polimerización se está dando de la forma esperada (y hay obtención de polvos monofásicos), la introducción del oxalato de hierro interfiere en el proceso de polimerización (lo que puede ser soportado por la dificultad de obtener la solución traslúcida con la adición del oxalato de hierro), dando origen a los niobatos no deseados. Por otro lado, en el método coprecipitación, sin dopaje y con el uso de pentóxido de niobio, no hay interacción entre

los cationes Sr-Ba con el Nb. Ahora bien, con la adición del oxalato de hierro se favorece la interacción de los iones Fe con los Sr y los Ba, formando una “semilla” para la formación de la estructura, lo que se traduce en la obtención de fase pura.

Resumiendo, con los precursores utilizados el mejor método para sintetizar SBNF es el método de coprecipitación controlada y el mejor método para muestras de SBN es el método de Pechini.

En la figura 2.8 se presentan comparativamente los difractogramas DRX para los polvos que no presentaron fases espurias, esto es, SBN33 con Pechini y SBN3302 con coprecipitación. Como se observa, hay un buen ajuste entre el difractograma de la muestra (de color negro) y el patrón (de color rojo).

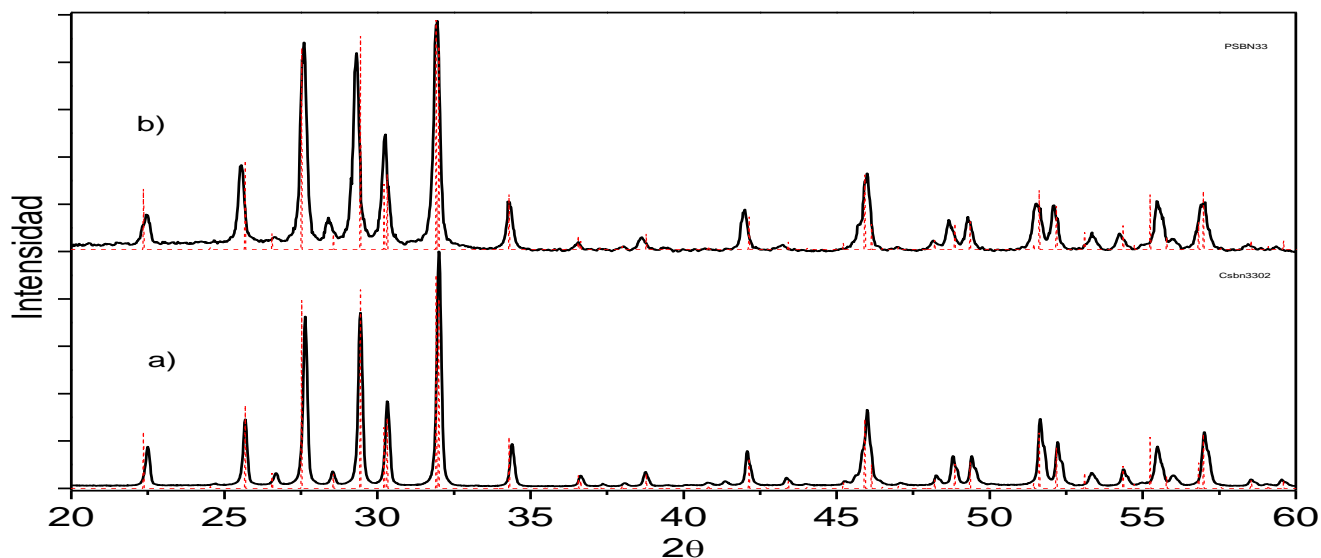


Figura 2.8 a) SBN3302, por coprecipitación controlada b) SBN33, obtenido por Pechini.

2.3 Caracterización por Microscopio Electrónico.

Con el fin de estudiar los polvos cerámicos para la fabricación de pastillas que no presenten fisuras y tengan buenos procesos de densificado, es de interés hacer un análisis microestructural y morfológico. Para este fin se escogieron las muestras

sintetizadas por el método de coprecipitación controlada, obteniéndose micrografías con microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 2.9 se observa la morfología de los polvos cerámicos de SBN50 con y sin dopaje en donde se evidencia una no uniformidad en forma y tamaño de las partículas primarias que conforman los polvos, y se observan tamaños de partícula del orden de los 100 nm. En la figura 2.9a se presenta una micrografía para la muestra de SBN50. Esta muestra presenta mayor uniformidad de partículas teniendo ancho de partícula menor a 100nm y largo hasta de 500nm. En la figura 2.9b se muestran partículas de SBN5002 con dimensiones entre 500 y 50nm de largo. Algo similar se observa en la micrografía correspondiente a la muestra de SBN5003, figura 2.9c.

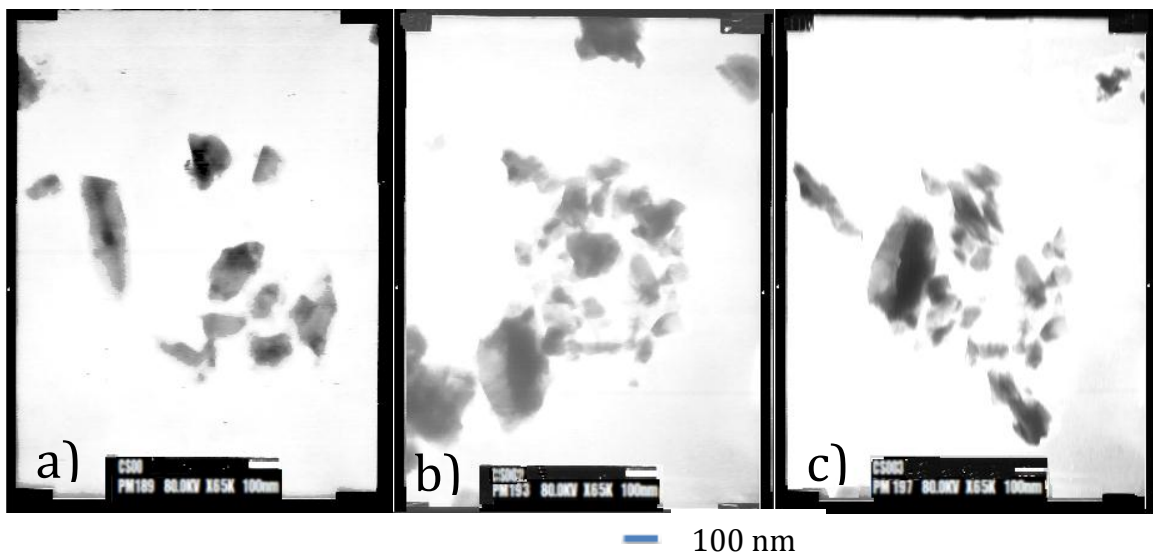


Figura 2.9 Microscopía electrónica de transmisión para $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-y}Fe_yO_6$ obtenido por coprecipitación controlada. a) $y=0.00$, b) $y=0.02$ c) $y=0.03$

En las figuras 2.10 y figura 2.11 se muestran micrografías por microscopía electrónica de barrido para SBN50 y SBN5003 respectivamente, para tres diferentes magnificaciones cada una.

En la figura 2.10 se observa la micrografía para la muestra SBN50 en donde se evidencia aglomerados relativamente uniformes en tamaño con formas no definidas, lo que se

evidencia mejor en la figura 2.10 b. En la figura 2.10 c, con una magnificación mayor, se observa que los aglomerados están formados por muchas partículas pequeñas.

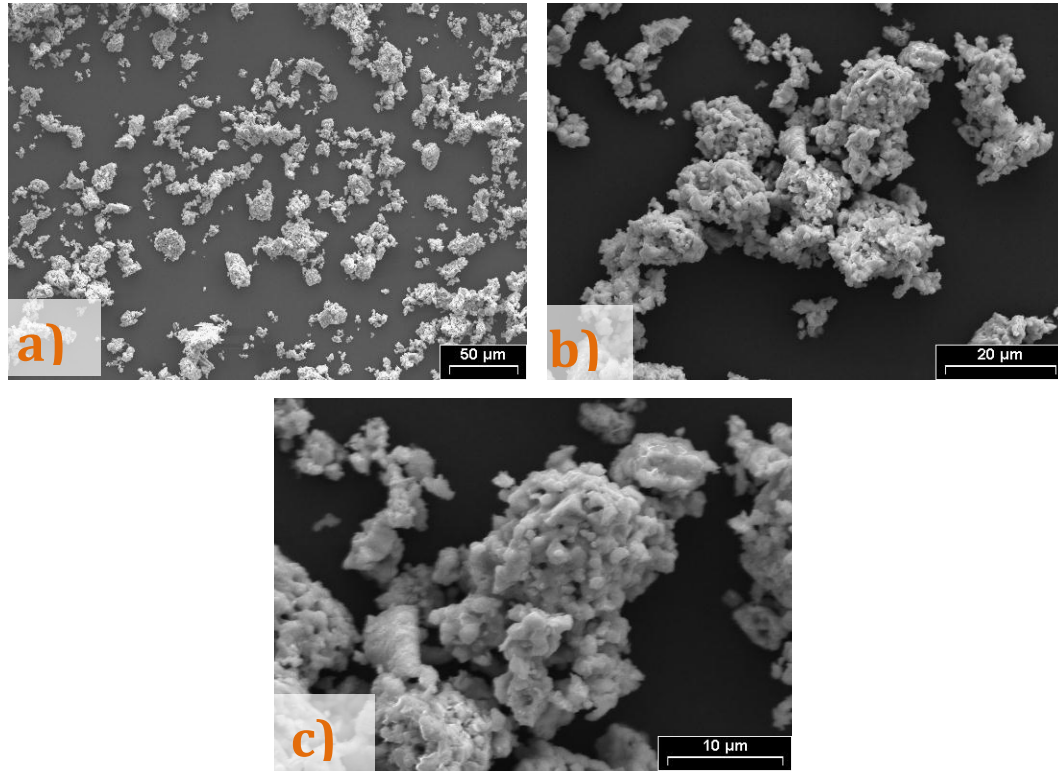


Figura 2.10 Microscopia electrónica de barrido de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ obtenido por Coprecipitación controlada a un pH de 9.7 y una temperatura de 1200°C por 4.5horas.

En la figura 2.11 se observa la morfología de los polvos cerámicos de SBN5003. Se presentan algunos cambios respecto a la muestra sin hierro. Se evidencia que la forma de las partículas son 'redondeadas', y se tiene aglomerados con diferentes tamaños y formas más definidas que en la muestra sin hierro. En la figura 2.11b se observa un aglomerado de gran tamaño constituido por partículas primarias más chicas. Finalmente en la micrografía de la figura 2.11c se muestran los aglomerados más pequeños, los cuales tiene tamaños relativamente uniformes.

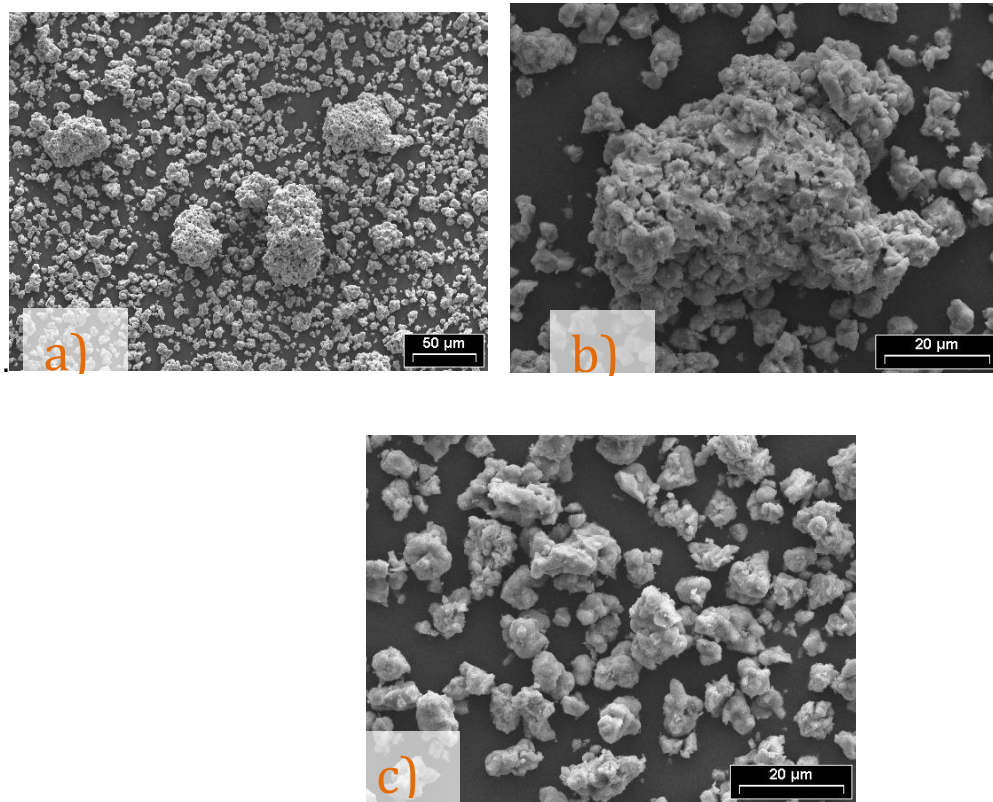
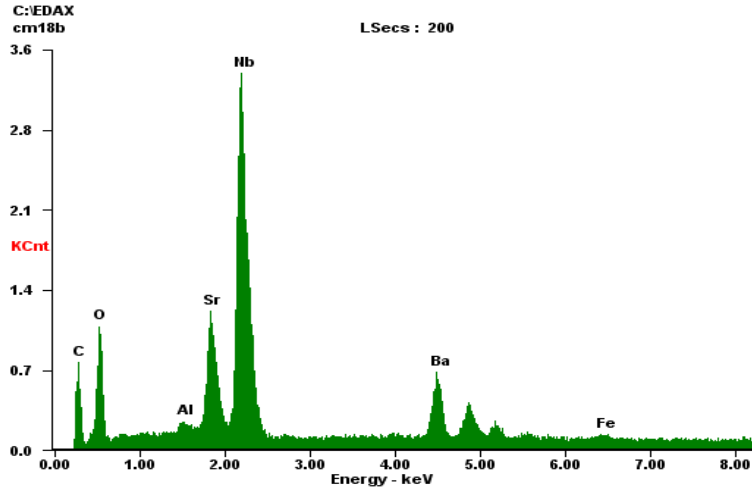


Figura 2.11 Microscopía electrónica de barrido de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.97}Fe_{0.03}O_6$ obtenido por Coprecipitación controlada a un pH de 9.7 y una temperatura de $1200^{\circ}C$ por 4.5 h.

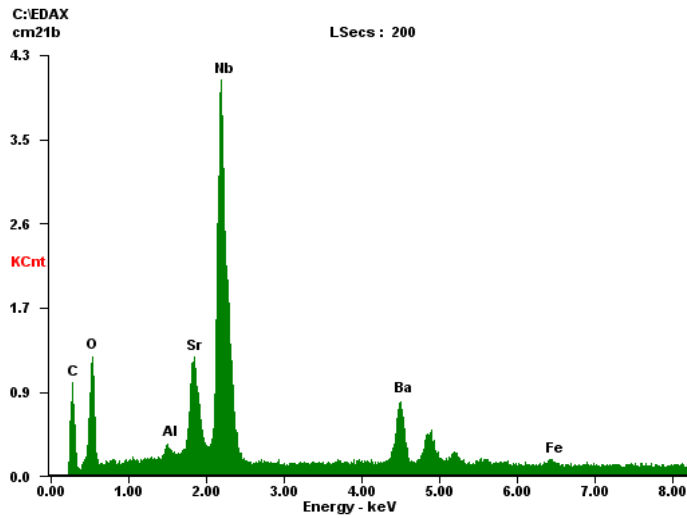
Debido a la no uniformidad en tamaño y forma, se espera que los polvos obtenidos no sean adecuados para un proceso de densificación. Como se verá en el Capítulo 3, el proceso que se siguió para la obtención de las pastillas fue partir de polvos que fueron sometidos a tratamientos térmicos menores, ya que la aglomeración de partículas puede ser atribuida a procesos de presinterización.

Con el fin de establecer un perfil de composición y confirmar la presencia de hierro en las diferentes muestras, se realizó un estudio por análisis de dispersión energética de rayos X (EDAX), tal como se muestra en las figuras 2.12 y 2.13. En el análisis se observan los porcentajes de Fe presentes en la muestra, que están de acuerdo con las cantidades de dopaje.



Element	Wt %	At %
AlK	01.44	05.01
SrL	15.34	16.49
NbL	62.46	63.32
BaL	19.82	13.59
FeK	00.94	01.59

Figura 2.12. EDAX para SBNF con $x=0.50$, $y=0.02$ tratada a 1200°C por 4.5 horas



Element	Wt %	At %
AlK	01.10	03.85
SrL	16.95	18.30
NbL	61.15	62.29
BaL	19.59	13.50
FeK	01.22	02.06

Figura 2.13. EDAX para SBNF con $x=0.50$, $y=0.03$ tratada a 1200°C por 4.5 horas

Referencias:

- [1]. José Rodrigo Muñoz Hoyos. "Obtención y Caracterización de Polvos Cerámicos Del Sistema $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN)". Monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca (2009).
- [2]. Sung Yong Cho, M. S. Jang. "Effect of Fe Doping on Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{2-x}Fe_xO_6$ Ceramics". Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, p. S667_S670 (2006).
- [3]. M. P. Pechini, "Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some", U.S: Patent, 3, 231, pp. 218 (1966).
- [4]. T. Fang, N. Wu and F. Shiau, J. Mat. "Formation mechanism of strontium barium niobate ceramic powders". Sci. Lett. 13, p.1746 (1994).
- [5]. J.R. Muñoz, W.A. Molano, S. Gaona J, "Obtención de polvos cerámicos del sistema SBN($Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$)", Scientia et Technica, septiembre 2007 vol. XIII, número 036.
- [6]. José R. Muñoz, Sonia Gaona J., Alfonso E. Ramírez, Fabián Jurado, Alberto Caneiro. "Síntesis Y Caracterización De Polvos Cerámicos De $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ por el método de coprecipitación controlada", Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; **S1** (1): 435-439 (2009).



Instituto de Materiales y Reactivos Electrónicos, La Habana (Cuba)

CAPÍTULO 3 : CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

El $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ presenta respuesta ferroeléctrica para estequiometrias con x entre 0.25 y 0.75^[1], en esta investigación se doparon diferentes muestras de SBN con hierro. Ya que los cationes Nb^{+5} y Fe^{+3} no tienen igual valencia, se espera que el dopaje afecte los procesos conductivos dentro del material. Con el fin de observar los cambios en estos procesos, se sometieron a caracterización eléctrica muestras con y sin dopaje. Esta caracterización se basó en la medida de impedancia respecto a variaciones de frecuencia y a variaciones de temperatura, para lo que fue necesario fabricar pastillas con los mejores polvos obtenidos, es decir, los sintetizados por el método de coprecipitación controlada.

De acuerdo con la conclusión a la que se llegó en el capítulo 2 a partir de microscopía electrónica, los polvos no son adecuados para la obtención de pastillas, ya que presentan procesos de aglomeración de partículas que darían como resultado bajas tasas de densificación, fisuras y crecimiento de granos. Lo anterior fue comprobado en pastillas hechas con los polvos obtenidos, que mostraron fisuras visibles en verde (sin sinterización) y sufrieron de delaminación de superficie.

Por lo anterior, se decidió someter los polvos en verde a una temperatura inferior, buscando que los procesos de crecimiento de partículas y aglomerados no se encuentren en una etapa avanzada. La temperatura escogida fue 600°C por dos horas, basada en el análisis del termograma que se observa en la figura 3.1, donde hay una significativa pérdida de masa que inicia alrededor de los 550°C y se estabiliza cerca de los 650°C . En este rango de temperatura se dan procesos de reducción (los carbonatos y nitratos se descomponen en los gases N_2 , CO , CO_2), y formación de los diferentes óxidos de Sr y Ba. Por esto se puede asegurar que la pérdida de masa más importante ya se ha dado en ese rango de temperatura y en adelante sigue la formación del niobato deseado.

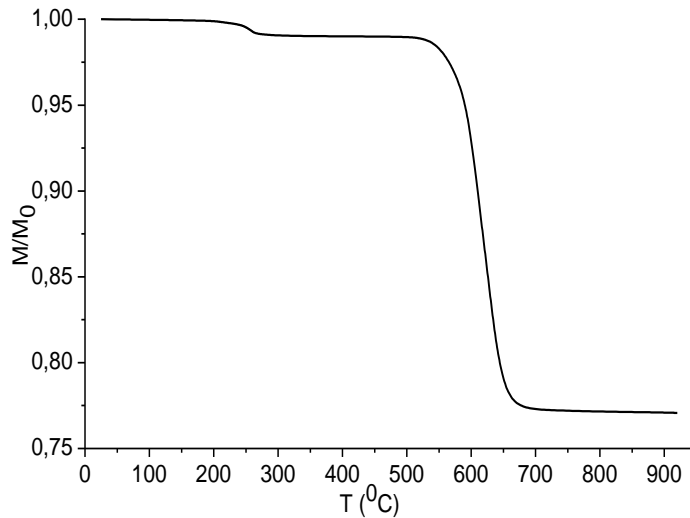


Figura 3.1. TG para polvos de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ con $pH = 9,7$.

Dentro de las etapas seguidas en el proceso de sinterización, la temperatura y el tiempo fueron elegidos de acuerdo con lo referenciado en [1,2]. El proceso seguido fue:

- Los polvos fueron llevados a una presión de 2.23 toneladas/cm² (2230N/cm²) por 5 minutos.
- Las pastillas obtenidas se sometieron a un proceso de sinterización a una temperatura de 1200°C por 4.5 horas, siguiendo la rampa de temperatura que se muestra en la figura 3.2.
- Posteriormente las pastillas fueron electrodadas recubriendolas con pintura de plata y secadas a 100°C por 5 minutos. En la figura 3.3 se presenta una fotografía de una de las pastillas obtenidas.

La caracterización eléctrica usada, fue la medida de la impedancia como función de la frecuencia y de la temperatura. Esta técnica fue utilizada para dos análisis distintos, la espectroscopia de impedancia y el análisis termoeléctrico, realizadas en el laboratorio del Instituto de Materiales y Reactivos Electrónicos (IMRE) de la Universidad de la

Habana, con la colaboración de los profesores Aimé Peláis Barranco, Osmany García y Francisco Calderón.

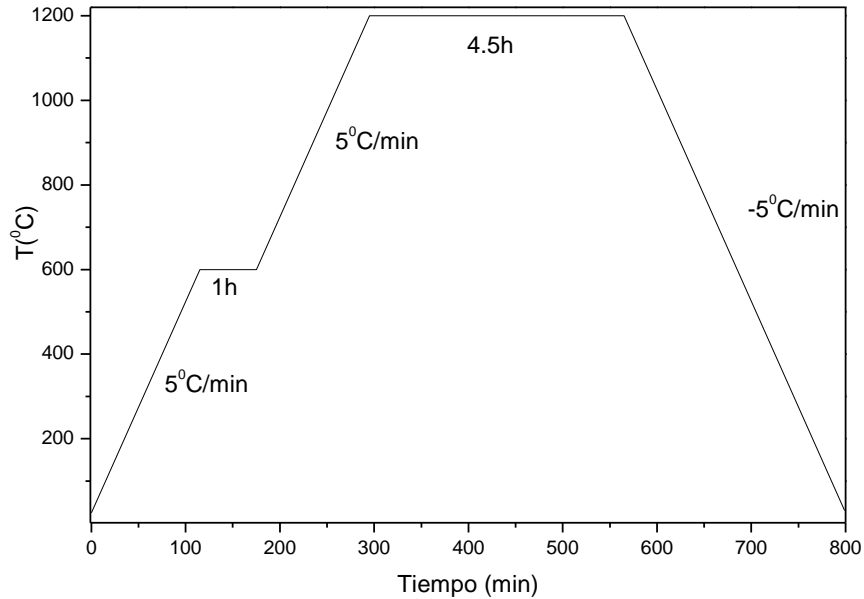


Figura 3.2. Curva de sinterización de pastillas obtenidas con polvos de coprecipitación controlada.



Figura 3.3. Pastilla de SBN33 electrodoada.

Los resultados experimentales, tanto para el análisis de espectroscopia de impedancia como para el análisis termoeléctrico, se obtuvieron a partir de un puente HP4284A (20Hz a 1MHz), acoplado a un PC utilizando LabView. Para el análisis termoeléctrico la

temperatura se controló mediante un EUROTHERM CONTROL y se aplicó 1 V a las muestras. El diagrama del montaje experimental se muestra en la figura 3.4.

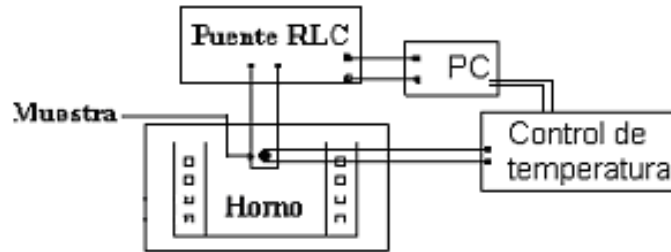


Figura 3.4- Montaje experimental para el estudio del comportamiento dieléctrico con la temperatura a diferentes frecuencias.

3.1 Caracterización eléctrica del sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{Fe}_y\text{O}_6$ por análisis termoeléctrico

Para la caracterización por medio de análisis termoeléctrico, las pastillas fueron sometidas a un voltaje con frecuencia fija mientras se variaba la temperatura de 50°C - 350°C con el fin de observar cómo la permitividad variaba con respecto a la temperatura. Además se midió esta variación para 4 valores de frecuencia, 1kHz, 50kHz, 100kHz y 500kHz con el fin de observar qué cambios habían en el comportamiento eléctrico con respecto a la frecuencia. Los resultados se presentan a continuación.

➤ Frecuencia 1 KHz

Para esta frecuencia el efecto del hierro se evidencia en el aumento de la parte real de la permitividad. La curva correspondiente al SBN50 en la figura 3.5 presenta valores bajos de permitividad con respecto a las muestras con hierro, a su vez, en la muestra de SBN33 sucede algo análogo, presentando valores de la parte real de la permitividad menores que las muestras con hierro, tal como se observa en la figura 3.6.

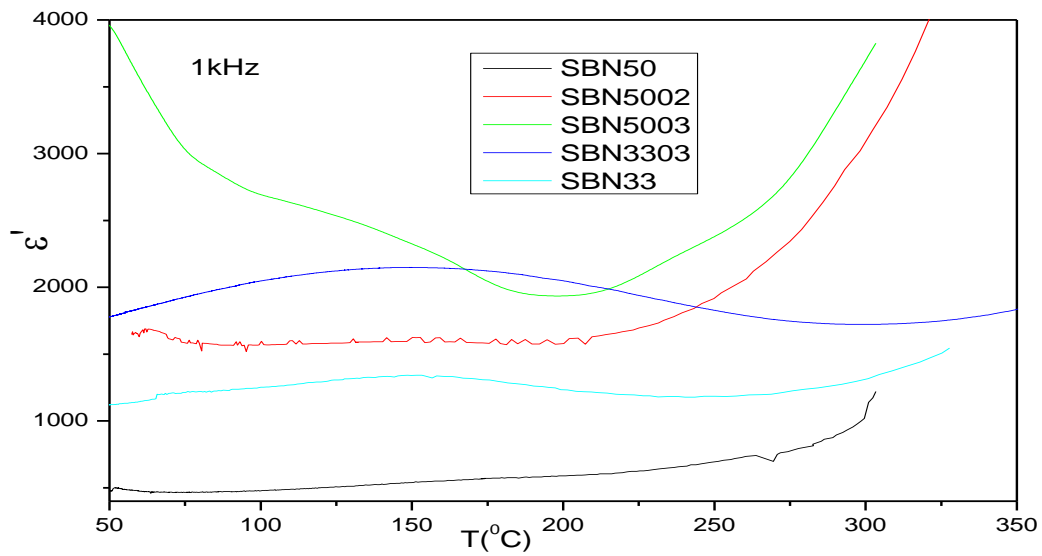


Figura 3.5. Medidas de la parte real de la Permitividad eléctrica relativa vs Temperatura para cinco muestras de SBNF a 1 KHz

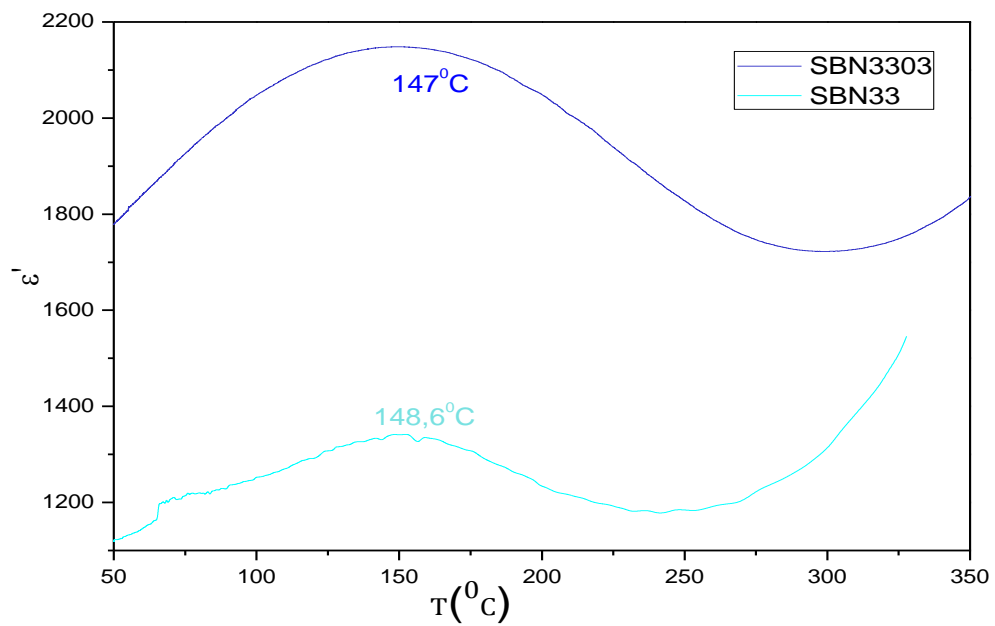


Figura 3.6. Medidas de la parte real de la Permitividad eléctrica relativa vs Temperatura para cinco muestras de SBNF a 1 KHz para SBN33 y SBN3303.

➤ **Frecuencia 50 KHz**

En la figura 3.7a se registran los datos de la parte real de la permitividad relativa vs. Temperatura para las cinco muestras a 50 kHz. Como se observa, a esta frecuencia las muestras presentan un comportamiento ferroeléctrico relaxor.

Para las muestras con $x = 0.50$ (SBN50, SBN5002, SBN5003) se observa un corrimiento de T_m para las muestras con dopaje respecto a la muestra sin dopaje, siendo que T_m disminuye a medida que aumenta el dopaje, así:

- SBN50: 174.0 °C
- SBN5002: 141.7 °C
- SBN5003: 118.4 °C

Este resultado es de esperarse ya que la introducción del hierro debe generar nuevos procesos conductivos.

Para las muestras con $x = 0.33$ sucede algo similar, con disminución de T_m para mayores contenidos de hierro:

- SBN33: 163.4 °C
- SBN3303: 144.8 °C

Para observar el comportamiento conductor en las muestra (debido a la introducción del hierro) se graficó la parte imaginaria de la permitividad relativa vs temperatura, lo que permite determinar cuál muestra es más conductora respecto a las otras. La figura 3.7b muestra este comportamiento. Entre más bajos sean los valores de la permitividad imaginaria, más dieléctrica será la muestra. De la figura se observa que esto se cumple para las muestras SBN50 y SBN33, lo que era de esperar por su comportamiento eléctrico (ferroeléctricas).

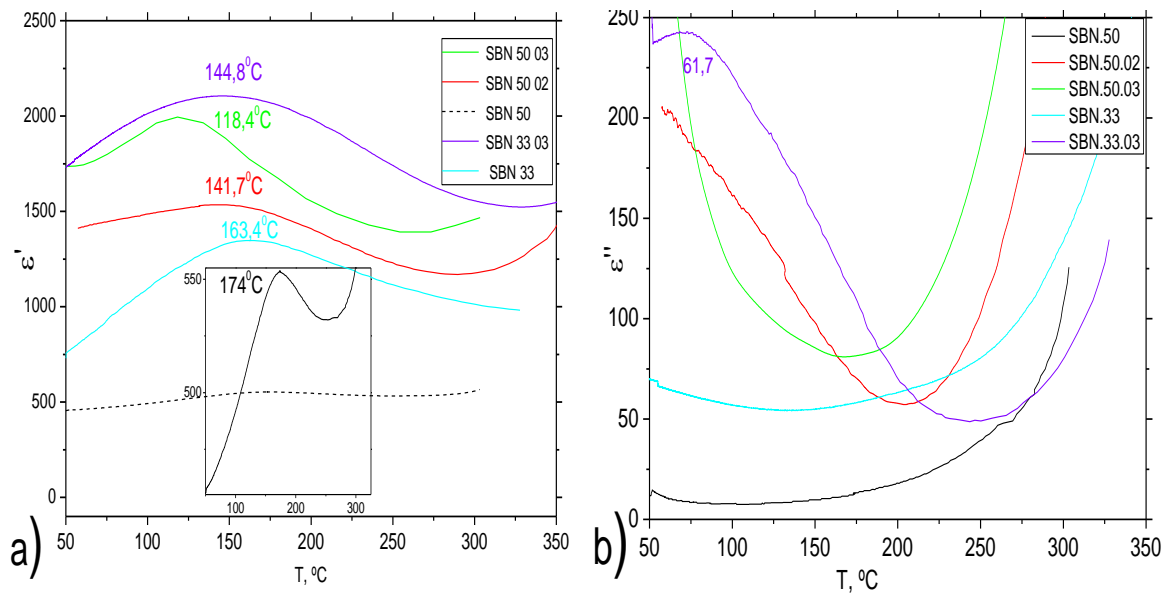


Figura 3.7. Medidas de Permitividad eléctrica vs Temperatura, a) permitividad real
b) permitividad imaginaria para cinco muestras de SBNF a 50 KHz

Comparando las gráficas 3.7a y 3.7b se puede también concluir acerca del carácter ferroeléctrico relaxor del material. Como se observa para la muestra de SBN3303, hay un corrimiento de la temperatura correspondiente al valor máximo para la permitividad imaginaria (61.7°C) respecto a la del máximo de la permitividad real (147°C), es decir, un corrimiento de 85.3°C que puede ser asociado a la no uniformidad en la estequiometria a escala nanométrica [5,6,7]. Para las demás muestras el máximo de la parte imaginaria no se alcanza a observar ya que se encuentran a una temperatura fuera del rango de medición.

➤ Frecuencia 100 KHz

La figura 3.8a muestra las curvas de la parte real de la permitividad relativa en función de la temperatura. En estas curvas se evidencia el efecto del dopaje en la temperatura correspondiente al máximo de permitividad, T_m , siendo que a mayor dopaje se obtiene menor T_m , así:

Para muestras con $x=0.50$:

- SBN50: $T_m=173.8^\circ\text{C}$
- SBN5002: $T_m=152.7^\circ\text{C}$
- SBN5003: $T_m=118.4^\circ\text{C}$

Para muestras con $x=0.33$:

- SBN33 $T_m=165.2^\circ\text{C}$
- SBN3303 $T_m=145.5^\circ\text{C}$

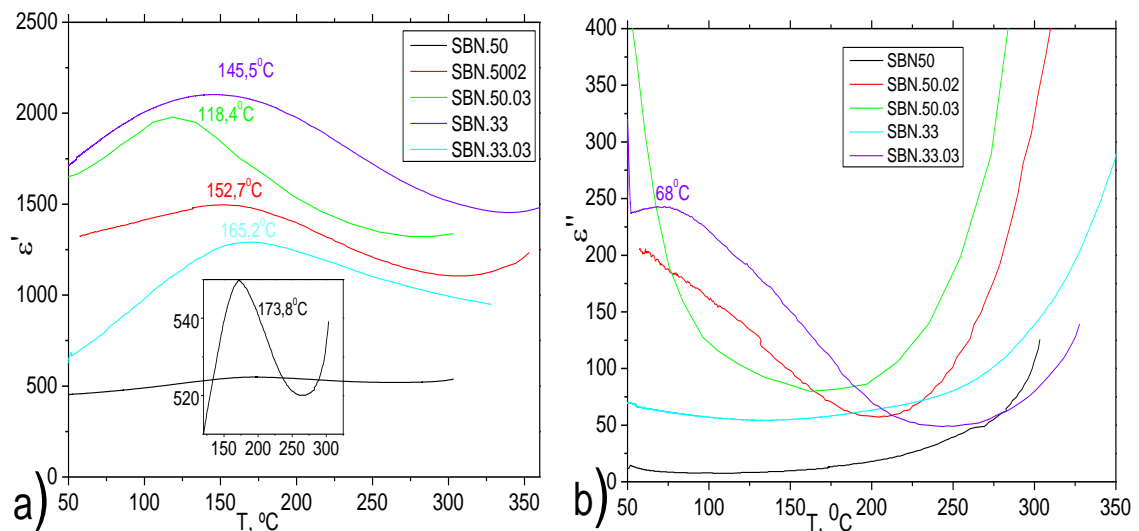


Figura 3.8 Medidas de Permitividad eléctrica vs Temperatura, a) permitividad real
b) permitividad imaginaria para cinco muestras de SBNF a 100kHz

En la figura 3.8b pasa algo similar a lo dicho para figura 3.3b. Se puede observar que la muestra del SBN3303 tiene el máximo para la parte imaginaria de la permitividad en 68.0°C y la T_m en 145.5°C mostrando un corrimiento de 77.5°C .

➤ Frecuencia 500 KHz

Para la frecuencia de 500 Hz el comportamiento es similar, no obstante es más evidente la respuesta relaxora. En la figura 3.9a se tiene que las temperaturas T_m para las muestras siguen la misma tendencia que en las curvas anteriores, es decir el hierro hace que la aparición del máximo ocurra a menores temperaturas, así:

Para muestras con $x=0.50$:

- SBN50 $T_m=171.2^\circ\text{C}$
- SBN5002 $T_m=153^\circ\text{C}$
- SBN5003 $T_m=118.4^\circ\text{C}$

Para muestras con $x=0.33$:

- SBN33 $T_m=195.2^\circ\text{C}$
- SBN3303 $T_m=143.5^\circ\text{C}$

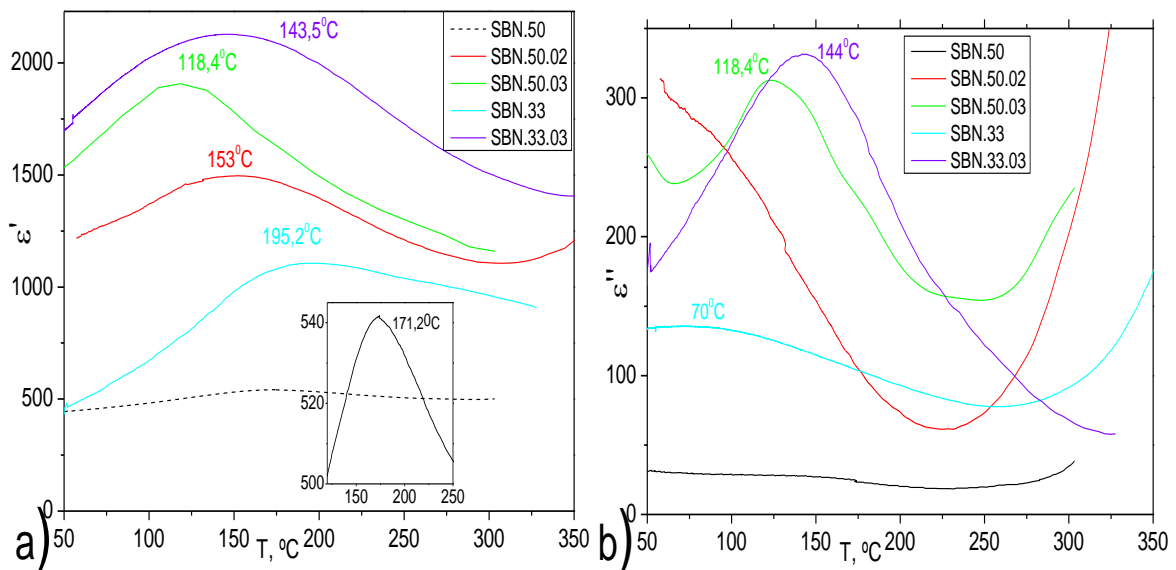


Figura 3.9 Medidas de Permitividad eléctrica vs Temperatura, a) permitividad real
b) permitividad imaginaria para cinco muestras de SBNF a 500kHz

En la figura 3.9b se observan temperaturas de aparición de los máximos para la permitividad imaginaria así: SBN33 $T= 70^{\circ}\text{C}$, SBN3303 $T=144^{\circ}\text{C}$ y para la muestra SBN5003 a los 118.4°C . La temperatura de aparición del máximo para la muestra SBN33 se encuentra desplazada 125°C hacia temperaturas menores respecto a la T_m de esta muestra. Para el SBN3303 y SBN5003 no hay corrimiento y las temperaturas donde aparecen los máximos coinciden. De acuerdo con lo analizado en las gráficas 3.7, este no corrimiento puede estar asociado a un mayor orden local en la estructura [5,6,7].

3.2 Caracterización eléctrica del sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ por medio de espectroscopia de impedancia

Para la caracterización por medio de espectroscopia de impedancia, las pastillas fueron sometidas a un voltaje con frecuencia que varía de 600Hz a 1MHz a temperatura ambiente en el horno ($T=35^{\circ}\text{C}$) con el fin de observar cómo la impedancia variaba con respecto a la frecuencia. Para un análisis más sencillo se pasaron los datos al formalismo de arcos [8].

En la figura 3.10 se puede observar la influencia del dopaje en las muestras con estequiometría $x=0.50$ (SBN50, SBN5002, SBN5003). El hierro hace que la impedancia disminuya notablemente lo que puede ser adjudicado a una modificación en los procesos conductivos, siendo que para el SBN5003 la disminución en la impedancia (respecto al SBN50) es de 5 veces. La flecha en el gráfico indica que a medida que la impedancia real (Z') disminuye la frecuencia aumenta, se puede observar cómo el cambio en la impedancia imaginaria (Z'') permite formar un "semicírculo" ya que aumenta con el aumento de frecuencia y luego disminuye; esto quiere decir que las muestras presentan un comportamiento capacitivo [8].

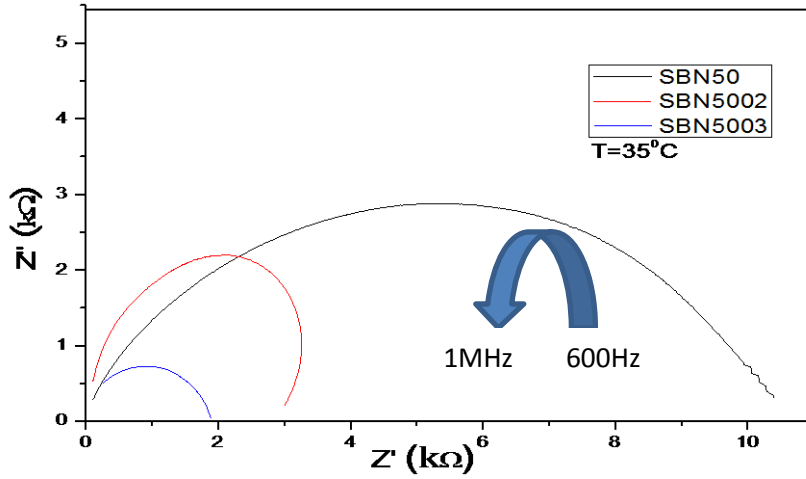


Figura 3.10. Respuesta eléctrica para muestras con estequiometría $x=0.50$, en el plano de impedancias.

En la figura 3.11 también se observa cómo el hierro tiene el efecto de disminuir la impedancia en la muestra, no obstante el efecto es menor que para las muestras con $x=0.5$. Para la estequiometría $x=0.33$ (SBN33, SBN3303) el hierro hace que la impedancia disminuya notablemente queriendo decir que los procesos conductivos son diferentes. Por otro lado, los efectos inductivos no son notables (tal como lo eran para la muestra SBN5002), lo que puede ser atribuido a una mejor toma de medida.

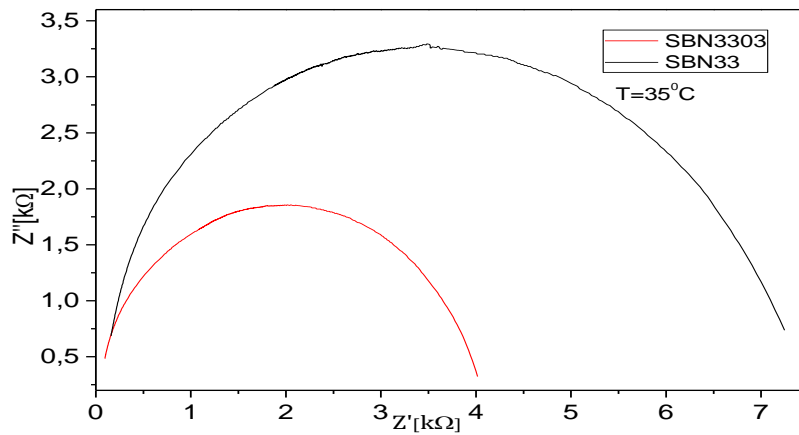


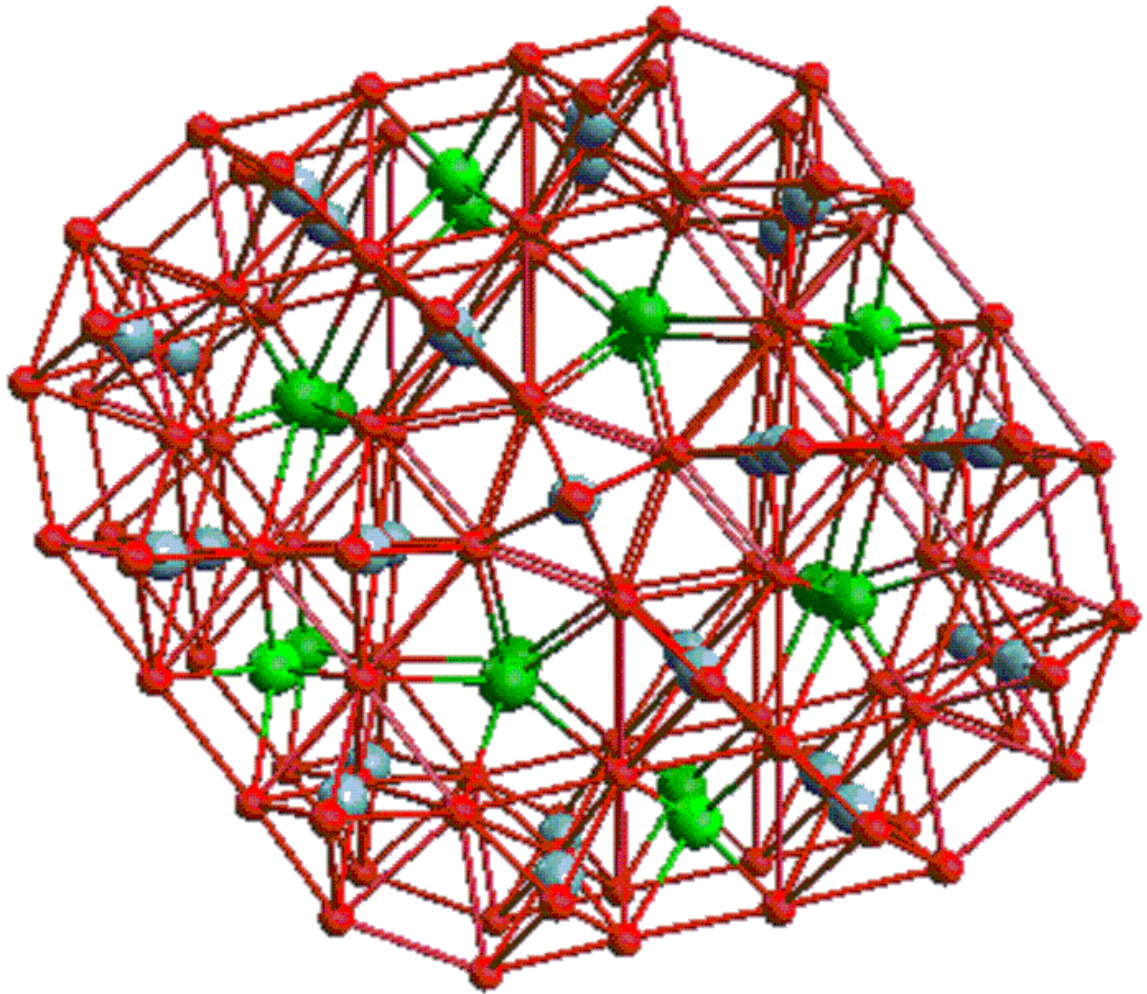
Figura 3.11. Respuesta eléctrica para muestras con estequiometría, $x=0.33$, en el plano de impedancias.

A partir de todas las caracterizaciones eléctricas presentadas queda evidente el carácter ferroeléctrico relaxor de los productos obtenidos para todas las estequiometrias probadas. El dopaje, a pesar de que disminuye la respuesta ferroeléctrica, no la suprime, lo que era deseado.

Con el objetivo de analizar este material como candidato a multiferroico (de acuerdo con lo reportado por [2]), es necesario someter las muestras a la caracterización magnética pertinente. Se espera que esta investigación continúe en ese camino, alentados por la única caracterización del tipo hecha a una de las muestras obtenidas, en la que se puede hablar de un comportamiento ferromagnético aun si el ciclo de histéresis obtenido no es muy claro. (ver Anexo B)

Referencias:

- [1]. José Rodrigo Muñoz Hoyos, "Obtención y Caracterización de Polvos Cerámicos Del Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)", monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca (2009).
- [2]. Sung Yong Cho and M. S. Jang. "Effect of Fe Doping on Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ Ceramics". Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, p. S667_S670 (2006).
- [3]. Lin Huh-Tswen, Van Aken David C; and Huebner. W., "Modeling the Dielectric Response and Relaxation Spectra of Relaxor Ferroelectrics", Journal of the American Ceramic Society, 82, No. 10, 2698-2704 (1999).
- [4]. Sergey Podlozhenov, Heribert A. Graetsch, Julius Schneider, Michael Ulex, Manfred Wöhlecke and Klaus Betzler. "Structure of strontium barium niobate $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) in the composition range $0.32 < x < 0.82$ ". Acta Crystallographica Section B Structural Science ISSN 0108-7681 (2007).
- [5]. Smolienskii G. A., "Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition", Journal of Physics Society of Japan, 28, Suplemento, 26-30 (1970).
- [6]. Kirillov V. V., Isupov, V. A., "Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition" Ferroelectrics 5, 3-9 (1973).
- [7]. García O., Peláiz A., Calderón F., Amorín H., "Dielectric behavior of PLZT $x/80/20$ ferroelectric ceramics", Ferroelectrics, 294 203-210 (2003).
- [8]. J. Ross Macdonald, J. Ross Macdonald. "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications". Second Edition. Edited by Evgenij Barsoukov (2005).



CAPÍTULO 4 :
ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA
DEL SBN Y DEL SBNF

El enlace atómico de los materiales cerámicos es parcial o totalmente iónico, lo que permite tratar a las cerámicas como si estuvieran compuestas de cationes y aniones, aunque en general se trate de estructuras complejas compuestas por diferentes tipos de átomos. Esta consideración permite además, predecir algunas propiedades importantes como la estructura.

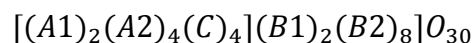
Se pueden destacar dos características de los iones constituyentes de las cerámicas como determinantes de la estructura:

- ✓ El valor de la carga eléctrica de los cationes constituyentes.
- ✓ Tamaño relativo de aniones y cationes.

La primera de las características citadas está unida al hecho de que el cristal debe ser eléctricamente neutro y la segunda a la optimización del empaquetamiento. A su vez, ambas características están ligadas, ya que dependiendo de las cargas catiónicas, el empaque será más o menos compacto. La estructura más estable será aquella en la cual los cationes y aniones estén en contacto, de tal manera que cada catión esté rodeado por el mayor número de aniones [1, 2, 3].

De acuerdo con lo anterior, para cada número de coordinación habrá un radio crítico por debajo del cual no se puede estabilizar la estructura.

Como se mencionó en el capítulo 1, el SBN presenta estructura tungsteno bronce tetragonal a temperatura ambiente para valores de x en el rango entre 0.25 y 0.75. Su celda unitaria consiste en 10 octaedros de oxígenos organizados de tal forma que dan origen a tres tipos de sitios intersticiales, A1, A2 y C y dos tipos de sitios en el interior de los octaedros, B1 y B2, correspondiendo a la fórmula: [4,5]



Los sitios A1 tienen coordinación 8 y pueden ser vistos como cubos octaédricos. Los sitios A2 tienen coordinación mayor de 8 y pueden ser vistos como prismas distorsionados y los

sitios C, con coordinación 3, tienen forma de base triangular. Obviamente, los sitios B tienen coordinación 6.

4.1 Tamaño relativo de cationes y aniones

La figura 4.1 presenta un esquema de la estructura tungsteno bronce cortada en el plano a-b. Para entender la ubicación de los cationes en la estructura particular del SBN es útil partir de la correspondencia entre la coordinación catiónica y la relación entre los radios catiónicos y aniónicos tal como se muestra en la tabla 4.1 [5].

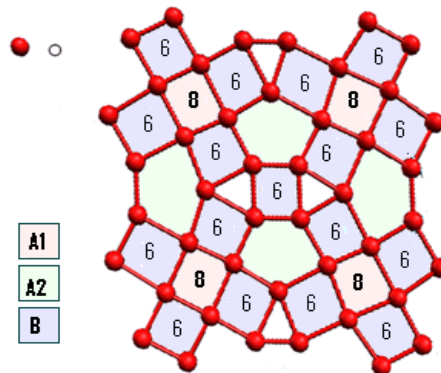


Figura 4.1. Estructura tungsteno-bronce cortada en el plano ab y el número de coordinación de los sitios.

Tabla 4.1 Coordinación catiónica

$R_{\text{CATION}}/R_{\text{ANION}}$	Coordinación de los cationes
0.125-0.225	3
0.225 - 0.413	4
0.413 - 0.73	6
0.732 - 1	8
1	12

De acuerdo con los datos de la tabla 4.1 y los radios catiónicos envueltos en el SBNF, se tiene la siguiente relación.

Tabla 4.2. Coordinación catiónica para el SBNF usando radios de Pauling

Catión	$R_{\text{CATIÓN}}/R_{\text{ANIÓN}}$	Coordinación	Sitios
Sr^{+2}	0.81	8	A1, A2
Ba^{+2}	0.96	12	A2
Nb^{+5}	0.50	6	B
Fe^{+3}	0.47	6	B

Seguendo la tabla 4.2, el resultado para el Ba predice coordinación 12, lo que corresponde a los sitios A2. El Sr debe ocupar sitios con coordinación 8, es decir, los A1, sin embargo, abandonando la hipótesis de los átomos como esferas rígidas, en la práctica también puede ocupar, por deformación, los sitios A2. El esquema de ocupación de los sitios A1 y A2 se observa en la figura 4.2

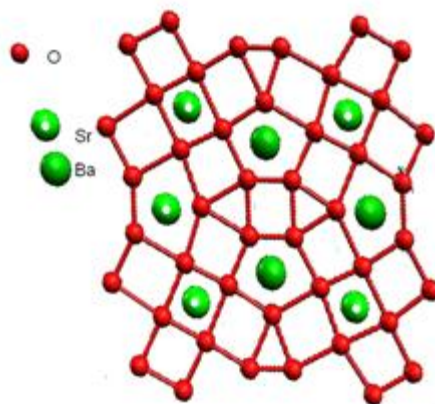


Figura 4.2. Ubicación de los cationes Sr y Ba en los sitios A.

El resultado para Nb y Fe predice que cada uno de estos cationes tendrá número de coordinación 6, lo que corresponde a su ubicación en los que se denominan sitios B, tal como se observa en la Figura 4.3

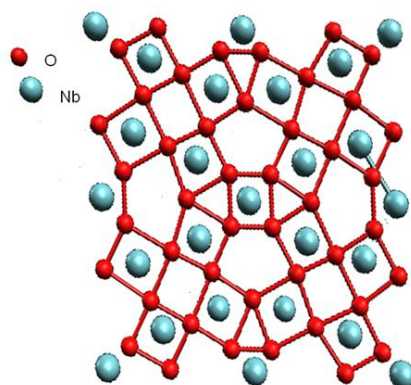


Figura 4.3. Ubicación de los cationes Nb en los sitios B.

Debe tenerse en cuenta que para la distribución de los cationes en los diferentes sitios A1, A2 y B se deben tener en cuenta consideraciones de electroneutralidad.

4.2 Valor de la carga eléctrica de los cationes constituyentes.

La celda unitaria del tungsteno-bronce está compuesta por diez octaedros compartidos y cinco no compartidos, dando un total de diez sitios B, cada uno ocupado con un catión Nb. A su vez, cada Nb está rodeado por 6 iones oxígeno lo que daría una carga neta de -7, no obstante los seis iones O son compartidos por dos iones Nb, lo que da 3 iones O netos por ion de Nb, con una carga neta de -1 (+5(1) del Nb y -2(3) del O). La estructura tiene que ser neutra, por lo que debe haber una ocupación de cationes en sitios A (o C) que asegure la neutralidad, es decir, Sr o Ba en esos sitios. No obstante ni el Sr ni el Ba pueden ocupar (por tamaño) los sitios C, lo que deja lugar a Sr o Ba en sitios A. El Sr se ubicará tanto en sitios A1 como en sitios A2, ya que su tamaño lo permite y los cationes Ba se ubicarán en los sitios A2, como ya se explicó.

Finalmente, debido a que se tiene una carga neta de -1 por octaedro y hay 10 octaedros, es necesario que por cada dos octaedros se ubiquen un Sr (o Ba) en sitios A, lo que impone una ubicación de 5 sitios A. La estructura posee 4 sitios A2 y 2 sitios A1, por tanto siempre habrá un sitio A libre (por celda). La ocupación dependerá de la estequiometría (cantidad de Sr y Ba). Si hay más Ba la tendencia será a una mayor ocupación de sitios A2, si hay

más Sr la tendencia será a una mayor ocupación de sitios A1. En la tabla 4.3 se consignan los porcentajes de ocupación de los iones Sr y Ba en los sitios A1 y A2. Los datos allí consignados fueron obtenidos a partir de consideraciones estadísticas que se describen a continuación^[6].

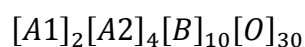
Tabla 4.3 Porcentaje de ocupación de los sitios A

x	% Sitios A1 ocupados	% Sitios A2 Ocupados	
	Sr	Sr	Ba
0.20	50	0	100
0.30	60	7	87
0.40	67	17	75
0.50	71	27	62
0.60	75	37	50
0.70	78	48	37
0.80	80	60	25
0.90	82	72	12
1	83	83	0

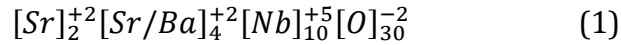
4.3 Cálculo de la ocupación de los sitios A

Para el análisis que se detallará a continuación se trabajó con la hipótesis de que los sitios A tienen igual probabilidad de ser ocupados por el Sr. No obstante, la hipótesis falla para razones Sr/Ba cercanas a 1, ya que al ser la coordinación de los sitios A1 más acorde con el Sr, este tenderá más a estos sitios.

En la estructura tungsteno bronce hay 30 oxígenos, 2 sitios A1, 4 sitios A2, 10 sitios B y 4 sitios C. Ya que los sitios C no están ocupados, la celda unitaria es de la forma:



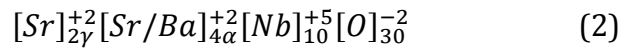
Debido a la posibilidad que tiene el Sr de ubicarse tanto en sitios A1 como A2, si todos los sitios estuvieran ocupados se tendría la siguiente celda unitaria:



No obstante, haciendo el cálculo de electroneutralidad sobre la celda (1), se tiene

$$2(+2) + 4(+2) + 10(+5) + 30(-2) = +2$$

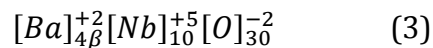
La celda (1) no es eléctricamente neutra, ya que “sobra” una carga de +2. Esto indica que no todos los sitios A están ocupados. Ya que no se puede afirmar cuál es exactamente la ocupación de los sitios A1 y A2 en este análisis se plantea la siguiente celda:



Con α y γ siendo “factores de ocupación” cuyo valor máximo, según (1) es 1. No obstante, el factor α debe ser redefinido ya que está determinando la ocupación tanto de Sr como de Ba, y, como se vio anteriormente, la estadística de ocupación de uno de ellos no es igual a la del otro. Con esta línea de análisis, se reescribe $\alpha = \beta + \delta$, asignando β a la ocupación de Ba y δ a la ocupación de Sr, y se definen los casos especiales imponiendo la electroneutralidad y que los sitios A1 y A2 tengan la misma probabilidad de ser ocupados por el Sr.

➤ **Caso 1:** $\gamma = 0, \delta = 0$ (solo Ba en sitios A)

La celda asume la forma:



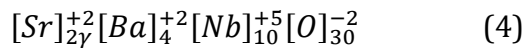
e imponiendo la electroneutralidad

$$4\beta(+2) + 10(+5) + 30(-2) = 0$$

Lo anterior da como resultado $\alpha=\beta= 5/4$, pero se sabe que el valor máximo debe ser uno. La conclusión directa es que no existe estructura tungsteno bronce solo con Ba (sin Sr) o en otras palabras, nunca hay sitios A1 completamente vacíos en el SBN.

➤ **Caso 2:** $\beta = 1$ (no Sr en sitios A2)

La celda asume la forma:



e imponiendo la electroneutralidad

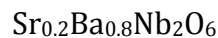
$$2\gamma(+2) + 4(+2) + 10(+5) + 30(-2) = 0$$

Lo anterior da como resultado $\gamma = 1/2$, es decir, se tiene el 50% de los sitios A1 ocupados por Sr.

Ya que el Sr puede ocupar ambos sitios A, su porcentaje en la estructura será: $\frac{N_{A1}}{N_A}$ con N_{A1} siendo el número de sitios A1 ocupados (2γ) y N_A el número total de sitios A ocupados ($2\gamma+4$), es decir:

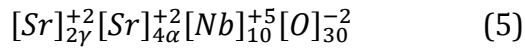
$$\frac{2\gamma}{2\gamma+4} = \frac{1}{1+4} = 0.2 .$$

El anterior resultado tiene la siguiente interpretación: El 50 % de los sitios A1 ocupados por el Sr que representan el 20% de los sitios A ocupados, es decir, el valor del parámetro estequiométrico x es 0.2:



➤ **Caso 3:** $\alpha = \delta$ (no Ba)

La celda asume la forma:



e imponiendo la electroneutralidad

$$2\gamma(+2) + 4\alpha(+2) + 10(+5) + 30(-2) = 0.$$

lo que da como resultado $2\gamma - 10 = 0$, es decir $\gamma = 5/6$. Como $\gamma = \delta$ (por la hipótesis inicial). Se tiene igual ocupación de Sr en los sitios A1 y A2 es decir 83%.

➤ **Caso 4:** Los casos intermedios al 2 y 3.

Como $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ y $[Sr]_{2\gamma}^{+2}[Sr/Ba]_{4\alpha}^{+2}[Nb]_{10}^{+5}[O]_{30}^{-2}$ son las representaciones del mismo compuesto, se tiene $Sr_{5x}Ba_{5(1-x)}Nb_{10}O_{30}$. Haciendo la equivalencia entre ambas representaciones, se tiene que

$$\checkmark \text{ Para el Sr: } (2\gamma + 4\delta) = 5x$$

$$\checkmark \text{ Para el Ba: } 4\beta = 1 - x$$

Con lo anterior y el criterio de electroneutralidad, se tiene:

- $2\gamma(+2) + 4(\beta + \delta)(+2) + 10(+5) + 30(-2) = 0$
- $(2\gamma + 4\delta)(+2) + 4\beta(+2) - 10 = 0$
- $(5x)(+2) + 8\beta = 10$

Finalmente, $\beta = \frac{5(1-x)}{4}$ (6)

Con esta ecuación general se obtienen los datos consignados en la tabla 4.2. (columna correspondiente a la ocupación de los sitios A2) y en la figura 4.4. se observa un esquema de la distribución de todos los iones en la estructura para el SBN para el caso particular de $x = 4/7$.

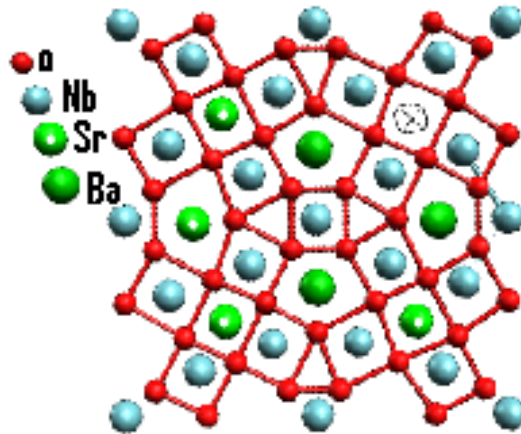


Figura 4.4 Ubicación de los cationes en la estructura del SBN cuando $x=4/7$.

En la figura 4.5 se presenta un gráfico del factor de ocupación de los sitios A1 y A2 respecto a la fracción de estroncio para el SBN de acuerdo con lo obtenido en los cálculos anteriores y resumidos en la tabla 4.2.

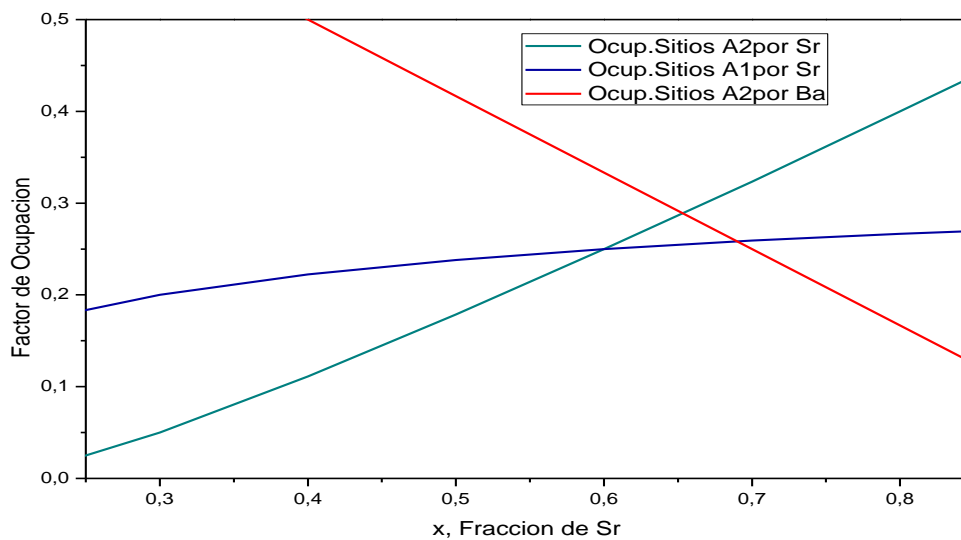


Figura 4.5 Factor de ocupación de los sitios A respecto a la fracción de Sr en el SBN.

Se observa que para el Ba el comportamiento es inversamente proporcional al factor de ocupación respecto a la fracción de Sr, lo que se explica con el hecho de que estos cationes

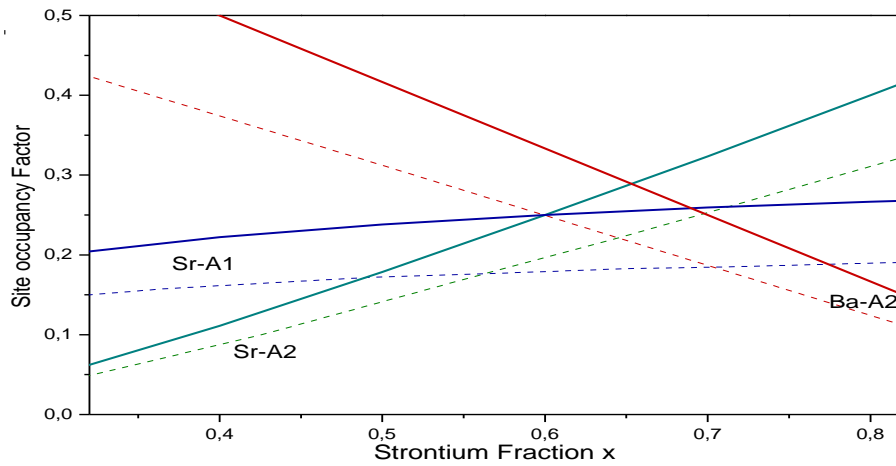


Figura 4.7. Comparación directa de los resultados de ambos modelos, línea sólida modelo propuesto, línea punteada modelo de la literatura.

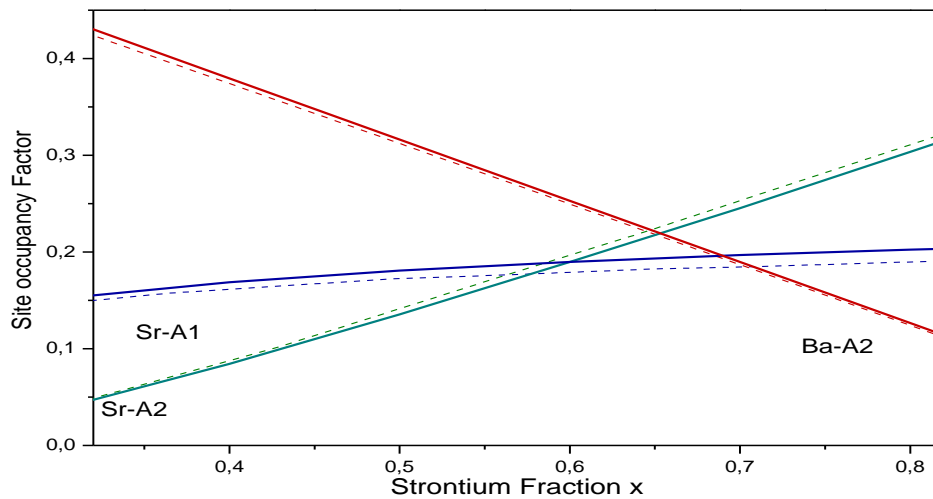


Figura 4.7 Factor de ocupación de los sitios A respecto a la fracción de Sr en el SBN, para el modelo propuesto por Podlozhenov y colaboradores (línea punteada) y el modelo propuesto en este trabajo multiplicado por 0.756 (línea sólida).

Como se observa, cada curva del modelo propuesto está corrida respecto a la del resultado de la literatura en un factor de escala: si se divide cada uno los valores obtenidos con el modelo propuesto entre los del modelo de Podlozhenov y colaboradores,

se obtiene el factor de 0.756. Esto se comprueba en la figura 4.8, donde se han superpuesto ambos resultados pero con la corrección de escala para los datos obtenidos por el modelo propuesto.

El factor de escala puede tener dos orígenes:

- El modelo propuesto no tuvo en cuenta todos los sitios A disponibles, implicando que en los cálculos se haya cometido un error en el conteo de todos los sitios A disponibles.
- No todos los sitios A disponibles por electroneutralidad son llenados, esto puede deberse a que existan vacancias de oxígenos a temperatura ambiente para la estructura, lo que obligaría a que, por electroneutralidad, no se ocupen todos los sitios A, ya que el modelo propuesto considera una estructura perfecta (sin defectos).

4.4 Cálculo de porcentaje de ocupación para el SBNF

En los apartados anteriores se analizó la estructura del SBN. En este apartado se analizará la correspondiente al SBNF.

La celda unitaria del SBNF es la misma del SBN, no obstante hay una diferencia en la distribución de los cationes. La relación de radios entre Fe^{+3} y O^{-2} (0.46) muestra que el Fe^{+3} ocupará los mismos sitios del Niobio (los sitios B). Esto es comúnmente referido en la literatura con la afirmación de que el dopaje se hace en los sitios Nb.

Al adicionar Fe^{+3} al SBN se genera un desbalance de carga de -2, ya que el hierro entra a ocupar los sitios de Nb^{+5} , por lo que $(+5) - (+3) = -2$, que se compensa generando vacancias de oxígeno. Imponiendo la condición de electroneutralidad, se tiene:

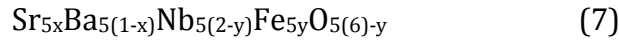
$$(+2)1 + (-2)V_0 = 0$$

Con V_0 representando el número de vacancias de oxígeno. Del cálculo directo se obtiene que por cada ión de Fe^{+3} (por cada celda unitaria) se generan 1 vacancia de oxígeno.

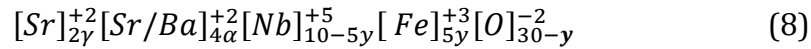
Ahora, la celda unitaria del SBN se representa por



de donde, con las vacancias de oxígeno la representación cambia a:

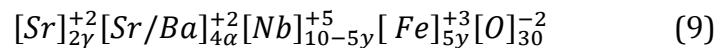


Para los cálculos de porcentaje de ocupación de la celda se introduce nuevamente la simbología utilizada en los cálculos del SBN (ecuación 2).



Dependiendo del interés de aplicación del material puede ser interesante o no la presencia de vacancias de oxígeno. En esta investigación el interés está dirigido a la respuesta ferroeléctrica del material, es decir, su comportamiento como dieléctrico para el cual no es conveniente la presencia de las vacancias.

Las vacancias pueden ser evitadas si se la electroneutralidad se consigue a través de la ocupación de los sitio A libres, así:

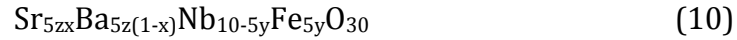


E imponiendo el criterio de electroneutralidad:

$$2\gamma(+2) + 4(\alpha)(+2) + (10-5y)(+5) + 5y(+3) + 30(-2) = 0$$

de donde, el máximo valor posible de hierro en la estructura que no genera vacancias es $y=2/15$. Este resultado es válido para la expresión (9) que presenta el material desde un análisis sobre los sitios. Cuando se analiza la estequiometría es necesario tener en cuenta No obstante, este no es el único criterio a analizar ya que la introducción de los iones Fe afecta la estadística de ocupación de los sitios A. La ocupación de estos sitios está dada

por los factores α y γ . Reescribiendo la ecuación (7) introduciendo un factor z que represente la ocupación extra de los sitios A, se tiene:



Nuevamente, imponiendo el criterio de electroneutralidad:

$$(+2)5zx + (+2)5z(1-x) + (+5)(10-5y) + (+3)5y + (-2)30 = 0$$

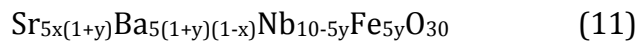
$$10xz + 10z - 10xz + 50 - 25y + 15y - 60 = 0$$

Cuyo resultado directo es

$$z = 1 + y$$

y con el valor encontrado para y, se tiene que el máximo valor de z es 1.2

Con la expresión para z, la ecuación estequiométrica asume la forma:

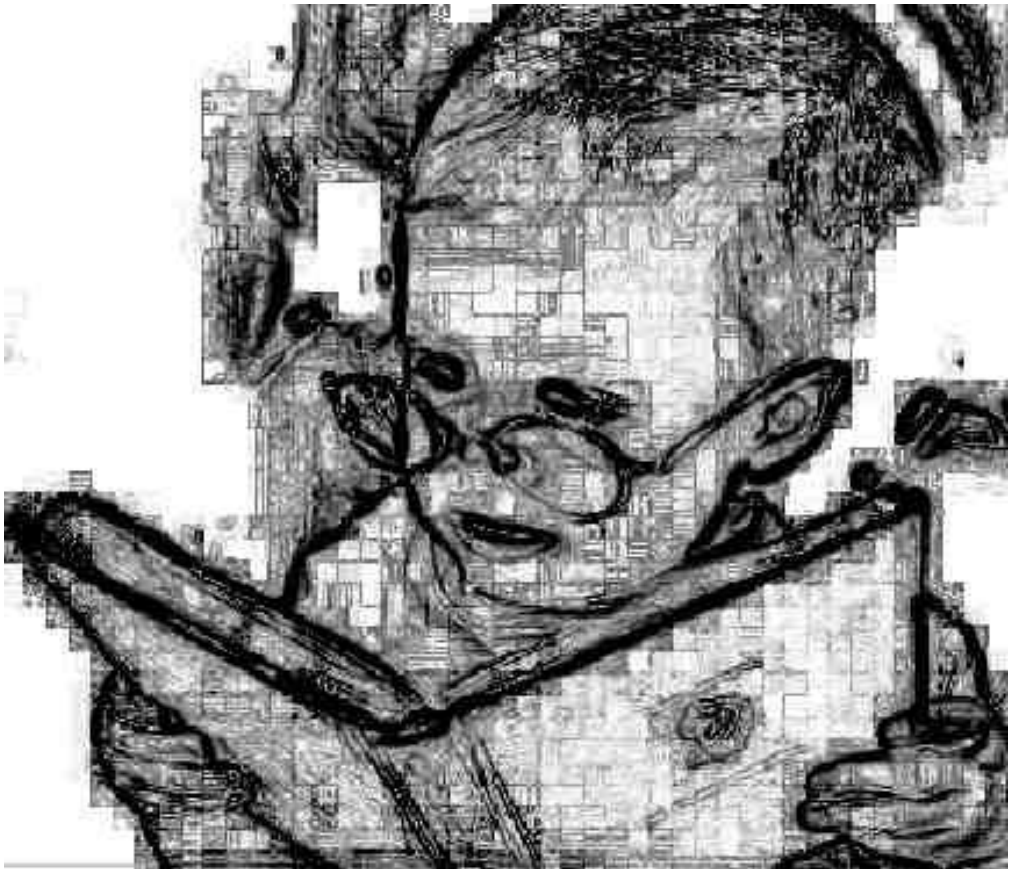


Hay que tener en cuenta que esta ecuación es válida hasta donde los sitios A queden completamente ocupados, es decir, hasta el valor $y=2/15$. Simplificando la ecuación (11) se tiene:



Referencias:

- [1]. Askeland Donald. "La Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Editorial Thomson – Mexico (2004).
- [2]. Smith William F. "Ciencia e Ingeniería de Materiales". Editorial McGraw-Hill (1999).
- [3]. William D Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales". Editorial Reverté, S.A (2000).
- [4]. Sergey Podlozhenov, Heribert A. Graetsch, Julius Schneider, Michael Ulex, Manfred Wohlecke, Klaus Betzler. "Structure of strontium barium niobate $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) in the composition range $0.32 < x < 0.82$ ". Acta Crystallographica Section B Structural Science ISSN 0108-7681 (2006).
- [5]. Smolienskii G. A., "Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition", Journal of Physics Society of Japan, 28, Suplemento, 26-30 (1970).
- [6]. Myoung Sup KIM, Peng WANG, Joon-Hyung LEE, Jeong-Joo KIM, Hee Young LEE y Sang-Hee CHO. "Site Occupancy and Dielectric Characteristics of Strontium Barium Niobate Ceramics: Sr/Ba Ratio Dependence". The Japan Society of Applied Physics (2002).



Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron polvos de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) y $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ (SBNF) por medio de coprecipitación controlada y precursor polimérico. Los polvos fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopia eléctrica y análisis termoeléctrico. Durante el desarrollo de la investigación surgieron novedades y resultados que condujeron a diferentes conclusiones.

Para exponer de forma estructurada las conclusiones, se hará una clasificación de acuerdo con la etapa analizada dentro del proceso:

➤ ***Acerca del proceso de síntesis:***

1. Por el método de coprecipitación controlada se obtuvieron muestras de fase única de SBNF, mientras que para el SBN siempre se obtuvieron fases no deseadas. Con el método pechini sucedió lo inverso, los mejores resultados son obtenidos para el SBN.
2. Las mejores muestras fueron obtenidas para la estequiometría $x=0.33$, lo que está de acuerdo con la literatura, siendo que esta estequiometría requiere menor temperatura de obtención.
3. Los mejores resultados de un método respecto al otro puede ser atribuido al precursor de hierro, ya que en el método pechini no fue posible obtener una solución traslúcida, lo que en este método hace referencia a la no uniformidad en la distribución de los cationes.

➤ ***Acerca de la caracterización eléctrica:***

4. Las caracterizaciones eléctricas muestran un comportamiento ferroeléctrico relaxor, aun para las muestras con hierro, lo que indica que el hierro no cambió la naturaleza ferroeléctrica del sistema.
5. En las gráficas de permitividad contra temperatura para diferentes dopajes con hierro, se observa un corrimiento de la temperatura en la que se da el máximo de permitividad. Esto es una indicación de la incorporación del hierro a la estructura,

ya que se observa que a mayor contenido de hierro, la temperatura de transición ferro-paraeléctrica es menor.

6. En los resultados del termoanálisis eléctrico se observó que la adición del hierro incrementa la conductividad. Aunque este efecto es esperado, para garantizar que es debido solo al dopaje es necesario eliminar posibles efectos de los electrodos (debidos a una posible difusión de la pintura que aumente la conducción en la pastilla).
7. El efecto del hierro fue observado también en las gráficas de espectroscopía de impedancia, presentándose una disminución en el radio del semicírculo, es decir, una mayor conductividad respecto a las muestras sin hierro.
8. Una respuesta generalizada fue el corrimiento de la T_m respecto a la temperatura correspondiente al máximo de la permitividad imaginaria, lo que es una característica de los materiales ferroeléctricos relaxores.

➤ ***Acerca de la estructura del SBN***

9. El modelo desarrollado arroja valores para el factor de ocupación de los sitios A que están de acuerdo con lo reportado en la literatura.
10. Del análisis seguido en el modelo (y los resultados arrojados) se puede concluir que, por consideraciones de electroneutralidad, es posible que se creen vacancias de oxígeno que, al ser térmicamente activadas, alteren la conducción del material.
11. Por lo anterior, una conclusión importante para los fines de trabajos similares al presentado, es que en los cálculos de precursor para la obtención de un material, es necesario tener en cuenta no solo la estequiometría sino también la electroneutralidad.
12. Del modelo se encuentra que la estructura presenta desordenes nanométricos local es con diferentes valores de estequiometria, lo que puede estar dando lugar a la respuesta relaxora.



ANEXOS

Anexo A. Cálculos de las Cantidades de los Reactivos

Para realizar los cálculos de los reactivos a usar hay que tener en cuenta los moles/gramo del catión en un mol de SBNF $\frac{\text{moles del catión en el SBNF}}{\text{masa del SBNF/mol}}$ y la masa de precursor necesario por mol de catión $\frac{\text{masa del precursor del catión/mol}}{\text{moles del catión en el precursor}}$, entonces la masa necesaria de precursor es:

$$M_{\text{precursor}} = \left(\frac{\text{moles del catión en el SBNF}}{\text{masa del SBNF/mol}} \right) \times \left(\frac{\text{masa del precursor del catión/mol}}{\text{moles del catión en el precursor}} \right) \quad (1)$$

Tabla A1 masa (g) de los precursores por 1 mol.

Precursores	masa de la fórmula(g/mol)
SrCO ₃	147.628
BaCO ₃	197.34
NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]	642
Nb ₂ O ₆	265.81
FeC ₂ O ₄ ·2(H ₂ O)	143.87

Tabla A2. Masa (g) de una mol de SBNF

$Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Fe_yO_6$		Sr $x * m_{Sr}$	Ba $(1 - x) * m_{Ba}$	Nb $(2 - y) * m_{Nb}$	Fe $y * m_{Fe}$	O $6m_O$	SBNF (g/mol)
x	y						
0.33	0	28.9146	92.018	185.812	0	96	402.744
0.33	0.02	28.9146	92.018	183.953	1.11694	96	402.003
0.33	0.03	28.9146	92.018	183.025	1.67541	96	401.632
0.50	0	43.81	68.67	185.812	0	96	394.292
0.50	0.02	43.81	68.67	183.954	1.11694	96	393.552
0.50	0.03	43.81	68.67	183.025	1.67541	96	393.180

Teniendo en cuenta la tabla A.1 y la tabla A2, se obtienen las siguientes ecuaciones para la cantidad de precursor necesario, asumiendo que el 100% de los reactivos reaccionan, así:

- Carbonato de Estroncio: $M_{Sr} = \left(\frac{x}{\text{masa del SBNF/mol}}\right) \times \left(\frac{147.628\text{g/mol}}{1 \text{ mol}}\right)$
- Carbonato de Bario: $M_{Ba} = \left(\frac{1-x}{\text{masa del SBNF/mol}}\right) \times \left(\frac{197.34\text{g/mol}}{1 \text{ mol}}\right)$
- Pentóxido de Niobio: $M_{Nb} = \left(\frac{2-y}{\text{masa del SBNF/mol}}\right) \times \left(\frac{265.81\text{g/mol}}{1 \text{ mol}}\right)$
- Oxalato Amoniacal de Niobio: $M_{Nb} = \left(\frac{2-y}{\text{masa del SBNF/mol}}\right) \times \left(\frac{642\text{g/mol}}{1 \text{ mol}}\right)$
- Oxalato de Hierro: $M_{Fe} = \left(\frac{y}{\text{masa del SBNF/mol}}\right) \times \left(\frac{143.87\text{g/mol}}{1 \text{ mol}}\right)$

A partir de estas ecuaciones se obtuvo la cantidad de precursores necesario para cada estequiometria, que se resumen en la tabla A.3.

Tabla A.3. Cantidad (g) de precursores calculado para la obtención de SBNF.

Nombre de la muestra	x	y	SrCO ₃ (g)	BaCO ₃ (g)	H ₄ [NbO(C ₂ O ₄) 2(H ₂ O)] (g)	Nb ₂ O ₅ (g)	FeC ₂ O ₄ (g)
SBN33	0.33	0	0.1210	0.3283	1.5895	0.6600	0
SBN3302	0.33	0.02	0.1212	0.3289	1.5925	0.6546	0.0089
SBN3303	0.33	0.03	0.1213	0.3292	1.5939	0.6519	0.0134
SBN50	0.50	0	0.1872	0.2502	1.6236	0.6741	0
SBN5002	0.50	0.02	0.1876	0.2507	1.6267	0.6687	0.0091
SBN5003	0.50	0.03	0.1877	0.2510	1.6282	0.6659	0.0137

Anexo B. Algunos resultados de histéresis ferroeléctrica y ferromagnética.

Para observar la respuesta magnética de los materiales obtenidos se hizo una caracterización de histéresis magnética en el laboratorio de bajas temperaturas del Centro Atómico Bariloche, Argentina.

El sistema presentó fallas, lo que no permitió tomar medidas a más de 1 muestra (SBN5003), además de arrojar un ciclo de histéresis no muy claro, por lo que se decidió no incluirlo en el documento principal. No obstante, el resultado obtenido es interesante porque muestra un comportamiento ferromagnético a una muestra que no presentó fase pura.

Por otro lado, se tiene también caracterización de histéresis eléctrica de una muestra de SBN50 (esta gráfica pertenece a un trabajo anterior ^[1])

Ambos resultados podrían llevar a la conclusión que se está trabajando con un material magnetoeléctrico. No obstante, se requiere de más caracterizaciones antes de poder afirmarlo.

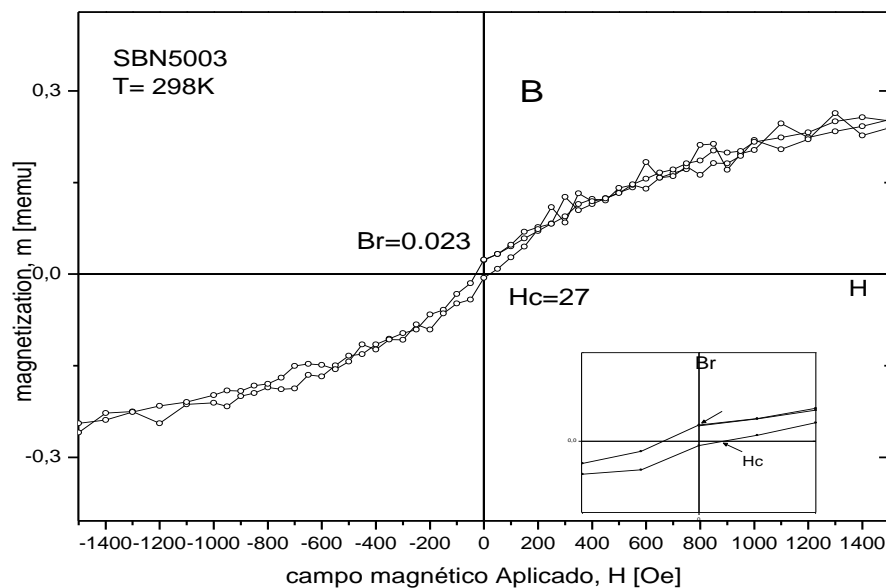


Figura B.1. Histéresis magnética de SBN5003 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH=, $T=1100$ °C por 6 horas.

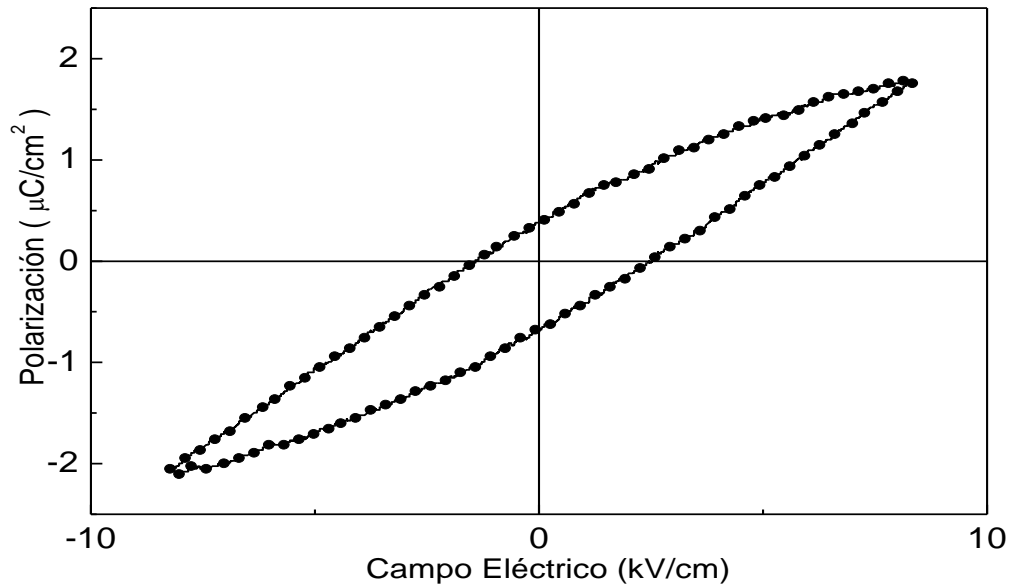


Figura B.2. *Histéresis Eléctrica de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado $\text{pH}=7.8$. $T=1100^\circ\text{C}$ por 2 horas y sinterizadas a 1300°C por 3 horas^[1].*

Referencia

[1] José Rodrigo Muñoz Hoyos, Obtención y Caracterización de Polvos Cerámicos Del Sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, Julio de 2009.

Anexo C Divulgación de Resultados

Memorias de Congresos y Artículos

- ▶ **Muñoz J. R., Molano W. A., Gaona J,** Obtención de Polvos Cerámicos del Sistema SBN por el Método de Coprecipitación. Scientia et Technica Año XIII, No 36, 2007. pp. 597-599.
- ▶ **J. R. Muñoz, S. Gaona J., W. A. Molano,** Obtención De Polvos Cerámicos Del Sistema SBN ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$) Por El Método De Pechini, Memorias IV Congreso Internacional De Materiales., septiembre de 2007.
- ▶ **J. R. Muñoz, S. Gaona J., W. A. Molano, A. Caneiro,** Efecto Del pH Y Tratamiento Térmico En La Obtención De Polvos Cerámicos Nanométricos Del Sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN). Memorias III Simposio Nacional De Nanotecnología: Nanocolombia 2009, Abril de 2009.
- ▶ **W. A. Molano, J. R. Muñoz, S. Gaona J., A. Caneiro,** Obtención De Polvos Cerámicos Nanométricos Del Sistema SBN Dopados Con Fe. Memorias III Simposio Nacional De Nanotecnología: Nanocolombia 2009, Abril de 2009.
- ▶ **W. A. Molano, J. R. Muñoz, S. Gaona J, A. Caneiro,** Propiedades Magnéticas Del SBN Dopado Con Fe, Memorias V Congreso Internacional Nacional De Materiales, octubre de 2009.
- ▶ **W. A. Molano, S. Gaona J., A. Peláiz-Barranco, O. García Zaldivar,** Caracterización Eléctrica del Sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ (SBNF), Memorias II Congreso Nacional De Ingeniería Física, Septiembre de 2010.
- ▶ **W. A. Molano, S. Gaona J., C.F. Villaquiran, A. Caneiro,** Análisis De La Estructura Tungsteno Bronce en el Sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Fe}_y$ (SBNF), Memorias II Congreso Nacional De Ingeniería Física, Septiembre de 2010.

Charlas impartidas

- ▶ Métodos Químicos de Preparación de Cerámicos Ferroeléctricos, Universidad de la Habana, Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos, Diciembre de 2009.
- ▶ 2do Seminario de Técnicas instrumentales de Análisis. Departamento de física- Universidad del Cauca, junio de 2010.

Anexo D. Propuestas y Recomendaciones para Trabajos Futuros

Lo primero por hacer sería un estudio de la sinterización en donde se hagan pastillas a diferentes presiones para obtener la mejor densidad en verde, además si fuese posible de un estudio estructural y de morfología a la temperatura inicial a la que son tratados los polvos antes del proceso de sinterización, para saber que óxidos están presentes y si hay o no presencia de carbonatos y nitratos, y como es la morfología de partida. Ya que si hay nitratos o carbonatos presentes ellos al reducirse dejaran poros en la pastilla evitando una buena densificación. Con lo anterior se lograra obtener el efecto del hierro en la sinterización, y las mejores presiones y temperaturas de partida para una buena pastilla.

Después de tener pastillas con buenas propiedades, es preciso hacer un estudio del efecto de los electrodos en las muestras, para ver el efecto de estos en las caracterizaciones eléctricas. Para poder disminuir el efecto del electrodo en las muestra, y así garantizar mejores caracterizaciones eléctricas. El estudio podría consistir en variar la concentración y tipos de sustancias (pinturas metálicas) que sirvan como electrodos.

Para las caracterizaciones eléctricas sería de utilidad hacer espectroscopia de impedancia a varias temperaturas para poder hacer un análisis de la incidencia del hierro en las muestras, ya que podrían darse procesos térmicamente activados que puedan ser de interés. Lo cual es evidente en el análisis termoeléctrico de este trabajo, en donde se observa en general un aumento en la conducción de las muestras.

Además del estudio eléctrico es conveniente hacer caracterizaciones magnéticas a bajas temperaturas para observar con mayor detalle el efecto del hierro en el material.

Sería de interés hacer una comparación de muestras con mayor variación del hierro (por ejemplo $y=0.00$ hasta $y=0.13$ rango para el cual, según el modelo propuesto, es posible evitar vacancias de oxígeno), para observar el cambio en el comportamiento eléctrico y magnético.

Del modelo propuesto se plantea la aparición de un gran número de vacancias de oxígeno, dando origen a sitios desocupados, lo que puede estar dando al SBNF un carácter de conductor iónico. Podría ser interesante analizarlo desde ese punto de vista