

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS DEL
SISTEMA $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_6$ (SBN50-Co)**



JAVIER A. RUIZ DORADO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2012**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS DEL
SISTEMA $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_6$ (SBN50-Co)**



JAVIER A. RUIZ DORADO

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO FÍSICO**

**Directora
Dra. CLAUDIA FERNANDA
VILLAQUIRAN RAIGOZA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA
EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2012**

CONTENIDO

	Pág.
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo 1	
(Marco Teórico)	5
1.1 Ferroelectricidad	5
1.2 Estructura tungsteno bronce	7
1.3 Generalidades del SBN	10
1.3.1 SBN dopado con cobalto	11
1.4 Método de síntesis de polvos cerámicos	11
1.4.1 Método de coprecipitación controlada	12
1.4.2 Método Pechini	14
1.5 Procesamiento Cerámico	16
1.6 Técnicas de Caracterización	17
1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	17
1.6.2 Difracción de rayos-X	18
1.6.3 Microscopia Electrónica de Transmisión	19
1.6.4 Microscopia Electrónica de barrido	20
1.6.5 Caracterización Eléctrica (Espectroscopia de Impedancia)	21

1.6.6 Caracterización magnética	25
Capítulo 2	
(Procedimiento Experimental)	27
2.1 Síntesis de polvos cerámicos por el Método Pechini	27
2.2 Síntesis de polvos cerámicos por el método de coprecipitación controlada	30
2.3 Caracterización de los polvos cerámicos	33
2.3.1 Espectroscopia infrarroja	33
2.3.1.1 Deconvolución de espectros IR	34
2.3.2 Difracción de rayos X	35
2.3.3 Microscopia electrónica de transmisión	37
2.4 Procesamiento cerámico	37
2.5 Caracterización eléctrica	40
2.6 Caracterización magnética	41
Capítulo 3	
(Método Pechini: Síntesis, procesamiento y caracterización)	42
3.1 Curvas de valoración potenciométrica	42
3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier	43
3.3 Deconvolución	44
3.4 Difracción de rayos X	46

3.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	47
Capítulo 4	
(Método coprecipitación: Síntesis, procesamiento y caracterización)	49
4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier	49
4.2 Deconvolución	50
4.3 Difracción de rayos X	52
4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	54
4.5 Microscopia Electrónica de barrido (MEB)	55
4.6 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	56
4.7 Procesamiento cerámico	57
4.8 Caracterización Eléctrica	59
4.9 Caracterización Magnética	62
Conclusiones	64
Referencias	65
Anexo A₁ . Congresos Realizados	68
Anexo A₂ . Propuestas y Recomendaciones para Trabajos Futuros	69

Nota de Aceptación

Director (a) _____
Dra. Claudia Fernanda Villaquiran

Jurado _____
Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado _____
Ing. Mónica Vargas

Popayán, 28 de Noviembre del 2012.

Resumen

En esta investigación se obtuvieron polvos y cerámicas del sistema SBN50 dopados con cobalto por los métodos de síntesis coprecipitación controlada y precursor polimérico (Pechini) y se analizó el efecto del cobalto en las propiedades ferroeléctricas y magnéticas del material.

Para determinar las diferentes características de los polvos cerámicos, estos se sometieron a diferentes técnicas de caracterización (espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier y rayos X) con el fin de confirmar la obtención de la fase pura del sistema SBN50. Para la caracterización microestructural se usó microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) indicando la incorporación del cobalto en la estructura del SBN50.

Para el análisis de la respuesta ferroeléctrica de las muestras, se procesaron los polvos obteniendo pastillas a las que se le hicieron medidas de permitividad en función del campo eléctrico y para la respuesta magnética se analizaron los polvos en un sistema SQUID que permitió medir la relación de magnetización vs campo magnético externo (histéresis magnética).

Por medio de la experimentación y las respectivas caracterizaciones, se observó que el mejor método de síntesis para obtener SBN50-Co con única fase (fase pura), fue por el método de coprecipitación controlada.

Introducción

En este documento se reportan los resultados obtenidos durante el proceso de síntesis y caracterización de polvos con fase única del sistema SBN50-Co por los métodos de síntesis coprecipitación controlada y precursor polimérico (Pechini) y la respuesta eléctrica y magnética de las muestras obtenidas (pastillas).

El término multiferroico ha sido acuñado para describir materiales en los cuales al menos dos de las tres propiedades ferroicas (ferroelectricidad, ferromagnetismo, y ferroelasticidad) coexisten en la misma fase [1]. Esto significa que estos materiales tienen una magnetización espontánea, una polarización espontánea, y/o una deformación espontánea, siendo que estos parámetros pueden ser controlados por la aplicación de campos eléctricos y/o magnéticos, y/o utilizando esfuerzos mecánicos.

Los materiales multiferroicos han despertado gran interés científico e investigativo en los últimos años gracias al inmenso potencial de aplicaciones que pueden ofrecer debido al mutuo control de los órdenes magnético y eléctrico. Además, la física que soporta y justifica el comportamiento de los magnetoeléctricos es fascinante y muy interesante. Desafortunadamente, el número de multiferroicos conocidos se reduce a unos pocos casos por la incompatibilidad entre la naturaleza del magnetismo y la de la ferroelectricidad: la mayoría de los óxidos ferromagnéticos tienen un centro de simetría que no permiten la polarización eléctrica y la mayoría de los óxidos ferroeléctricos contienen iones de metales de transición sin la semilla del magnetismo (los electrones “d” activos). Por lo tanto pocos materiales multiferroicos han sido reportados hasta ahora, aunque la historia de estudios sobre materiales ferroelectromagnéticos se remonta a la década de los años 50 con los trabajos de Smolenskii y sus colaboradores. Además, con la excepción de unos pocos compuestos tales como algunas boracitas y magnetitas [6], la mayoría de los multiferroicos reportados hasta ahora son antiferromagnéticos sin magnetización espontánea, en los que no puede

esperarse una notoria respuesta a la aplicación de campos magnéticos o eléctricos.

La distribución de este documento se basó en el desarrollo de la investigación. En el **capítulo I** se presenta el marco teórico, mostrando los fundamentos teóricos y la descripción de los métodos de síntesis y procesamiento utilizados en la obtención de los polvos cerámicos del sistema SBN50-Co.

En el **capítulo 2** se presenta el procedimiento experimental, en el cual se describen los métodos, parámetros de síntesis y estequiometrias, utilizadas en la obtención de polvos cerámicos y cerámicas del sistema SBN50-Co, se describen también las diferentes técnicas de caracterización (estructural, morfológica y eléctrica, magnética)

En el **capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos por el método Pechini, la síntesis, el procesamiento y la caracterización hechas a las muestras obtenidas (espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión); por lo que por este método de síntesis, no se logró la obtención de SBN50-Co con fase pura, se decidió que no era necesario continuar con las diferentes técnicas de caracterización (microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva y caracterización eléctrica y magnética).

En el **capítulo 4** se presentan los resultados obtenidos por el método de coprecipitación: síntesis, procesamiento y caracterización. Se presentan los resultados de las caracterizaciones hechas a las muestras obtenidas (espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier, deconvolución, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva); gracias a que

por este método de síntesis se logró obtener SBN50-Co con fase única se decidió continuar la investigación sometiendo los polvos a las caracterizaciones eléctrica y magnética. La caracterización eléctrica requiere de material densificado (pastillas) proceso que se describe en el capítulo 2.

En el **anexo A₁** se presentan los eventos en los que se expusieron los resultados y en el **anexo A₂** se proponen algunas ideas surgidas durante la investigación que pueden conducir a su continuación.

Capítulo 1

Marco teórico

De la amplia gama de materiales que presentan interés en el campo de la electrocerámica, se destacan aquellos que pueden modificar sus propiedades en función de agentes externos; entre ellos los materiales ferroeléctricos. Entre los múltiples usos que pueden tener los materiales ferroeléctricos se puede destacar: condensadores, sensores, transductores, actuadores, memorias ferroeléctricas, detectores en el infrarrojo, osciladores electrónicos de precisión que utilizan la frecuencia natural de resonancia mecánica del cristal excitada por el voltaje externo para fabricar relojes internos de ordenadores, relojes o en radios. El SBN pertenece a la familia de los ferroeléctricos, a continuación se presentarán algunos fundamentos teóricos y se describirán los métodos de síntesis y procesamiento utilizados en la obtención de los polvos cerámicos y las cerámicas del sistema SBN50-Co, lo que permitirá entender el desarrollo del presente documento.

1.1 Ferroelectricidad

Se denominan ferroeléctricos a aquellos materiales que presentan un momento dipolar espontáneo, es decir, que incluso en ausencia de campo eléctrico aplicado, los centros de carga de los aniones y cationes no coinciden, y además su polarización es reversible por la aplicación de un campo eléctrico externo. Los fenómenos asociados a la ferroelectricidad son, de hecho, completamente análogos a los fenómenos ferromagnéticos: el material está estructurado en dominios (*de Weiss*) con direcciones de polarización definidas, y existe una temperatura (temperatura de Curie) por encima de la cual el material deja de ser ferroeléctrico. La ausencia de centro de simetría es condición necesaria, pero no suficiente, para que se dé el fenómeno de la ferroelectricidad. Una característica fundamental de estos materiales es su curva de histéresis ferroeléctrica, representada en la figura 1.1. La curva de histéresis de la polarización, P , del material en función de un campo eléctrico externo oscilante (ac) puede caracterizar si el material es

ferroeléctrico. La figura 1.1 presenta una curva de histéresis típica para un material ferro-eléctrico a temperatura por debajo de la temperatura crítica ($T < T_c$) [1]. Como los dipolos eléctricos en ferroeléctricos se orientan en la misma dirección en regiones denominadas de dominios ferroeléctricos, para la minimización de la energía libre del sistema, la aplicación del campo eléctrico externo induce a la orientación de los dominios ferroeléctricos hasta la saturación (puntos C y G de la figura 1.1). Cuando el campo eléctrico es removido, los dominios ferroeléctricos permanecen orientados, permitiendo al material una polarización macroscópica remanente, P_r , (puntos D y H). Para desordenar los dominios ferroeléctricos, es necesaria la aplicación del campo eléctrico de intensidad igual a E_c , denominado campo coercitivo, con sentido contrario de polarización, volviéndola nula.

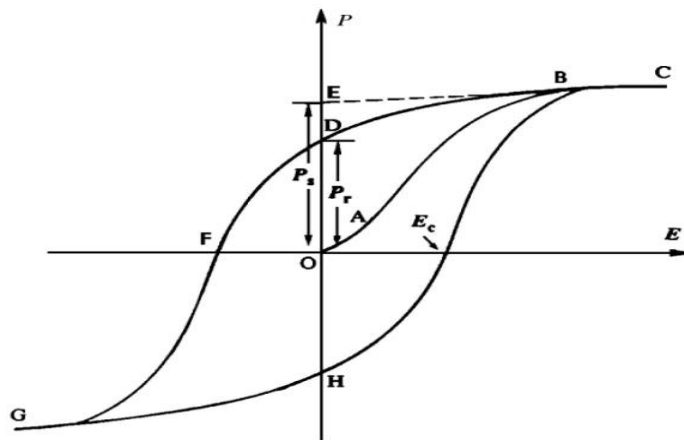


Figura 1.1 Curva de histéresis P vs E , típica para materiales ferroeléctricos. E_c es el campo coercitivo, P_s la polarización de saturación y P_r la polarización remanente [1].

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los diferentes estados por los que pasa el material ferroeléctrico a lo largo del ciclo de trabajo. Cuando $E=0$, se observa que aún existe una cierta polarización $D=P_r$ que recibe el nombre de polarización remanente; cuando $D=0$, el campo adquiere un valor E_c que se denomina campo coercitivo. En cuanto a las aplicaciones, los materiales ferroeléctricos generalmente cerámicos, se usan masivamente

en las memorias portátiles USB o *pendrives*, fabricación de condensadores, detectores de infrarrojo, generación y detección de ultrasonidos, etc.

Entre las estructuras cristalinas más comunes de los materiales ferroeléctricos se encuentran la perovskita, capas de bismuto y tungsteno bronce entre otras, esta última es la estructura cristalina que presenta el sistema SBN-Co y de la cual se hará una descripción a continuación.

1.2 Estructura tungsteno bronce

La familia tungsteno bronce es una de las varias familias estructurales que presentan el fenómeno de la ferroelectricidad. Fue propuesta por Magneli [2] para la fase presente en el compuesto K_xWO_3 , desde entonces, han sido sintetizados numerosos sistemas con estructura tungsteno bronce, muchos de los cuales presentan fuerte comportamiento ferroeléctrico. La estructura tungsteno bronce puede presentar diferentes simetrías que van desde la monoclinica a la cúbica; dos de las simetrías más comunes son: ortorrómbica, con grupo espacial $Cmm2$ y la tetragonal con grupo espacial $P4bm$. La fórmula básica para un ferroeléctrico con estructura tetragonal tungsteno bronce es $(A_1x A_2_{1-x} C)M_2O_6$. El esqueleto de esta estructura está formado por octaedros MO_6 (figura 1.2), estos octaedros comparten esquinas para formar cavidades alrededor de los sitios A1, A2 y C (figura 1.3) [3].

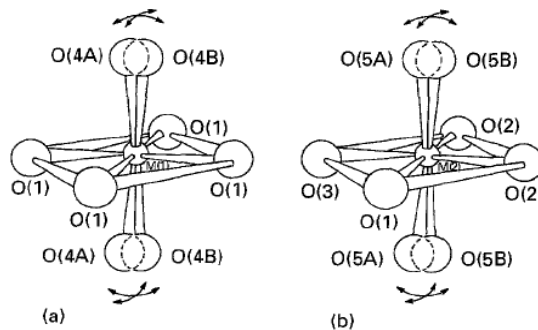


Figura 1.2. Sitios (a) $M(1)$ y (b) $M(2)$ en los octaedros presentes en la estructura tungsteno bronce.

Los octaedros en la estructura contienen dos sitios para cationes, M(1) y M(2); cuatro de los átomos de oxígeno que rodean cada catión M se encuentran en el mismo plano z y forman un cuasi-cuadrado; cuatro aniones O(1) rodean los cationes M(1) en las capas de oxígeno, mientras que O(1), O(2) y O(3) rodean los cationes M(2). Por encima y por debajo de los cationes M(1) están los sitios O(4a) y O(4b), completando los octaedros (figura 1.2). Hay dos tipos de posiciones, tanto para O(4) como para O(5), estos iones oxígeno, dependiendo de la ocupación de los sitios A1, A2 y C, a menudo experimentan desorden o divisiones para formar una estructura de dominios. Los cationes M que comúnmente se encuentran en la estructura tungsteno bronce son: tántalo, niobio, tungsteno y molibdeno.

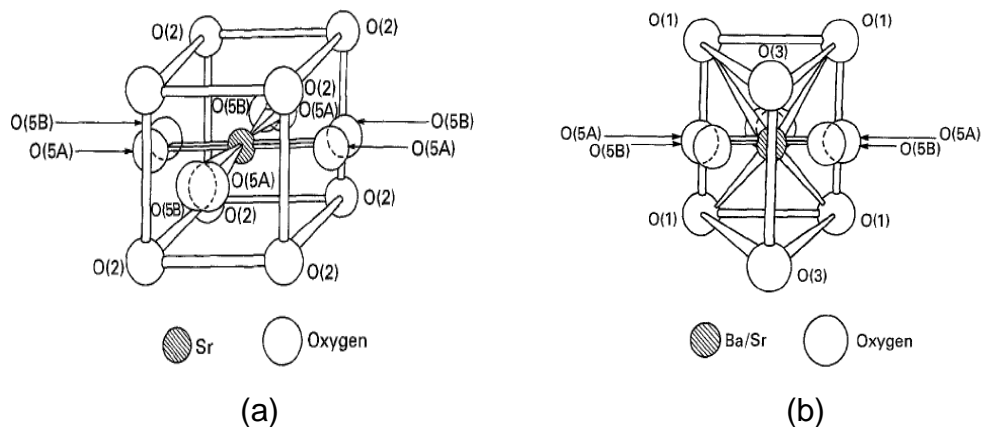


Figura 1.3. (a) Cubo-octaedro de coordinación alrededor del estroncio en el sitio A1, (b) Tri-capas de coordinación trigonal prismática de los átomos de oxígeno más cercanos entorno a un átomo vecino compuesto de Ba/Sr en el sitio A2.

Uno de los tres sitios catiónicos creados por la estructura octaédrica es el sitio A1, doce átomos de oxígeno que rodean este sitio presentan un arreglo cubo-octaédrico (figura 1.3(a)). La figura 1.4 muestra la ubicación del sitio A1 dentro de la celda tetragonal, los átomos de oxígeno que rodean al sitio A1 son O(2) y los O(5a) o O(5b); el sitio A2 parece estar en un canal pentagonal distorsionado. Un examen más detallado al sitio A2 revela una coordinación tipo prisma trigonal de triple capa. La coordinación tipo prismática trigonal de

triple capa, puede ser pensada como un canal triangular que consiste de nueve átomos coordinados sobre el catión central.

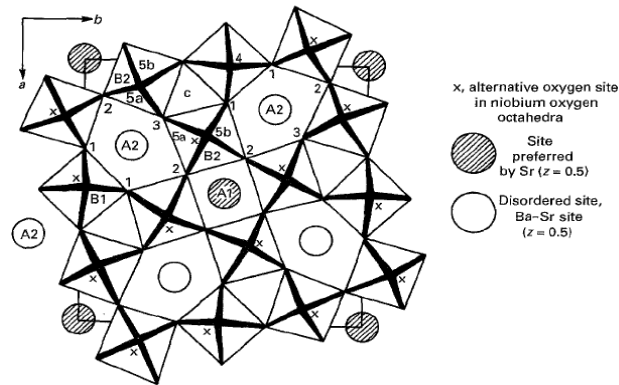


Figura 1.4. Vista de la estructura Nb-Sr-Ba a lo largo de eje polar c .

La figura 1.3 (b) muestra la coordinación para el sitio A2; cuando dos cationes A se encuentran en la estructura tungsteno bronce, el más pequeño ocupa el sitio A1. Esta preferencia de los cationes más pequeños por el sitio A1 siempre ha sido una paradoja, porque al resolver la estructura tungsteno bronce [3], el sitio A1 fue identificado como más grande que el A2 y el C, debido a su mayor número de coordinación (12 frente a 9 para el sitio A2). Los sitios A1 y A2 pueden aceptar una amplia variedad de cationes A, entre los más comunes se encuentran: plomo, bario, calcio, estroncio, potasio, sodio y muchos de los elementos de tierras raras.

El sitio C (figura 1.4) es el más pequeño de las tres cavidades creadas por la estructura de octaedros. La coordinación para el sitio C también forma un prisma trigonal triple capa con coordinación nueve. El catión C está rodeado por dos conjuntos de aniones O(1) y O(3). Estos átomos forman dos triángulos, uno en la base y uno en la parte superior del prisma, en posiciones escalonadas, a media altura, formando un triángulo distorsionado con un átomo O(4) y dos átomos O(5).

El catión más pequeño en la estructura, por lo general se encuentra en el sitio C, cationes que normalmente ocupan este sitio son: litio, magnesio y

berilio. Hay varias razones que pueden explicar el por qué la estructura tungsteno bronce es tan complicada. Cada uno de los octaedros MO_6 se puede inclinar varios grados en varias direcciones del eje c, trasladando así los ápices de los átomos O(4a), O(4b), O(5a), y O(5b). Jamieson y colaboradores [3] propusieron la idea de que la inclinación de los octaedros MO_6 , origina un cambio en la simetría, de tetragonal a ortorrómbica, cuando diferentes tipos de cationes A y C están presentes en la estructura. Los iones involucrados en este cambio son los O(9) y O(10) que se encuentran en el vértice de las aristas de los octaedros de la celda ortorrómbica del niobato de bario y de sodio (70-30) y son equivalentes a los átomos O(4a) o O(4b) y O(5a) o O(5b) en la celda tetragonal tungsteno bronce.

Con el fin de tener un material ferroeléctrico, es necesario el desplazamiento de algunos de los átomos dentro de la estructura para la creación de un dipolo. Para esta estructura, los átomos desplazados son los cationes de los sitios M(1), M(2), A1, A2 y C (si existe). Este desplazamiento de los cationes crea una serie de dipolos orientados en la misma dirección (a lo largo del eje c), haciendo que este material presente un comportamiento ferroeléctrico. Esta familia de compuestos es utilizada como materia prima para la fabricación de dispositivos utilizados en la electrónica, debido a que muchos de estos materiales tienen valores muy altos de constante dieléctrica, piroeléctrica y electro-ópticas [4].

1.3 Generalidades del SBN

El sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) está conformado por cuatro elementos químicos diferentes: dos metales ligeros, el *estroncio* con símbolo químico **Sr**, número atómico 38 y el *bario* con símbolo químico **Ba** y número atómico 56; un elemento de transición, el *niobio* cuyo símbolo químico es **Nb** y su número atómico 41 y un no metal, el *oxígeno*, cuyo símbolo químico es

O y su número atómico 16. Hasta hoy este sistema ha sido ampliamente estudiado, tanto en la forma de monocristal como en la de cerámica [5,6]. El SBN fue presentado en 1960 por Francombe [7] siendo 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.

1.3.1 SBN dopado con cobalto

El sistema SBN pertenece a la familia de los ferroeléctricos con estructura tungsteno bronce y debido a sus propiedades puede ser utilizado en la fabricación de dispositivos usados en electrónica y en óptica foto-refractiva no lineal. La estequiometría del SBN puede ser modificada mediante el dopaje, afectando las características estructurales, electro-ópticas, piezoeléctricas, eléctricas, foto-refractivas de los cristales [8]. El SBN se comporta como un relaxor típico con una amplia transición de fase difusa, una alta permitividad dieléctrica y una fuerte dependencia de la permitividad eléctrica respecto a la frecuencia. Generalmente, todos los iones que tienen un radio $r_i \geq 0.85 \text{ \AA}$ pueden sustituir al Sr^{2+} o al Ba^{2+} ($r_i = 1.12$ y 1.34 \AA , respectivamente) [9]. Los iones con un radio iónico menor están localizados en los sitios del Nb^{5+} ($r_i \sim 0.7 \text{ \AA}$). Por lo tanto el Co^{3+} con $r_i = 0.53 \text{ \AA}$ puede ocupar el sitio del Nb^{5+} y como es un ion magnético, puede ser de gran interés utilizarlo como dopante del sistema SBN50 para lograr obtener un material ferroeléctrico con la respuesta magnética deseada.

1.4 Método de síntesis de polvos cerámicos

El proceso de síntesis para la obtención de polvos cerámicos juega un papel importante en las características finales del material que se quiere obtener; existe una variedad de métodos de síntesis para polvos cerámicos, todos

ellos con sus ventajas y desventajas lo que permite o no, obtener un tamaño de partícula adecuado, fase única, uniformidad en la forma, etc. La selección de un método particular depende de los requerimientos finales del material a obtener y de los recursos con los que se cuenta. En esta investigación se utilizaron dos métodos, coprecipitación controlada y Pechini, ya que en trabajos anteriores desarrollados en el laboratorio CYTEMAC [10,11] se obtuvieron polvos cerámicos de SBN con resultados satisfactorios, es decir que los métodos utilizados permitieron minimizar la presencia de fases espurias. A continuación daremos una descripción de los métodos utilizados.

1.4.1 Método de coprecipitación 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 (figura 1.5), que son curvas que miden la variación del pH de la solución a medida que se le agrega un agente precipitante y permiten determinar el (los) punto (s) de equivalencia. En ella se pueden observar varias regiones, que fueron etiquetadas con los números del 1-5, en la región 1 encontramos las especies polinucleares, en la región 2 se presenta la formación de embriones, en la región 3 se forman los núcleos, en la región 4 se presenta el crecimiento de los núcleos, es decir, la

formación de las partículas primarias y por último tenemos la región 5 donde se tienen las partículas secundarias.

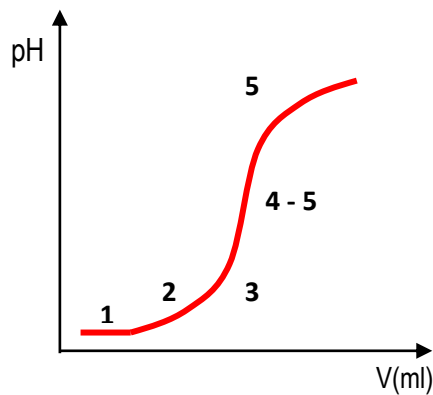


Figura 1.5. Curva de valoración potenciométrica: pH vs volumen de precipitante.

El (los) punto (s) de equivalencia se encuentra ubicado 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 de esta curva. Como paso siguiente, se superponen ambos gráficos (pH vs V y su derivada, tal como se observa en la figura 1.6 y en el punto medio del (los) pico (s) 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.

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 tratamiento térmico con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento controlada.

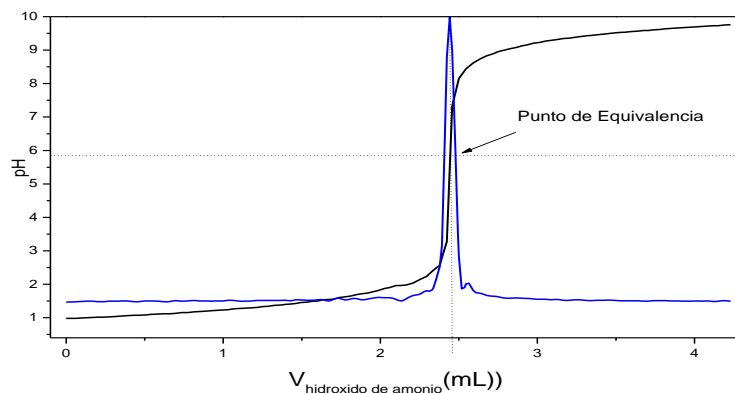


Figura 1.6. Superposición de las curvas de valoración potenciométrica y su derivada, observándose claramente el punto de equivalencia.

Vadivel y colaboradores [12] 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 finas y con morfología controlable.

1.4.2 Método Pechini

El método Pechini se realiza en un medio líquido conformado por un polialcohol y un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en la que es soluble un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea de un polialcohol y un ácido carboxílico facilita el proceso de poliesterificación. 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 [13].

En general, durante el método Pechini se adicionan las sales que contengan los cationes de interés, a una solución compuesta de ácido cítrico y etilenglicol en la relación 4:1. Esta mezcla, en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimentan polimerización dando origen a una resina viscosa [13,14]. Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar de la siguiente manera [15]:

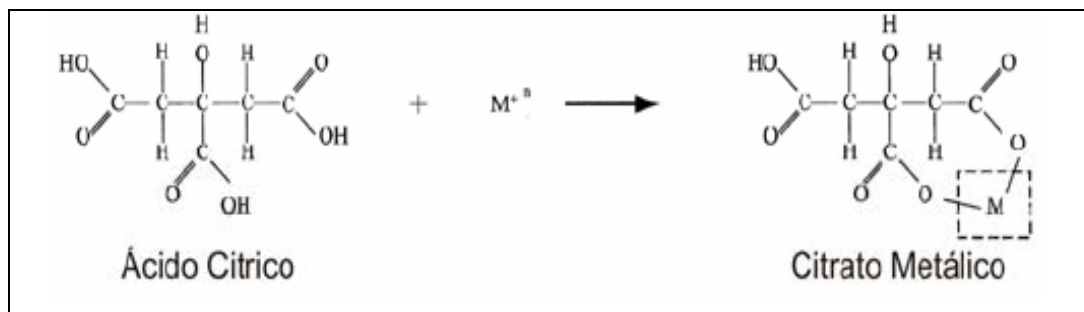


Figura 1.7. Reacción que presenta la quelación del catión en el método Pechini.

Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar así [15]:

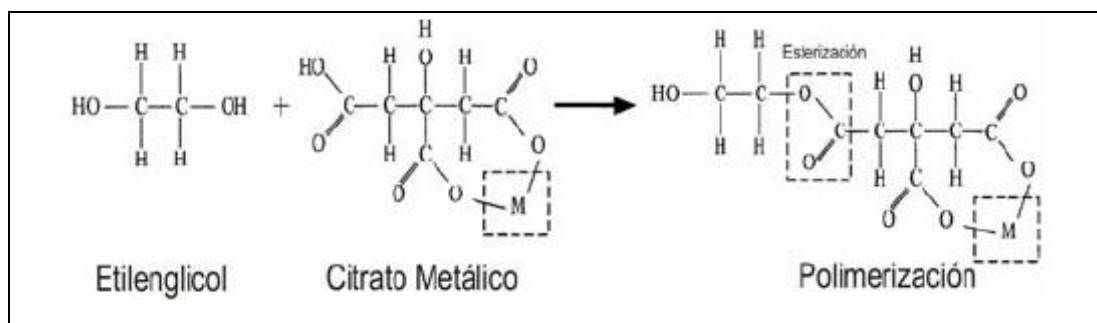


Figura 1.8. Polimerización de la solución utilizada en el método de Pechini.

En la práctica no se ha determinado si las reacciones presentadas en las figuras 1.7 y 1.8 ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurriera de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se consigue calcinándola 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, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea sintetizar. Utilizando este método se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes, con las siguientes características:

- ✓ Alta pureza del producto, semejante a la de los materiales de partida.
- ✓ Homogeneidad a escala atómica.
- ✓ Tamaño de partícula muy pequeño, del orden de los nanómetros.

1.5 Procesamiento Cerámico

La compactación mecánica de polvos secos o semisecos en un molde, es uno de los métodos más ampliamente utilizados en el procesamiento cerámico. En general, la presión aplicada no es transmitida uniformemente debido a la fricción entre las partículas y las paredes del molde. La variación de tensión conduce a un gradiente en la densidad del polvo compactado, limitando el grado de uniformidad del empaquetamiento. Aunque las variaciones en la densidad pueden ser reducidas significativamente por el posterior prensado isostático, la compactación mecánica proporciona mucho

menos control en la manipulación de la microestructura del cuerpo en verde que los métodos de colado.

Los aditivos poliméricos juegan un papel importante en la forma del consolidado; en muchos casos, la selección de los aditivos puede ser vital para el éxito del proceso de conformado. Los aditivos deben sin embargo, ser removidos del cuerpo en verde antes de la sinterización [16].

1.6 Técnicas de Caracterización

Esta etapa consiste en la caracterización estructural de las muestras obtenidas, para esto, los polvos sintetizados se calcinaron a diferente temperatura (600, 700, 900, 1000, 1100, 1200 y 1300 °C) con el fin de hacer un análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier para analizar la evolución de los grupos funcionales. Posteriormente, las muestras que presenten grupos funcionales atribuibles a niobatos de estroncio/bario se caracterizan por difracción de rayos X con el fin de monitorear la presencia de fases presentes en los polvos, el análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM y SEM respectivamente) y la caracterización eléctrica por espectroscopia de impedancia. Los resultados de las anteriores caracterizaciones determinarán la necesidad (o no) de introducir variaciones en los métodos y/o en los tratamientos térmicos utilizados.

1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Esta técnica analítica instrumental permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

La región del espectro IR normal, queda comprendida entre 2.5 μm a 15 μm , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda. El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de longitud de onda (μm) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de % de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que da al espectro la forma de una banda de absorción [17].

1.6.2 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espaciamientos entre los planos atómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un sólido, parte de este se dispersa en todas las direcciones debido a que interacciona con los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el camino, el resto del haz puede originar el fenómeno de difracción de rayos-X, que se da si existe una disposición ordenada de átomos y se cumple la condición dada por la ley de Bragg [18], que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia entre los planos atómicos con el ángulo de incidencia del haz difractado.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos-X, θ es el ángulo entre el haz de rayos-X y el plano cristalino y d es la distancia interplanar.

El uso de esta técnica permite determinar las fases presentes en el material, el tamaño de partícula del polvo cerámico y los parámetros de red de la

estructura. Sin embargo, en el análisis cuantitativo de fases por DRX pueden ocurrir algunos problemas:

- La poca penetración de estos en la muestra puede hacer que los análisis sean representativos solamente de la superficie del material.
- La molienda para la preparación de la muestra puede originar transformaciones de fase.
- La superposición de picos puede causar problemas en el análisis del difractograma [18].

1.6.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

Utiliza electrones en lugar de fotones para formar la imagen de un objeto. 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. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 Å [19]. Los microscopios electrónicos disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, una parte de los electrones rebotan, otra es absorbida por el objeto y otra lo atraviesa 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 hacer un vacío casi total en el interior del microscopio. La microscopia 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 [19].

1.6.4 Microscopia Electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. El haz genera la emisión de nuevos electrones de su superficie, que, de modo análogo a un tubo de rayos catódicos, genera una imagen que puede ser analizada, dando así, información morfológica y topográfica de la superficie del sólido. Para la obtención de las imágenes, se utilizan dos tipos de señales distintas: la proveniente de los electrones electro-dispersados (backscattered electrons–BSE) y la de los electrones secundarios (secondary electrons–SE), siendo cada señal resultado de una forma de interacción específica entre el haz de electrones incidente y el emitido por la muestra, pudiendo ser responsables por diferentes tipos de contraste y de información del material. Las señales se pueden catalogar de acuerdo a si son influenciadas principalmente por dispersión elástica o inelástica.



Figura 1.9. *Microscopio Electrónico de Transmisión de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca.*

La imagen es obtenida de los electrones usados para bombardear la muestra. Un porcentaje de esos electrones primarios experimenta cierto

número de colisiones dentro de la muestra para, posteriormente, volver a surgir en la superficie de esta. El número de electrones retro-dispersados que re-emerge es controlado por el número de colisiones ocurridas, que a su vez, son controladas por el número atómico de los elementos que componen la muestra. El contraste de imagen obtenido a través de los electrones retro-dispersados (BSE) es utilizado para una mejor detección de las fases existentes, una vez que esta señal proporciona un contraste de imagen en función de la diferencia de número atómico. Cuanto menor es el número atómico de una determinada fase, menor será la emisión de electrones de esta región, obteniéndose en la imagen una región más oscura. Análogamente, cuanto mayor es el número atómico, mayor es la emisión de electrones, y más clara se presentará esta región [20].

1.6.5 Caracterización Eléctrica (Espectroscopia de Impedancia).

Es importante la caracterización eléctrica de las muestras obtenidas para determinar cómo son modificadas las propiedades eléctricas por la adición de cobalto, con este fin se usó la espectroscopia 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 medida de la conductividad de los materiales, que está íntimamente relacionada 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 correspondientes 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[21].

La magnitud de la constante dieléctrica (ϵ') depende del grado de polarización o desplazamiento de carga que ocurre en el material, hay cuatro posibles mecanismos para la polarización en un material dieléctrico que conduce a cuatro posibles componentes de la polarizabilidad: el primero es la polarización electrónica, el segundo es la polarización atómica, el tercero en la polarización por orientación y el cuarto mecanismo es la polarización por carga espacio, cada uno de estos mecanismos contribuye a la polarización total del material, así:

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s$$

La magnitud de α normalmente decrece en el orden $4 > 3 > 2 > 1$, aunque no todos los materiales muestran todos los tipos de polarización. Experimentalmente, las cuatro contribuciones de α y ϵ' pueden ser separadas haciendo medidas a diferentes frecuencias, tal como se observa en la figura 1.10.

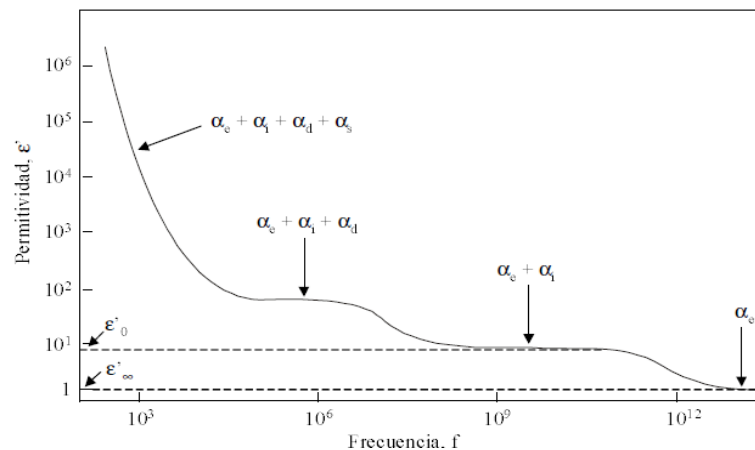


Figura 1.10. Efectos de la polarización en un dieléctrico

A bajas frecuencias, por ejemplo audiofrecuencias ($\sim 10^3$ Hz) aparecen las cuatro contribuciones. A radio frecuencias, ($\sim 10^6$ Hz), los efectos de carga espacio pueden no tener tiempo para producirse. A frecuencias de microondas ($\sim 10^9$ Hz), los dipolos normalmente no tienen tiempo a reorientarse y ese tipo de polarización se disipa. La polarización iónica no ocurre a frecuencia mas elevada que el infrarrojo ($\sim 10^{12}$ Hz).

Para explicar el fenómeno de relajación dieléctrica, Debye construyo un modelo de relajación cuyas ecuaciones relacionan la constante dieléctrica con el tiempo de relajación, partiendo de que las frecuencias a las cuales δ es significativa corresponden a la región donde ϵ' no es constante pero varia entre ϵ_0' y ϵ_∞' .

Siendo la parte real ϵ' equivalente a una medida de la constante dieléctrica y la parte imaginaria ϵ'' el factor de perdidas; $\tan \delta$, viene dada por la relación ϵ''/ϵ' . La variación de ϵ'' , ϵ' y $\tan \delta$ con la frecuencia puede observarse en la figura 1.11.

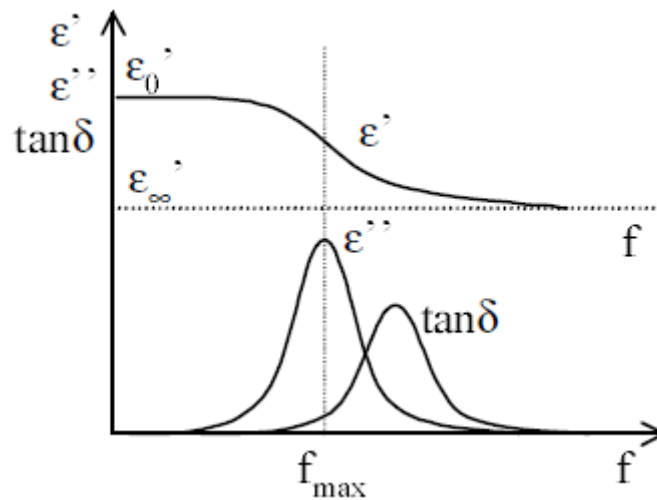


Figura 1.11. Representación ϵ'' , ϵ' y $\tan \delta$ frente a la frecuencia.

El diagrama de nyquist (cole-cole) es también conocido como el plano complejo de impedancia. Es muy usual en la evaluación de datos de impedancia en sólidos. Este nos muestra la curva de la componente

imaginaria Z'' contra la componente real de la misma Z' , la Figura 1.12 muestra la respuesta típica de un circuito. Nos permite evaluar los datos de la impedancia, para todo el rango de frecuencias.

La frecuencia alcanza su límite más alto al extremo izquierdo del semicírculo, mostrando el valor de la resistencia óhmica. En los límites más bajos de frecuencias, alcanza el valor de una resistencia pura, con un valor aproximado de $(R_{\Omega} + R_p)$. En el diagrama de Nyquist la capacitancia de la doble capa se puede calcular con la frecuencia correspondiente al tope máximo del semicírculo, ω ($\theta = \text{máx.}$), y conociendo R_p , así: $\omega = 1/CR_p$, $\omega = 2\pi f$.

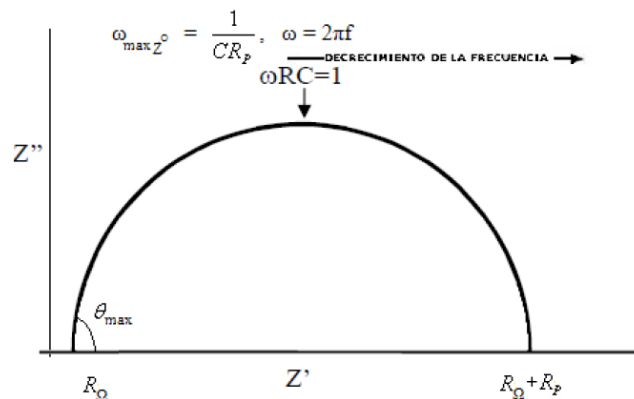


Figura 1.12. Diagrama de nyquist o cole-cole de un dieléctrico ideal.

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 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 sólo 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 [21].

1.6.6 Caracterización magnética

En la figura 1.10 a se presenta una curva de histéresis. Como se observa, cuando el campo externo es cero los dipolos del material se encuentran desalineados (1), dando como resultado una magnetización nula. Al aumentar el campo, los dipolos empiezan a orientarse en su dirección (figura 1.10b) y el material adquiere una magnetización neta. A un cierto valor del campo, conocido como campo de saturación, H_s todos los dipolos se alinean (2), el material se satura y la magnetización llega a su valor máximo o de saturación, M_s . Hasta este punto el comportamiento es similar al de un material paramagnético. La diferencia entre ambos comportamientos se evidencia cuando el campo magnético es disminuido hasta cero. Si el material es paramagnético la curva de desmagnetización seguirá el mismo camino que la curva de magnetización, es decir, se recorrerá el camino inverso. Ahora, si el material es ferromagnético (o ferrimagnético) se evidenciará el comportamiento asociado a lo que se conoce como “memoria magnética” los dipolos conservarán una alineación haciendo que la disminución de la magnetización no acompañe la disminución del campo, hasta el punto que para un campo magnético externo igual a cero el material mantendrá una cierta magnetización conocida como magnetización remanente, M_r (tal como se observa en la figura 1.10a). Si se desea desmagnetizar totalmente el material será necesario aplicar un campo magnético “negativo” al que se le conoce como campo coercitivo, H_c , que desalineará totalmente los dipolos (punto 3 en el gráfico). El ciclo se completará cuando este campo alcance su valor máximo, H_s , para saturar de nuevo el material. Si el campo magnético externo es muy intenso, algunos de los momentos magnéticos se alinean paralelamente con él, aún a costa de

alinearse también paralelo a sus vecinos (superando la interacción antiferromagnética). Generalmente, se requiere un campo magnético muy intenso para que esto suceda.

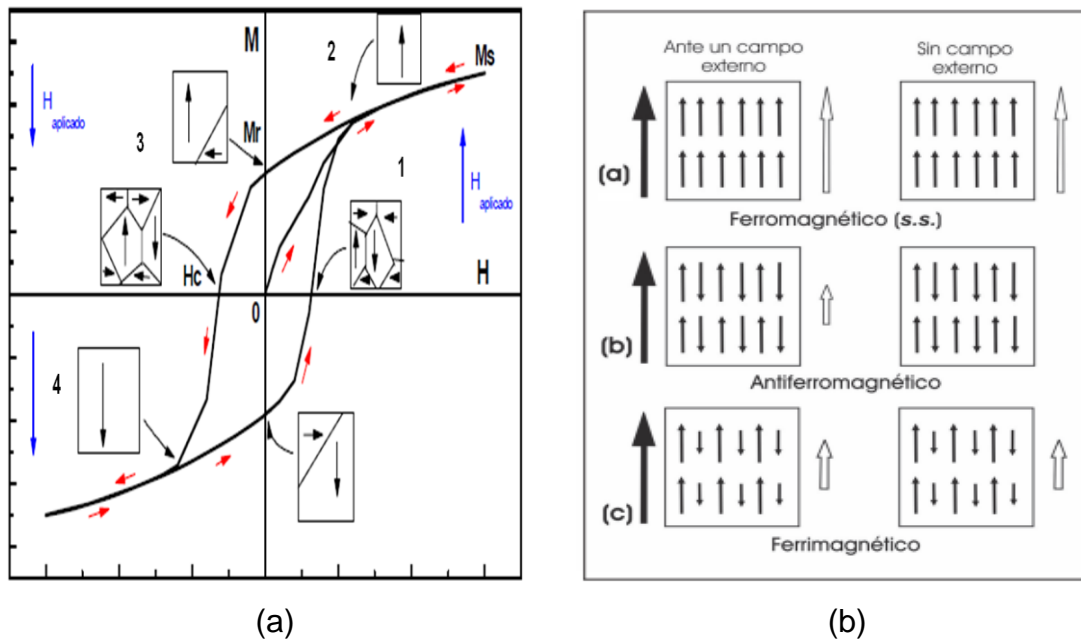


Figura 1.10. (a) Ciclo de histéresis del material en presencia de un campo magnético (b) Diferentes tipos de comportamiento magnético. Las flechas rellenas indican el campo aplicado y las vacías la magnetización del material bajo el campo aplicado (lado izquierdo) o en ausencia del campo (lado derecho).

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

A continuación se describirán los métodos, parámetros de síntesis y estequiometrias utilizadas en la obtención de polvos cerámicos y cerámicas del sistema $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_6$. (SBN50-Co) [10]:

- Métodos de síntesis: Pechini – Coprecipitación controlada.
- Estequiometría: $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Nb}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_6$
- Tratamiento térmico
- pH de equivalencia y pH de saturación

Este trabajo fue realizado en forma conjunta con la ingeniera Juliana Enríquez quien utilizó el hierro como dopante del SBN; después de algunos meses de haber iniciado el trabajo, no se lograba obtener SBN monofásico, por lo que se decidió variar la estequiometría (por exceso) del bario, las cantidades utilizadas fueron 0.50, 0.55 y 0,60; se encontró que con concentración de bario 0.50 la fase del SBN50 dio pura.

Los precursores utilizados en los dos procesos de síntesis fueron los siguientes:

- Carbonato de bario, BaCO_3 marca Aldrich 99.9%.
- Carbonato de estroncio, SrCO_3 marca Aldrich 99.9%.
- Acetato de cobalto, marca Alfa Aesar 99.9%.
- Oxalato amoniacal de niobio, $\text{H}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_m$ CBMM99%.
- Pentóxido de niobio, Nb_2O_5 marca Aldrich

A continuación se presentan los procesos de síntesis y la caracterización estructural y morfológica realizada a los polvos SBN-50 dopado con Co, el procesamiento realizado a los polvos y la posterior caracterización realizada a las cerámicas.

2.1 Síntesis de polvos cerámicos por el Método Pechini

Como ya se mencionó, una de las exigencias 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, oxalato como precursor de Nb y para el agente dopante se usó como precursor el acetato de cobalto. En el capítulo 1 se describió el método Pechini tal como fue patentado [14]. 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. Para obtener los polvos por este método modificado, se mezcla en un beaker ácido cítrico y etilenglicol en una relación molar 1:4, es decir, se deposita etilenglicol en un beaker, se pone el recipiente en la plancha a una temperatura de 70-80°C en completa agitación, luego se agrega el ácido cítrico lentamente para lograr la completa disolución y así poder obtener una solución totalmente homogénea y transparente (figura 2.1).



(a)



(b)

Figura 2.1. Etapas del método Pechini (a) adición del etilenglicol en el beaker, (b) solución compuesta de etilenglicol y ácido cítrico en completa agitación.

Posteriormente se adicionan los precursores previamente disueltos (para el caso de los carbonatos fue necesarios diluirlos en agua y/o agua acidulada para lograr su completa disolución) en la solución de ácido cítrico y etilenglicol, en continua agitación y en un orden para garantizar la reproducibilidad del producto. La adición de los precursores se hace de forma lenta para evitar su precipitado, evitando así que la solución se vuelva opaca (figura 2.2). El orden establecido fue estroncio, bario, niobio y por último el agente dopante (acetato de cobalto).



(a)



(b)

Figura 2.2. (a) Disolución de los precursores en la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico, (b) mezcla en continua agitación.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.3. Etapa final del método Pechini (a) solución de etilenglicol, ácido cítrico y precursores puesta en una plancha a 120°C en continua agitación para evaporar el solvente, hasta obtener una resina oscura, (b) resina llevada a un horno precalentado a 250°C por 24 horas, (c) maceración de la muestra en un mortero de ágata, (d) polvo listo para ser sometido a tratamiento térmico.

Posteriormente se procede a adicionar a la solución resultante el hidróxido de amonio lentamente hasta alcanzar el pH requerido (ya sea de equivalencia (pH=7.19) pH o de saturación (pH=10)); en el ítem 2.2, se explica cómo se encontraron estos valores. Posteriormente, la solución se ubica en una plancha a 120°C (figura 2.3a) y en continua agitación hasta que se evapore el solvente, luego de aproximadamente cuatro horas se forma una resina oscura (figura 2.3b) que es llevada inmediatamente al horno precalentado a 250°C donde se deja por 24 horas con el fin de obtener un sólido fácil de macerar (figuras 2.3 c y d). El producto obtenido se macera para obtener polvo que, como etapa final (figura 2.3d), es sometido a tratamiento térmico a 1300°C por 4 horas.

En la figura 2.4 se muestra el diagrama que contiene los pasos del método Pechini modificado en la obtención del SBN50-Co.

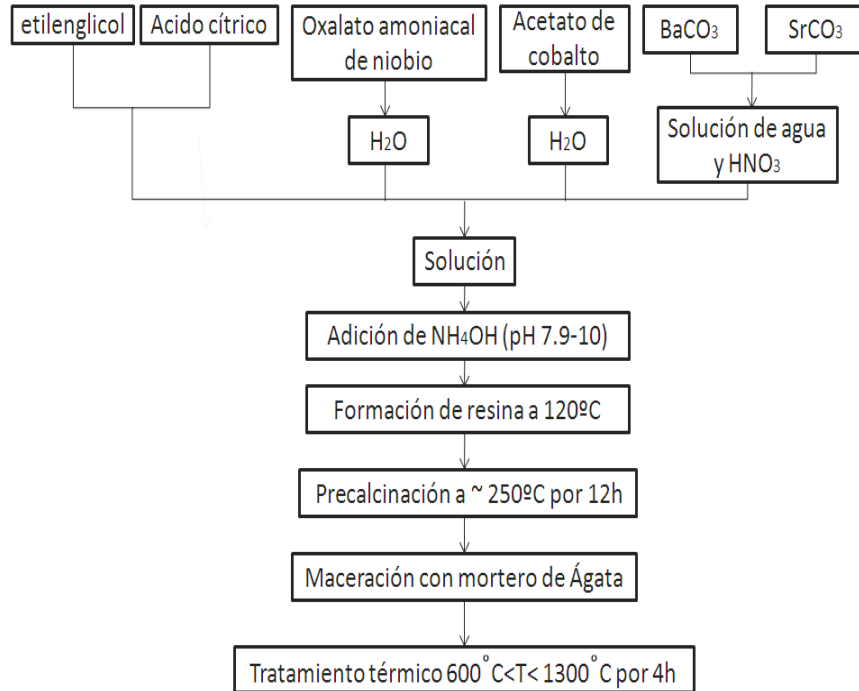


Figura 2.4. Esquema del método Pechini modificado.

2.2 Síntesis de polvos cerámicos por el método de coprecipitación c.

Teniendo en cuenta el proceso seguido en el laboratorio de CYTEMAC por J.R Muñoz y colaboradores [10,11], para la implementación de este método de síntesis en la obtención de SBN, se utilizaron como precursores: carbonato de bario, carbonato de estroncio y el acetato de cobalto (tal como en Pechini) pero se cambió el precursor oxalato amoniacal de Nb por el pentóxido. Luego se adicionaron uno a uno los demás precursores previamente disueltos en agua acidulada, primero el carbonato de estroncio, luego el carbonato de bario, después el pentóxido de niobio y por último el acetato de cobalto (agente dopante), mientras el sistema se mantenía en continua agitación, sobre una pancha a $\sim 80-90^{\circ}\text{C}$, para lograr obtener una mezcla homogénea y traslúcida (figura 2.5).



Figura 2.5. (a) Solución traslúcida y homogénea de los reactivos, (b) mezcla de reactivos puesta en una plancha en continua agitación.

Como paso siguiente, se adicionó lentamente el agente precipitante (hidróxido de amonio, NH_4OH), con el fin de hacer un registro de la variación del pH en función del volumen de hidróxido de amonio adicionado (figura 2.7 a-c), para poder obtener así la curva de valoración potenciométrica que se muestra en la figura 2.6y encontrar el pH de equivalencia y de saturación. De la curva se observa que el pH de equivalencia está alrededor de 7.19-7.2 y el pH de saturación corresponde a 10, para este trabajo de grado se utilizaron estos dos valores de pH con el fin de observar como es su influencia en la formación de la fase buscada.

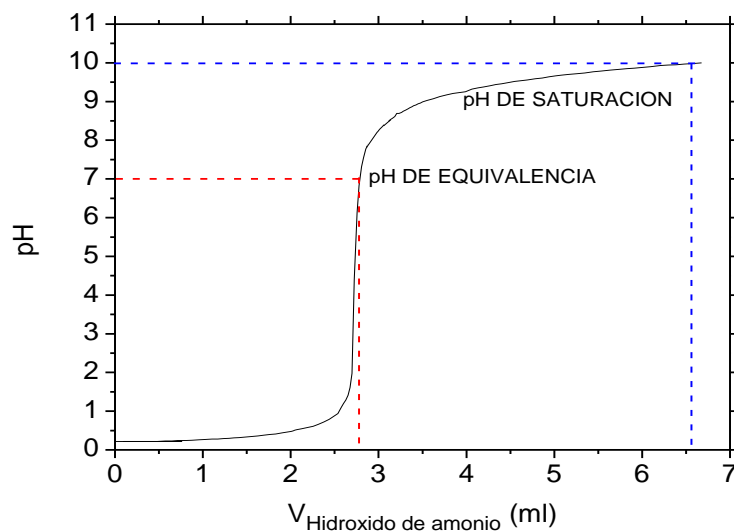


Figura 2.6. Curva de valoración potenciométrica donde se observa el pH elegido: pH de equivalencia (pH=7.19) y pH de saturación (pH=10).

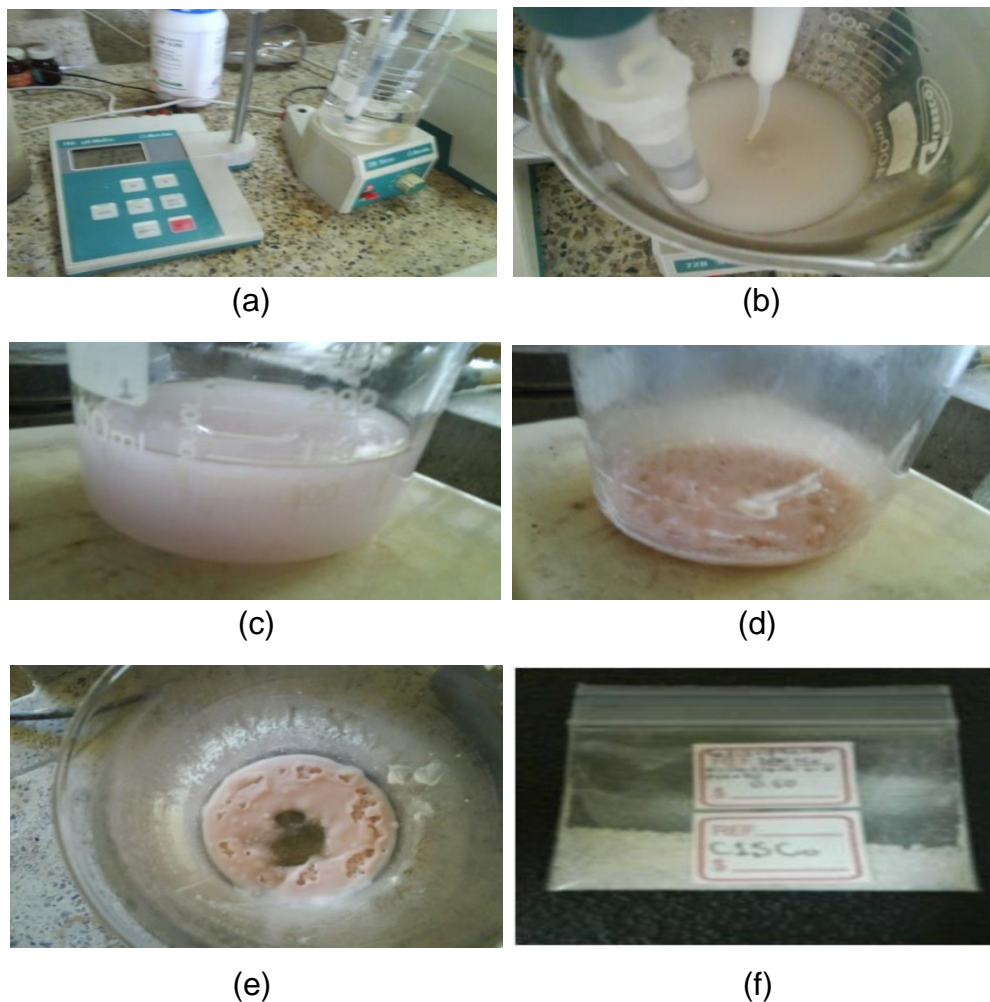


Figura 2.7. Método de coprecipitación controlada (a)muestra llevada al pH requerido (de equivalencia, $\text{pH}=7.19$ o de saturación, $\text{pH}=10$), (b)adición de hidróxido de amonio a la mezcla, (c) mezcla dejada en continua agitación sobre una plancha ($T=80\text{-}90^{\circ}\text{C}$) durante 4 horas aproximadamente, hasta evaporar la mayor cantidad de solvente, (d)muestra viscosa obtenida después de la evaporación del solvente, (e)sólido listo para ser macerado en un mortero de ágata, (f)muestra lista para ser tratada térmicamente.

La mezcla se dejó en continua agitación y sobre una plancha ($T=80\text{-}90^{\circ}\text{C}$) durante 4 horas aproximadamente, hasta que se evaporó la mayor cantidad del solvente, obteniendo un sólido color rosado claro (figura 2.d y e), color generado por el acetato de cobalto, posteriormente el sólido fue macerado en un mortero de ágata para la obtención de un polvo fino (figura 2.7f); luego se sometieron los polvos a tratamiento térmico a temperaturas entre 550°C -

1300°C por 4 horas, para analizar la evolución de la formación de fases con la temperatura. En la figura 2.8 se muestra el diagrama del método de coprecipitación controlada seguido en la obtención del SBN50-Co.

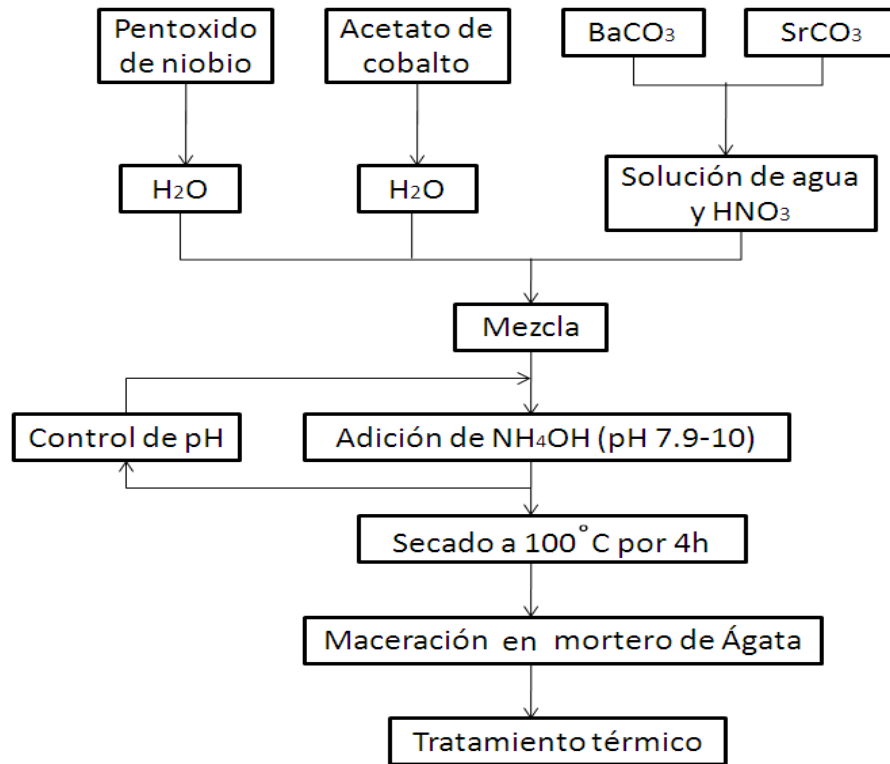


Figura 2.8. Esquema del método coprecipitación controlada para la obtención de SBN50-Co.

2.3 Caracterización de los polvos cerámicos

2.3.1 Espectroscopia infrarroja

Los polvos obtenidos por los métodos de coprecipitación controlada y precursor polimérico Pechini del sistema SBN50-Co, se caracterizaron por medio de espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier con el objetivo de encontrar bandas asociadas al Nb, Sr, Ba. En este análisis se utilizó el espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet-IR200 (figura 2.9) perteneciente a los grupos CYTEMAC y CATALISIS de la Universidad del Cauca.



(a)



(b)

Figura 2.9 (a) equipo que utiliza el software OMIC para la obtención de los espectros de infrarrojo, (b) Espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200.

Para la obtención de los espectros de infrarrojo de nuestras muestras fue necesario hacer la siguiente preparación, primero se macera el polvo en un mortero de ágata junto con bromuro de potasio (KBr, Fisher 99.9%) en una concentración de 1:99 de muestra: KBr, posteriormente la mezcla se deposita a un troquel para ser compactado y formar una pastilla que se coloca en el espectrofotómetro (figura 2.10 (a-f)) para realizar el análisis.

2.3.1.1 Deconvolución de espectros IR

Luego de obtener el espectro, este se analizó mediante el software (Fityk 0.9.2) [22], para realizar las respectivas deconvoluciones a las bandas comprendidas entre un rango de $400-1000\text{ cm}^{-1}$ (rango en el cual se encuentran las bandas de interés asociadas al SBN) obtenidas directamente del espectrofotómetro; el proceso de deconvolución, permite descomponer las bandas anchas del espectro infrarrojo obtenidas, con el propósito de ubicar las bandas fundamentales que la componen. El programa utilizado maneja funciones matemáticas de perfil para realizar un ajuste en relación al espectro original. En este caso se utilizó para el ajuste funciones tipo gaussianas.

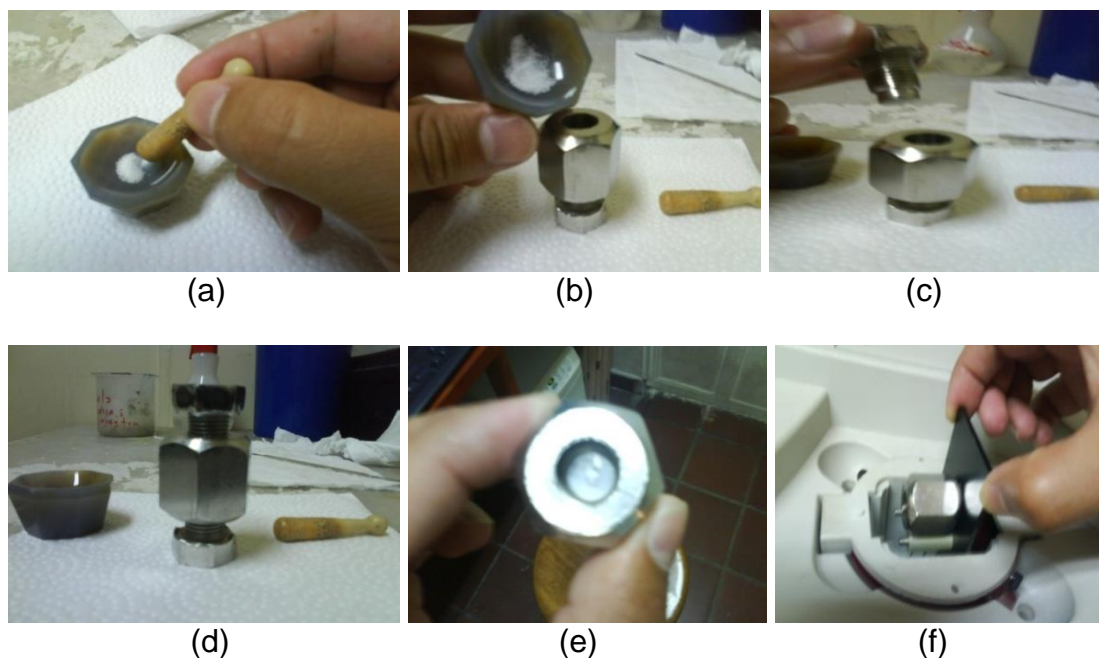


Figura 2.10. Proceso realizado a los polvos para la obtención de los espectros IR, (a) maceración de la muestra y el KBr (KBr, Fischer 99.9%) en el mortero de ágata, (b) deposición de la muestra en el troquel, (c) prensada de la muestra, (d) (e) pastilla formada por la prensada del polvo, (f) muestra colocada en el espectrofotómetro.

2.3.2 Difracción de rayos X

Las muestras obtenidas por los dos métodos de síntesis (coprecipitación controlada y precursor polimérico Pechini) fueron caracterizadas por difracción de rayos-X, gracias al Dr. Alberto Caneiro (Director del grupo tecnología de materiales y dispositivos del centro atómico de Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina) quien permitió realizar las medidas en el difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 2.11). Para el análisis fue usado radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$, un paso de 0.02° , un rango de medida 2θ de 20° a 80° , los análisis fueron realizados a temperatura ambiente. Los polvos de cada composición fueron macerados en un mortero de ágata y posteriormente colocados en un porta-muestras que se ubica al interior del equipo; para el análisis de los difractogramas se utilizó la base de datos del programa P. EXPERT [23].



Figura 2.11. *Difractómetro Bruker D8 Advance utilizado para la caracterización de los polvos cerámicos.*

Para dar un orden a los diferentes tipos de polvos obtenidos por los métodos de síntesis empleados es necesario tener en cuenta la nomenclatura de la tabla 1.

(C,P)(1,2,3)(E,S)Co:	C	Muestras realizadas por el método de coprecipitación controlada.
	P	Muestras realizadas por el método Pechini.
	(1,2,3)	Variación de la concentración del Ba, 1=0.50, 2=0.55, 3=0.60.
	E	Muestra llevada a pH de equivalencia (pH=7.19).
	S	Muestra llevada a pH de saturación (pH=10).
	Co	Sistema SBN dopado con cobalto.

Tabla 1. *Nomenclatura de los polvos cerámicos obtenidos por diferentes tipos de métodos, variación de pH y contenido de bario, todos los polvos están dopados con cobalto en una concentración de 0.02.*

2.3.3 Microscopia electrónica de transmisión

Los polvos cerámicos del sistema SBN50-Co obtenidos por los métodos de coprecipitación controlada y precursor polimérico Pechini, fueron dispersos en alcohol isopropílico de pureza analítica, con ayuda del ultrasonido con el fin de lograr la destrucción de los posibles aglomerados presentes en la muestra, luego se procedió a fabricar una membrana que soporta una rejilla metálica en la cual se depositó la muestra, finalmente las muestras depositadas en la rejilla son puestas en un vástago que es introducido en el microscopio electrónico de transmisión para observar la morfología y el tamaño de partícula, las micrografías se realizaron gracias a la colaboración de la técnica Patricia Mosquera quien opera el microscopio de transmisión perteneciente a la Unidad de microscopia de la Universidad del Cauca.

2.4 Procesamiento cerámico

Los polvos cerámicos SBN50-Co obtenidos por los diferentes tipos de síntesis (coprecipitación y Pechini), se utilizaron para la conformación de pastillas que posteriormente fueron densificadas mediante el proceso de sinterización. Inicialmente se procedió a la conformación de las pastillas en verde, para ello fue necesario macerar los polvos en un mortero de ágata, luego se pesaron 1.5 gramos de muestra (para cada pastilla) al que se agregó ligante (alcohol polivinil (PVA)), en una cantidad equivalente al 2% del peso de la muestra (figura 2.12 a), esto se hace para aumentar la resistencia mecánica de la muestra en verde. En este proceso primero se diluyó el ligante en aproximadamente 0.3 ml de acetona y luego se adicionó el polvo cerámico, esta mezcla se dejó durante 4 minutos en el ultrasonido para lograr obtener un polvo húmedo libre de aglomerados, como se observa en la figura 2.12 b, c, d. Luego los polvos se depositaron en un troquel y se compactaron en una prensa uniaxial (figura 2.13 a, b) evitando la laminación de las

pastillas. Se halló el cociente entre la masa y el volumen con el fin de calcular la densidad de las pastillas, el volumen se calculó teniendo en cuenta la geometría de las muestras (cilíndricas), para ello se procedió a medir el espesor y el diámetro con un calibrador; posteriormente se calculó la densidad con la siguiente relación:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m}{\pi r^2 * h} \quad (2)$$

Finalmente las pastillas con la mayor densidad fueron sinterizadas (figura 2.13 c); en este paso las muestras fueron dispuestas en crisoles de alúmina sobre una lámina de platino para evitar que se adhieran o se contaminen con el crisol, la pastilla se introdujo en el horno como se muestra en la figura 2.13 d, (pastillas sinterizadas a una $T=1300^{\circ}\text{C}$ por 4 horas).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.12. (a) Deposición del alcohol polivinílico en 1.5g de muestra en un beaker, (b) adición de 0.3 ml de acetona en la mezcla, (c) muestra colocada en el ultrasonido, (d) ultrasonido programado por 4 min con una temperatura de 31°C .

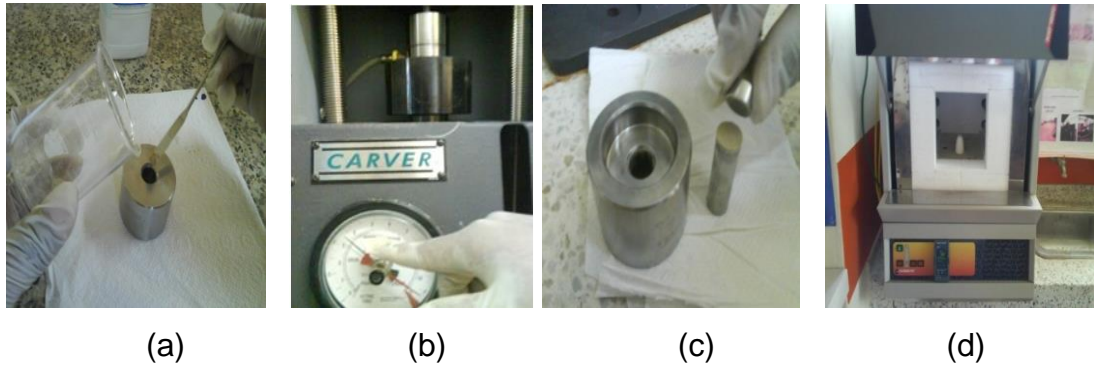


Figura 2.13. (a) Adición de la muestra al troquel de acero inoxidable, (b) muestra prensada a 3.5 toneladas, (c) obtención de la pastilla, (d) pastilla colocada en el horno carbolite para tratamiento térmico.

A través del principio de Arquímedes fue calculada la densidad (masa/volumen) de los cuerpos cerámicos sinterizados. Para eso fue medida la masa del cuerpo inicialmente en el aire (m_a), posteriormente su masa dentro (m_i) y fuera (m_h) del agua (con densidad $\rho_a(T)$). La densidad del material ρ_c viene dada por:

$$\rho_c = \frac{m_a * \rho_a(T)}{m_h - m_i}$$

Las medidas se hicieron en la balanza que se muestra en la figura 2.14. La curva de presión vs. densidad alcanzada de las muestras en verde se presentan en el capítulo 4.



Figura 2.14. Balanza analítica.

2.5 Caracterización eléctrica

Para poder realizar la caracterización eléctrica a las pastillas fue necesario electrodar las muestras sinterizadas, es decir formar una especie de capacitor de placas paralelas (electrodo- pastilla-electrodo), para ello fue necesario recubrir una parte de las caras de la pastilla con oro, para la deposición del oro se utilizó un método conocido como evaporación catódica o Sputtering, lo primero que se hizo fue recubrir las pastillas con aluminio dejando una abertura circular donde se depositó el oro, para esta deposición se utilizó el equipo FINE COAT Ion Sputter JFC 1100 presentado en la figura 2.15, del laboratorio de mediciones eléctricas y magnéticas del Instituto de investigación en materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) bajo la dirección del Dr. Raúl Valenzuela Monjarás y su grupo de investigación.



Figura 2.15. Equipo utilizado para electrodar las muestras de SBN50-Co. (FINE COAT Ion Sputter JFC 1100).

Finalmente la muestra está lista para la caracterización eléctrica, para ello se utilizó un analizador de impedancia 4192A LF de 5Hz-13MHz, para determinar el efecto en la respuesta eléctrica al variar la concentración de Ba

(0.50, 0.55, 0.60) en muestras llevadas a un pH=10 y con un tratamiento térmico de 1300°C por 4h. Las medidas las realizó la ingeniera Juliana Enríquez dentro de una pasantía realizada en el laboratorio mencionado.

2.6 Caracterización magnética

Para la realización de las medidas magnéticas en las muestras de SBN50-Co se utilizó el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) el cual utiliza la ley de inducción de Faraday como principio de funcionamiento ya que al variar el campo magnético, se genera un campo eléctrico medible, que se utiliza para deducir información valiosa sobre la respuesta magnética de la muestra.

Como paso inicial se calibra el equipo con un patrón estándar que es una esfera de níquel, utilizando parámetros de medición conocidos, como campo máximo (15000 Oe), masa del níquel (0.650 g), rango máximo (25000Oe), campo de saturación ($H=5000\text{Oe}$), magnetización en la saturación del campo ($M= 3.56 \times 10^{-1}\text{Oe}$) y la curva de histéresis característica, confirmando que el equipo va enviar una señal adecuada de la muestra que se quiere medir, posteriormente se depositó la muestra en un tubo vertical (porta-muestra), que se colocó en medio de dos electroimanes generadores de campos magnéticos en dirección horizontal y unas bobinas censoras que detectan la señal enviada por la muestra, finalmente el equipo arroja una curva de histéresis.

Capitulo 3

Método Pechini: Síntesis, Procesamiento y Caracterización

Los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini fueron caracterizados mediante las técnicas descritas anteriormente, con el fin de conocer los grupos funcionales presentes, las fases, morfología y tamaño de partícula. A continuación se presentarán los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas.

3.1 Curvas de valoración potenciométrica

La adición lenta de una base como agente precipitante en la muestra, por ejemplo el hidróxido de amonio, nos proporciona la información correspondiente a la valoración potenciométrica, obteniendo así los datos de la variación de pH en función de volumen adicionado. En la figura 3.1 se presenta la curva de valoración potenciométrica para el sistema SBN50-Co. Se observan dos pH de interés con los cuales se trabajará en esta investigación, pH de equivalencia (pH=7.19) caracterizado por un cambio abrupto del valor de pH con una mínima adición de agente precipitante que corresponde a un etapa de crecimiento de núcleos, formación de partículas primarias y para el cual el proceso ya no es reversible y pH de saturación (pH=10), que es el valor máximo alcanzado y después del cual no presenta cambios significativos con la adición del NH_4OH , ya que como no hay partículas pequeñas, las grandes no pueden crecer a expensas de estas.

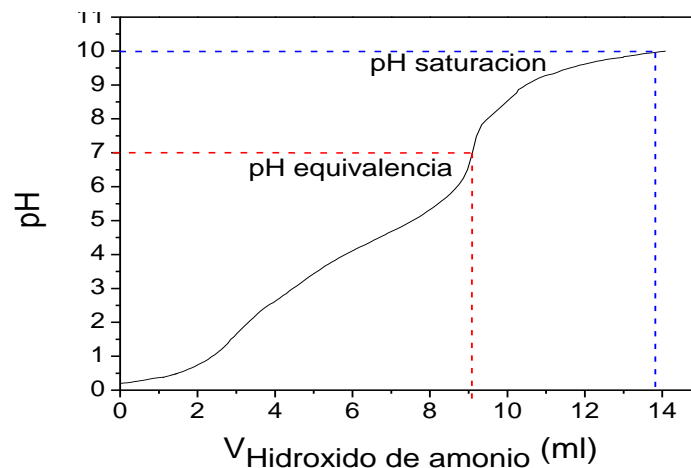


Figura 3.1. Curva de valoración potenciométrica para el método Pechini.

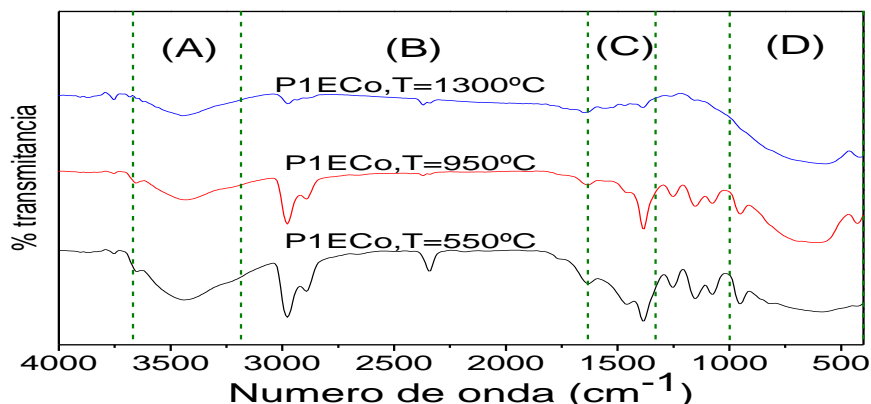
3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier

Los espectros infrarrojos de los polvos cerámicos obtenidos a pH de equivalencia (pH=7.19) (figura 3.2a) y de saturación (pH=10) (figura 3.2b), fueron tratados a diferentes temperaturas (550°C, 950°C, 1150 y 1300°C) con el fin de observar la evolución de los grupos funcionales.

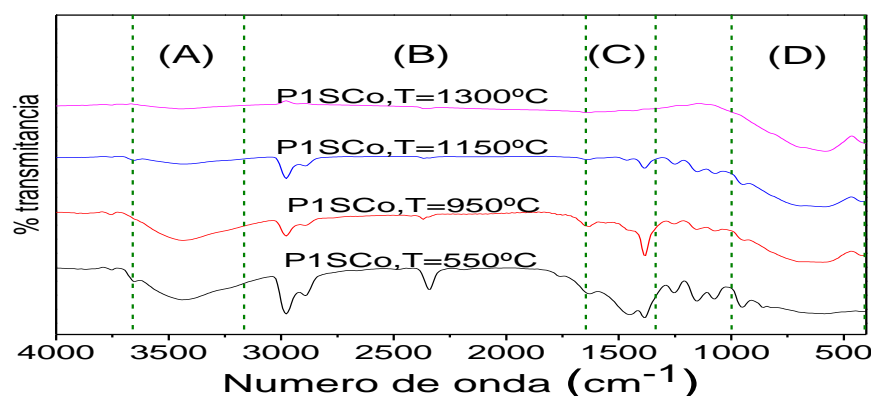
En las figuras 3.2a y 3.2b los espectros fueron divididos en cuatro regiones: la región A está comprendida entre 3700 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , la región B entre 3200 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} , la región C entre 1700 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} y por último la región D entre 400 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} . En la región A se encuentra una banda ancha $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ asociada a agua estructural; en la región B se presentan bandas a $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ y 2900 cm^{-1} correspondientes al enlace C-H, las bandas 2300 cm^{-1} y 2200 cm^{-1} son asociadas al CO_2 presente en el medio ambiente; en la región C se observan bandas entre $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ y 1400 cm^{-1} , pertenecientes al grupo funcional COO^- [24], debidas posiblemente a residuos de los carbonatos utilizados como precursores; entre las regiones C y D se encuentran bandas ubicadas a 1250 cm^{-1} , 1148 cm^{-1} y 1075 cm^{-1} correspondientes a enlaces C-O [25,26]. A medida que se incrementa la temperatura, estas bandas tienden a desaparecer.

Se observó que el tratamiento térmico para muestras llevadas a pH de saturación, arrojaron mejores resultados que las muestras obtenidas a pH de equivalencia, ya que se obtuvieron muestras con menor cantidad de agua estructural y menor cantidad de carbonatos, por esto se realizó el proceso de deconvolución descrito en el apartado 2.3.1 a las muestras obtenidas a pH de saturación.

Las bandas de interés, en las cuales se encuentran los grupos funcionales del sistema SBN50-Co, se encuentran entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} (región D).



(a)



(b)

Figura 3.2. Espectros IR de los polvos cerámicos del sistema $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.98}Co_{0.02}O_6$, variando el pH y el tratamiento térmico: (a) pH de equivalencia (pH=7,19), (b) pH de saturación (pH=10); por la ruta química (Pechini), tratadas a 550°C, 950°C, 1150°C, y 1300°C por 4.0 horas.

3.3 Deconvolución

Las bandas de interés, región D de los espectros de infrarrojo de la figura 3.2, se analizaron mediante el proceso de deconvolución (descrito en el ítem 2.3.1), el análisis de este proceso se presenta en la figura 3.3, donde se identificaron las bandas características con sus respectivos grupos funcionales. En la figura 3.3a se observa una banda a 427 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones Nb-O “stretching” del octaedro [NbO₆], la banda a 571 cm⁻¹ se asocia a enlaces Ba-O [27], la ubicada a ~710 cm⁻¹ se puede asociar a enlaces Sr-O [28], la banda a 818 cm⁻¹ corresponde a la

vibración “stretching” del enlace Nb-O [29]; bandas alrededor de 946 cm^{-1} pueden ser asociadas a niobatos sin reaccionar [30]. A excepción de la banda a 864 cm^{-1} asociada a enlaces Nb-O [31], las bandas presentes en la figura 3.3b son similares a las antes mencionadas (figura 3.3a). En la figura 3.3c se observan las bandas ya discutidas a excepción de la ubicada a 841 cm^{-1} asociada a enlaces Nb-O [32].

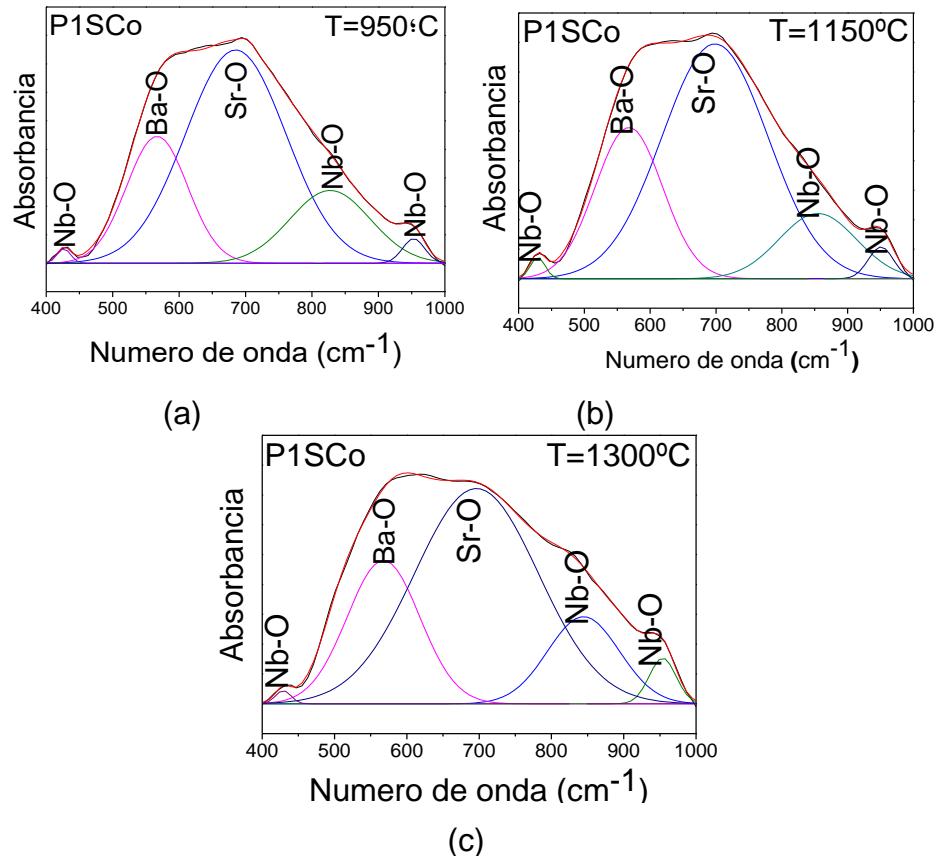


Figura 3.3. Deconvolución del espectro de infrarrojo del polvo cerámico SBN50-Co entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} a pH de saturación ($\text{pH}=10$), $x=0.50$ y tratamiento térmico: (a) 950°C , (b) 1150°C , (c) 1300°C .

Al comparar las tres deconvoluciones del espectro de infrarrojo anteriores se observa que la temperatura causa un leve corrimiento de las bandas, debido a un proceso llamado labilidad, que consiste en el debilitamiento de los enlaces de las moléculas a medida que se incrementa la temperatura, también puede ser debido a la eliminación de fases presentes en la muestra a temperaturas inferiores a 1300°C .

3.4 Difracción de rayos X:

En la figura 3.4 se presentan los difractogramas DRX de los polvos cerámicos obtenidos con diferentes concentraciones de bario (0.50, 0.55, 0.60) y para dos diferentes valores de pH (pH de equivalencia=7.19 y pH de saturación=10), los polvos fueron tratados a 1300°C por 4 horas.

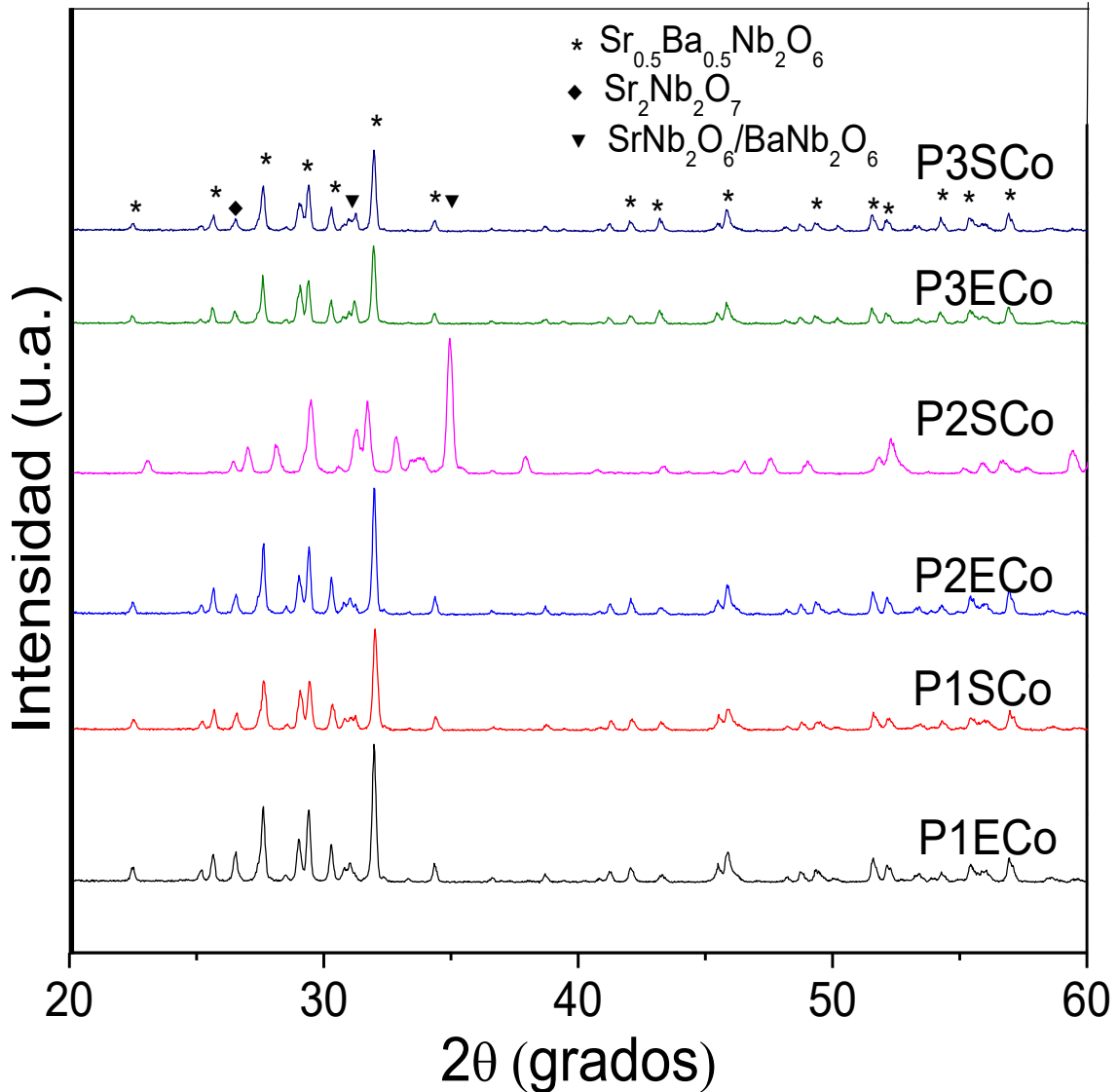


Figura 3.4. Difractograma de rayos X para polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_6$ (SBN50-Co), obtenidos por el método Pechini, para concentraciones de Ba: 0.50, 0.55, 0.60, a dos diferentes tipos de pH, de equivalencia (pH=7.19) y de saturación (pH=10), tratadas a 1300°C por 4 horas.

Como se observa, en los difractogramas la fase mayoritaria corresponde al SBN50, sin embargo se observa la presencia de fases espurias (niobatos), siendo que el mayor porcentaje de estas fases se presenta para concentraciones de bario de 0.55 (P2ECo y P2SCo) y 0.60 (P3ECo y P3SCo). En polvos con concentración de bario 0.50 (P1ECo y P1SCo) se logró minimizar la cantidad de fases espurias, y aun mas, las muestras obtenidas a pH de saturación presentan el menor porcentaje de estas fases; de los resultados se observa que no fue posible obtener muestras puras del sistema SBN50 por el método de Pechini de modo que este método de síntesis no fue el adecuado para la obtención de SBN50 puro.

3.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En la figura 3.5 se presentan las micrografías correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos a cada uno de los pH utilizados y tratadas a 1300°C por 4 horas.

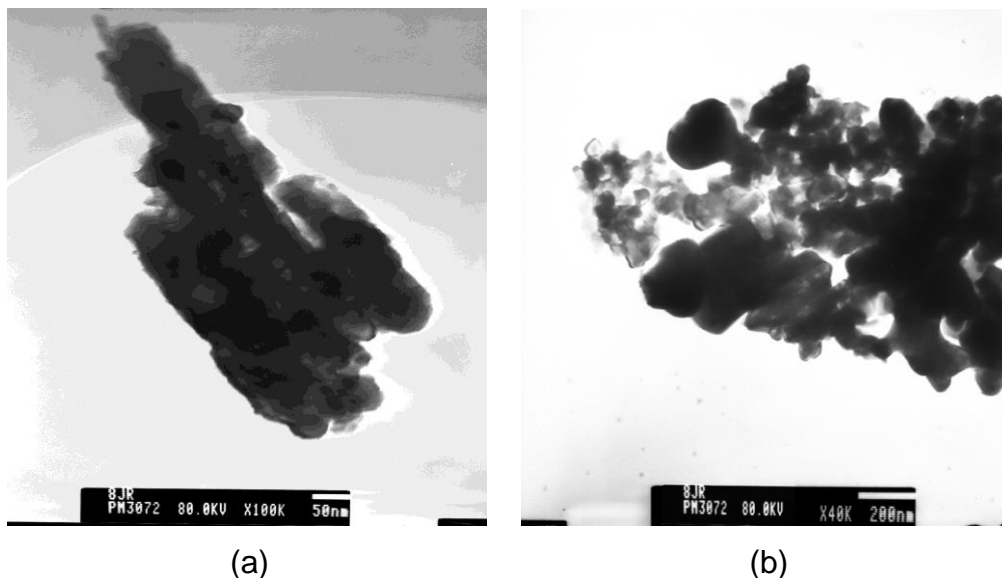


Figura 3.5. Microscopia electrónica de transmisión para polvos de SBN50-Co obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas para (a) pH de equivalencia 7.19 y (b) pH de saturación 10.

Es posible observar que el pH afecta significativamente la morfología y el tamaño de partícula; en la figura 3.5a, correspondiente a pH= 7.19, se observan partículas alargadas y planas en forma de paralelepípedos y gran cantidad de aglomerados de tamaños alrededor de 50 nm; en la figura 3.5b, se presentan las micrografías de polvos obtenidos a pH de saturación (pH=10), donde se observa una morfología esférica, menor cantidad de aglomerados y tamaño de partícula alrededor de 200 nm.

Ya que por este método de síntesis no se obtuvo SBN50-Co con fase pura, los polvos obtenidos no fueron procesados ni caracterizados eléctrica ni magnéticamente.

Capítulo 4

Método de Coprecipitación: Síntesis, Procesamiento y Caracterización

Los polvos cerámicos obtenidos por el método de coprecipitación controlada fueron caracterizados mediante varias técnicas, con el fin de conocer: los grupos funcionales presentes, las fases, morfología y tamaño de partícula. A continuación se presentarán los resultados de cada una de las caracterizaciones realizadas.

4.1. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier

El rango utilizado para analizar las bandas asociadas a los modos vibracionales de los enlaces presentes en los polvos obtenidos por el método de coprecipitación fue el mismo que se utilizó para analizar las bandas presentes en los polvos obtenidos por el método Pechini. En la figura 4.1 se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a polvos obtenidos a pH de equivalencia (4.1a) y de saturación (4.1b). En la región C comprendida entre $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ y 1400 cm^{-1} (figura 4.1), se encuentran bandas que pertenecen a vibraciones del grupo funcional COO^- , debidas posiblemente a residuos de los carbonatos utilizados como precursores [24], estas bandas por lo general están presentes en las muestras que son tratadas a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$; a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento térmico estas bandas tienden a desaparecer. Las bandas de la región A que se encuentran entre 3700 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , son asociadas a agua estructural y las bandas de interés de la región D en las cuales se encuentran los grupos funcionales del sistema SBN50-Co se encuentran en el rango entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . Como se puede observar los polvos obtenidos por el método de coprecipitación controlada presentan menor cantidad de agua estructural, además el CO_2 y los enlaces C-H son casi imperceptibles en comparación con los polvos obtenidos por el método Pechini. A continuación se presenta el proceso de deconvolución realizado a los espectros que fueron llevados a pH de saturación (pH=10) (figura 4.1).

4.2 Deconvolución

La figura 4.2(a) correspondiente a la muestra obtenida a pH de saturación y tratada a 950°C, presenta bandas a 427cm⁻¹ corresponde a las vibraciones Nb-O “stretching” en el octaedro [NbO₆], la banda observada a 500 cm⁻¹ corresponde al modo “stretching” del Nb₃-O, según el análisis vibracional hecho en polvos de Nb₂O₅, la banda a 571 cm⁻¹ se asocia a enlaces Ba-O [28], la ubicada a ~710 cm⁻¹ se asocia a enlaces Sr-O [29], la banda a ~825 cm⁻¹ sugiere la presencia de cadenas de octaedros NbO₆ que comparten las esquinas como se presentan en la estructura tungsteno bronce [30]; bandas alrededor de 946 cm⁻¹ pueden ser asociadas a niobatos sin reaccionar [31].

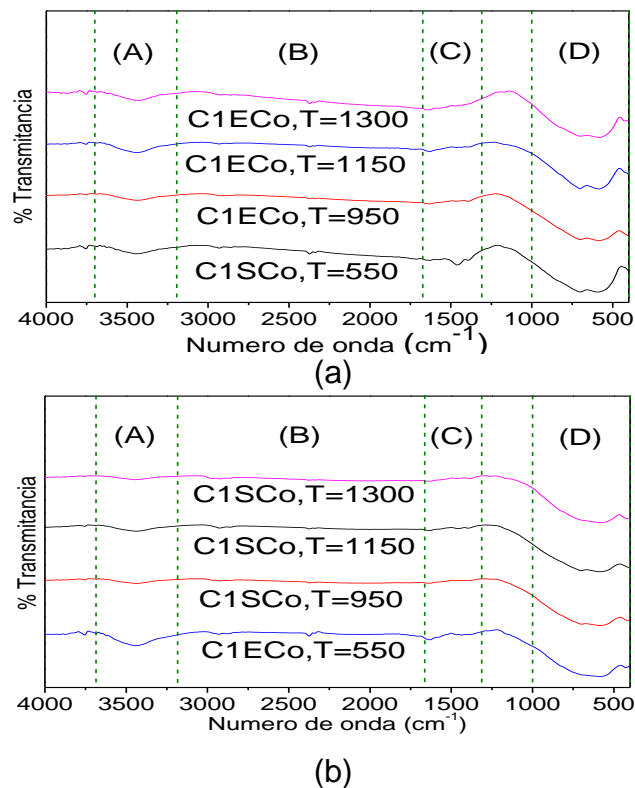


Figura 4.1. Espectros IR de los polvos cerámicos del sistema $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.98}Co_{0.02}O_6$, obtenidos por el método de coprecipitación controlada, llevados a dos valores de pH: (a) equivalencia (pH=7, 19) y (b) de saturación (pH=10) y tratados a 1300°C por 4 horas.

Las bandas presentes en la figura 4.2 (b), corresponde a la muestra llevada a pH de saturación y tratada a 1150°C salvo con algunas leves alteraciones

están presentes todas las bandas que aparecen en la figura 4.2(a). En la figura 4.2(c) perteneciente a la muestra llevada a pH de saturación y con tratamiento térmico de 1300°C por 4 horas, se observan las bandas ya discutidas a excepción de la ubicada a 841 cm⁻¹ asociada a enlaces Nb-O [30].

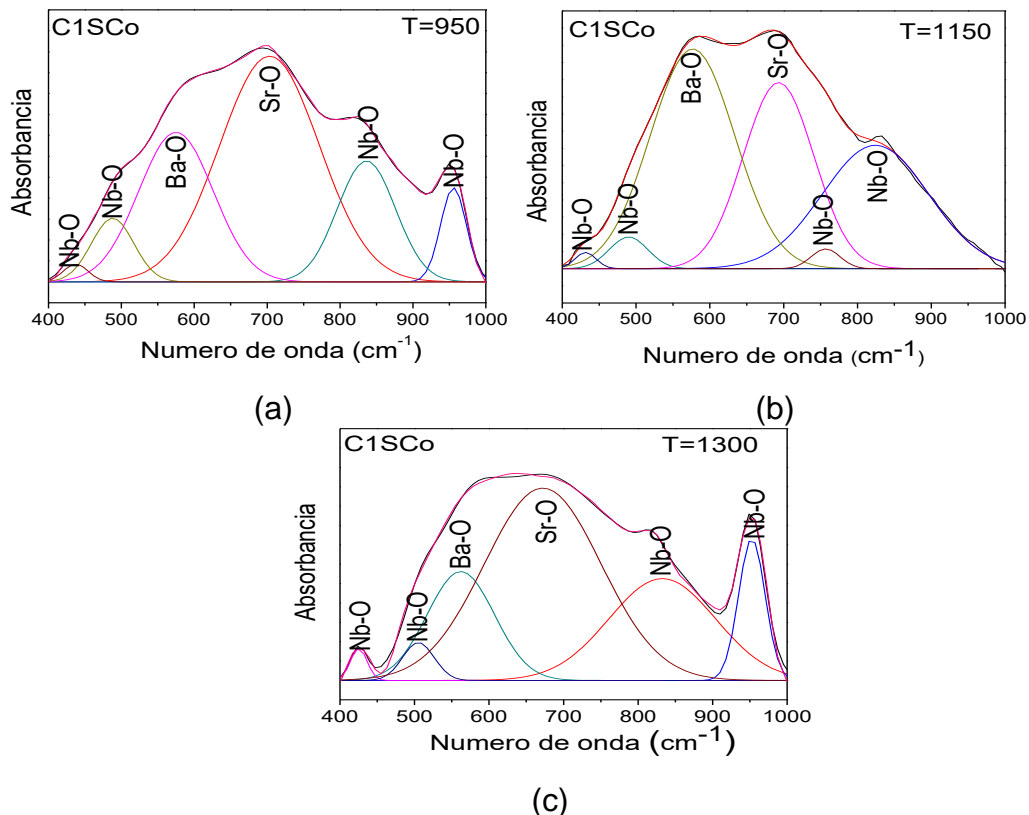


Figura 4.2. Deconvolución del espectro de infrarrojo del polvo cerámico SBN50-Co entre la región. 1000 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹ a pH de saturación (pH=10), X=0.50 y tratamiento térmico: (a) 950°C, (b) 1150°C, (c) 1300°C.

Mediante el proceso de deconvolución de la región (C) del espectro de infrarrojo presentado en la figura 4.1b se identificaron las bandas características con sus respectivos grupos funcionales y se evidenció que la variación en la temperatura afectó las bandas obtenidas (figura 4.2 a, b y c), generando un corrimiento apreciable en las bandas de interés, lo que puede ser atribuido a la eliminación de fases presentes a temperaturas inferiores a 1300°C; la figura 4.2 c corresponde a la fase pura del sistema en estudio.

4.3 Difracción de rayos X:

Como se observa en la figura 4.3, se obtuvo SBN50 con presencia de las mismas fases espurias encontradas en los polvos cerámicos que fueron sintetizados por el método Pechini, con una concentración de bario 0.55 y 0.60. Sin embargo, para los polvos obtenidos por el método de coprecipitación, estas fases poseen una intensidad menor; se logró obtener SBN50 puro para polvos sintetizados con una concentración de bario de 0.50; por lo que se presenta una diferencia fundamental: el método de coprecipitación controlada facilita la obtención de polvos cerámicos monofásicos de SBN50.

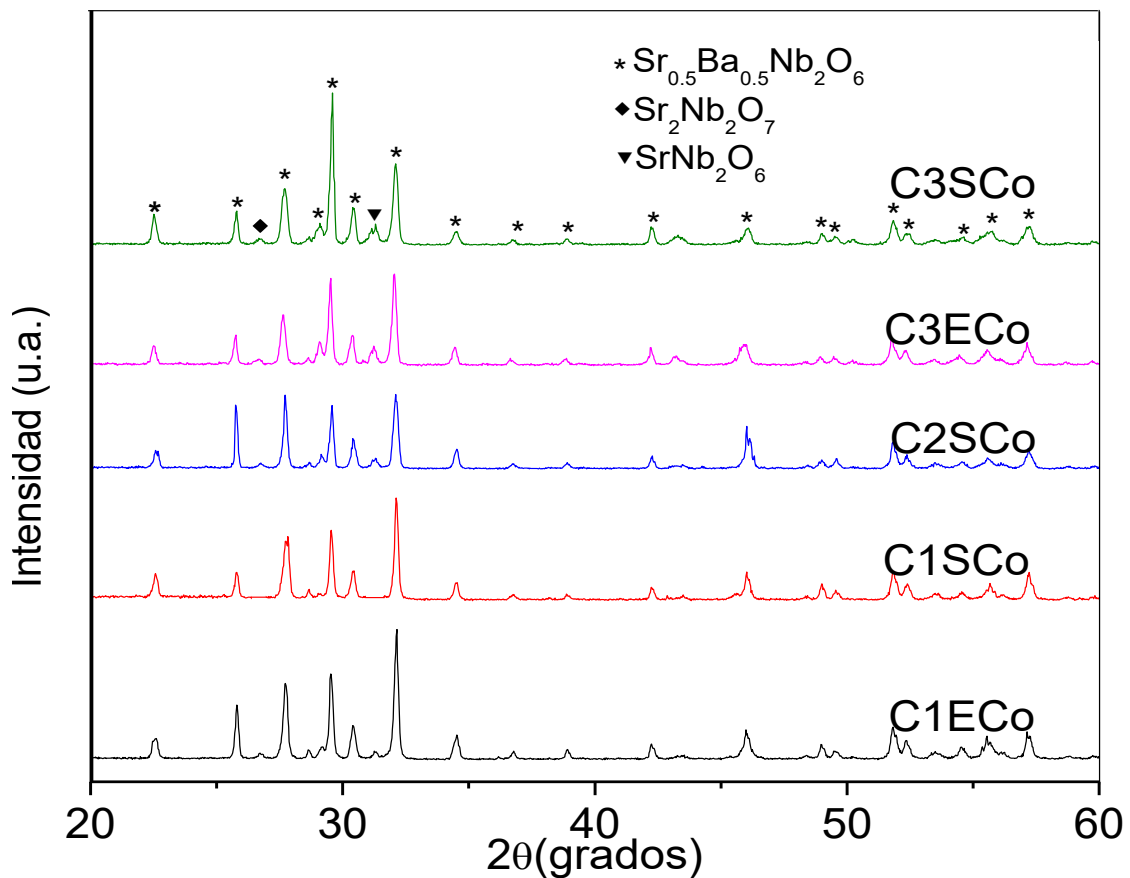


Figura 4.3. Difractograma de rayos X para muestras de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.98}Co_{0.02}O_6$ (SBN50-Co), por el método de coprecipitación controlada, para valores de Ba: 0.50, 0.55, 0.60, obtenidas a dos diferentes tipos de pH, de equivalencia (pH=7.19) y de saturación (pH=10), tratadas a 1300°C por 4 horas.

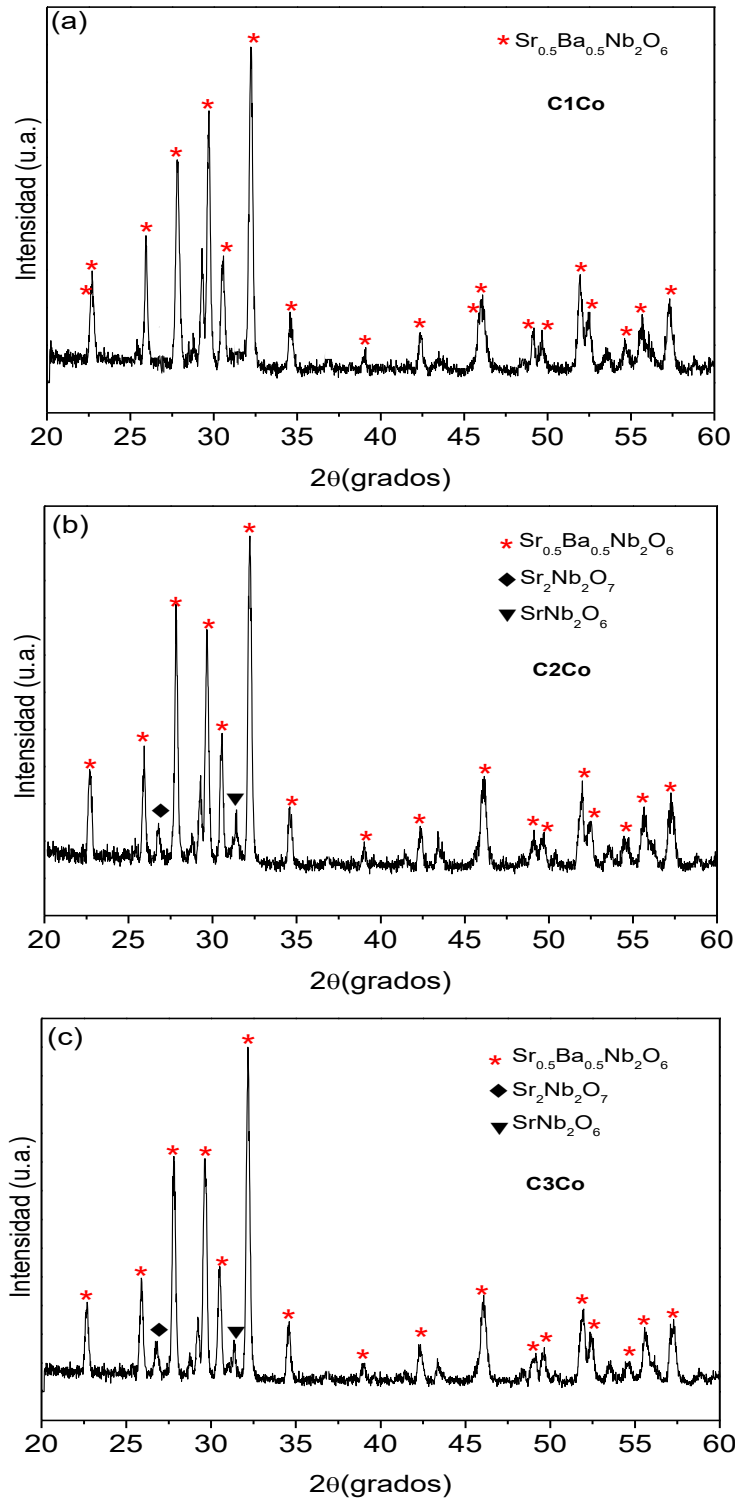
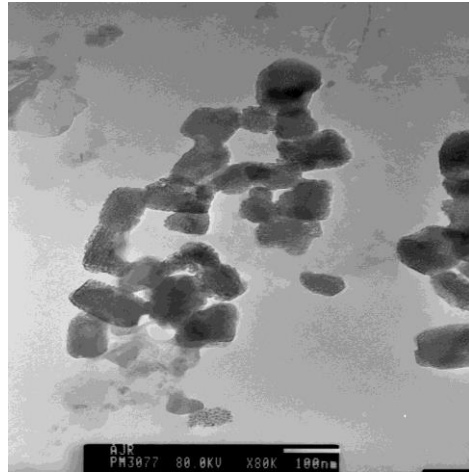


Figura 4.4. Difractograma de rayos X para la muestra de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_6$ (SBN50-Co), por el método de coprecipitación controlada, para concentraciones de Ba:(a) 0.50, (b) 0.55 y (c) 0.60, a pH de saturación (pH=10), tratada a 1300°C por 4.0 horas.

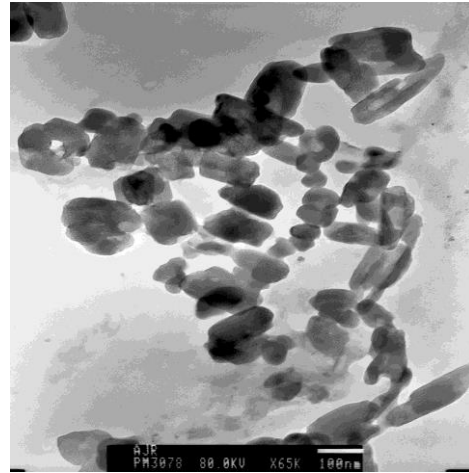
El difractograma mostrado en la figura 4.4, obtenido a pH de saturación y tratado térmicamente a 1300°C por cuatro horas presenta como única fase el SBN50, donde se concluye que una concentración de bario 0.50 (C1SCo), un pH de saturación, temperatura y tiempo de tratamiento térmico 1300°C/4h, son los parámetros de síntesis que permiten obtener SBN50 como única fase (figura 4.4a). Las muestras obtenidas con concentraciones de bario 0.55 (C2ECo y C2SCo) (figura 4.4b) y 0.60 (C3ECo y C3SCo) (figura 4.4c), aunque mostraron menor cantidad de fases no deseadas (niobatos), que las presentes en los polvos sintetizados por el método de Pechini, no presentan la fase pura.

4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Con el fin de estudiar la morfología y tamaño de partícula presente en los polvos cerámicos sintetizados, se hizo un análisis por medio de microscopía electrónica de transmisión. Para este fin se escogieron las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación controlada, con concentración de bario 0.50 y valores de pH de equivalencia (7.19) y de saturación (10), las micrografías son presentadas en la figura 4.5(a) y (b) respectivamente; estos polvos fueron tratados a 1300°C por cuatro horas. Los polvos obtenidos a un pH mayor (figura 4.5b) presentan un tamaño de partícula más homogéneo, la morfología de las partículas (cilíndricas) es más definida, se observa poca presencia de aglomerados y un tamaño de partícula de ~100nm, estos polvos según los DRX presentados en la figura 4.4 son monofásicos. Los polvos cerámicos que fueron obtenidos a pH de equivalencia presentan forma y tamaño menos homogéneo que los anteriores y un tamaño de partícula del orden de ~100nm.



(a)



(b)

Figura 4.5. Microscopia electrónica de transmisión para polvos de SBN50-Co, con concentración de bario de 0.50, obtenido por coprecipitación tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas para (a) pH de equivalencia 7.19 y (b) pH de saturación 10.

4.5 Microscopia Electrónica de barrido (MEB)

En la figura 4.6 se presentan las microfotografías de barrido de polvos obtenidos con una concentración de bario 0.50 y llevados a dos tipos de pH, de equivalencia ((a) y (b)) y de saturación ((c) y (d)) y tratadas térmicamente a 1300°C por cuatro horas. Como se observa en las figuras, variación en los parámetros de síntesis originan cambios en la morfología. En las micrografías que corresponden a la muestra obtenida a pH 7.19, se observa una morfología irregular ((a) y (b)) y presencia de varias fases lo que se evidencia por las manchas oscuras dentro de las partículas claras. Cuando en pH es aumentado, desaparece la evidencia de fases segregadas, la morfología se torna regular evidenciando una geometría hexagonal, se evidencia también la presencia de aglomerados debido a la alta temperatura de procesamiento.

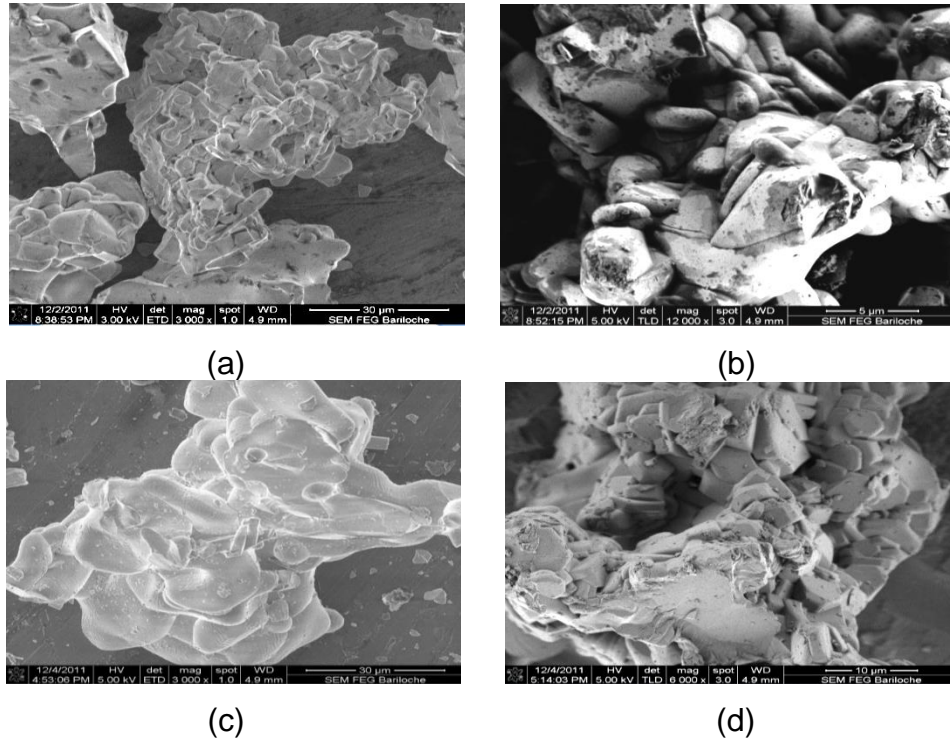
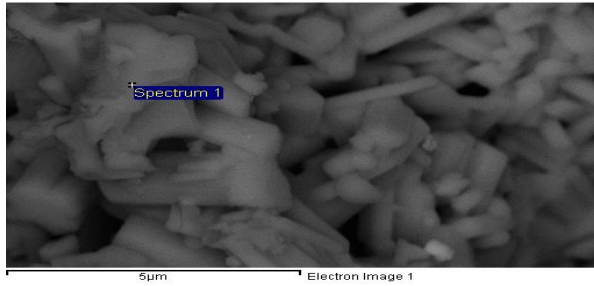


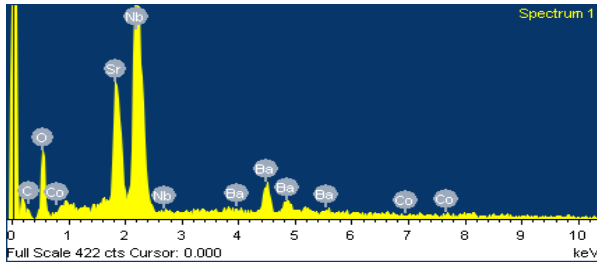
Figura 4.6. MEB para polvos de SBN50-Co, con concentración de bario de 0.50, obtenido por coprecipitación tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas para pH de equivalencia 7.19 ((a) y (b)) y de saturación 10 ((c) y (d)), con resolución: (a) y (c) 3000X, (b) y (d) 6000X.

4.6 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

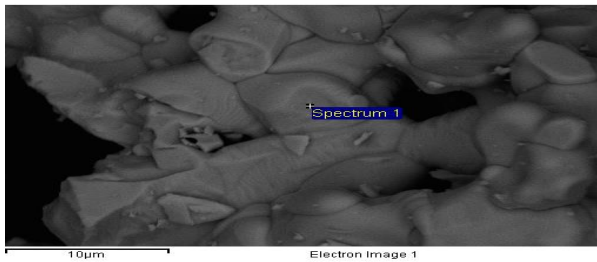
Debido a que el dopaje con cobalto se realizó en una concentración muy pequeña, este elemento no se detecta por difracción de rayos X, para confirmar que este elemento está presente en el material obtenido se caracterizó por EDS. En la figura 4.7 se muestran dos imágenes en las que se observan las micrografías SEM y su respectivo análisis EDS para polvos de SBN50-Co con concentración de bario de 0.50 y 0.55, obtenidas a pH de saturación y tratadas térmicamente a 1300°C por cuatro horas. El análisis registra la presencia de cobalto, indicando la incorporación de este elemento en la estructura del SBN50.



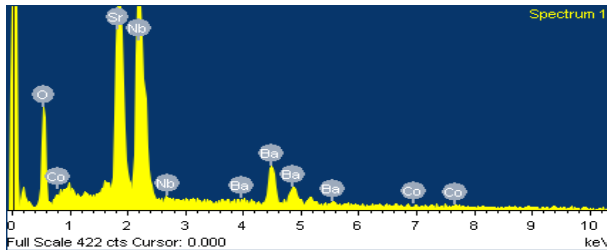
Element	Weight %	Atomic %
C K	4.84	16.89
O K	19.16	50.24
Co K	0.18	0.13
Sr L	13.82	6.62
Nb L	49.25	22.24
Ba L	12.74	3.89
Totals	100.00	



(a)



Element	Weight %	Atomic %
O K	23.34	64.93
Co K	0.07	0.05
Sr L	23.17	11.77
Nb L	38.26	18.33
Ba L	15.16	4.91
Totals	100.00	



(b)

Figura 4.8. EDS obtenidos de la muestra SBN50-Co a pH de saturación (pH=10), a concentración de bario, (a) 0.50, (b) 0.55.

4.7 Procesamiento cerámico

Los polvos cerámicos con composición SBN50-Co, obtenidos por el método de coprecipitación controlada a pH de saturación (pH=10), se depositaron en un troquel y se compactaron en una prensa uniaxial, con el fin de calcular la

densidad de las pastillas; para conocer la presión óptima de fabricación de las pastillas se realizó un gráfico de presión aplicada contra densidad, como se muestra en la figura 4.7.

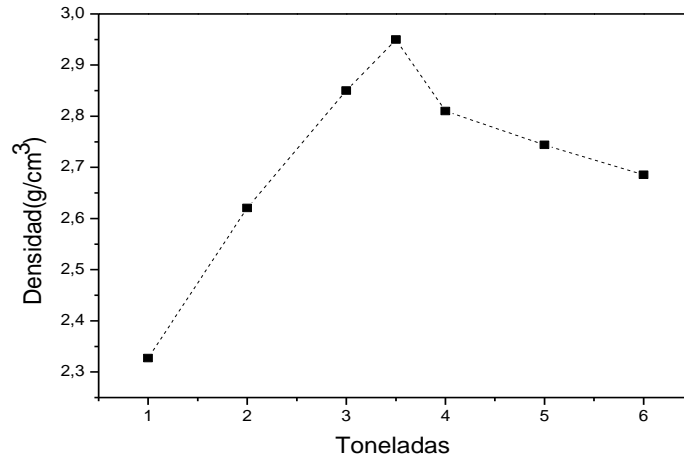


Figura 4.7. Curva de densificación de las pastillas elaboradas con SBN50-Co.

Para las pastillas en verde, se logró alcanzar un valor máximo de densidad de aproximadamente 2.95 g/cm^3 , ya que la densidad teórica del sistema en estudio es de 5 g/cm^3 se logró obtener un 59% de esta densidad aplicando una fuerza de 3.5 toneladas como se muestra en la figura 4.7, a presiones mayores las pastillas tienden a laminarse y a desquebrajarse.

Posteriormente las pastillas en verde obtenidas a la presión óptima, fueron sinterizadas a 1300°C por 4 horas, obtenidas las pastillas se procedió a tomar los datos de su densidad utilizando el principio de Arquímedes, como se muestra en la ecuación 2,

$$\rho_{\text{pastilla}} = \left(\frac{\text{peso en seco}}{\text{peso inmerso}} \right) \rho_{\text{liquido}} \quad (2)$$

La densidad de las pastillas sinterizadas alcanzó un valor de $\sim 4,6 \text{ g/cm}^3$, cercano al 92% de la densidad teórica.

A continuación se mostrara las respectivas caracterizaciones eléctrica y magnética, realizadas a las pastillas sinterizadas a 1300°C por cuatro horas.

4.8 Caracterización Eléctrica

Este tipo de caracterización es usado con el fin de evaluar las propiedades eléctricas de la mayoría de sistemas en estado sólido, tales como electrolitos sólidos, algunas clases de cerámicos y materiales magnéticos [33].

La caracterización eléctrica se realizó a las muestras que fueron obtenidas por el método de coprecipitación a pH de saturación (pH=10) y con un tratamiento térmico de 1300°C por 4h, con el fin de observar cómo afecta la incorporación de cobalto y la variación estequiométrica de bario (0.50, 0.55, 0.60) a las propiedades del sistema SBN50.

Las gráficas que aparecen en la figura 4.8 son de permitividad dieléctrica tanto real como imaginaria en función de la frecuencia, para diferentes concentraciones de bario (0.50, 0.55, 0.60), estos gráficos fueron realizados en una escala log-log. En la figura 4.8 a se observa la existencia de un mecanismo de relajación simple en este rango de frecuencias, del tipo de los presentados por cerámicas ferroeléctricas tan conocidas como el titanato de bario. Se observa que para frecuencias más bajas de 10^4 Hz la componente real (ϵ') no presenta un cambio significativo frente al aumento de la frecuencia. Por encima de los 10^4 Hz, ϵ' disminuye continuamente mientras que la componente imaginaria pasa por un valor máximo. La frecuencia a la cual se presenta el máximo de ϵ'' se conoce como frecuencia de relajación (f_r) y está asociada a un determinado mecanismo de polarización activado entorno de esta frecuencia. En la figura 4.8 b existe una relajación de la componente real, ϵ' , mientras la componente imaginaria asciende para formar un máximo [34]. Se logra apreciar en la figura 4.8c que en el rango de frecuencia medida, ϵ' no presenta una dependencia con la frecuencia, además, no se observan picos en ϵ'' , esto es posible a la escala de frecuencias que no es el adecuado. Como se observa, la respuesta de la permitividad en función de la frecuencia (en el rango estudiado) ha mostrado

una pequeña dependencia con el porcentaje de bario; sólo para una concentración de bario de 0,50 se observa una leve respuesta dipolar, la muy leve variación de ϵ' y ϵ'' puede ser adjudicado a que para 55% y 60% de bario hay coexistencia de SBN50-Co con fases espurias.

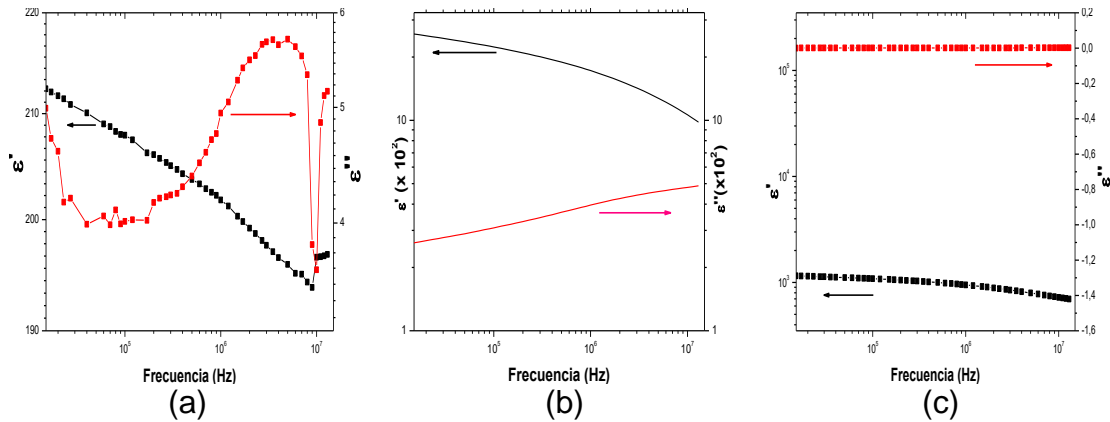


Figura 4.8. Gráficos de permitividad dieléctrica, real e imaginaria, en función de la frecuencia, para muestras de SBN50-Co con diferentes porcentajes de bario. (a) 0.50 de bario. (b) 0.55 de bario y (c) 0.60 de bario.

Para el caso de la impedancia el efecto del porcentaje de bario ya no es tan evidente. En las figuras 4.9 (a, b y c) se muestra la dependencia con la frecuencia de la impedancia dieléctrica, real e imaginaria. En todas ellas se observa una dispersión a bajas frecuencias seguida por una región plateau. La disminución de Z' puede ser debida a la baja dinámica de los procesos de relajación del material. La impedancia dieléctrica imaginaria, Z'' , de las muestras presentan un comportamiento ferroeléctrico característico: inicia como capacitor y al aumentar la frecuencia pasa a ser “conductor”, debido a una variación en el tipo de conducción, pasa de ser conducción iónica a conducción electrónica, ya que la frecuencia es tan alta que los iones no pueden responder a ella.

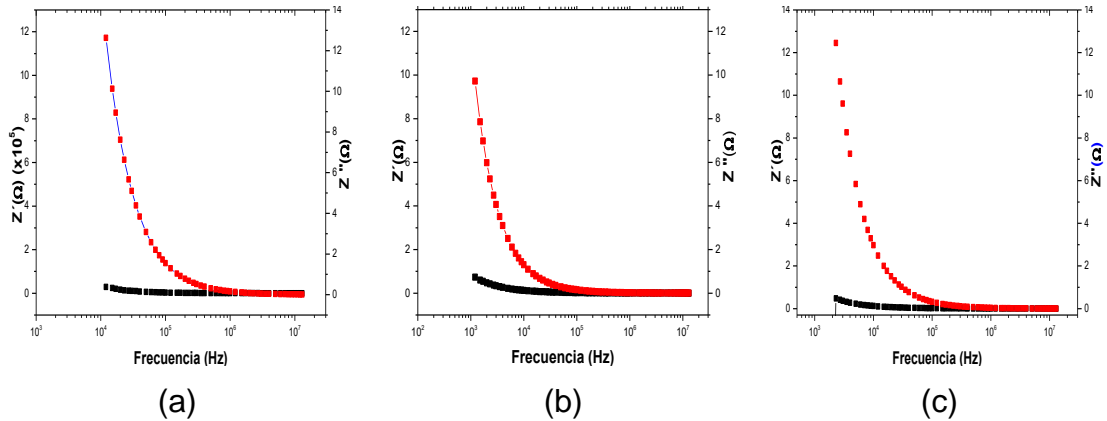


Figura 4.9. Gráficos de impedancia real, e imaginaria en función de la frecuencia para muestras de SBN50-Co con diferentes porcentajes de bario: (a) 0.50, (b) 0.55, (c) 0.60.

Las gráficas que se encuentran a continuación (4.10) son conocidas diagramas de NYQUIST, son muy usuales en la evaluación de datos de impedancia en sólidos. Este nos muestra la curva de la componente imaginaria Z'' contra la componente real de la misma Z' . Para el sistema analizado no se observa la respuesta típica de un semicírculo ya que el rango medido no es suficiente por lo que solamente nos muestra la parte inicial de esta semicircunferencia que viene dada como una cuasi-línea, estas graficas no nos arrojan datos concluyentes acerca de si el material es ferroeléctrico, lo único que se puede deducir es que el material se comporta como un dieléctrico es decir que tiene comportamiento capacitivo.

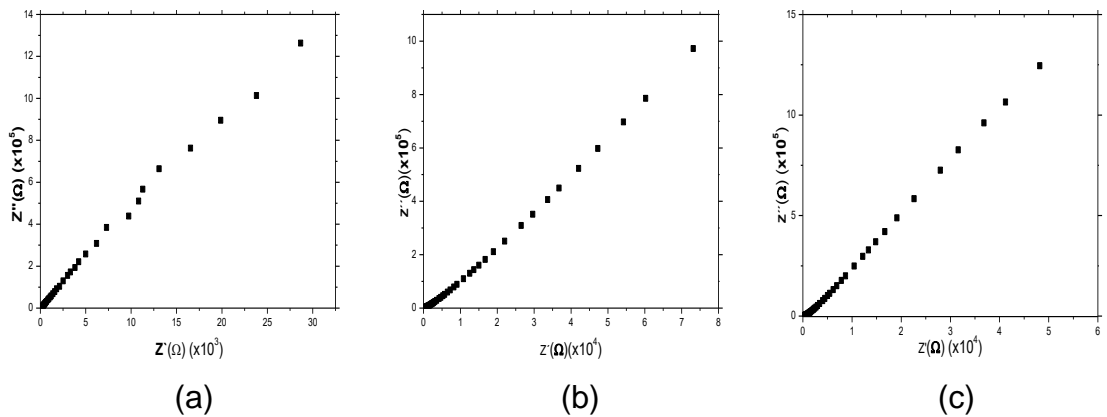


Figura 4.10. Gráfico Nyquist de muestras de SBN50-Co para diferentes porcentajes de bario. a) 0.50, b) 0.55 y c) 0.60.

La figura 4.11 muestra gráficos de permitividad real en función de permitividad imaginaria (Cole-cole). Para altas frecuencias, la gráfica de permitividad presenta una relajación, es decir, muestra la relajación relacionada con los dipolos del material.

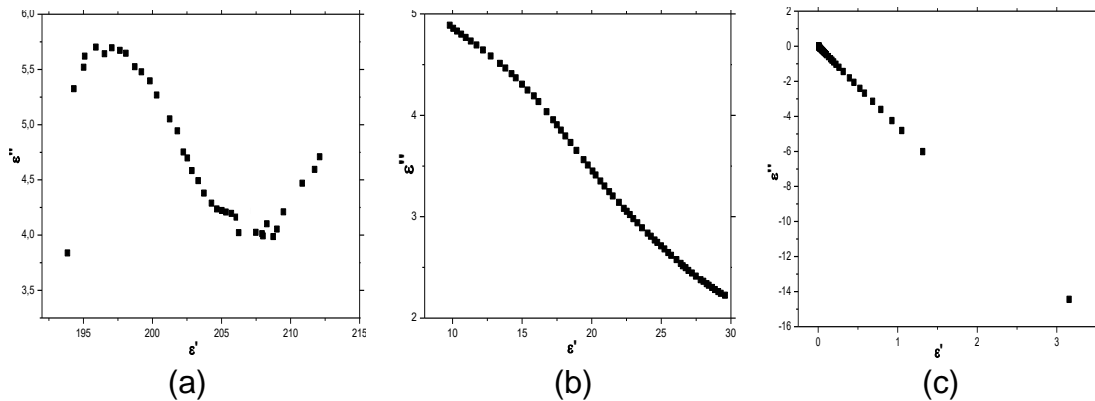


Figura 4.11. Gráficos Cole-cole de muestras de SBN50-Co para diferentes porcentajes de bario. (a) 0.50, (b) 0.55 y (c) 0.60.

4.9 Caracterización Magnética

El análisis de caracterización magnética se realizó a las muestras que fueron obtenidas por el método de coprecipitación a pH de saturación (pH=10) y con un tratamiento térmico de 1300°C por 4h, para observar cómo la estequiometría del SBN-Co (concentraciones de bario 0.50, 0.55, 0.60) y el agente dopante cobalto afecta esta respuesta.

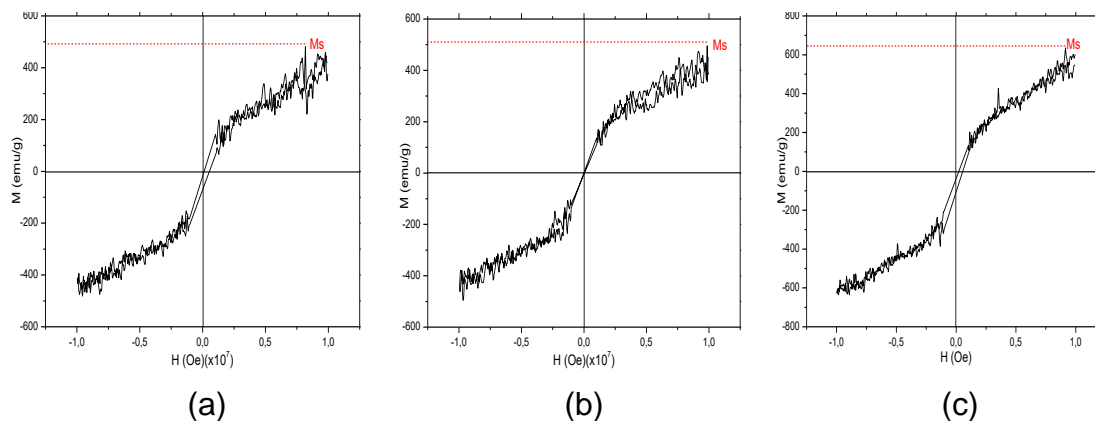


Figura 4.12. Curva de histéresis de muestras de SBN50-Co para diferentes porcentajes de bario. (a) 50% (b) 55% (c) 60%

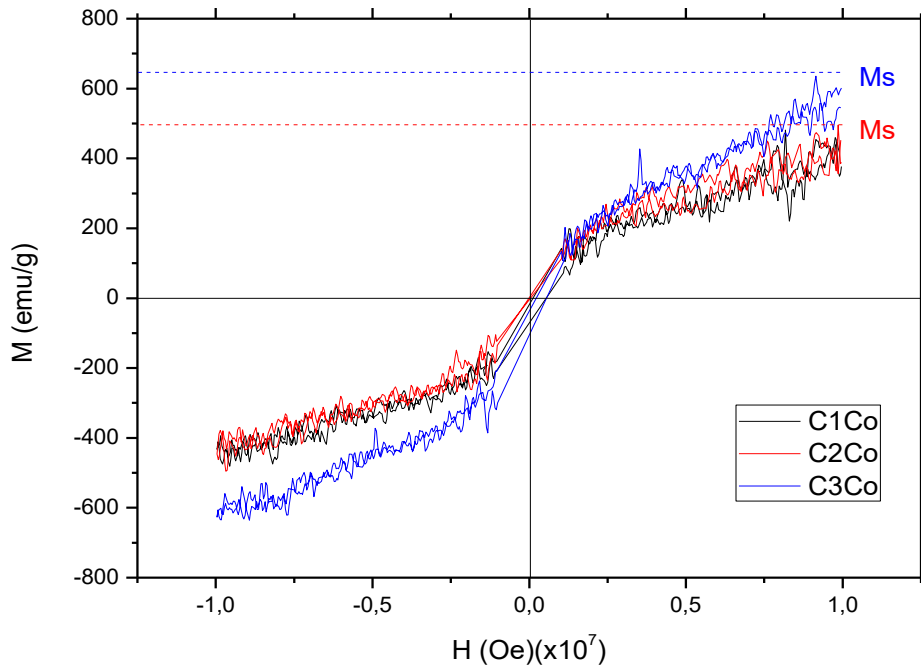


Figura 4.13. Superposición de curvas de histéresis de muestras de SBN50-Co para diferentes porcentajes de bario: (a) 50%, (b) 55%, (c) 60%.

En la figura 4.12 se observan las curvas de histéresis para cada porcentaje de bario, en las figuras 4.12a y 4.12c se presenta la curva de histéresis para un porcentaje de bario de 50% y 60%, respectivamente, presentando un comportamiento similar. En las graficas puede ser observado un pequeño campo coercitivo, no obstante, como ésta medida es del orden del ruido presente en todo el ciclo, no es posible afirmar que se tiene un comportamiento ferromagnético, así pues, las muestras de SBN50-Co obtenidas responden de forma paramagnética. De igual manera la curva de histéresis de la figura 4.12b, que corresponde a 55% de bario, presenta una respuesta paramagnética. En la figura 4.13, se presenta la superposición de las tres curvas de histéresis diferenciándose la magnetización de saturación (para 50% y 55% de bario aproximadamente 0.050emu/g, mientras que para 60% de bario aproximadamente 0.063emu/g).

Conclusiones

El objetivo general de esta investigación, obtener polvos cerámicos nanométricos de SBN50-Co con fase única, se logró a cabalidad. Durante la realización de esta investigación, se presentaron hipótesis, confrontaron resultados y analizaron datos, a partir de los cuales se llegó a las siguientes conclusiones:

1. En el método de síntesis coprecipitación controlada la redispersión del precursor pentóxido de niobio es fundamental para la obtención de fase única de SBN50-Co, el tiempo requerido fue 24 horas en continua agitación, debido a que a menores tiempos (12 horas) como lo realizó Molano y colaboradores había presencia de fases espurias.
2. El dopaje con cobalto tuvo una fuerte influencia en los métodos de síntesis, sin dopaje el mejor método de obtención es Pechini, mientras que con la adición del precursor de cobalto el mejor método de obtención es coprecipitación controlada.
3. El efecto de la variación de pH en la obtención de SBN50-Co es de gran importancia, ya que a pH 10 se obtuvo la fase esperada, con morfología y tamaño de partícula adecuada no así para valores de pH 7.
4. El porcentaje de cobalto no inhibió el comportamiento ferroeléctrico de las muestras de SBN50-Co. No obstante no se puede afirmar que este porcentaje haya llevado a la obtención de un material multiferroico ya que la respuesta magnética obtenida debe interpretarse más como la de un paramagnético que la de un ferromagnético.

REFERENCIAS

-
- [1] Lines, M.E.; Glass, A.M. Principles and applications of ferroelectric and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [2] Magneli, *Ark. Kemi.* 1 (1949)
- [3] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 4352.
- [4] K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Kashiwada and Y. Furuhata, *J. Mater.Sci. II* (1976) 1583.
- [5] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publishers, New York, 1991.
- [6] D. U. Spínola, "Relatório Final de Iniciação Científica". FAPESP, 1998.
- [7] M. H. Francombe, *Acta Crystallographica*, 13, p.131,1960.
- [8] R.R. Neurgaonkar, J.R. Oliver, W.K. Cory, L.E. Cross, D. Viehland, *Ferroelectrics*160 (1994) 265.
- [9] L.I. Ivleva, *Dissertation, Moskwa*, 2007.
- [10] 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*, septiembre 2007 vol. XIII, número 036.
- [11] 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* 2009; S1 (1): 435-439.
- [12] A. Vadivel M., A. B. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, *Bull.Mater. Sci.*, Vol. 29, Indian Academy of Sciences, p. 221,2006.
- [13]Fecht H. J. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, p. 89-110, 1996.
- [14]Pechini M.P. *Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and Processes For Producing Some*. U.S: Patent, 3, 231, p. 218, January 25, 1966.

-
- [15] Thompson M.S, Wiseman G.H. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. *Ceram. Int.*, p.: 281-288, 1989.
- [16] Rahaman M. N. *Ceramic Processing and Sintering*, Department of ceramic Engineering. University of Missouri-Rolla, 1995.
- [17] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill/Interamericana de España, 5a. Edición, 2001.
- [18] Cullity B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company; 1978.
- [19] Robert D. Heidenreich. *Fundamentals of transmission electron microscopy*.
- [20] Mannheimer W. A. *Microscopia dos materiais*. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.
- [21] *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Second Edition*. Edited by Evgenij Barsoukov J. Ross Macdonald.
- [22] <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>. Fityk 0.9.2 a curve fitting and data analysis program. Marcin Wojdyr, 2010.
- [23] Programa P. Expert, pdf: 00-039-0265, 01-073-0126.
- [24] Nakamoto K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B*. 5th edition, 1997.
- [25] Silverstein R. M., Webster F. X., *spectrometric identification of organic compounds*. 6th edition, Jhon Wiley. 1998. Cap. 3.
- [26] Palácios E. G., Monhemius A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylate. I determination of free acid in solution hydrometallurgy, 62, 135-143, 2001.
- [27] Sharma P. & Virkh. S., Fabrication of Nanoparticles of Barium Carbonate/Oxalate Using Reverse Micelle Technique, *The Open Surface Science Journal*, 1, pp. 34-39, 2009.
- [28] Dalal P. V. & Saraf K. B. Growth of strontium oxalate crystals in agar-agar gel, *Bulletin Materials Science*, 34, 2, pp. 377-381, 2011.

[29] Macek M. & Orel B. Electrochromism of Sol-gel Derived Niobium Oxide Films, *Journal of Chemistry*, 22, pp. 67-72, 1998.

[30] Cardinal T, Fargine., Le Flemg. & Leboiteuxs., Correlations between structural properties of Nb₂O₅-NaPO₃-Na₂B₄O₇ glasses and non-linear optical activities, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 222, 2, 228-234, 1997.

[31] Toderas M., Filipis., & Ardelean I. Structural study of the Fe₂O₃-B₂O₃-BaO glass system by FTIR spectroscopy, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8, 3, pp. 1121–1123, 2006.

[32] Tong H. & Ye J. Building niobate nanoparticles with hexaniobate Lindqvist ions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 1473-1480, 2010.

[33] Mejia, Aura Sofía. Tesis Magíster Científica-física: Estudio de propiedades superficiales de aceros inoxidable nitrurados. Universidad Nacional-Bogotá. 1993

[34] Jonscher, A.K., *Nature*, 267, 673-678, (1977).