

**CONFORMACION DE DISPOSITIVOS TERMISTORES CON
COEFICIENTE POSITIVO DE TEMPERATURA (PTCR)**

**CLAUDIA PATRICIA FERNANDEZ PERDOMO
EDISON RIVERA FIGUEROA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2008**

**CONFORMACION DE DISPOSITIVOS TERMISTORES CON
COEFICIENTE POSITIVO DE TEMPERATURA (PTCR)**

**CLAUDIA PATRICIA FERNANDEZ PERDOMO
EDISON RIVERA FIGUEROA**

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Ingeniero Físico

Director
Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ-PÁEZ
Grupo CYTEMAC – Departamento de Física

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2008**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director _____

JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PAEZ, Dr.
Universidad del Cauca

Jurado _____

CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRÁN, Dra.
Universidad del Cauca

Jurado _____

JESUS EVELIO DIOSA, Dr.
Universidad del Valle

Fecha de sustentación: Popayán, 11 de Febrero de 2009

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su sincera gratitud de manera muy especial a aquellas personas que han contribuido al desarrollo de este trabajo.

- al Doctor **Jorge Enrique Rodríguez Páez** por su dedicación, orientación y valiosos consejos al dirigir y llevar a feliz término este trabajo. Por su amistad, voluntad y comprensión, por los conocimientos impartidos y por confiar en nuestras capacidades y creer que si se puede.
- A la Doctora **Sonia Gaona** y al Doctor **Carlos Rincón** por sus valiosos aportes y por los conocimientos impartidos, además de su contribución en nuestra formación científica y profesional.
- Al grupo **CYTEMAC**, del departamento de Física por el apoyo de espacio y equipos necesarios para la realización de este trabajo.
- A los ingenieros **Rodrigo Muñoz, Alejandra Montenegro, Adolfo Mosquera**, y al químico **Humar Ávila** por sus valiosos aportes, y por servir como guías en nuestros primeros pasos en el laboratorio.
- A los **integrantes** del grupo **CYTEMAC**, que de una u otra nos brindaron su apoyo y confianza.
- A la Dra. **Claudia Fernanda Villaquirán**, profesora de la Universidad del Cauca y al Dr. **Jesus Evelio Dios**, profesor de la Universidad del Valle, quienes con su revisión aportaron para mejorar la presentación del trabajo.

- A los integrantes del **laboratorio de Interfaces** de la Universidad del Valle, por y su directos el Dr. **Rubén Vargas**, por permitirnos realizar las medidas de DSC e impedancia compleja.
- A **Patricia Mosquera**, de la unidad de microscopía, por su invaluable asistencia y paciencia durante la observación y la toma de micrografías
- A todos **mis compañeros y amigos**, por su comprensión y los momentos brindados, no solo en la Universidad sino en el cotidiano vivir. A la **Universidad del Cauca** por brindarme las herramientas necesarias para construir el camino que elegí caminar, porque dentro de la institución pude crecer personal y profesionalmente.
- Especialmente a **nuestras familias**, porque son mi soporte, vital para cumplir este sueño. Gracias de corazón.

TRABAJOS FUTUROS

Mejorar la densidad, empleando como técnica de prensado, un prensado isostático, o empleando métodos de conformación en suspensión como slip casting.

Partir de los polvos obtenidos a 650 independiente de la fase

Mejorar la calidad de las medidas de impedancia compleja.

Emplear otro tipo de doantes como el manganeso o el hierro para mejorar el efecto PTCR.

Estudiar otro método de síntesis del BaTiO₃

Implementación del dispositivo como tal

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	39
1. INTRODUCCIÓN	41
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	43
1.2. JUSTIFICACIÓN	45
1.3. OBJETIVOS	46
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	46
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
1.4. EL TITANATO DE BARIO COMO MATERIAL TECNOLÓGICO	48
1.4.1. MATERIALES CERÁMICOS	48
1.4.2. ASPECTOS GENERALES DEL TITANATO DE BARIO (BaTiO₃)	50
1.5. REFERENCIAS	52
2. SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS CON BASE EN BaTiO₃	55
2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA	55
2.1.1. TRANSICIONES DE FASE DEL BaTiO₃	55
2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL TITANATO DE BARIO	57
2.3. SÍNTESIS DE SISTEMAS DE BaTiO₃ POR COPRECIPITACIÓN	64
2.3.1. GENERALIDADES	64
2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS	69
2.3.2.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL SOLVENTE Y SOLUTO EN EL SISTEMA	69

	<i>(a) Valoración potenciométrica</i>	69
	<i>(b) Uso de la espectroscopia IR para estudiar los polvos cerámicos sintetizados</i>	75
2.3.2.2	EFFECTO DEL pH	79
	<i>(c) Fases cristalinas en las muestras</i>	81
2.3.2.3	EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR DE TITANIO	84
	<i>(a) Valoración potenciométrica de los sistemas</i>	84
	<i>(b) Espectroscopia IR de sólidos obtenidos</i>	85
2.3.2.4	EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS	88
	<i>(c) Morfología y tamaño de las partículas</i>	98
2.3.2.5	ELIMINACIÓN DE FASES SECUNDARIAS	100
2.3.2.6	EFFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS	102
	<i>(d) Análisis térmico diferencial y termogravimétrico</i>	102
	<i>(e) Uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	111
	<i>(f) Microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	113
	<i>(g) Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)</i>	114
2.3.2.7	EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR DE BARIO	115
2.3.3	INCORPORACION DE DOPANTES	125
2.3.3.1	GENERALIDADES	125
2.3.3.2	SISTEMA $Ba_{1-x} Sr_x TiO_3$	126
2.3.3.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DOPANTE	127
	<i>(a) Valoración potenciométrica empleando acetatos de bario y estroncio</i>	127
2.3.3.4.	EFFECTO DE LA TEMPERATURA	130

(a)	<i>Caracterización del sistema que contiene acetato</i>	
(b)	<i>de bario – acetato de estroncio utilizando espectroscopia IR</i>	130
(c)	<i>Fases cristalinas en las muestras</i>	133
2.3.3.5.	EFECTO DEL LAVADO	135
2.3.3.6.	EFECTO DEL CONTENIDO DE Sr²⁺ EN LAS MUESTRAS	140
(d)	<i>Uso de la calorimetría diferencial de barrido</i>	144
(e)	<i>Morfología y tamaño de las partículas</i>	145
2.3.3.7.	EFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR DE ESTRONCIO	148
(a)	<i>Valoración potenciométrica utilizando SrCO₃ como precursor de estroncio</i>	149
(b)	<i>Resultados obtenidos al utilizar SrCO₃ como precursor de estroncio</i>	150
(c)	<i>Difracción de rayos X</i>	152
(d)	<i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	154
2.3.3.8.	SISTEMA Ba_{1-x} La_xTiO₃	155
2.3.3.9.	EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DOPANTE	156
(a)	<i>Valoración potenciométrica empleando acetato como precursor tanto de bario como de lantano</i>	156
2.3.3.10.	EFECTO DE LA TEMPERATURA	158
(a)	<i>Uso de la espectroscopia IR para estudiar sistema utilizando como precursor acetato de bario - acetato de lantano</i>	158
(b)	<i>Fases cristalinas en las muestras</i>	161
2.4.	SÍNTESIS DE SISTEMAS DE BaTiO₃ POR PECHINI	163
2.4.1.	OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	165
2.4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS	168

2.4.2.1.	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG) DE LOS POLVOS CERÁMICOS SINTETIZADOS	168
2.4.2.2.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE LOS POLVOS CERÁMICOS SINTETIZADOS	170
2.4.2.3.	CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE BaTiO ₃	178
2.4.2.4.	DETERMINACIÓN DE LA TRANSICIÓN DE FASE EN LAS MUESTRAS DE BaTiO ₃ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE PECHINI	188
2.4.2.5.	MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE BaTiO ₃ OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE PECHINI	191
2.4.3.	ADICIÓN DE DOPANTES	192
2.4.3.1.	SISTEMA (Ba,Sr)TiO ₃	192
2.4.3.2.	SISTEMA (Ba, La)TiO ₃	215
2.5.	CONCLUSIONES	229
2.6.	REFERENCIAS	232
3.	PROCESAMIENTO CERÁMICO	238
3.1.	ASPECTOS GENERALES	238
3.2.	CONFORMADO CERÁMICO	239
3.2.1.	PRENSADO UNIAXIAL	239
3.3.	SINTERIZACIÓN	242
3.3.1.	FUNDAMENTOS DE LA SINTERIZACIÓN	243
3.4.	CONCLUSIONES	252
3.5.	REFERENCIAS	253
4.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS	255
4.1.	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURA	255
4.1.1.	FASES CRISTALINAS	255

4.1.2. MICROESTRUCTURA	257
4.2. PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DEL BaTiO ₃	267
4.2.1. ASPECTOS GENERALES	267
4.2.2. DOMINIOS FERROELÉCTRICOS EN EL BaTiO ₃	268
4.2.3. PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL BaTiO ₃	271
4.2.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL BaTiO ₃	271
4.2.5. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN LOS BORDES DE GRANO DEL BaTiO ₃	272
4.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE MUESTRAS SINTERIZADAS DEL SISTEMA Ba-Ti	275
4.3.1. CURVAS DE CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA (ϵ Vs T)	275
4.3.2. IMPEDANCIA COMPLEJA	280
(a) <i>Modelo de Debye</i>	290
4.4. BaTiO ₃ EN LA OBTENCIÓN DE TERMISTORES (PTCR)	298
4.4.1. CLASIFICACIÓN DE LOS TERMISTORES	299
4.4.2. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES PTCR	300
4.4.3. MICROESTRUCTURA IDEAL DE LOS MATERIALES PTCR	300
4.4.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES PTCR	300
4.4.5. MECANISMO DE OPERACIÓN DE LOS MATERIALES PTCR	302
4.4.6. USO DE LOS DISPOSITIVOS PTCR	306
4.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SISTEMAS CON BASE EN BaTiO ₃ CONFORMADOS EN ESTE TRABAJO	307
4.6. CONCLUSIONES	310
4.7. REFERENCIAS	313
 ANEXOS	 317

LISTA DE TABLAS

- Tabla 2.1.** Métodos de síntesis para preparación de polvos cerámicos
- Tabla 2.2.** Reactivos empleados para la síntesis de los polvos cerámicos
- Tabla 2.3.** Nomenclatura utilizada para referenciar las muestras estudiadas
- Tabla 2.4.** Concentraciones de HNO_3 y $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ utilizadas para sintetizar los polvos de BaTiO_3 de interés
- Tabla 2.5.** Concentraciones de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y HNO_3 elegidas para estudiar y determinar cuáles serían las más adecuadas para sintetizar los polvos de BaTiO_3 .
- Tabla 2.6.** Grupos funcionales asignados a las principales bandas de los espectros IR que corresponden a muestras sólidas obtenidas de la suspensión que contenía TiO_2 fase rutilo, a diferentes valores de pH.
- Tabla 2.7.** Relación *c/a* obtenida del análisis de deconvolución Lorentziana en los sistemas BTAc-ana y BTAc-ru, tratadas a diferentes temperaturas, durante 2 horas.
- Tabla 2.8.** Relación *c/a* a partir del análisis de deconvolución lorentziana, de las muestras obtenidas de los sistemas BTAc-ana y BTAc-ru, tratadas a diferentes temperaturas, a diferentes tiempos.
- Tabla 2.9.** Consideraciones químicas en la manufactura de PTCR
- Tabla 2.10.** Nomenclatura utilizada para referenciar las muestras de los compuestos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ y $\text{Ba}_{1-x}\text{LaTiO}_3$ por el método de coprecipitación

- Tabla 2.11.** Bandas sobresalientes en los espectros IR de los sólidos dopados con 4, 20 y 40% de Sr^{2+} y tratados a 650 y 1100°C, los cuales fueron previamente lavados con la solución acidificada.
- Tabla 2.12.** Ubicación de los picos en los difractogramas de los sólidos dopados con 4 y 40% de Sr^{2+} , tratados a 1100 °C.
- Tabla 2.13.** pH de equivalencia de los sistemas $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ por el método de coprecipitación
- Tabla 2.14.** pH de equivalencia obtenidos para los sistemas $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.003$ y 0.01 moles de La), determinados de las curvas de valoración de la figura 2.64.
- Tabla 2.15.** Nomenclatura de las muestras de BaTiO_3 sintetizadas por Pechini
- Tabla 2.16.** Valores de tamaño de cristalito obtenidos para las muestras estudiadas con DRX
- Tabla 2.17.** Valores de tamaño de cristalito y relación c/a, de las muestras sintetizadas, obtenidas utilizando análisis Lorenziano.
- Tabla 2.18.** Nomenclatura utilizada para denominar las muestras de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ sintetizadas por Pechini
- Tabla 2.19.** Nomenclatura de las muestras de $(\text{Ba,La})\text{TiO}_3$ sintetizadas por Pechini
- Tabla 3.1** Parámetros de sinterización para los diferentes sistemas estudiados
- Tabla 3.2.** Valores de densidad calculadas por el método convencional y por el método de arquímedes para cada uno de los sistemas estudiados.
- Tabla 4.1** Tamaños promedio de grano de las muestras dopadas y sinterizadas.

- Tabla 4.2** Temperaturas de transición obtenidas de las variaciones de la constante dieléctrica y del parámetro S con la temperatura, para las muestras de BaTiO₃, fase tetragonal libre de fases secundarias, conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y Pechini
- Tabla 4.3** Valores de conductividad máxima obtenidas para las muestra BTAc y BTCp a diferentes frecuencias.
- Tabla 4.4** Valores de temperatura de transición obtenidos para l muestra BTCp a diferentes condiciones de medida.
- Tabla 4.5** Valores de resistencia (pendiente) obtenidos de las curvas de I-V correspondientes a la muestra BTCp.
- Tabla A1.** Nomenclatura y características de las muestras estudiadas con microondas
- Tabla B1.** Variables tomadas en el estudio de las microondas en la síntesis de BaTiO₃
- Tabla B2.** Valores de tamaño de cristalito y relación c/a, de las muestras sintetizadas y sometidas a la acción de las microondas, obtenidas utilizando análisis Lorentziano.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Relación de los cuatro elementos básicos de la ciencia e ingeniería de materiales.
- Figura 2.1.** Celda unitaria ABO_3 tipo perovskita.
- Figura 2.2.** Transiciones de fase del $BaTiO_3$.
- Figura 2.3.** Celdas unitarias de las diferentes fases del $BaTiO_3$
- Figura 2.4.** Estación de síntesis del grupo CYTEMAC Universidad del Cauca, utilizada para la realización de este trabajo.
- Figura 2.5.** Etapas del método de precipitación controlada para la obtención de $BaTiO_3$.
- Figura 2.6** Curvas de valoración potenciométricas de las respectivas concentraciones tanto de solvente como de soluto.
- Figura 2.7.** Curva de valoración potenciométrica, y su derivada, correspondientes al sistema BTAc-ana 0,06 Molar 0.5 Normal.
- Figura 2.8.** Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones con 0,5N de HNO_3 y diferentes concentraciones de $Ba(CH_3COO)_2$.
- Figura 2.9.** Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones con 0,06 M de $Ba(CH_3COO)_2$ y concentraciones de HNO_3 .
- Figura 2.10.** Espectros IR de muestras que se utilizaron para estudiar el efecto de la concentración del soluto sobre las características del sólido sintetizado
- Figura 2.11.** Espectros IR de muestras que se utilizaron para estudiar el efecto de la concentración del solvente sobre las características del sólido sintetizado

- Figura 2.12.** Espectros IR, de las muestras utilizadas para determinar el efecto del pH sobre las características del sólido sintetizado, utilizando las concentraciones de 0.06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0.5N de HNO_3 elegidas.
- Figura 2.13.** Espectro IR correspondiente al sólido obtenido de una solución acuosa con 0,06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0,5N de HNO_3 a un pH de 9, (muestra BTAc-ana).
- Figura 2.14.** Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos obtenidos utilizando como precursor de titanio el TiO_2 fase anatasa a pH 4.5 y pH 9.
- Figura 2.15.** Curvas de valoración potenciométrica para los sistemas BTAc-ana (TiO_2 anatasa) y BTAc-ru (TiO_2 rutilo), con una concentración de síntesis al 0,06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0.5N de HNO_3 .
- Figura 2.16.** Espectros IR correspondientes a muestras solidas obtenidas empleando TiO_2 fase anatasa (a) y TiO_2 fase rutilo (b) como precursores de Ti.
- Figura 2.17.** Porción de los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas empleando TiO_2 fase anatasa (a) y TiO_2 fase rutilo (b), a diferentes valores de pH.
- Figura 2.18.** Espectros IR de muestras sólidas tratadas a diferentes temperaturas, durante 5 min correspondientes a los sistemas: (a) BTAc-ana pH 4.5, (b) BTAc-ru pH 4.5, (c) BTAc-ana pH 9, y (d) BTAc-ru pH 9.
- Figura 2.19.** Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos del sistema BTAc que contenía 0,06 M del precursor de bario y 0,5 N de HNO_3 , sintetizado a pH 9, y que fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas.
- Figura 2.20.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 9 y que fueron tratadas a diferentes temperaturas: (a) BTAc-ana y BTAc-ru tratadas a 750°C durante 2h, (b) BTAc-ana y BTAc-

ru tratadas a 1000°C durante 1h, (c) BTAc-ana y BTAc-ru tratadas a 1100°C durante 5 min.

- Figura 2.21.** Análisis de los difractogramas de DRX correspondientes a muestras BTAc-ru tratadas a diferentes temperaturas: (a) 750°C durante 2h, (b) 1000°C durante 1h y (c) 1100°C durante 5 min, destacando la relación c/a obtenida de las intensidades de los picos (2 0 0) y (0 0 2).
- Figura 2.22.** Análisis de los difractogramas de DRX correspondientes a muestras del sistema BTAc-ana tratadas a diferentes temperaturas: (a) 750°C durante 2h, (b) 1000°C durante 1h y (c) 1100°C durante 5 min, destacando la relación c/a obtenida de las intensidades de los picos (2 0 0) y (0 0 2).
- Figura 2.23.** Curvas de c/a en función de la temperatura, para las muestras BTAc-ana (a), BTAc-ru (b).
- Figura 2.24.** Micrografías tomadas con MET correspondientes a las muestras BTAc-ana, pH 9, y BTAc-ru, pH 9, tratadas térmicamente durante 5 min, (a) y (b) Sin tratamiento térmico, (c) y (d) 500 °C, (e) y (f) 1000 °C, respectivamente.
- Figura 2.25.** (a) Espectros IR correspondientes a la muestra sólida sintetizada a pH 9, BTAc-ana 750°C/2h, lavada con una solución de HCl durante diferentes tiempos y (b) difractogramas de rayos X de esta muestra, sin lavar y lavada durante 4h.
- Figura 2.26.** Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida del sistema BTAc-ana con 0,06 M de precursor y 0,5 N de HNO₃, sintetizado a pH 9.
- Figura 2.27** Cronograma de calentamiento utilizado para tratar térmicamente la muestra BTAc-ana a 650°C.
- Figura 2.28.** Espectros IR correspondientes a la muestra BTAc-ana tratada a 650°C durante diferentes tiempos de tratamiento.

- Figura 2.29.** (a) Difractograma de rayos X y (b) espectros IR correspondientes a la muestra BTAc-ana tratada a 650°C, durante 2h, y luego lavada con una solución de HCl durante 4 y 6 horas.
- Figura 2.30.** Análisis del difractograma de DRX de la muestra BTAc-ana tratada a 650°C, durante 2h y lavada con una solución de HCl durante 6h, considerando los picos (2 0 0) y (0 0 2).
- Figura 2.31.** Espectros IR correspondientes a la muestra BTAc-ana tratada a 750 (a), 1000 (b) y 1100(c) durante diferentes tiempos.
- Figura 2.32.** Difractogramas de DRX de la muestra BTA-ana tratada a 750 (a), 1000 (b) y 1100 °C (c), durante diferentes tiempos.
- Figura 2.33** Deconvolución lorenziana de los Difractogramas de DRX de la figura 2.32 pertenecientes a la muestra BTA-ana resaltando los planos (200) y (002).
- Figura 2.34.** Espectros IR de la muestra BTAc-ana tratada a 750 °C durante 2 horas, manteniendo la muestra en 650 °C diferentes tiempos (a), y los correspondientes difractogramas de la muestra, haciendo la parada en 650 °C durante 30min y sin hacerla (b), análisis Lorenziano de los picos correspondientes a los planos (0 0 2) y (2 0 0), (c).
- Figura 2.35.** Curvas de DSC correspondientes a las muestras BTAc-ana y BTAc-ru tratadas térmicamente a 1100°C durante 5 min
- Figura 2.36.** Fotografías MEB correspondientes a la muestra, BSTAc-ana tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución acidificada durante 6 horas. La barra representa un aumento de x500 (a) y x2000 (b).

- Figura 2.37.** EDS correspondiente a la muestra BTAc-ana pH 9, tratada térmicamente durante 2 horas a 1100 °C.
- Figura 2.38.** Curva de valoración potenciométrica obtenida para el sistema BTCc-ana ($\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ fase anatasa) con una concentración de 0,06M del precursor de bario y 0.5N de HNO_3 (a) y derivada de la curva potenciométrica (b).
- Figura 2.39.** Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas sólidas obtenidas empleando acetato (a) y carbonato (b) como precursores de bario.
- Figura 2.40.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas, empleando carbonato, y que fueron tratadas a diferentes temperaturas durante 2h.
- Figura 2.41.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas empleando carbonato de bario (a) y acetato de bario (b), que fueron tratadas a 1000°C durante 2h. Se centro el interés en los picos correspondientes a los planos (0 0 2) y (2 0 0) que permiten determinar la relación c/a.
- Figura 2.42.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas, empleando carbonato, y que fueron tratadas a 650°C (a), y 1100°C (b), durante 2 horas. Los polvos no han sido lavados con HCl 0.25 N.
- Figura 2.43.** Espectros IR y DRX correspondientes a muestras sólidas sintetizadas, empleando carbonato de bario, tratadas térmicamente a 650 °C (a), y 1100 °C (b), durante 2 horas y lavadas con HCl durante 2 horas.
- Figura 2.44.** DSC de los polvos sintetizados con carbonato de bario y tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas.
- Figura 2.45.** Etapas del método de precipitación controlada utilizadas para la obtención de BaTiO_3 dopado con Sr^{2+}

- Figura 2.46.** Curvas de valoración potenciométrica correspondientes al sistema BSTAAc con concentraciones de 4,20 y 40% de Sr^{2+} (a) y la derivada de cada una de las curvas (b),
- Figura 2.47.** Curva de valoración potenciométrica correspondientes al sistema BSTAAc 40%.
- Figura 2.48.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas que contienen un 4% de dopado (estequiometría $\text{Ba}_{0,096}\text{Sr}_{0,04}\text{TiO}_3$).
- Figura 2.49.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas dopadas con un 40% de estroncio (estequiometría $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$).
- Figura 2.50.** Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras dopadas a 4 y 40% de Sr^{2+} sin tratamiento térmico. o NH_4NO_3 , ▼ TiO_2 , ● $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, x $\text{Sr}(\text{NO}_3)$
- Figura 2.51.** Difractogramas de rayos x correspondientes muestras dopadas con 4 y 40% de Sr^{2+} y tratadas a 1100°C durante 2 horas [* SrCO_3 y ☒ BaCO_3].
- Figura 2.52.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas para una concentración de dopados con 4, 20 y 40% en moles de Sr. (estequiometrías $\text{Ba}_{0,096}\text{Sr}_{0,04}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$), tratadas térmicamente a 650°C y 1100°C , sin lavar y lavadas con una solución acidificada durante 6h.
- Figura 2.53.** Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas dopadas con 4% (a) y 40% de Sr^{2+} (b), tratadas térmicamente a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$, sin lavar y lavadas con una solución acidulada, durante 6h. [Φ estequiometría $\text{Ba}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{TiO}_3$, ϕ $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, * SrCO_3 y ☒ BaCO_3]
- Figura 2.54.** Evolución de los grupos funcionales conforme se aumenta la temperatura de tratamiento para las muestras con las concentraciones de dopado con Sr^{2+} indicadas y que previamente fueron lavadas.

- Figura 2.55.** Evolución de los grupos funcionales en las muestras de interés al aumentar la concentración de dopado con Sr^{2+} , a temperaturas de 650 y 1100°C.
- Figura 2.56.** Evolución de los grupos funcionales presentes en el espectro de los sólidos, con diferentes concentraciones de Sr^{2+} y previamente lavadas (a) grafica de referencia (b).
- Figura 2.57.** Evolución de las fases cristalinas de acuerdo al porcentaje de dopado (a), análisis Lorentziano de los DRX (b)
- Figura 2.58.** Curvas de DSC correspondientes a las muestras BSTAAc 4 (c), BSTAAc 20(b) y, BSTAAc 40(a), tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas, y lavadas con una solución acidulada.
- Figura 2.59.** Fotografía MET de la muestra BSTAAc 40%, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución ácida.
- Figura 2.60.** Fotografías MET de la muestra BSTAAc 40%, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución ácida, imagen de campo claro (a), (c) y imágenes de campo oscuro (b), (d).
- Figura 2.61.** Patrones de difracción de electrones de la muestra en polvo, BSTAAc 40%, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución ácida.
- Figura 2.62.** Curvas de valoración potenciométrica, correspondientes al sistema BSTACc con concentraciones de 4, 20 y 40% en moles de Sr^{2+} (a) y las derivadas de cada una de las curvas (b)
- Figura 2.63.** Evolución de los grupos funcionales conforme se aumenta la concentración en moles de Sr, en el sistema y se trataron a: 650°C (a) y 1100°C (b).

- Figura 2.64.** Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras dopadas con 4 y 40% en moles de Sr (a) y la deconvolución del pico ubicado a $2\theta = 45^\circ$, que da información sobre la tetragonalidad de la muestra, (b) y (c).
- Figura 2.65.** Curvas de DSC correspondientes a las muestras BSTACc 40% (a),y BSTACc 4%(b), tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavadas con una solución ácida.
- Figura 2.66.** Curvas de valoración potenciométrica, correspondientes al sistema BLTAAc con concentraciones de 0.3 y 1% en moles de La (a) y las derivadas de cada una de las curvas (b).
- Figura 2.67.** Curva de valoración potenciométrica correspondiente al sistema BLTAAc 1%
- Figura 2.68.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas de sistemas con porcentajes de dopado del 0.3% en moles de La ($\text{Ba}_{0.997}\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3$) (a) y 1% ($\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$) (b), para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.
- Figura 2.69.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas por coprecipitación, con un porcentaje de dopado de 0.3 y 1% en moles de La y tratadas térmicamente a: (a) 650°C y (b) 1100°C ; estas últimas fueron lavadas durante 6h con una solución acidificada.
- Figura 2.70.** Difractogramas de rayos X de muestras sólidas obtenidas para una concentración de dopado del 0.3 (a)a. y 1% (a)b. , tratada térmicamente a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$, lavadas durante 6h. Análisis Lorentziano para 0.3 % y 1%, (b) y (c) respectivamente.
- Figura 2.71.** Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un complejo metal ácido cítrico y etilenglicol
- Figura 2.72.** Etapas del método Pechini para obtener polvos cerámicos de BaTiO_3

- Figura 2.73.** Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra BTAp_B precalcinado.
- Figura 2.74.** Espectros IR de muestras del sistema bario-titanio obtenidas por el método Pechini, utilizando acetato de bario como precursor, a diferentes valores de pH.
- Figura 2.75.** Espectros IR correspondientes a las muestras BTAp_A (a) y BTAp_B (b) tratadas térmicamente a 650 °C durante dos horas.
- Figura 2.76.** Espectros IR correspondientes a la muestra BTAp_A 650 °C sin lavar (a), y lavada durante diferentes tiempos: (b) 2 horas, (c) 3 horas, y (d) 4 horas.
- Figura 2.77.** Espectros IR correspondientes a la muestra BTAp_B 650 °C horas sin lavar (a) y lavada durante 4 horas en la solución de HCl 0.25 N (b).
- Figura 2.78.** Espectros IR correspondientes a las muestras (a) BTAp_A 1100 °C/2h y (b) BTAp_A 1100 °C/2h que no se sometieron al lavado
- Figura 2.79.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema bario-titanio sintetizadas a pH ácido (a) y pH básico (b) utilizando como precursor de bario el carbonato de bario.
- Figura 2.80.** Espectros de IR de muestras del sistema bario-titanio, sintetizadas a 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) y 1100 °C (e), durante 2 horas, y utilizando como precursor de bario, acetato de bario.
- Figura 2.81.** Espectros de IR de muestras del sistema bario-titanio, sintetizadas a 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) y 1100 °C (e), durante 2 horas, y utilizando como precursor de bario, carbonato de bario.
- Figura 2.82.** Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B tratada térmicamente a 650 °C durante 2 horas

- Figura 2.83.** Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B tratada térmicamente a 650 °C durante 2 horas y lavada 4 horas con la solución de HCl
- Figura 2.84.** Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_B 650 °C/2h lavada 4 horas
- Figura 2.85.** Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_A, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2) que permiten determinar el grado de tetragonalidad de las muestras.
- Figura 2.86.** Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).
- Figura 2.87.** Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_A, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).
- Figura 2.88.** Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_B, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).
- Figura 2.89.** Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B, tratada a 1000 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2)
- Figura 2.90.** Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_A, tratada a 1000 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).

- Figura 2.91.** Análisis Lorenziano de los picos (2 0 0) y (0 0 2) correspondientes a las muestras BTAp_A, BTAp_B, BTCp_A y BTCp_B y que fueron tratadas entre 1000 y 1100 °C durante 2 horas.
- Figura 2.92.** Curvas de DSC correspondientes a la muestra BTAp_B tratada térmicamente a 900, 1000 y 1100 °C, durante 2 horas.
- Figura 2.93.** Curvas de DSC correspondientes a la muestra BTCp_A tratadas térmicamente a 900, 1000 y 1100 °C, durante 2 horas.
- Figura 2.94.** Fotografías de MEB de los polvos cerámicos BTCp_A tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas y con un aumento de (a) x500 y (b) x2000.
- Figura 2.95.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini precalcinadas a 250 °C durante 24 horas, utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.
- Figura 2.96.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a 650 °C durante 2 horas, utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.
- Figura 2.97.** Espectro IR correspondiente a una muestra del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenida por el método Pechini sintetizada a 650 °C durante 2 horas, utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con Sr²⁺ al 40% en moles y lavada con una solución 0.25 N de HCl por 6 horas.
- Figura 2.98.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

- Figura 2.99.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr^{2+} en cantidades de: (a) 4% y (b) 20% en moles y lavadas con HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.100.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini precalcinadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopadas con Sr^{2+} en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.
- Figura 2.101.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopadas con Sr^{2+} en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.
- Figura 2.102.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopadas con Sr^{2+} en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.
- Figura 2.103.** Espectros IR correspondientes a muestras del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr^{2+} en cantidades de: (a) 4% y (b) 20% en moles y lavadas con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.104.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

- Figura 2.105.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini, sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 20% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.106.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.107.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.108.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.109.** Difractograma correspondiente a muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y carbonato de estroncio, dopada con Sr^{2+} al 4% molar y lavada con HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.110.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.111.** Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante

2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Figura 2.112. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Figura 2.113. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Figura 2.114. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Figura 2.115. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Figura 2.116. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

- Figura 2.117.** Fotografías de MET de campo oscuro de los polvos cerámicos BSTACp_A tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas y con una barra de (a) 500nm y (b) 200nm.
- Figura 2.118.** Fotografías de MET de campo claro de los polvos cerámicos BSTACp tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas. La barra representa 200 nm en (a) y 100 nm en (b), (c) y (d) patrones de difracción de electrones correspondientes a (a) y (b) respectivamente.
- Figura 2.119.** Espectros IR correspondiente a muestras del sistema (Ba,La)TiO₃ dopadas con 0.3% en moles de lantano, utilizando: (a) carbonato de bario a pH ácido, y (b) acetato de bario a pH 9. Obtenidas por el método Pechini y precalcinadas a 250 °C durante 24 horas.
- Figura 2.120.** Espectros IR correspondiente a muestras del sistema (Ba,La)TiO₃ dopadas con 1% en moles de lantano, utilizando: (a) carbonato de bario a pH ácido, y (b) acetato de bario a pH 9. Obtenidas por el método Pechini y precalcinadas a 250 °C durante 24 horas.
- Figura 2.121.** Espectros IR correspondientes a las muestras: (a) BTAAp_0.3 y (b) BTAAp_1, tratadas térmicamente a 650 °C durante dos horas.
- Figura 2.122.** Espectros IR correspondientes a la muestra BLTAAp dopada con 0.3% en moles de lantano, tratada térmicamente a 1100 °C durante 2 horas; Sin lavar (a) y lavada durante 6 horas con una solución 0.25 N de HCl (b)
- Figura 2.123.** Espectros IR correspondientes a la muestra BLTAAp dopada con 1% en moles de lantano, tratada térmicamente a 1100 °C durante 2 horas; Sin lavar (a) y lavada durante 6 horas con una solución 0.25 N de HCl (b)
- Figura 2.124.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema (Ba,La)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 0.3% en moles de La³⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

- Figura 2.125.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema (Ba,La)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 1% en moles de La³⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.126.** Difractograma correspondiente a una muestra del sistema (Ba,La)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y acetato de lantano, dopada con 0.3% en moles de La³⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.127.** Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema (Ba,La)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 0.3% en moles de La³⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.128.** Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema (Ba,La)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 1% en moles de La³⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.
- Figura 2.129.** Fotografías de MET de campo oscuro de los polvos cerámicos BSTACp tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas. La barra representa 2 μm en (a) y 100 nm en (b), (c) y (d) patrones de difracción de electrones correspondientes a (a) y (b) respectivamente.
- Figura 2.130.** Fotografías de MET de alta resolución de los polvos cerámicos BLTCap dopados con 0.3% en moles de lantano y tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas. La barra de (a) 20 nm y (b) 5 nm.
- Figura 3.1.** Troquel de prensado uniaxial
- Figura 3.2** Secuencia para realizar el prensado unidireccional de un material en polvo

- Figura 3.3.** Curvas de densidad en función de la presión obtenidas para los sólidos sintetizados por el método de coprecipitación, BTAc, (a) y precursor polimérico (Pechini), BTCp, (b).
- Figura 3.4.** Programa de calentamiento empleado durante el proceso de sinterización de las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados en este trabajo
- Figura 3.5** Curvas de densidad en función de la temperatura correspondiente a sólidos conformados utilizando polvos obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini), tanto con precursor carbonato de bario BTCp (a), como acetato BTAp (b) y coprecipitación BTAc (c).
- Figura 3.6.** Curvas de densidad en función el tiempo, a temperatura constante $T=1200^{\circ}\text{C}$, de piezas conformadas con polvos obtenidos por el método de coprecipitación, BTAc, (a) y precursor polimérico (Pechini), BTAp (b).
- Figura 4.1.** Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos conformados con polvos sintetizados por el método Pechini, BTCp (a), BTAp (b) y coprecipitación (c), destacando los picos utilizados para determinar el grado de tetragonalidad de la muestra (picos (002) y (200)).
- Figura 4.2.** Micrografías MEB de los sólidos obtenidos por el método Pechini, BTCp (a) y por el método de coprecipitación, BTAc (b), después de la etapa de sinterizado.
- Figura 4.3.** Fotografías de MEB correspondientes a sólidos sinterizados de los sistemas denominados (ver tablas 2.9 , 2.18 y 2.19): BSTAAc 4% (a), BSTAAc 40% (b), BST AAP 4% (c), BSTAAp 40% (d), BLT CAp 0.3% (e), BLTAAc 0.3% (f)
- Figura 4.4.** Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BSTAAc 40%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 100 μm), (b) superficie

de fractura (10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente)

Figura 4.5. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BSTAAp 40%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 10 μm), (b) superficie de fractura (10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente)

Figura 4.6. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BLTAAC 0.3%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 10 μm), (b) superficie de fractura (10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente)

Figura 4.7. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BLTCap 0.3%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 10 μm), (b) superficie de fractura (10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente).

Figura 4.8. Movimiento del ion Ti^{4+} dependiendo de la dirección del campo eléctrico (a) hacia arriba o (b) hacia abajo.

Figura 4.9. Cargas asociadas con la polarización espontanea (a), formación de dominios de 180° (b).

Figura 4.10. Polarización en un cerámico. Material con dominios desorientados (a), y otro con dominios orientados por acción de un campo eléctrico de módulo E (b) ^[4].

Figura 4.11. Curva de histéresis para un cerámico de BaTiO_3 .

- Figura 4.12.** Representación esquemática del gradiente estructural dentro de un grano de BaTiO₃.
- Figura 4.13.** Constante dieléctrica relativa (ϵ_r) en función del tamaño de grano del BaTiO₃.
- Figura 4.14.** Curvas ϵ_r en función de la temperatura para muestras obtenidas por coprecipitación BTAc y por pechini (BTCp).
- Figura 4.15.** Curvas ϵ vs T para muestras dopadas con Sr obtenidas por el método de coprecipitación y pechini BSTAAc y BSTCAp (a) y muestras dopadas con La obtenidas por coprecipitación y pechini, BLTAAc 0.3 y BLTCAp 0.3 (b).
- Figura 4.16.** Esquemas que indican la estructura del BaTiO₃ policristalino, (a), el circuito eléctrico equivalente (b) y el diagrama de impedancias (c).
- Figura 4.17.** Curvas de impedancia correspondientes a muestras conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación, BTAc, para varias temperaturas (a), curva característica del sistema (b) y curva del modulo de la impedancia en función de la temperatura (c).
- Figura 4.18** Curvas de impedancia correspondiente a muestra, conformada con polvos sintetizados por pechini, BTCp, para varias temperaturas (a), Curva característica del sistema (b) y curva del modulo de la impedancia en función temperatura (c).
- Figura 4.19.** Curvas de impedancia compleja correspondientes a muestras conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación BSTAAc 40 (a), para varias temperaturas (b), y obtenida por pechini BSTACp 40 (c), para varias temperaturas (d).
- Figura 4.20.** Curvas de impedancia correspondientes a muestra conformada con polvos sintetizados por pechini BLTCAp 40 (a), y considerando varias temperaturas (b).

- Figura 4.21.** Curvas de conductividad en función de la frecuencia para la muestra conformada con polvos obtenidos por coprecipitación y pechini BTAc y BTCp (a), (c) y curvas $\log \sigma$ en función de $\log f$, para BTAc y BTCp,(b) y (d).
- Figura 4.22.** Dependencia con la temperatura del exponente s , de la ecuación de potencia de Jhonser, en el sistema BTAc (coprecipitación) (a), y BTCp (Pechini) (b).
- Figura 4.23.** Curvas de conductividad en función de la frecuencia para muestras dopadas con estroncio y lantano, conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y pechini: BSTAAc 40 (a), BCTACp 40 (c) y BLTCAP 0.3(e), y curvas log-log para BSTAAc 40 (b) , BSTACp 40 (d) y BLTCAP 0.3 (f).
- Figura 4.24.** Dependencia de la conductividad con la temperatura en los sistemas BTAc (coprecipitación) para las frecuencias de: 100KHz (a),1MHz(b) y BTCp (pechini), 100KHz (c) y 1MHz(d).
- Figura 4.25.** Dependencia de la conductividad con la temperatura para los sistemas dopados con 40% de Sr, BSTAAc (coprecipitación) (a) y BSTACp (pechini) (b). para frecuencias de 10, 15 y 20 KHz
- Figura 4.26.** Comportamiento del dispositivo PTCR en función de la temperatura
- Figura 4.27** Característica corriente – voltaje de un resistor PTCR mostrando la superposición de la característica de un PTCR ideal y un varistor ideal.
- Figura 4.28** Característica I-V de un PTCR real a diferentes ambientes de temperaturas.
- Figura 4.29** Barrera de potencial de un borde de grano en el BaTiO_3 .

- Figura 4.30.** Curvas características de corriente – voltaje de un resistor PTCR a varias temperaturas [7].
- Figura 4.31** Curva R-T, obtenida a condiciones ambientales (a), y Curva de histéresis, correspondientes a la muestra BTCp, a condiciones ambientales, a presiones de 0,9 y 0,7 bar (b).
- Figura 4.32** Curvas I-V del sistema BTCp para diferentes temperaturas.
- Figura A1.** Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema Ba-Ti-O sin tratamiento térmico, sin microondas (a), 300W (b) y 1000W (c).
- Figura A2.** Espectros IR de la muestra sólida empleando 300W de potencia, BTA3c-micro (a) y tratada a 1000W de potencia, BTA10c-micro (b), tratadas térmicamente a 650 y 1100°C durante dos horas
- Figura A.3** Espectros IR de la muestra sólida empleando 300W y 1000W de potencia, Tratada a 650°C (a) y 1100°C durante dos horas (b), previamente lavados con una solución acidificada.
- Figura A4.** Difractograma de rayos x correspondiente al sólido seco obtenido empleando una potencia de 1000W de potencia
- Figura A.5** Difractogramas de rayos x correspondientes a los sólidos secos obtenido empleando una potencia de 1000W de potencia, tratados térmicamente a 650°C (a) y a 1100°C durante dos horas (b)
- Figura B1.** Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, precalcinadas a 250 °C, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.
- Figura B2.** Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico,

sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

Figura B3. Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, precalcinadas a 250 °C, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

Figura B4. Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

Figura B5. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 300 W.

Figura B6. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 1000 W

Figura B7. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 300 W

Figura B8. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido,

sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 1000 W

Figura B9. Análisis Lorenziano de los picos (2 0 0) y (0 0 2) correspondientes a las muestras BTA3p_B-micro, BTA10p_B-micro, BTC3p_A-micro y BTC10p_A-micro, tratadas entre 1100 °C durante 2 horas.

RESUMEN

Los materiales basados en titanato de bario son de gran importancia para la industria de cerámicos electrónicos. Son, en cantidad los más importantes electrocerámicos en lo que se refiere a aplicaciones microelectrónicas debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y dieléctricas. Entre algunas de sus aplicaciones, son la base de capacitores multicapa y termistores con coeficiente de temperatura positiva (PTCR).

En el trabajo de investigación que se reporta en este documento se utilizaron dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos con base en titanato de bario: co-precipitación y precursor polimérico, también conocido como método Pechini. En ambos procesos se consideraron variables tales como la naturaleza del precursor, pH, temperatura de síntesis, entre otras.

Las muestras sólidas obtenidas, fueron caracterizadas por medio de diferentes técnicas; Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-x (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). De esta manera se seleccionaron las muestras más adecuadas para conformar piezas cerámicas compactas a las cuales se les realizó tanto caracterización microestructural como eléctrica. Entre las últimas fue realizada las medidas de impedancia compleja, resistencia en función de la temperatura y constante dieléctrica; que reafirman la presencia del efecto termistor en los cerámicos sinterizados.

1. INTRODUCCIÓN

A través de la historia, la humanidad se ha dedicado a generar conocimiento a través de actividades de investigación para obtener materiales a utilizar en el entorno social. Por ejemplo, las primeras civilizaciones humanas usaron materiales existentes en la naturaleza como piedras, madera y arcilla para mejorar su calidad de vida, siendo este periodo conocido como la “Era de piedra”. De forma natural se fueron descubriendo técnicas para producir materiales con mejores propiedades, y fue así como se llegó a la llamada “Revolución Industrial” donde se comenzó a utilizar de manera masiva el hierro, el acero y otros metales en la cotidianidad de la vida del hombre.

Con el fin de mejorar y producir materiales con determinadas propiedades: eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas o combinaciones de ellas, los científicos han estudiado las relaciones existentes entre la síntesis, composición, estructura, propiedades y desempeño del material (figura 1.1).

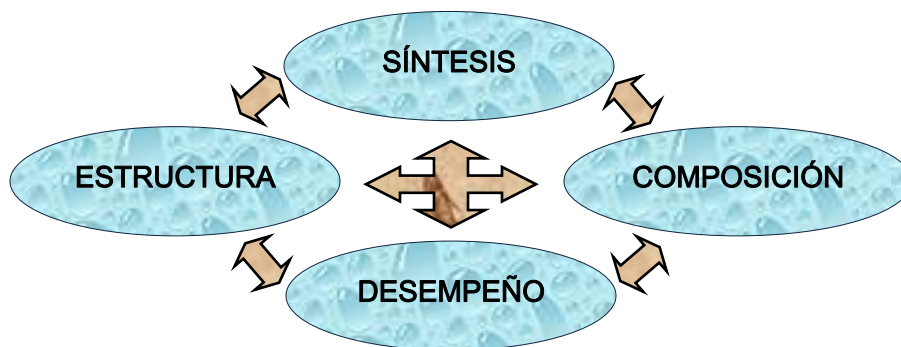


Figura 1.1. Relación de los cuatro elementos básicos de la ciencia e ingeniería de materiales

Con el conocimiento y entendimiento obtenido acerca de los materiales se ha posibilitado el diseño y producción de numerosos materiales que satisfacen las necesidades tecnológicas de la sociedad actual. Se ha llegado a un punto tal que los ingenieros y científicos de materiales poseen las habilidades y un sinfín de

recursos tecnológicos para diseñar y obtener materiales desde escalas nanométricas, e incluso atómicas, capaces de realizar funciones específicas de manera eficaz. Todos estos cambios en la percepción de los ingenieros y científicos sobre los materiales, y el impacto de ellos en la sociedad, han llevado a pensar que nos encontramos en la “Era del diseño de materiales” [1].

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los requerimientos de la actual tecnología exige que los dispositivos eléctricos y electrónicos presenten muy buena funcionalidad y alta confiabilidad en servicio, que puedan ser diseñados con cierto grado de reproducibilidad, y que presenten un tiempo de vida adecuado. Para garantizar estas condiciones es necesario conocer muy bien el fenómeno que rige el comportamiento del dispositivo de interés, determinar la relación estructura-propiedades del mismo y optimizar las condiciones de procesamiento.

Ahora bien, los termistores no son ajenos a estos requerimientos. El comportamiento de estos dispositivos puede ser mejorado controlando adecuadamente la síntesis de la materia prima, proceso que a su vez está determinado por la naturaleza de los precursores utilizados en el mismo. Las rutas químicas, son las más utilizadas para dar cumplimiento a estos requerimientos. Sin embargo, las vías de síntesis desarrolladas hasta el momento presentan algunos problemas en común. Por un lado, la complejidad de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso repercuten directamente en la reproducibilidad de las características del polvo cerámico y por supuesto en la funcionalidad del dispositivo, en el presente caso el de los termistores PTCR. Por otro lado, el problema del costo económico de los dispositivos ya que en algunos casos los precursores pueden llegar a ser muy costosos (por ejemplo los alcóxidos).

Este documento trabajo de investigación se basó en la elección del método de síntesis más adecuado para obtener titanato de bario cúbico o tetragonal, y titanato de bario dopado con lantano o estroncio, con alto porcentaje

de reproducibilidad, así como de los precursores adecuados, la optimización del pH, y de los tratamientos térmicos con el fin de obtener polvos cerámicos de tamaño nanométrico y que presenten la fase cristalina de interés. A estos polvos cerámicos se les determinó los parámetros más adecuados para su sinterización, tales como presión de conformado, densidad y temperatura de sinterización para obtener dispositivos termistores con coeficiente positivo de temperatura PTCR.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Los materiales electrocerámicos exhiben propiedades eléctricas y magnéticas que dependen de parámetros como la concentración de impurezas, la temperatura y el voltaje de operación, entre otros. Estas propiedades hacen que ellos se utilicen en una amplia gama de aplicaciones, lo que los ha convertido en una pieza fundamental para el desarrollo tecnológico y en centro de atracción para la investigación de los países.

En la ejecución del presente trabajo se consideraron dos aspectos: el científico-tecnológico y la formación de talento humano.

El primer aspecto considera el conocimiento científico-tecnológico acerca de los métodos de síntesis de la materia prima y el procesamiento cerámico de los dispositivos PTCR, que se adquirió durante el desarrollo de este trabajo. Estos conocimientos permitieron mostrar características sobre los distintos fenómenos que presentan los termistores, optimizar las metodologías de síntesis de materia prima propuestas y de conformado de los dispositivos PTCR e indicar aplicaciones tecnológicas que incentiven a investigadores e industriales a desarrollar este tipo de materiales.

En cuanto a la formación de talento humano, es absolutamente necesario que la academia realice un gran esfuerzo para aportar a la solución del problema de deficiencia en tecnología propia que presenta el país en este campo.

Considerando que toda investigación lleva incluida una formación en el campo de interés, además que permite fortalecer los conocimientos básicos adquiridos durante la carrera.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar la materia prima y conformar dispositivos termistores, con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), basados en el sistema BaTiO_3 dopado con estroncio (Sr) y/o lantano (La).

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar la materia prima para conformar termistores, utilizando para ello los métodos de precursor polimérico (Pechini) y precipitación controlada.
- Determinar el efecto y optimizar los principales parámetros involucrados en los métodos de síntesis que se utilizaran, entre ellos pH, naturaleza del precursor, concentración de los dopantes, temperatura y naturaleza del solvente.
- Caracterizar fisicoquímicamente la materia prima utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia electrónica de barrido (MEB).
- Determinar las condiciones más adecuadas para el tratamiento térmico de la materia prima para garantizar en la muestra la presencia solamente de la fase de interés, $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ ó $(\text{La},\text{Ba})\text{TiO}_3$.
- Estudiar la sinterabilidad de la materia prima obtenida con el fin de determinar las condiciones más adecuadas para el procesamiento cerámico de la misma.

- Conformat termistores PTCR y caracterizarlos tanto microestructural como eléctricamente.

1.4. EL TITANATO DE BARIO COMO MATERIAL TECNOLÓGICO

1.4.1. MATERIALES CERÁMICOS

El avance tecnológico que se ha producido, tanto en el siglo XX como en el actual, ha permitido el desarrollo de nuevos materiales. Inicialmente, los cerámicos eran considerados como pobres conductores eléctricos, o aislantes, y simplemente se utilizaban para obtener cerámicas tradicionales; baldosas, tejas, ladrillos, entre otros. Con el desarrollo de las nuevas tecnologías se han sintetizado materiales, entre ellos materiales cerámicos, con propiedades antes impensables como por ejemplo materiales electrocerámicos, electroópticos, manegtoceramicos, cerámicos duros, etc ; Un ejemplo bastante evidente son las investigaciones llevadas a cabo sobre materiales semiconductores. Se puede decir que el transistor de estado sólido ha cambiado la historia de la humanidad, ahora es posible recoger y archivar gran cantidad de información en un espacio muy reducido, y el acceso a ella, o su procesamiento, requiere intervalos de tiempo cortos y puede intercambiarse fácilmente. Un ordenador personal puede ser un símbolo poderosamente descriptivo de nuestro tiempo.

El titanato de bario (BaTiO_3) es uno de los materiales electrocerámicos clásicos, siendo el primer material ferroeléctrico cerámico desarrollado y fabricado en grandes producciones para diversas aplicaciones dentro del mercado de componentes electrónicos.

El descubrimiento del titanato de bario se realizó de manera simultánea e independiente en la década de los 40' por Wainer y Salomón en Estados Unidos, Wul and Golman, en Rusia, y Ogawa en Japón ^[2]. Los primeros monocristales fueron desarrollados en 1947 a partir de una solución de BaCO_3 y TiO_2 en sales fundidas de BaCl_2 y solo dos años después se publicó un estudio sobre el BaTiO_3

monocristalito incluyendo su química cristalina, su comportamiento eléctrico y calórico, además de la estructura de dominios y relaciones termodinámicas importantes.

Desde sus comienzos este compuesto presentó un gran número de aplicaciones en la industria electrónica. Sus propiedades dieléctricas lo han convertido en un material básico en la fabricación de condensadores cerámicos, más concretamente en los condensadores cerámicos multicapa ^[2]. Los condensadores cerámicos representan al sector más amplio del mercado de la electrocerámica tanto en el Japón y EEUU como en Europa ^[3]. Esto ha motivado a que se realicen grandes esfuerzos en la mejora de las propiedades dieléctricas y en la disminución de los costos de producción.

Actualmente, las investigaciones están orientadas hacia el desarrollo de cerámicos manométricos ^[4] y de películas delgadas ^[5] garantizando lo reproducible de su funcionalidad. Para ello se consideran los elementos mostrados en la figura 1.1, empezando con el estudio de diferentes métodos para sintetizar el compuesto, hasta obtener el producto con las características deseadas.

Una de las líneas de trabajo más importante se centra en la modificación del BaTiO₃ cerámico mediante la incorporación de dopantes ^[6], con el fin de que presente un buen comportamiento durante su procesamiento y mejores propiedades del dispositivo. Sin embargo, la utilización de dopantes plantea a su vez nuevas dificultades. Las cantidades de aditivos que se deben emplear son muy pequeñas dificultando así la homogeneidad composicional del material tras el dopado, resultado que presenta fuertes heterogeneidades en el material, deteriorando sus propiedades y dificultando su reproducibilidad.

1.4.2. ASPECTOS GENERALES DEL TITANATO DE BARIO (BaTiO_3)

Durante la segunda guerra mundial se aceleraron las investigaciones para sustituir los frágiles condensadores de mica dando lugar al estudio de materiales cerámicos basados en TiO_2 . Entre los resultados arrojados por este estudio se detectaron anomalías dieléctricas en titanatos y circonatos de iones alcalinotérreos y se descubrió el carácter ferroeléctrico del titanato de bario. Estas investigaciones permanecieron bajo secreto hasta que al final de la guerra se permitió la publicación de los resultados ^[7].

El BaTiO_3 es hasta la fecha el material ferroeléctrico más investigado. Es extremadamente interesante desde el punto de vista de la ciencia del estado sólido debido a que su estructura es mucho más simple que la de cualquier otro ferroeléctrico conocido. Entre las propiedades más sobresalientes que presenta el titanato de bario se pueden destacar su estabilidad tanto química como mecánica, sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y su fácil sintetizado para uso en muestras de cerámica policristalina ^[3].

La gran versatilidad de los dispositivos basados en BaTiO_3 se debe a sus características eléctricas excepcionales. En particular, deben mencionarse, su alta constante dieléctrica a temperatura ambiente, sus propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas, y cuando es dopado, con los aditivos apropiados, sus propiedades semiconductoras. Puesto que el BaTiO_3 y otros titanatos forman fácilmente soluciones sólidas con óxidos como ZrO_2 o SnO_2 ^[8], sus propiedades eléctricas pueden variarse dentro de ciertos límites para obtener dispositivos que exhiban una respuesta determinada.

Como se mencionó anteriormente, el titanato de bario es utilizado en una gran variedad de aplicaciones en la industria electrónica. Así, los materiales basados en BaTiO_3 hallan su utilidad en la manufactura de piezocerámicos entre los que se

incluyen: transductores electromecánicos, generadores de alta tensión, resistores electromecánicos y filtros utilizados en el campo de las telecomunicaciones ^[4]. Por otra parte, las propiedades piroeléctricas del BaTiO₃ ofrecen un amplio campo de aplicaciones en dispositivos de detección infrarroja. Recientemente se han desarrollado materiales cerámicos transparentes basados en BaTiO₃ que son utilizados en el diseño de productos optoelectrónicos. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones del BaTiO₃ se encuentran en la manufactura de una amplia variedad de capacitores cerámicos y resistores con coeficiente positivo de temperatura (termistores PTCR) ^[9].

En la actualidad, la mayor parte de las limitaciones que presentan el titanato de bario y los materiales basados en él, están relacionadas con su procesamiento y no con las propiedades intrínsecas del material, por este motivo sigue abierta la posibilidad tanto de mejorar su uso actual como desarrollar nuevas aplicaciones ^[10].

1.5. REFERENCIAS

- [1] Gao, W., Sammes, N. An introduction to electronic and ionic materials. World scientific, pp. 1- 2 and 191. 1999.
- [2] Caballero Cuesta A., Diseño de materiales basados en BaTiO₃ con microestructura controlada aplicables como condensadores cerámicos multicapa. Tesis doctoral. 1994.
- [3] Shirane, J. Ferroelectric Crystals, Dover Edition, pp. 109-210. 1993.
- [4] W. Luana, L. Gaob, H. Kawaokac, T. Sekinoc, K. Niiharac Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering., Ceram. Int, 30, p.p 405–410,(2004).
- [5] Pradeep P. P., Subas H.R., Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO₂ system, Review, J. Mater. Sci.,1990, 25,1169-1183.
- [6] Brzozowski, E., Castro, M.S. Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. J. Eur. Ceram. Soc, Vol. 20 2347-2351, 2000.
- [7] Kanzig, W. History of Ferroelectricity 1938 - 1955. Ferroelectrics, 74, pp. 285-291. 1999.
- [8] Brzozowski, E. Desarrollo de cerámicos basados en BaTiO₃ para su aplicación en la industria electrónica, Tesis doctoral, Universidad de Mar del Plata, Argentina, 2000.

- [9] H. G. Unruch, Ferroelectrics in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, electronic Ed. Wiley – VCH Verlag, 2002.
- [10] Fernández L.J. Influencia del procesamiento cerámico en las relaciones microestructurales y propiedades del BaTiO₃. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España.1990.

2. SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS CON BASE EN BaTiO₃

2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

El titanato de bario presenta la misma estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO₃) la cual es conocida como estructura tipo perovskita. Esta red cristalina es adoptada por múltiples compuestos del tipo ABO₃, donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8 – 12, que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno. En el caso específico de la estructura del BaTiO₃, los iones bario ocupan los sitios A y el ion titanio ocupa el sitio B (figura 2.1).

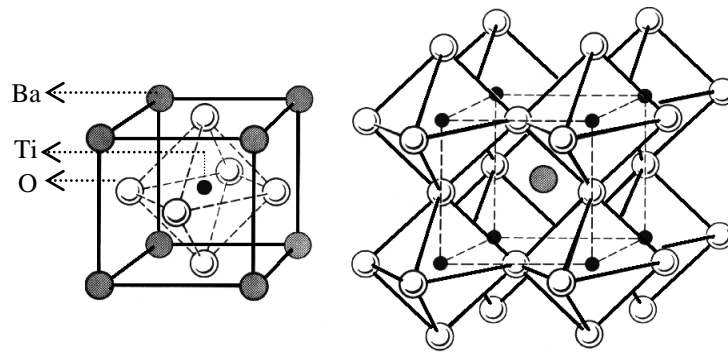


Figura 2.1. Celda unitaria ABO₃ tipo perovskita

2.1.1. TRANSICIONES DE FASE DEL BaTiO₃

A temperaturas por encima del punto de Curie (cerca a 120 °C), el titanato de bario es un material paraeléctrico y presenta simetría cúbica, la cual es estable por encima de 120°C hasta temperaturas muy altas (1460°C), a las cuales aparece la fase hexagonal, por debajo de la temperatura de Curie, el material paraeléctrico se transforma espontáneamente en un ferroeléctrico debido a que la estructura se

deforma y cambia en cerca del 1% su parámetro de red; la estructura se convierte en tetragonal ^[1]; y se mantiene hasta los 5 °C. Por debajo de 5 °C una nueva fase aparece, la cual tiene una simetría ortorrómbica, tal como se puede apreciar en la figura 2.2. Esta fase es todavía ferroeléctrica pero la dirección de la polarización espontánea es ahora paralela a una de las direcciones del cubo original. Esto es usado para considerar la celda unitaria ortorrómbica, estable por debajo de 5 °C, como una distorsión de la celda cúbica original (estable por encima de 120°C). Esta distorsión consiste en una elongación de una de las caras diagonales del cubo original (dirección polar) y una compresión de otra cara diagonal (figura 2.3).

Por otra parte, existen doce direcciones equivalentes en la fase cúbica y doce direcciones posibles de polarización espontánea en la fase ortorrómbica; para la mayoría de los propósitos es necesario retener ejes casi paralelos al borde del cubo original. La distorsión romboédrica consiste en un alargamiento de la celda cúbica original a lo largo de una de las diagonales del cuerpo. Como hay ocho ejes equivalentes en la red cúbica, hay también muchas direcciones permitidas de polarización espontánea en la fase romboédrica.

La fase ortorrómbica del titanato de bario es estable desde 5 °C hasta -90 °C. A -90 °C aparece una tercera fase de transición y hay un cambio en la simetría cuando se enfría, de ortorrómbica a romboédrica; el eje polar se encuentra a lo largo de una de las direcciones del cubo original.

La fase tetragonal del titanato de bario ha sido objeto de la mayoría de las investigaciones relacionadas con este material, debido a que esta fase es estructuralmente simple y también estable a temperatura ambiente.

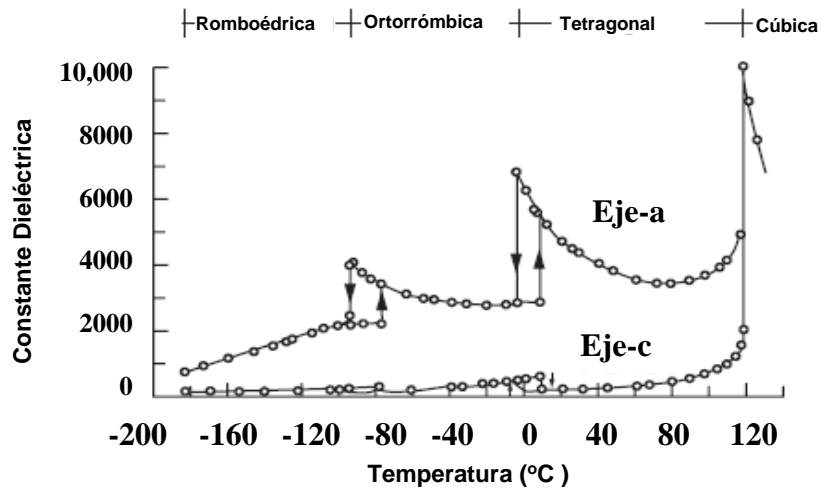


Figura 2.2. Transiciones de fase del BaTiO₃.

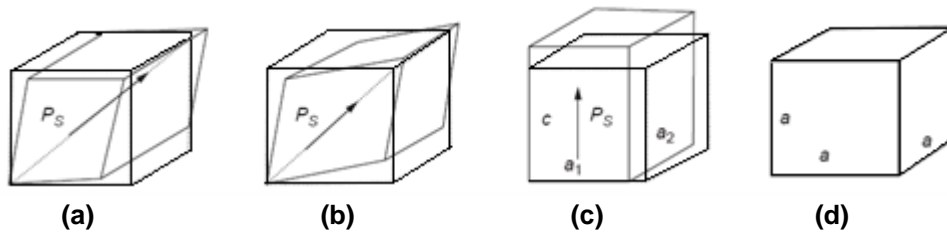


Figura 2.3. Celdas unitarias de las diferentes fases del BaTiO₃:
 (a) romboédrica, (b) ortorrómbica, (c) tetragonal y (d) cúbica.
 Las flechas indican la dirección de la polarización espontánea en cada caso.

2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL TITANATO DE BARIO

Los métodos de síntesis de BaTiO₃ pueden clasificarse del siguiente modo [2,3]:

- Proceso tradicional por reacción en estado sólido.
- Procesos por vía húmeda.
- Procesos que involucran evaporación - descomposición.
- Método por sol - gel.
- Síntesis hidrotermal.

● **Método tradicional de síntesis por reacción en estado sólido.**

Convencionalmente, el BaTiO_3 se obtiene propiciando reacciones en estado sólido entre BaCO_3 y TiO_2 [4]. Esta reacción, cuando ocurre en el aire, se puede dividir en tres etapas básicas: primero, la formación de BaTiO_3 a expensas de TiO_2 por difusión del bario desde el carbonato de bario; segundo, la formación de Ba_2TiO_4 por la reacción del BaCO_3 con el primer metatitanato formado y finalmente la transformación Ba_2TiO_4 a BaTiO_3 [5]. La formación de fases intermedias, antes de la formación completa del titanato de bario, es apreciable. Además, la síntesis de estos materiales a altas temperaturas ocasiona la formación de polvos de BaTiO_3 con tamaño de partícula relativamente alto, presencia de aglomerados y normalmente múltiples fases [6].

● **Proceso de síntesis por vía húmeda.**

A partir de un tratamiento a bajas temperaturas, las sales complejas dobles de Ba y Ti pueden ser utilizadas como precursores para la síntesis de BaTiO_3 . El proceso se basa en la premisa que la estructura cristalina de una sal mixta estequiométrica imparte a su producto de calcinación la misma estequiometría 1:1 [7]. Algunas de las rutas de síntesis por vía húmeda más comunes son las que se describen a continuación.

Ruta del oxalato.

La ruta del oxalato ha sido una de las más extensamente estudiadas entre los procesos de síntesis de BaTiO_3 . En este método, se incorpora una mezcla de TiCl_4 y BaCl_2 en una solución acuosa de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) a 85°C . Luego de realizar la agitación vigorosa de la mezcla, se obtiene oxalato de bario y titanio hidratado ($\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como producto de precipitación. La pirólisis de este compuesto origina BaTiO_3 [8].

Ruta del citrato.

El método desarrollado por Pechini M.P.^[8] consiste en la precipitación de un citrato de bario y titanio ($\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a partir de una solución formada por una fuente de Ti (óxido, alcóxido, etc.) y una fuente de bario (óxido, hidróxido o carbonato) en un exceso de ácido cítrico y alcohol. Luego de la remoción del solvente, se obtiene una resina amorfa que contiene los cationes Ba y Ti. Al calcinar este producto a temperaturas del orden de 650°C , se obtiene un polvo de BaTiO_3 ^[9].

Síntesis por mecanoquímica

La acción de molienda induce la cinética de reacción entre los precursores, lo que da como resultado una mezcla íntima y un refinamiento de la estructura del grano a escala nanométrica, permitiendo que la reacción ocurra durante el periodo de molienda^[10]. Las reacciones químicas, que requieren normalmente altas temperaturas, se pueden activar durante la molienda a temperatura ambiente. Posteriormente se forma el producto que resulta en granos individuales de tamaño nanométrico en una matriz del subproducto, en tiempo relativamente corto. En algunos procesos es útil acompañar la molienda con un tratamiento térmico a baja temperatura para asegurar que la reacción sea completa antes de que el subproducto se quite, obteniéndose nanoaglomerados puros del nanopolvo ^[11].

● *Métodos de síntesis que involucran evaporación - descomposición.*

Los procesos de evaporación - descomposición se fundamentan en el principio general de que las mezclas de cationes (en forma de sales metálicas o ácidos carboxílicos) pueden dispersarse uniformemente en un solvente simple. El solvente es eliminado posteriormente, dejando un residuo sólido en el que la distribución de los cationes es la misma respecto de la solución inicial. Finalmente,

el residuo sólido se descompone por calcinación para originar BaTiO₃. La descomposición térmica procede vía la formación de BaCO₃ y TiO₂. Por lo tanto, la reacción en estado sólido es, en esencia, la misma que en el caso de la vía tradicional de síntesis de BaTiO₃. La baja temperatura que se requiere para la formación de BaTiO₃ es una consecuencia del mezclado uniforme de las fases BaCO₃ y TiO₂, lo que evita la necesidad de largos caminos de difusión.

Sin embargo, la mayoría de las soluciones que contienen dos o más cationes tienden a segregarlos mientras el solvente es eliminado. Este fenómeno depende de varios factores, pero una forma de evitarlo es a partir de la eliminación veloz del solvente a partir de una etapa de secado por spray ^[2]. (el método de síntesis por evaporación – descomposición requiere de un mayor desarrollo antes de ser considerado una ruta viable para la preparación de polvos de BaTiO₃ ^[8]

● **Método de síntesis por sol – gel.**

Este método se basa en la preparación de una solución coloidal de partículas dispersas en un líquido (sol). Los soles son comúnmente preparados a partir de la peptización de hidróxidos con ácidos o bases. Cuando el sistema se estabiliza o el líquido es removido, las partículas tienden a formar una estructura de aglomerados. Si el proceso se controla en forma adecuada, las partículas pueden formar cadenas y redes tridimensionales entre ellas. Esta estructura se denomina gel. Luego del secado del gel, se obtiene una estructura denominada xerogel, que durante su calcinado origina el polvo de BaTiO₃ ^[12].

Los alcóxidos son los precursores generalmente utilizados en el método por sol – gel, puesto que se hidrolizan fácilmente. Las unidades de monómeros que se originan luego de la hidrólisis contienen bario y titanio y pueden reaccionar a bajas temperaturas para formar soles de Ba–Ti. Sin embargo, es posible que también se produzca la condensación de las moléculas de una misma especie, lo que es difícil

de evitar. Por lo tanto, es importante ajustar los parámetros del proceso (precursores, temperatura, etc.) para que las especies que contienen Ba y Ti, formadas luego de la hidrólisis, se combinen inmediatamente antes de que ocurra un significativo crecimiento de las cadenas de Ti-O [13].

● **Síntesis hidrotermal.**

Este método requiere del mezclado en caliente de hidróxido de bario y un compuesto fuente de titanio (óxido, hidróxido, éster, etc.) en una solución acuosa. El calentamiento suele realizarse a temperaturas entre 380 y 500°C, mientras se mantiene una presión entre 30 y 50 MPa [8]. Luego de este proceso, se obtienen partículas cristalinas de BaTiO₃ con bajo grado de aglomeración y con tamaño submicrónico. Las bajas temperaturas aplicadas favorecen la formación de polvos muy finos. La dificultad más importante en este método es el control de la relación Ba/Ti en el producto de reacción [14]. La razón de este fenómeno es consecuencia de la baja temperatura aplicada, lo cual conduce a una reacción que no siempre se completa. En consecuencia, los precursores de bario sin reaccionar, solubles en agua, son removidos del producto cuando éste es sometido a lavado. Por el contrario, los precursores de titanio no son solubles en agua y permanecen en el polvo [15].

Ya que el titanato de bario es muy interesante desde el punto de vista científico y tecnológico, se han desarrollado y/o modificado diversos métodos de síntesis con el fin optimizar los parámetros que controlan el proceso, por lo cual es de esperar que cada ruta de síntesis presente ventajas y desventajas, tal como se muestra en la tabla 2.1. Debido a esto, y teniendo en cuenta la infraestructura del laboratorio de investigación del grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC, se eligieron dos (2) métodos en particular para la obtención de los polvos cerámicos, con el fin de comparar los resultados obtenidos a partir de ellos.

Estos métodos son: precursor polimérico y coprecipitación, los cuales sobresalen ante otras técnicas porque permiten obtener polvos con alta pureza, de forma reproducible, con tamaño de partícula pequeño, control sobre la estequiometría y la microestructura del material y no requieren de una compleja infraestructura para su desarrollo, por lo que los convierte en métodos con buenas posibilidades de aplicación tecnológica. Ahora, dado que ambos procesos se pueden realizar en las instalaciones del grupo CYTEMAC, se eligieron como métodos de síntesis en este proyecto de investigación. En la figura 2.4, se puede observar la estación de trabajo utilizada en el laboratorio CYTEMAC, en esta etapa del trabajo.



Figura 2.4. Estación de síntesis del grupo CYTEMAC Universidad del Cauca, utilizada para la realización de este trabajo

Tabla 2.1. Métodos de síntesis para preparación de polvos cerámicos

METODO DE SÍNTESIS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Rutas Mecánicas		
Mezclas	Bajo costo. Amplia aplicabilidad	Pureza limitada, homogeneidad limitada, tamaño de partícula grande
Mecanoquímica	Tamaño de partícula fino, ruta de baja temperatura	Pureza limitada, homogeneidad limitada
Rutas Químicas		
Reacción Estado Sólido		
Descomposición; Reacción entre sólidos	Aparatos simples, bajo costo	Polvos aglomerados, homogeneidad limitada para polvos multicomponentes
Soluciones Líquidas		
Precipitación o Coprecipitación Vaporización de solventes (secado a vapor, pirólisis a vapor, secado en frío) vía gel (sol-gel, Pechini , citrato gel, nitrato glicina)	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño (nm), control de la composición, homogeneidad química	Malo para no óxidos, la aglomeración de polvos puede ser un problema.
Reacciones líquidas no acuosas	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño	Limitado para no óxidos
Reacción en fase de vapor		
Reacción gas sólido	Bajo costo para partícula de gran tamaño	Baja pureza, alto costo para polvos finos
Reacción gas líquido	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño	Alto costo, aplicabilidad limitada
Reacción entre gases	Alta pureza, tamaño de partícula pequeño, bajo costo para óxidos	Alto costo para no óxidos, problemas de aglomeración.

2.3. SÍNTESIS DE SISTEMAS DE BaTiO₃ POR COPRECIPITACIÓN

2.3.1. GENERALIDADES

El método de precipitación controlada (MPC) se desarrolló con el fin de controlar el “diseño” de partículas con una cierta morfología y tamaño, para garantizar la reproducibilidad del mismo. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que se presentan durante el desarrollo de este método, se pueden establecer tres etapas importantes.

En la primera se favorece la conformación de compuestos intermedios meta-estables del catión cuyo óxido se quiere obtener, mediante la adición de una base a una disolución del precursor. Durante la segunda etapa se procede a una lenta y controlada liberación del catión a través de procesos de filtrado y redispersión en solventes con diferentes polaridades, en esta etapa se pueden favorecer ciertas transformaciones de fase de los compuestos intermedios.

La naturaleza del disolvente empleado favorece la presencia de una fase u otra. La tercera etapa está diseñada para completar la transformación al óxido de interés, se realizan tratamientos térmicos adecuados a baja temperatura. La morfología, el tamaño y estructura de las partículas deben estar determinadas por los diferentes parámetros del proceso y se deben controlar si se desea una característica determinada del producto final. Así, por ejemplo, la naturaleza del solvente utilizado durante la etapa de transformación, determina la interacción soluto-solvente que afecta de manera directa el hábito de crecimiento del cristal.

En el método de coprecipitación, la formación de los complejos intermedios meta-estables del catión se controla utilizando la información de los ensayos de valoración potenciométrica del sistema y las características de la fase sólida que existe en la suspensión coloidal que se obtiene.

En el presente trabajo se empleo el método de coprecipitación como método de síntesis de polvos de titanato de bario (BaTiO_3) y titanato de bario dopado con lantano ó estroncio ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$).

Precursores utilizados en la síntesis

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron productos de elevada pureza, grado analítico, tal como lo indica la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Reactivos empleados para la síntesis de los polvos cerámicos

REACTIVO	FORMULA	MARCA	PUREZA (%)
Acetato de Bario	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ba}$	Aldrich	99.0
Carbonato de Bario	BaCO_3	Mallinckrodt	99.9
Dióxido de Titanio	TiO_2 - Fase Anatasa	Aldrich	99.0
Dióxido de Titanio*	TiO_2 - Fase Rutilo	Sintetizado en el laboratorio	
Tetrabutóxido de Titanio	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	Acros	99.0
Acetato de estroncio	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Sr}$	Aldrich	99.0
Carbonato de estroncio	SrCO_3	Aldrich	99.0
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	Baker Analyzed	28.0
Acido Nítrico	HNO_3	Merk	65
Acetato de Lantano	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{La}$	Aldrich	99.0
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Fischer	99.9
Alcohol Etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	99.9
Poli(vinil Alcohol)	PVA	Aldrich	99.0
Acido Clorhídrico	HCl	Mallinckrodt	37
Dietilamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	Aldrich	98.0

**Dióxido de titanio obtenido en el proyecto de recubrimientos funcionales e híbridos con propiedades ópticas y anticorrosivas.*

Para la obtención de la materia prima mediante el método de coprecipitación controlada se tuvo en cuenta, inicialmente, el efecto de los parámetros de síntesis importantes como lo son: el pH y la temperatura de síntesis, concentración del soluto y solvente.

En la tabla 2.3 se presenta la nomenclatura utilizada para referenciar las muestras de BaTiO₃ sintetizadas por el método de co-precipitación; además se indican datos importantes de la síntesis.

Para conformar el sistema a estudiar, se tomaron soluciones acuosas 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5 N (normal) de ácido nítrico en 200 mL de agua destilada, tal como lo indica la tabla 2.4, y acetato de bario al 0.06, 0.1 y 0.2 M (molar).

*Para aclarar la nomenclatura, la muestra estará siempre representada durante la descripción de este trabajo como **BT**.*

La primera letra indica el precursor de Ba: A para acetato y C para carbonato de bario.

La segunda letra después de la sigla BT indica el método: Co-precipitación (c) y pechini (p) y la última parte de la nomenclatura indica la fase del titanio: anatasa (ana), rutilo (ru)



Tabla 2.3. Nomenclatura utilizada para referenciar las muestras estudiadas

NOMENCLATURA	PRECURSOR DE BARIO	PRECURSOR DE TITANIO	PH
BTAc-ana	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	TiO ₂ fase anatasa	9
BTAc-ana	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	TiO ₂ fase anatasa	4.5
BTAc-ru	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	TiO ₂ fase rutilo	9
BTAc-ru	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	TiO ₂ fase rutilo	4.5
BTcC-ana	BaCO ₃	TiO ₂ fase anatasa	9

Además, se eligió como precursor de titanio el dióxido de titanio en fase anatasa, 99%; se prepararon composiciones de estequiometría ajustadas a la relación: Ba/Ti =1.

Para garantizar la homogeneidad en el sistema se colocó inicialmente, a temperatura ambiente y en continua agitación a 200 r.p.m., el agua acidulada junto con el TiO₂ y a continuación se disolvió el Ba(CH₃COO)₂. Posteriormente, se adicionó hidróxido de amonio como precipitante a una velocidad de 0.05 ml cada 20 segundos, hasta llevar la solución a un pH básico (pH 9.5).

Tabla 2.4. Concentraciones de HNO₃ y Ba(C₂H₃O₂)₂ utilizadas para sintetizar los polvos de BaTiO₃ de interés

Concentración de ácido nítrico (N)	Concentración de acetato de bario (M)
0,1	0,06
	0,1
	0,2
0,2	0,06
	0,1
	0,2
0,3	0,06
	0,1
	0,2
0,5	0,06
	0,1
	0,2

Durante el desarrollo de este procedimiento se tomaron datos del volumen adicionado de NH₄OH y del pH adquirido por el sistema para obtener las curvas de valoración potenciométrica (pH en función del volumen (mL) de NH₄OH adicionado), considerando las diferentes concentraciones tanto de solvente como

de soluto; estas curvas se constituyen en un medio de control del proceso y de garantía para la reproducibilidad del mismo. Una vez obtenida la curva de valoración potenciométrica se determinó el punto de equivalencia. Este punto indica la culminación de ciertas reacciones químicas que ocurren en el sistema, previas a este valor de pH, y el inicio de fenómenos fisicoquímicos posteriores. Para eliminar gran parte de solvente del sistema, no se empleó el método convencional de filtrar, dispersar y lavar la suspensión, ya que el bario no precipita y por lo tanto, a la hora de filtrar, se pierde gran parte de este catión. Además, si se calienta el sistema, para evaporar el solvente, se requeriría mucho tiempo, por ello se decidió emplear un rotaevaporador. Posteriormente, se secó el polvo húmedo obtenido en una plancha calefactora, a 60 °C durante 24 h. En la figura 2.5 se indica, de manera esquemática, las etapas del proceso de precipitación controlada utilizado en el presente trabajo.

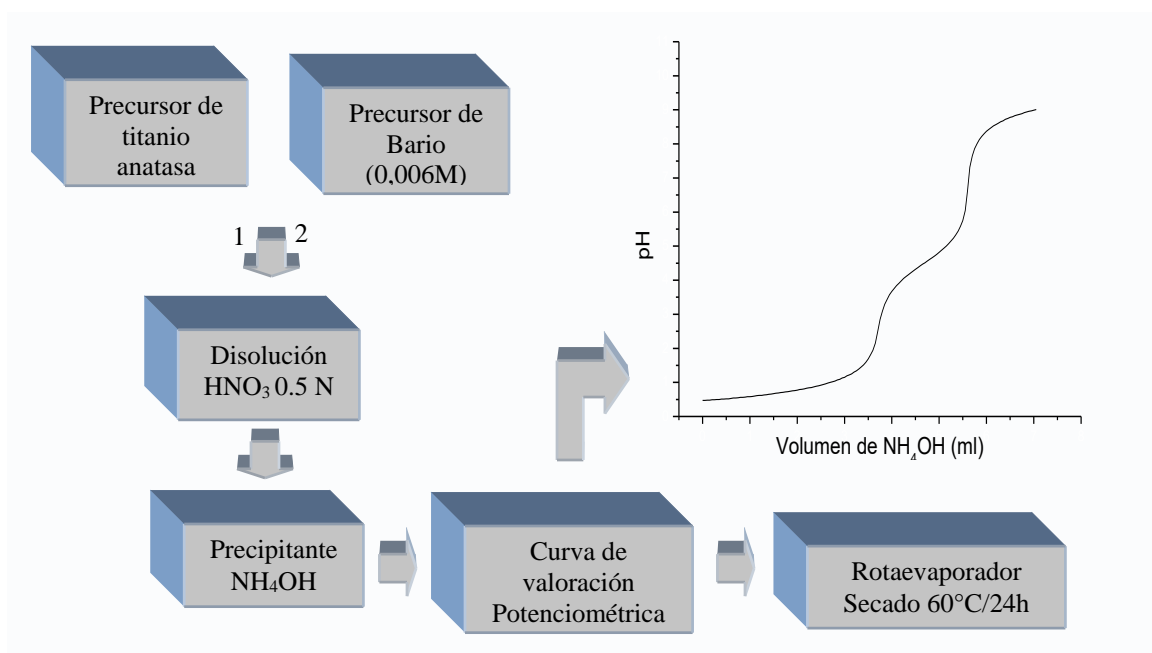


Figura 2.5. Etapas del método de precipitación controlada para la obtención de BaTiO₃

2.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA SUSPENSION

2.3.2.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL SOLVENTE Y SOLUTO EN EL SISTEMA

(a) Valoración potenciométrica

La recolección de los valores de pH que adquirió el sistema por la adición del NH_4OH , se realizó manualmente; estos valores se utilizaron para obtener las curvas de valoración potenciométricas requeridas.

Para determinar el efecto de la concentración, tanto del precursor como del solvente en el proceso de obtención de los polvos cerámicos, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica indicadas en las figuras 2.6 (a) hasta la 2.6 (g). En la tabla 2.5 se indican las muestras que se analizaron con el fin de determinar las concentraciones óptimas de HNO_3 y $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ para sintetizar los polvos cerámicos de interés.

Considerando las curvas de valoración potenciométrica, 2.6, las gráficas más representativas y que brindan la información adecuada sobre el efecto de la concentración de ácido sobre el proceso son las que corresponden a las concentraciones 0,2 N y 0,5 N de HNO_3 , figuras 2.6 (b) y (d) respectivamente, ya que ellas muestran una coherente evolución del pH; al incrementar la concentración de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en el sistema se reduce el número de regiones o zonas en la curva.

Tabla 2.5 Concentraciones de Ba(CH₃COO)₂ y HNO₃ elegidas para estudiar y determinar cuáles serían las más adecuadas para sintetizar los polvos de BaTiO₃.

Concentración 0,5N de HNO ₃		Concentración 0,06M de Ba(CH ₃ COO) ₂	
0,06	Concentración C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ba (M)	0,1	Concentración HNO ₃ (N)
0,1		0,2	
0,2		0,3	
	0,5		

Por otro lado, las curvas que indican el efecto de la concentración del precursor de bario muestran que al incrementar la concentración de HNO₃ se hacen más evidentes la primera y la segunda región de las curvas, figuras 2.6 (e) y 2(f). Con base en las curvas potenciométricas correspondientes a las diferentes concentraciones analizadas (figura 2.6), y considerando aquellas que permitirían un mejor desarrollo de las diferentes etapas del proceso, se decidió estudiar, principalmente, las muestras que se obtuvieron utilizando la mayor concentración de HNO₃, 0,5N (figura 2.6 (d)), y aquellas con la menor concentración de precursor de bario, 0,06M, de Ba(CH₃CO₂)₂, (figura 2.6(e)). El valor de pH al que fueron llevados los sistemas, en el método de coprecipitación, se obtuvo a partir del análisis de las curvas de *valoración potenciométrica*, figuras 2.6 (d) y 2.6 (e). Esta determinación era de vital importancia porque la cantidad de iones hidroxilo adicionada al sistema debería favorecer, principalmente, las reacciones de neutralización e hidrólisis. Como consecuencia de esta condición se promoverían los procesos de nucleación frente a los de crecimiento de partícula. El control de estos procesos de nucleación debe permitir la obtención de partículas con el tamaño y la morfología requeridos para la aplicación tecnológica de interés.

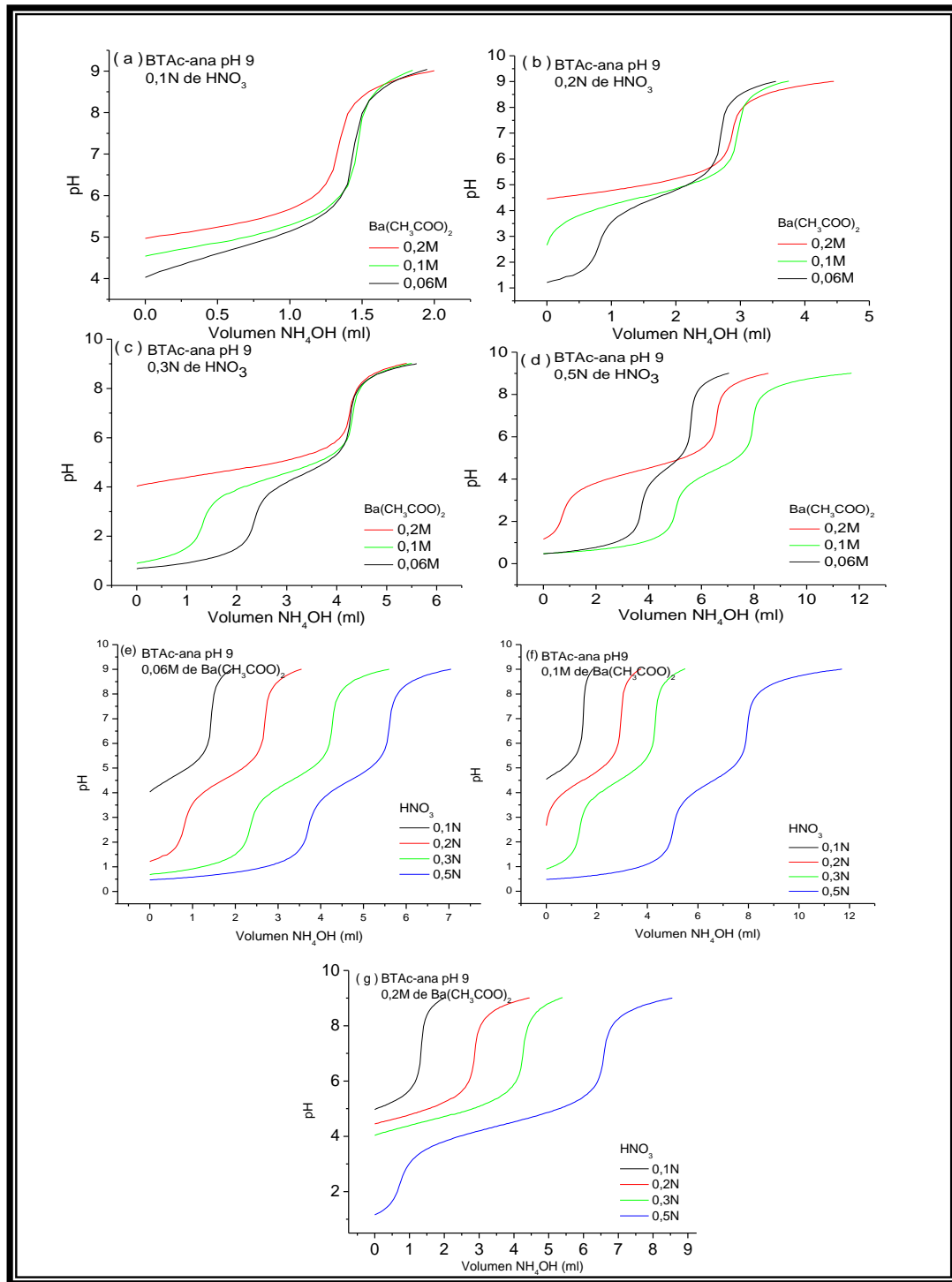


Figura 2.6 Curvas de valoración potencimetricas de las repectivas concentraciones tanto de solvente como de soluto.

La curva de valoración potenciométrica de la figura 2.7, la cual se considera la más representativa del proceso de síntesis, se obtuvo para una solución acuosa con 0.5 N de HNO₃, y 0.06M de Ba(CH₃COO)₂ disuelto, al adicionarle al sistema el precipitante (NH₄OH). En ella, figura 2.7, se presentan 4 regiones bien definidas al considerar la variación de la pendiente de la curva.

Como se observa en la curva, la región 1 se mantiene prácticamente constante lo que indica que el sistema consume una gran cantidad de OH; por otro lado, las regiones 2 y 3 presentan un cambio más significativo en los valores del pH y la región 4 debe representar la saturación del sistema.

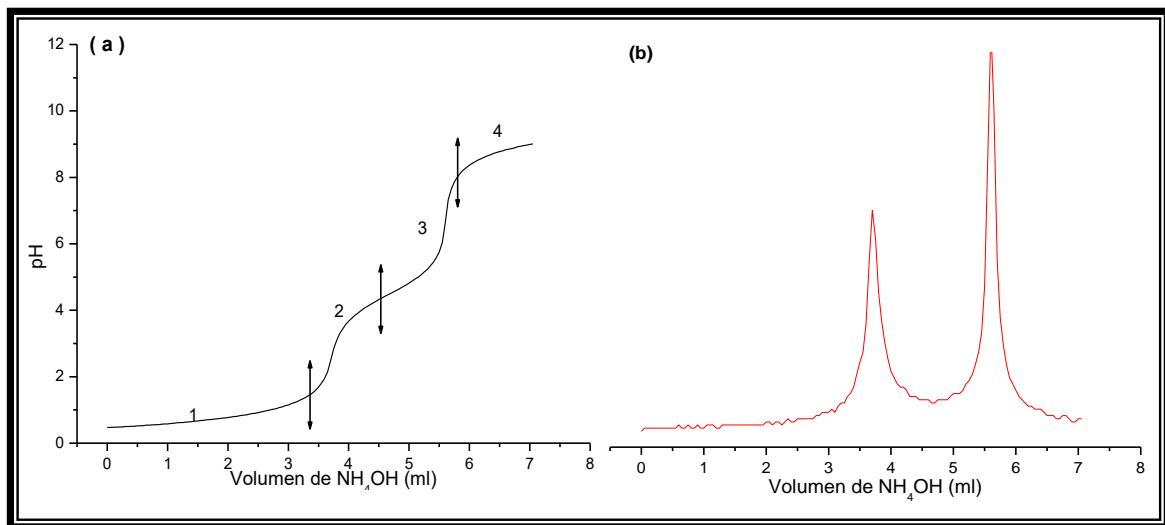


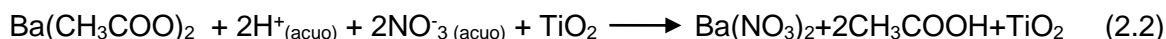
Figura 2.7. Curva de valoración potenciométrica, y su derivada, correspondientes al sistema BTAc-ana 0,06 Molar de Ba(CH₃COO)₂ y 0.5 Normal de HNO₃ .

En la solución, al adicionar el HNO₃, ocurre la siguiente reacción:



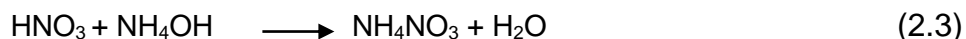
Fue a este sistema al que se le adicionó el TiO₂, fase anatasa, para obtener la suspensión de este óxido; se observó que al adicionar el titanio el pH del sistema no varió.

Al agregar el acetato de bario se puede favorecer la formación de nitrato de bario y ácido acético tal como se indica en la siguiente reacción:



reacción que pone en evidencia que el intercambio del ligando NO_3^- por el CH_3COO^- es muy eficiente.

Por otro lado en la región 1, figura 2.7, la variación del pH del sistema no es muy notoria, es una zona bastante extensa y prácticamente plana, que debe representar, principalmente, la neutralización del ácido por el precipitante adicionado, produciéndose nitrato de amonio:



Entre pH 1.5 y 4.5, región 2, los compuestos presentes en el sistema pueden ser: $\text{Ba}(\text{NO}_3)(\text{OH})$, $(\text{CH}_3\text{COO}-\text{OH})\text{Ba}_2$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ así como $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOH y NH_4NO_3 .

En la figura 2.7, el cambio en los valores de pH tanto en la región 2 como en la región 3 (figura 2.7 (a)), es bastante notorio por lo que puede determinar exactamente el punto de equivalencia de la curva de valoración tomando la derivada de la misma en función del volumen adicionado; el resultado obtenido se indica en la figura 2.7 (b), obtenida a partir de la figura 2.7 (a), y se observa que los pH de los puntos de equivalencia corresponden a los valores de pH 4.5 y 9.

Finalmente, entre pH 4.5 y 9, región 3, se deben formar compuestos que son estables a estas condiciones del sistema. Dado que el catión Ba es grande y tiene una carga de 2^+ , reacciones de hidrólisis y condensación no ocurren en la disolución ^[16] y sólo es posible la formación de pares iónicos.

Con el fin de realizar un análisis más cuidadoso del efecto de la concentración, tanto del precursor como del solvente, se tomaron las curvas de la figura 2.6(d) que son las de interés, cuyos valores se dan en la tabla 2.4, los cuales corresponden a las curvas de valoración potenciométrica de las figuras 2.8 y 2.9.

Al variar la concentración del precursor, la curva de valoración potenciométrica experimenta un cambio en la región 1 debido a la naturaleza básica del catión bario, lo que hace que el sistema requiera una menor cantidad de precipitante para neutralizar el ácido, figura 2.8.

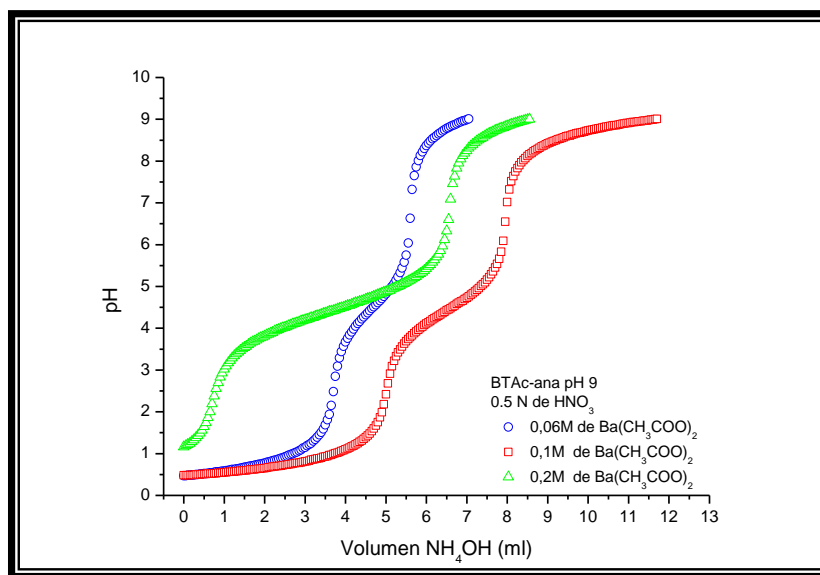


Figura 2.8. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones con 0,5N de HNO_3 y diferentes concentraciones de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Además, una alta concentración de acetato de bario genera una gran cantidad de iones acetato que neutralizarían los H^+ presentes en el sistema. Para diferentes concentraciones de ácido, manteniendo la misma cantidad del precursor de bario, se observa que las regiones 1 y 2 son fuertemente afectadas, (figura 2.5).

Al aumentar la concentración de HNO_3 en la solución se evidencia un mayor desarrollo de las principales reacciones que ocurren en el sistema por lo que es de esperar una mejor disolución y adecuada disociación del $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

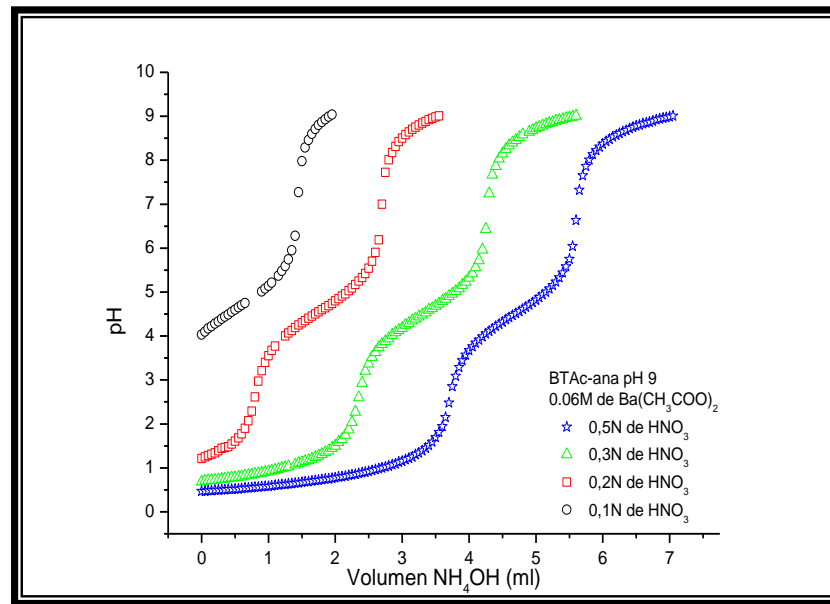


Figura 2.9 Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones con 0,06 M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y concentraciones de HNO_3 .

2.3.3. CARACTERIZACION DE LOS POLVOS CERAMICOS

Realizada la caracterización de la solución, se pasó a obtener los polvos a partir de la solución mediante la etapa de secado, mediante un rotaevaporador, y posteriormente 24 horas a 60°C en una plancha, tal como se menciono anteriormente.

(b) Uso de la espectroscopia IR para estudiar los polvos cerámicos sintetizados

Los polvos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja la cual consiste en que las moléculas pueden experimentar, en general, tres tipos de movimientos: se pueden mover a través del espacio en alguna

dirección arbitraria y con una velocidad en particular; pueden rotar alrededor de un eje interno y/o pueden vibrar. Como resultado de los diferentes tipos de vibración, la molécula irradiará en el rango del infrarrojo aunque sólo débilmente. Por tanto, la emisión vibracional asociada a las moléculas y los espectros de absorción presentados por ellas están, por lo general, en el rango 10^{-3} m hasta 7×10^{-7} m^[3].

El espectro es un diagrama donde se registra la variación de la intensidad de la radiación, transmitida o absorbida, en función de su longitud de onda. Un espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, las geometrías moleculares, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados. A menudo los espectros se utilizan para identificar los componentes de una muestra (análisis cualitativo). Los espectros se pueden también utilizar para medir la cantidad de un compuesto presente en la muestra (análisis cuantitativo). Se dice que el espectro de una sustancia pura es su “huella dactilar”^[3].

Existen varios tipos de espectroscopia infrarroja y entre ellas se destaca la que emplea la transformada rápida de Fourier. Esta es una familia de técnicas espectroscópicas en las que la muestra es irradiada simultáneamente por todas las longitudes de onda relevantes por un periodo de tiempo corto. El espectro de absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de la energía que resulta.

Los sólidos obtenidos de los sistemas de interés, tabla 2.3 y figuras 2.8 y 2.9, se analizaron utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar cualitativamente la evolución de los grupos funcionales presentes en las muestras estudiadas, considerando su forma de obtención, y teniendo siempre como referente el compuesto de interés (BaTiO_3). Para ello se utilizó un espectrómetro Thermo Nicolet con un barrido entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . Para la elaboración de la muestra a caracterizar se tomaron unos cuantos miligramos de

polvo y se mezclaron con bromuro de potasio (KBr, Fischer, 99.9%), la mezcla luego se prensó para colocarse en el portamuestras del equipo. Los espectros FTIR de muestras sólidas obtenidas a diferentes concentraciones de precursor de bario y diferentes concentraciones de ácido, obtenidas a pH 9, se indican en las figuras 2.10 y 2.11. En estos espectros son evidentes las bandas alrededor 3448 y 1629 cm^{-1} , correspondientes a $\nu(\text{OH})$ y al modo de flexión del grupo H-O-H del agua^[17], la ubicada a 3135 cm^{-1} , del NH_4^+ ^[18], la del grupo $-\text{OH}$ asociado al carboxilo, 2422 cm^{-1} ^[17], la banda a 1769 cm^{-1} correspondiente al NO_3^- libre ^[18], las ubicadas a 1386, 824 y 727 cm^{-1} que dan información sobre un complejo NO_3^- unidentado, flexión del OH y al modo $\nu(\text{COO})$ ^[18] respectivamente y las bandas alrededor 670 y 576 cm^{-1} están asociadas al TiO_2 tipo anatasa que aún no ha reaccionado ^[19].

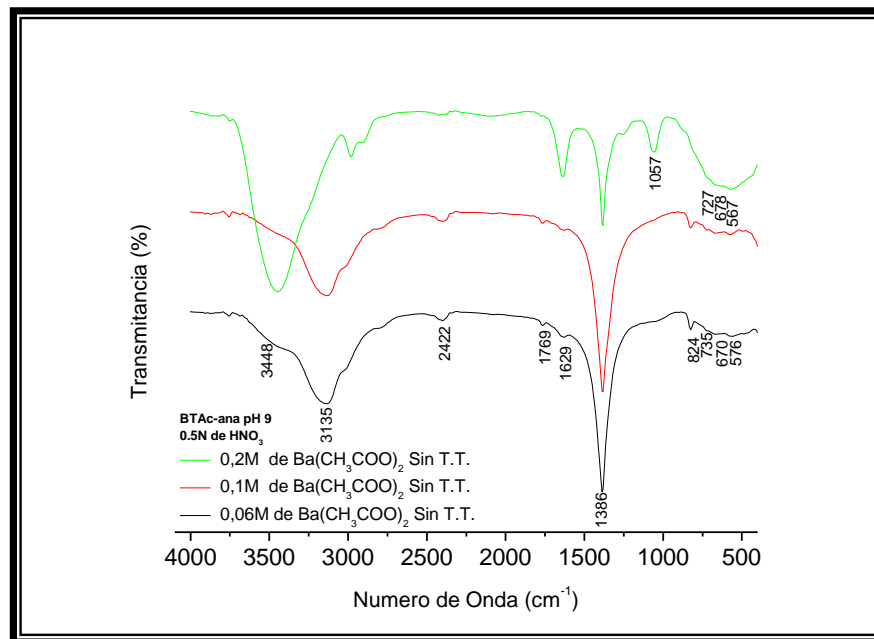


Figura 2.10 Espectros IR de muestras que se utilizaron para estudiar el efecto de la concentración del soluto sobre las características del sólido sintetizado

Es de anotar que cuando se toma una concentración de ácido nítrico cercana al valor de la concentración de acetato de bario, como es el caso de 0,06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0.1N, 0.2M y 0.5N de HNO_3 respectivamente (figuras 2.10 y 2.11), las bandas correspondientes al titanio fase anatasa (643 y 555 cm^{-1}) se hacen más evidentes, lo que indica que hay una buena cantidad de TiO_2 sin reaccionar.

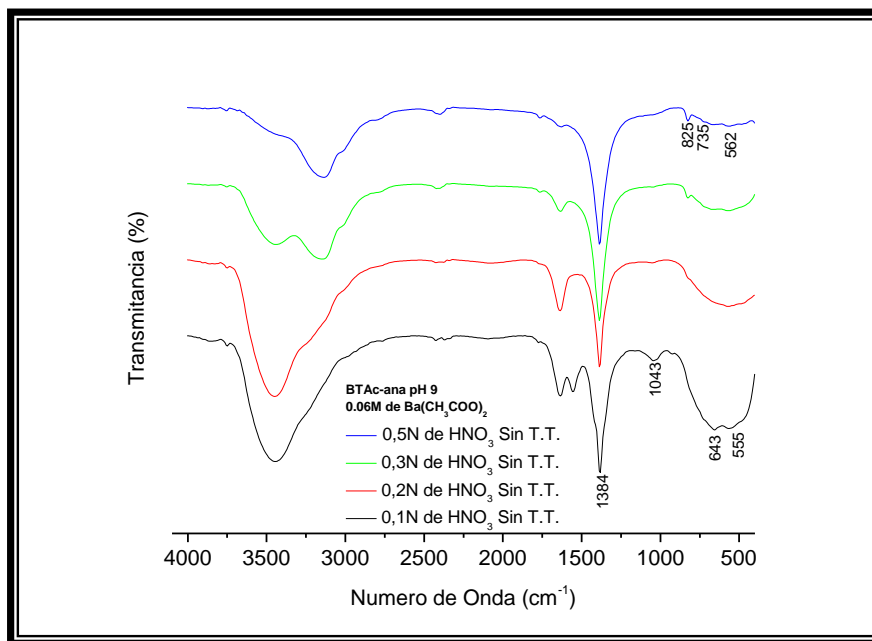


Figura 2.11. Espectros IR de muestras que se utilizaron para estudiar el efecto de la concentración del solvente sobre las características del sólido sintetizado

Mientras que para los sólidos obtenidos de los sistemas con una mayor concentración de ácido nítrico respecto a la concentración del acetato de bario, 0,5 N de HNO_3 y 0,06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, se observa que las bandas correspondientes al TiO_2 sin reaccionar tienen poca intensidad relativa en el espectro. El fin de usar agua acidulada es de tener un mejor control sobre las reacciones dentro del sistema, y favorecer la disociación y disolución del precursor. *Con base en los resultados obtenidos, figuras 2.8 a 2.11, y del análisis*

de las mismas, se optó por trabajar con el sistema con 0,06M de $Ba(CH_3COO)_2$ y 0,5N de HNO_3 .

2.3.3.1. EFECTO DEL pH

Los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, para la concentración seleccionada de 0.06 M de precursor de bario y 0.5 N de HNO_3 , se indican en la figura 2.12. Como se observa en los espectros, a pH bajo se incrementa la intensidad de bandas ubicadas a bajo número onda que deben corresponder a los modos vibracionales M–O y M–OH, con M = Ti, Ba; este resultado indica que las reacciones no se han completado, y que una alta cantidad de TiO_2 sin reaccionar existe en el sistema.

Con base en los espectros IR, figura 2.12, se puede concluir que predominan los compuestos de nitrato (banda a 1387 cm^{-1}), pero a pH 1.5 el nitrato de bario debe estar en mayor cantidad que el nitrato de amonio debido a que es muy poco el volumen de NH_4OH adicionado al sistema; el nitrato de bario presente en la suspensión debió formarse cuando se adicionó el acetato de bario a la suspensión de TiO_2 que contenía ácido nítrico, tal como se indicó en la ecuación (2.2). Los principales compuestos que se pudieron formar, al adicionar el precipitante, fueron: $Ba(NO_3)_2$ y NH_4NO_3 (ver reacciones 2.2 y 2.3).

Al aumentar el volumen de NH_4OH , y el sistema alcanza un valor de pH de 4.5, comienza a ser importante la presencia del nitrato de amonio (NH_4NO_3), banda característica a ~ 3011 y 1360 cm^{-1} , debe presentarse una competencia entre el acetato y el nitrato por enlazarse con el bario. Al aumentar el contenido de NH_4OH , llevando el sistema a pH 9, vuelve a predominar el nitrato de bario, banda característica a $\sim 1387\text{ cm}^{-1}$, ya que a estos valores de pH la especie que predomina es el NH_3 , la cual se volatiliza y lógicamente no se puede formar el NH_4NO_3 .

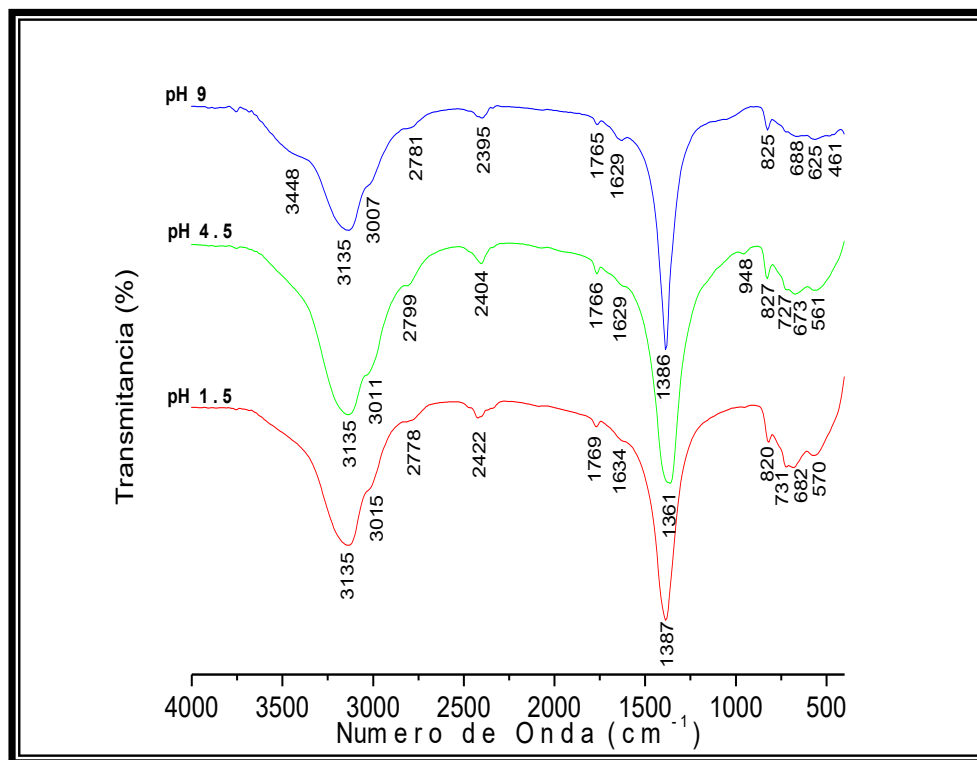


Figura 2.12 Espectros IR, de las muestras utilizadas para determinar el efecto del pH sobre las características del sólido sintetizado, utilizando las concentraciones de 0.06M de $Ba(CH_3COO)_2$ y 0.5N de HNO_3 elegidas.

Con base en el estudio realizado, las condiciones más adecuadas para realizar la síntesis del $BaTiO_3$, por el método de coprecipitación, son: utilizar una solución acuosa con una concentración de 0,06M de $Ba(CH_3COO)_2$ y 0,5N de HNO_3 , y llevarla a pH 9 mediante la adición de NH_4OH (la muestra se ha denominado BTAc-ana); el espectro IR de la muestra sintetizada bajo estas condiciones se indica en la figura 2.13.

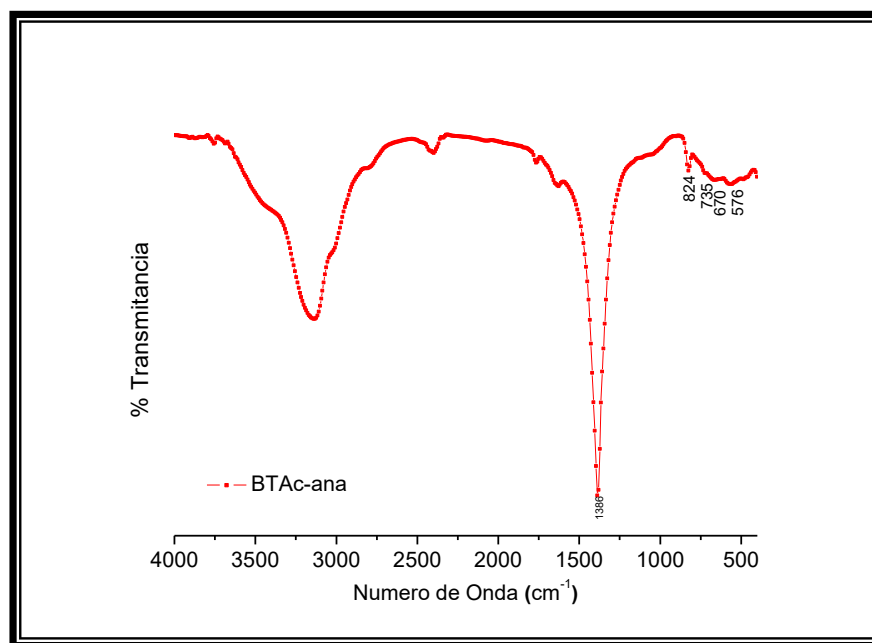


Figura 2.13 Espectro IR correspondiente al sólido obtenido de una solución acuosa con 0,06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0,5N de HNO_3 a un pH de 9, (muestra BTAc-ana).

(c) Fases cristalinas en las muestras

Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta 10^{-4} nm; cuanto menor es la longitud de onda, mayor es su energía y su poder de penetración. En el fenómeno de difracción, los rayos X que inciden sobre una muestra son dispersados por los electrones de los átomos que la componen. Si se satisface la condición geométrica de Bragg (ecuación 2.4), se produce un haz de difracción:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (2.4)$$

Esta ecuación permite relacionar la distancia que existe entre un conjunto de planos en un cristal y el ángulo al que estos planos difractarán los rayos X para una longitud de onda (θ) particular. El ángulo de difracción y la intensidad de la señal de difracción son parámetros característicos de una estructura cristalina dada. Sin embargo, la mayoría de los materiales no son simples cristales, sino que están compuestos por muchísimos pequeños cristalitas, como es el caso de los polvos cerámicos y otros materiales policristalinos [20].

Cada compuesto sólido presenta una estructura interna propia caracterizada por cierta disposición de los átomos, moléculas o iones, que dan origen a una estructura amorfa o cristalina. Debido a esto, la interacción entre los rayos X y el material genera un patrón de difracción característico para cada compuesto. Esto ha dado origen a una base de datos que contiene los difractogramas patrón de una gran cantidad de materiales sólidos (cartas del International centre for diffraction data, JCPDS ó Powder diffraction file - PDF o con patrones que publica la American Society for Testing and Materials (ASTM)). Estas bases permiten determinar, en una muestra desconocida, las fases cristalinas que existen en ella, mediante comparación.

Si se efectúa el barrido sobre un rango de valores del ángulo θ , se obtiene una serie de señales caracterizadas por su intensidad en función de dicho ángulo. A partir de la ecuación de Bragg, se extrae el valor de la distancia interplanar (d).

En este trabajo, se utilizó un difractómetro marca Philips PW1710, de la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) en un rango de barrido entre 10° y 70° (2θ), y a una velocidad de $0.04^\circ \text{ s}^{-1}$.

Los difractogramas de rayos X de la figura 2.14 corresponden a muestras sólidas, sin tratamiento térmico, del sistema BTAc-ana, sintetizado a pH 9 y pH 4.5 que

son los puntos de equivalencia de la curva de valoración potenciométrica mostrada en la figura 2.7. Ellos indican que las principales fases cristalinas presentes en los sólidos secos son: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 76-1376), NH_4NO_3 (PDF 83-0524), y TiO_2 fase anatasa (PDF 84-1286).

Observando los difractogramas de la figura 2.14 se nota que hay mayor presencia de nitrato de amonio a pH 4.5 que a pH 9. Esto se puede justificar considerando que a pH bajo predomina el NH_4^+ , lo que favorece la formación de nitrato de amonio, y a pH alto el NH_3^- , se volatiliza favoreciendo la formación del nitrato de bario a través del intercambio del ligando COO^- por el NO_3^- proveniente del ácido. Esto se corrobora cuando se observan los espectros de infrarrojo, figura 2.12, los cuales indican que a pH 4.5 hay mayor presencia de TiO_2 sin reaccionar.

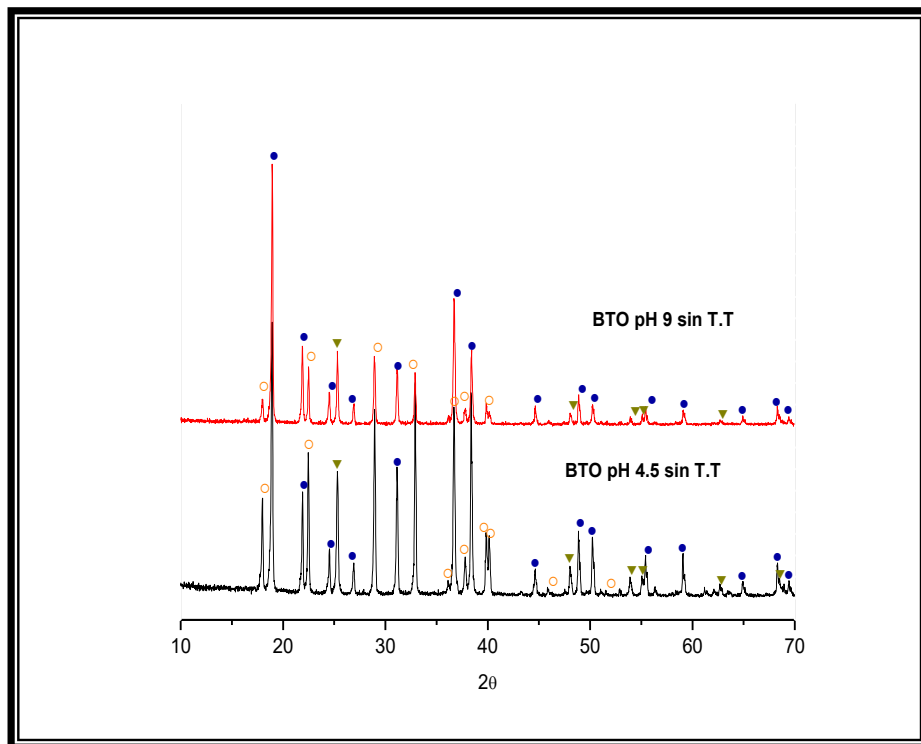


Figura 2.14 Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos utilizando como precursor de titanio el TiO_2 fase anatasa a pH 4.5 y pH 9 .[● $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ○ NH_4NO_3 , ▼ TiO_2 anatasa].

2.3.3.2. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR DE TITANIO

Durante el desarrollo de esta investigación surgió el interés de estudiar el efecto de la naturaleza de los precursores empleados. Inicialmente se evaluaron muestras preparadas con TiO_2 fase rutilo, y como precursor de bario el acetato de bario, cuyas características se compararon con las muestras obtenidas utilizando titanio fase anatasa, cuyas características se indicaron en los numerales anteriores.

El método empleado para sintetizar las muestras de interés fue similar al utilizado anteriormente, figura 2.5, cambiando el precursor de titanio, fase anatasa por la fase rutilo.

(a) *Valoración potenciométrica de los sistemas*

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 2.15 se obtuvieron para una suspensión de TiO_2 , anatasa o rutilo, que contenía HNO_3 en una concentración de 0.5N y 0.06M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, concentraciones previamente definidas como las más adecuadas para sintetizar el compuesto de interés. En ellas son evidentes 4 regiones, si se considera la variación de la pendiente de la curva, independiente de la naturaleza de la fase del precursor de titanio. Como se observa, las zonas a y a' se mantienen casi constantes lo que indica que el sistema consume una gran cantidad de OH^- . Las regiones b, b' y c, c' muestran un cambio más significativo en los valores del pH, mientras que las zonas d y d' presenta una pequeña pendiente y deben corresponder al proceso de saturación del sistema. Se observa que el sistema con óxido de titanio fase rutilo presenta, aparentemente, un consumo mayor de OH^- respecto al sistema con óxido de titanio fase anatasa, pero es posible que se haya volatilizado un poco de NH_3 del NH_4OH y por lo tanto se redujo la concentración de la base, lo que exige un mayor valor en el volumen de precipitante para modificar el pH del sistema. En cuanto a las

posibles reacciones que ocurren en los sistemas se asume que son las mismas tanto para la suspensión con óxido de titanio fase anatasa como para la que contiene fase rutilo.

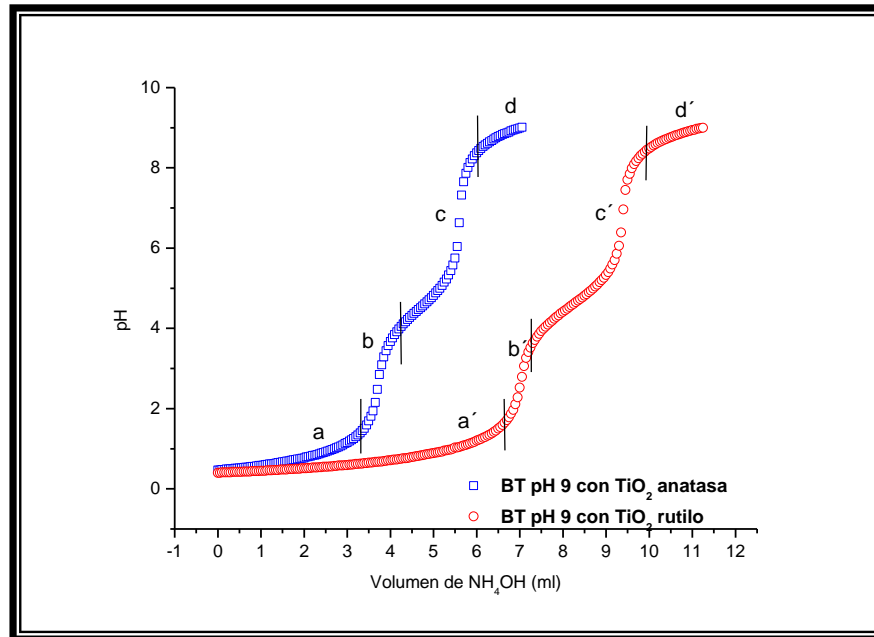


Figura 2.15. Curvas de valoración potenciométrica para los sistemas BTAc-ana (TiO₂ anatasa) y BTAc-ru (TiO₂ rutilo), con una concentración de síntesis al 0,06M de Ba(CH₃COO)₂ y 0.5N de HNO₃.

Por lo que se observa en la figura 2.15, es de esperar que en el sistema H₂O – HNO₃ – Ba(CH₃COO)₂ – TiO₂ no ocurran cambios apreciables al sustituir el TiO₂ fase anatasa por el TiO₂ fase rutilo, como precursor de titanio; aparentemente el desarrollo de los dos sistemas, al adicionar el precipitante, es similar.

(b) Espectroscopia IR de sólidos obtenidos

Los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas a diferentes valores de pH, empleando tanto óxido de titanio fase anatasa como rutilo en una suspensión con una concentración 0.06M del precursor de bario y

0.5N de HNO₃, se indican en la figura 2.16. La asignación de grupos funcionales a las principales bandas presentes en los espectros de la figura 2.16 (b), se indican en la tabla 2.6.

Tanto para los sólidos obtenidos utilizando titanio fase anatasa, figura 13(a), como los obtenidos utilizando la fase rutilo, figura 13(b), las bandas a 682 y 570 cm⁻¹ se pueden asociar al TiO₂ tipo anatasa, que aún no ha reaccionado, y las dispuestas por debajo de 524 cm⁻¹ correspondientes al TiO₂ tipo rutilo.

Se nota en los espectros de la figura 2.16(a) que a pH bajos se incrementa la presencia de grupos funcionales a bajo número de onda, condición importante a la hora de la conformación del compuesto de interés, ya que esto indica la presencia de enlaces M-O ó M-OH (M=Ti, Ba) en las muestras obtenidas de la suspensión con TiO₂ fase anatasa; esto no se nota en los sólidos sintetizados a partir del sistema con TiO₂ tipo rutilo, figura 2.16(b), ya que a pH 9 aun predominan bandas correspondientes a este óxido.

Tabla 2.6. Grupos funcionales asignados a las principales bandas de los espectros IR que corresponden a muestras sólidas obtenidas de la suspensión que contenía TiO₂ fase rutilo, a diferentes valores de pH.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
3448	v(OH)
1630	H-O-H
3135	NH ₄ ⁺
2422	grupo -OH asociado al carboxilo
1769	NO ₃ ⁻ libre
1379	NO ₃ ⁻ unidentado
820	
722	Flexión del OH

Si se analiza la porción de los espectros a bajo número de onda de los sólidos obtenidos de suspensiones que contenían titania fase anatasa o titania fase rutilo,

a pH 4.5 y 9, se nota que cuando se usó TiO_2 fase anatasa, a pH 9, la presencia del TiO_2 no es tan evidente como lo es para el sólido obtenido a pH 4.5.

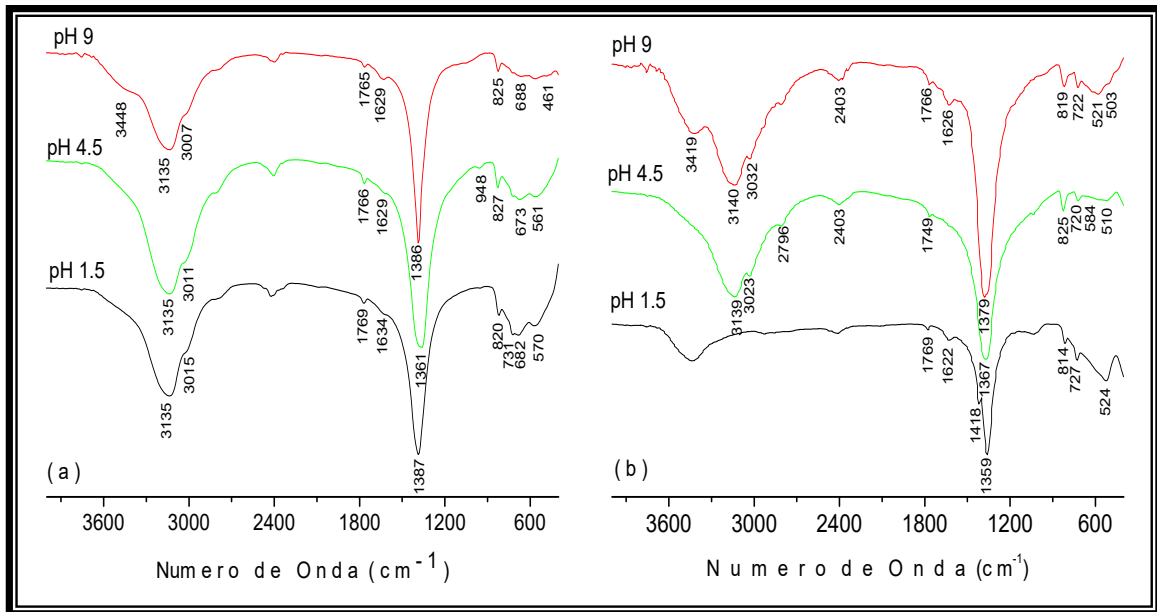


Figura 2.16. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas empleando TiO_2 fase anatasa (a) y TiO_2 fase rutilo (b) como precursores de Ti.

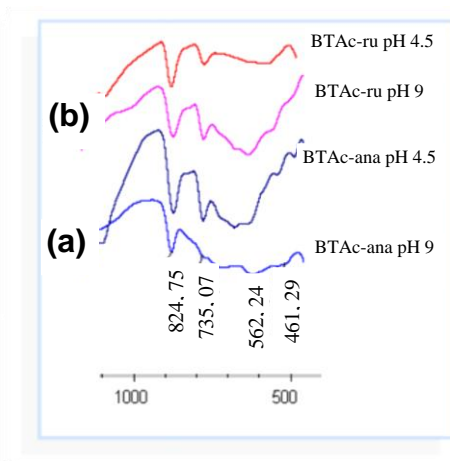


Figura 2.17. Porción de los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas empleando TiO_2 fase anatasa (a) y TiO_2 fase rutilo (b), a diferentes valores de pH.

Observando los espectros IR de sólidos obtenidos de suspensiones con titania fase rutilo, el comportamiento es al contrario: a pH 4.5 hay menor presencia de TiO_2 que en el espectro del sólido obtenido a pH 9. Con base a los resultados anteriores es de esperar mejores resultados, para la síntesis del BaTiO_3 , utilizando TiO_2 fase anatasa como precursor de Ti, y llevando la suspensión a pH 9; y a pH 4.5 cuando es utilizado TiO_2 fase rutilo. Para estas condiciones no hay tanta evidencia de la existencia de TiO_2 “libre” en el sistema.

2.3.3.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS

La figura 2.18 muestra los espectros IR de muestras pertenecientes a los sistemas BTAc-ana (TiO_2 fase anatasa) y BTAc-ru (TiO_2 fase rutilo), obtenidas a pH 4.5 y pH 9 respectivamente utilizando concentraciones 0.06M de precursor de bario y 0.5N de HNO_3 , y que fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos, durante un tiempo de 5 min; en estos espectros se observa como evolucionó la formación del compuesto de interés. Se nota que entre 300 y 500°C, para todos los sistemas estudiados, la banda situada alrededor de 1365-1386 cm^{-1} se divide para dar lugar a las bandas ~1418 y 1350 cm^{-1} , que corresponden a los dos modos de tensión de un complejo de carbonato (CO_3) unidentado ^[18].

La característica más relevante de estos espectros es la banda intensa entre 558 y 685 cm^{-1} , principalmente para muestras tratadas a altas temperaturas, que se puede asociar a las vibraciones de tensión del octaedro TiO_6 ^[19].

Como se evidencia en los espectros, el óxido de titanio comienza a reaccionar con el $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ para tratamientos térmicos a temperaturas de 300°C, tanto para el sistema BTAc-ana pH 9 como para el BTAc-ru pH 4.5; para las otras muestras esta reacción se hace evidente a partir de los 500°C, reacción que debe conducir a la formación del BaTiO_3 , condición que se evidencia con el aumento de la

intensidad relativa de la banda a bajo número de onda, banda asociada a este compuesto.

Por otro lado, los sólidos tratados a 1000 °C presentan una banda a bajas frecuencias, centrada en 537 y 542 cm^{-1} , característica del BaTiO_3 [19] y que además, es la más intensa. Esta banda presenta una forma peculiar para los sólidos del sistema BTAc-ana, pH 4.5, y BTAc-ru, pH 9; se nota que, aún para las muestras tratadas a altas temperaturas, es evidente la presencia del grupo carbonato (banda a $\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$).

En la figura 2.19 se muestran los difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema BTAc-ana que contenía 0.06 M del precursor de bario y 0.5 N e HNO_3 , sintetizadas a pH 9, y que fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, durante 5 min. Ellos indican que las principales fases cristalinas presentes en las muestras son: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 76-1376), NH_4NO_3 (PDF 83-0524) y TiO_2 anatasa (PDF 84-1286), tanto para la muestra sin tratamiento térmico como para las tratadas a 300 y 500 °C durante, 5min. Se observa que tanto el nitrato de bario como la titania fase anatasa, no aparecen a altas temperaturas; la muestra tratada a 1000 °C, por 5min, presenta como principal fase cristalina el BaTiO_3 (PDF 75-0212).

En la figura 2.20 se muestran los difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas de los sistemas BTAc-ana y BTAc-ru, sintetizados a pH 9, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Ellos indican que la principal fase cristalina presente en las muestras es BaTiO_3 (PDF 75-0212) y que, además, existe una pequeña cantidad de BaCO_3 (fase Witherite PDF 71-2394);

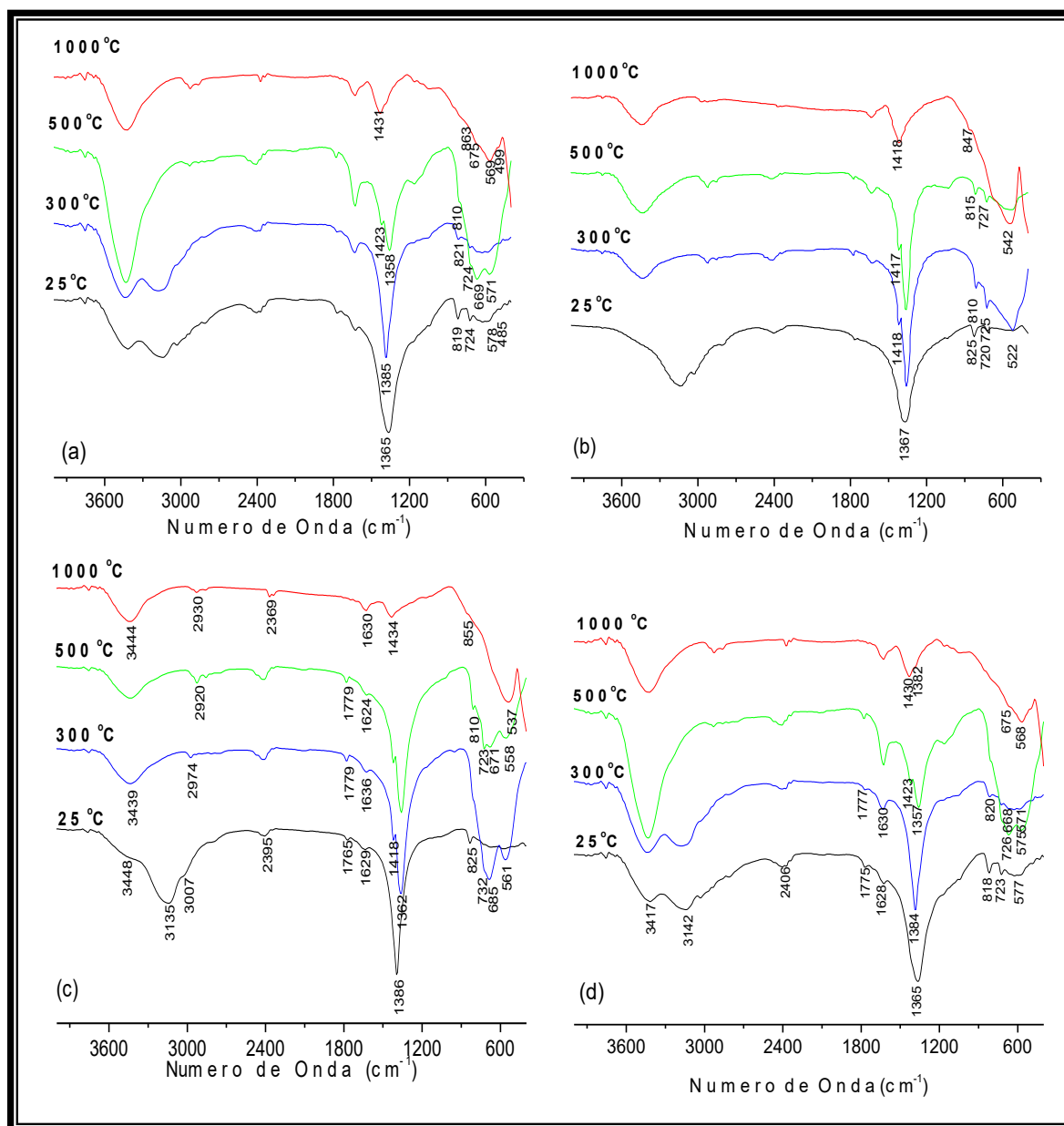


Figura 2.18. Espectros IR de muestras sólidas tratadas a diferentes temperaturas, durante 5min correspondientes a los sistemas: (a) BTAc-ana pH 4.5, (b) BTAc-ru pH 4.5, (c) BTAc-ana pH 9, y (d) BTAc-ru pH 9.

Este resultado reitera la tendencia que tiene el bario de formar compuestos con el CO_3^- . Se nota que los sólidos obtenidos utilizando TiO_2 fase rutilo, a pH 9, son menos propensos a formar compuestos con el CO_3^- .

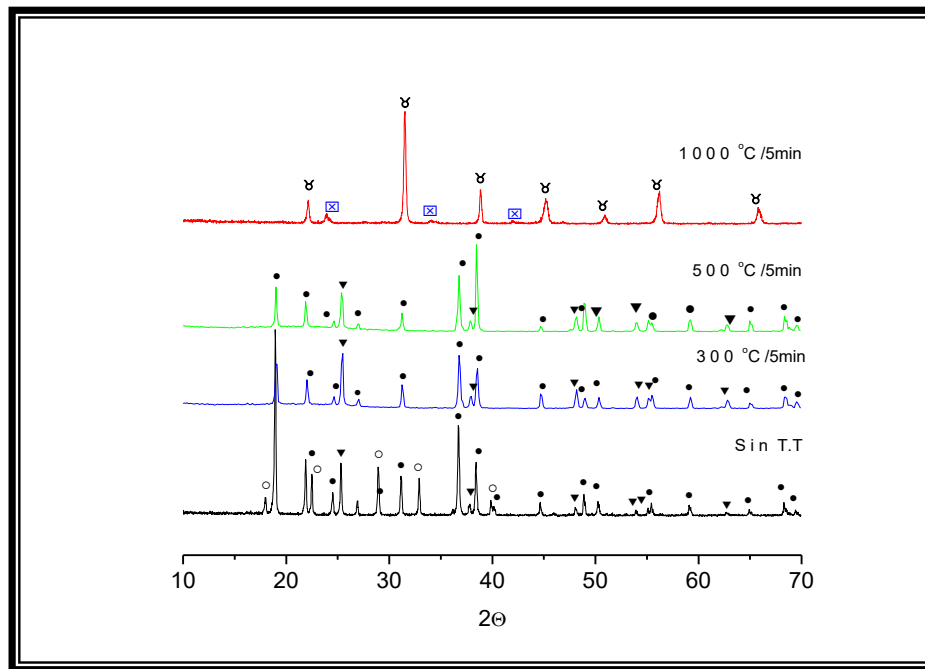


Figura 2.19. Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos del sistema BTAc-ana que contenía 0,06 M del precursor de bario y 0,5 N de HNO_3 , sintetizado a pH 9, y que fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

[• $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ○ NH_4NO_3 , ▼ TiO_2 anatasa, y BaTiO_3 , x BaCO_3].

Este comportamiento se puede justificar considerando que el TiO_2 tipo rutilo es más estable y que reacciona con el nitrato de bario a una velocidad más lenta que cuando se utiliza la fase anatasa [5].

Los tratamientos térmicos se realizaron con diferente tiempo de duración, tal como se ilustra en la figura 2.20, y se colocaron los difractogramas correspondientes a muestras que presentaron como principales fases cristalinas BaTiO_3 y BaCO_3 . A altas temperaturas, tanto para los sólidos obtenidos del sistema con TiO_2 fase

anatasa como del que contenía TiO₂ fase rutilo, se evidencio la presencia de BaCO₃ como impureza en el sistema.

Mediante los estudios de rayos X se estableció un parámetro para determinar la tetragonalidad del BaTiO₃ sintetizado. En primer lugar, este análisis se realizó en forma cualitativa sobre las muestras sintetizadas. Ya que es notable la distorsión que sufren las señales del espectro de DRX ubicadas a $2\theta \approx 45.41^\circ$ (plano (2 0 0)) y cuando existe un cambio gradual desde una estructura tetragonal a una pseudocúbica en el BaTiO₃^[21], acompañadas por un afinamiento de los granos^[22]. En este caso, también se percibe un cambio de unos pocos grados en la ubicación de los picos en el difractograma.

Adicionalmente se realizó el cálculo de la relación (c/a) que permite conocer el grado de tetragonalidad de las muestras. Esto se hizo considerando los picos de DRX correspondiente a los picos ubicados en $2\theta = 44.97^\circ$ (plano (2 0 0)) y $2\theta \approx 44.90^\circ$ (plano (0 0 2)). A partir de estos picos y utilizando la ecuación 2.5.

$$c/a = \frac{\text{sen}(\theta_2)}{\text{sen}(\theta_1)} \quad (2.5)$$

Cabe mencionar que en todos los casos se aplicó una deconvolución Lorenziana a los picos de interés, para poder establecer exactamente el ángulo donde se encontraban los picos correspondientes a los planos (2 0 0) y (0 0 2).

Por ende, y de acuerdo al estudio de DRX realizado a muestras del sistema BTAc-ru, tratadas a diferentes temperaturas, el BaTiO₃ que existe en los sólidos analizados presenta estructura tetragonal (ver figura 2.21); algo similar ocurrió para el sistema BTAc-ana, figura 2.22.

La muestra que presenta mayor tetragonalidad de todas las analizadas es BTAc-ru, tratada a 1100°C durante 5min, de acuerdo al análisis cualitativo de los picos (002) y (200), además de su relación c/a la cual es la más alta (tabla 2.7).

Otro parámetro que se tuvo en cuenta en el análisis de la muestra es el tamaño de cristalito de las muestras sintetizadas; este se hizo mediante la ecuación de Scherrer ^[24]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

Donde k es la constante de Scherrer ($k=0.9$), λ la longitud de onda empleada en el análisis de DRX 1.5418Å, θ es el ángulo donde se encuentra el pico más alto del difractograma, para nuestro caso el pico (110) y β es el ancho del pico justo en la mitad del mismo. En la tabla 2.7 se indica la relación c/a y tamaño de cristalito para las muestras mencionadas.

De acuerdo a la relación c/a, y a la evolución de los picos (0 0 2) y (2 0 0), se logro establecer, que las muestras sintetizadas utilizando TiO₂ fase anatasa presentan menor tetragonalidad con respecto a las muestras sintetizadas con TiO₂ fase rutilo, aunque se puede observar de la figura 4.23 (a) y (b), que el comportamiento de la relación c/a conforme aumenta la temperatura, de la muestra BTAc-ana es más uniforme que el de la muestra BTAc-ru.

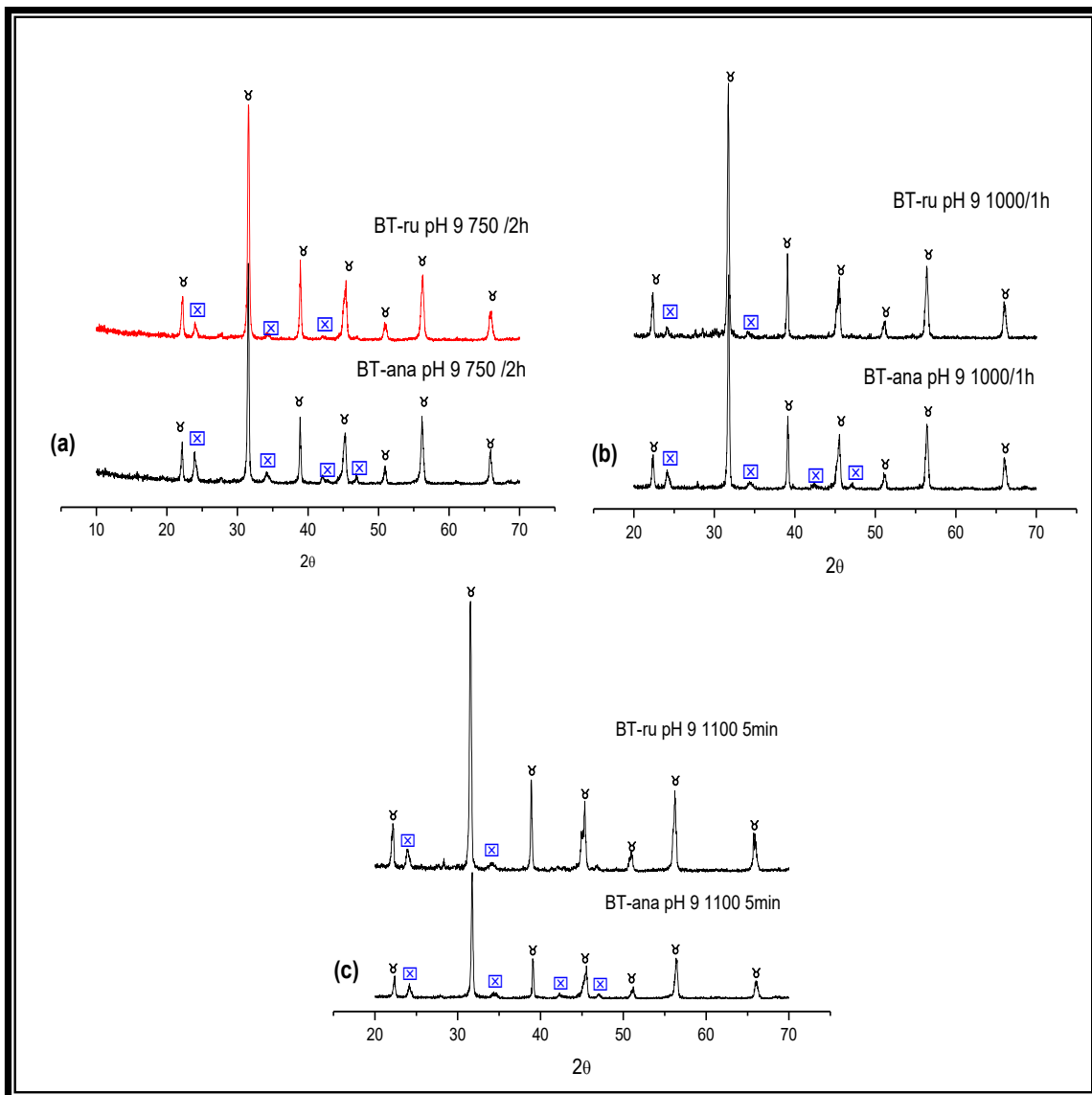


Figura 2.20. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas sintetizadas a pH 9 y que fueron tratadas a diferentes temperaturas: (a) BTAc-ana y BTAc-ru tratadas a 750°C durante 2h, (b) BTAc-ana y BTAc-ru tratadas a 1000°C durante 1h, (c) BTAc-ana y BTAc-ru tratadas a 1100°C durante 5 min [γ BaTiO_3 , \square BaCO_3].

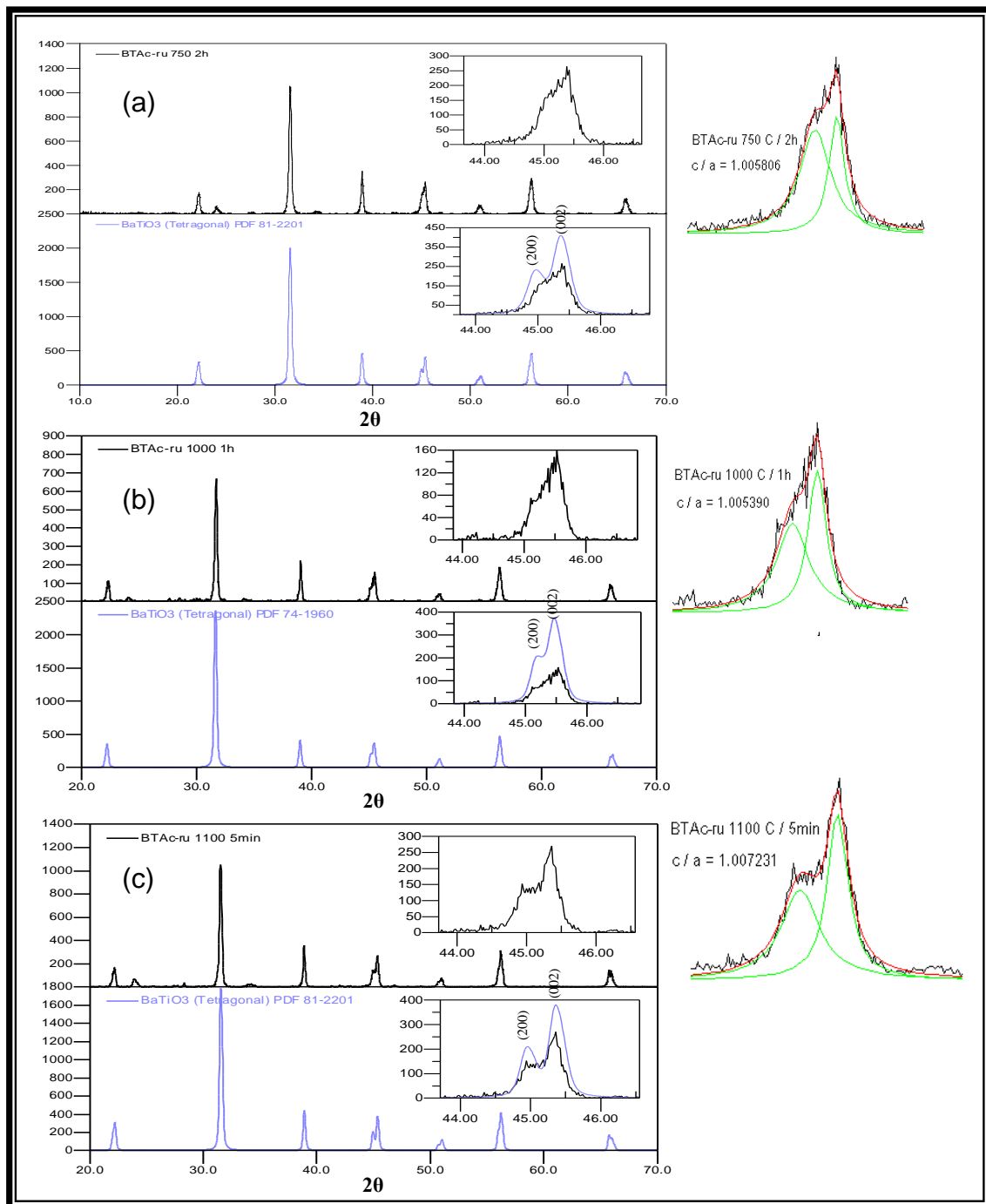


Figura 2.21 Análisis de los difractogramas de DRX correspondientes a muestras BTAc-ru tratadas a diferentes temperaturas: (a) 750°C durante 2h, (b) 1000°C durante 1h y (c) 1100°C durante 5 min, destacando la relación c/a obtenida de las intensidades de los picos (2 0 0) y (0 0 2).

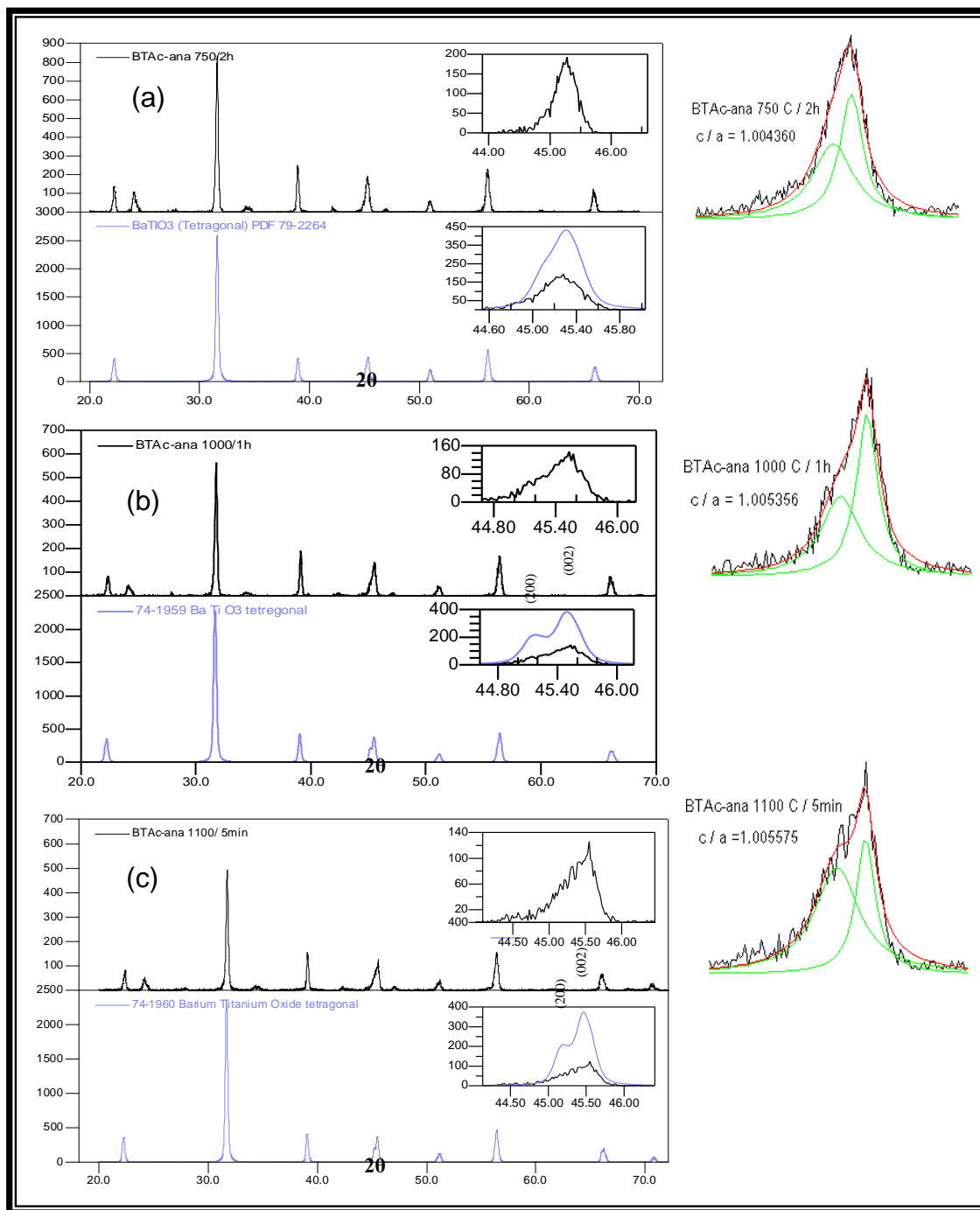


Figura 2.22 Análisis de los difractogramas de DRX correspondientes a muestras del sistema BTAc-ana tratadas a diferentes temperaturas: (a) 750°C durante 2h, (b) 1000°C durante 1h y (c) 1100°C durante 5 min, destacando la relación c/a obtenida de las intensidades de los picos (2 0 0) y (0 0 2).

Tabla 2.7. Relación c/a obtenida del análisis de deconvolución Lorenziana en los sistemas BTAc-ana y BTAc-ru, tratadas a diferentes temperaturas.

Sistema	Temperatura	a	c	c/a
BTAc-ana	750°C / 2h	4.004215	4.021672	1.004360
		3.993726	4.016912	1.005806
BTAc-ana	1000°C / 1h	3.982272	4.003600	1.005356
		BTAc-ru	3.982501	4.003966
BTAc-ana	1100°C / 5 min	3.981346	4.003543	1.005575
BTAc-ru		3.997815	4.026721	1.007231

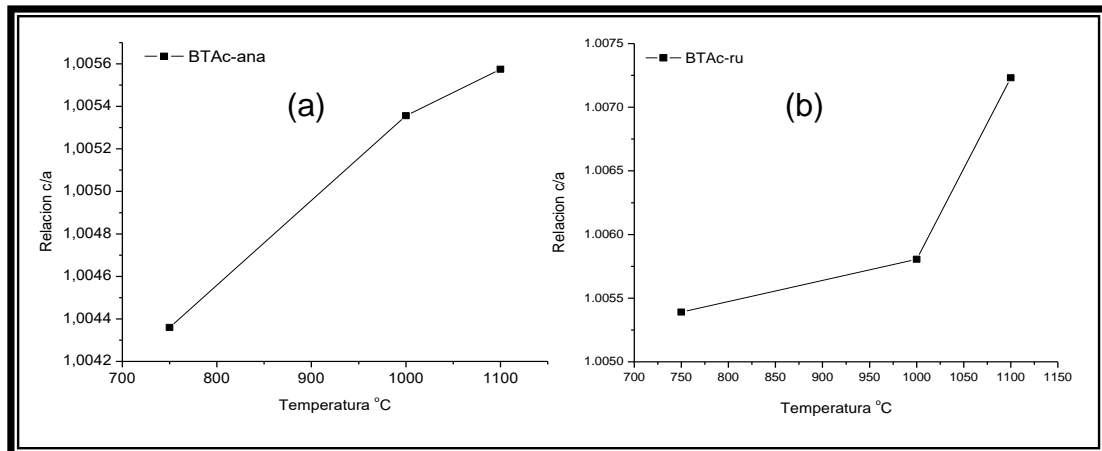


Figura 2.23. Curvas de c/a en función de la temperatura, para las muestras BTAc-ana (a), BTAc-ru (b), para BTAc-ana (c) y BTAc-ru (d).

(c) Morfología y tamaño de las partículas

El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para “iluminar” 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 (1 Å equivale a 10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 Å [3].

La fuente de electrones en un microscopio es un filamento de tungsteno caliente que emite electrones por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados por un ánodo polarizado con una alta tensión positiva (100kV). Un sistema de lentes magnéticas condensadoras focaliza este haz sobre una zona dada de la muestra, de los electrones que chocan contra el espécimen, una parte rebotan, o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen magnificada en un factor 100x. Esta primera imagen es finalmente aumentada por la lente denominada “proyectora”, equivalente al ocular de un sistema óptico. Los electrones que forman la imagen final magnificada, incide siempre sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica, donde se hace visible al ojo humano [25].

En este trabajo se realizó microscopía electrónica de transmisión para determinar tanto el tamaño como la morfología de las partículas constituyentes del polvo de BaTiO₃ sintetizado. Para la caracterización morfológica, tamaño de partícula y distribución de tamaño de las partículas de BaTiO₃, obtenidas a través de los métodos de síntesis utilizados, se empleó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX de fabricación Japonesa. La toma de micrografías fue posible en la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca. Los polvos cerámicos obtenidos fueron macerados en un mortero de ágata y disueltos en etanol. Se usó ultrasonido para lograr una mayor homogenización de las partículas sobre la rejilla. Finalmente se depositó la muestra sobre una rejilla de cobre recubierta de una delgada membrana transparente (0.5 g de FORMVAR en 50 mL de cloroformo) como soporte para las mismas.

La figura 2.24 muestra las micrografías obtenidas con MET de los polvos cerámicos sintetizados BTAc-ana y BTAc-ru, a pH 9, y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Como se puede observar, por debajo de 500 °C, la muestra de BT-ana presenta partículas de naturaleza esferoidal y tamaño

nanométrico (<200 nm), figuras 2.24 (a) y (b), mientras que por encima de los 500 °C se observan partículas nanométricas con morfología tipo tablón y una gran cantidad de aglomerados duros (agregados), lo que indica que la pre-sinterización de las nanopartículas es un proceso muy importante a pesar de la corta duración del tratamiento térmico (5 min).

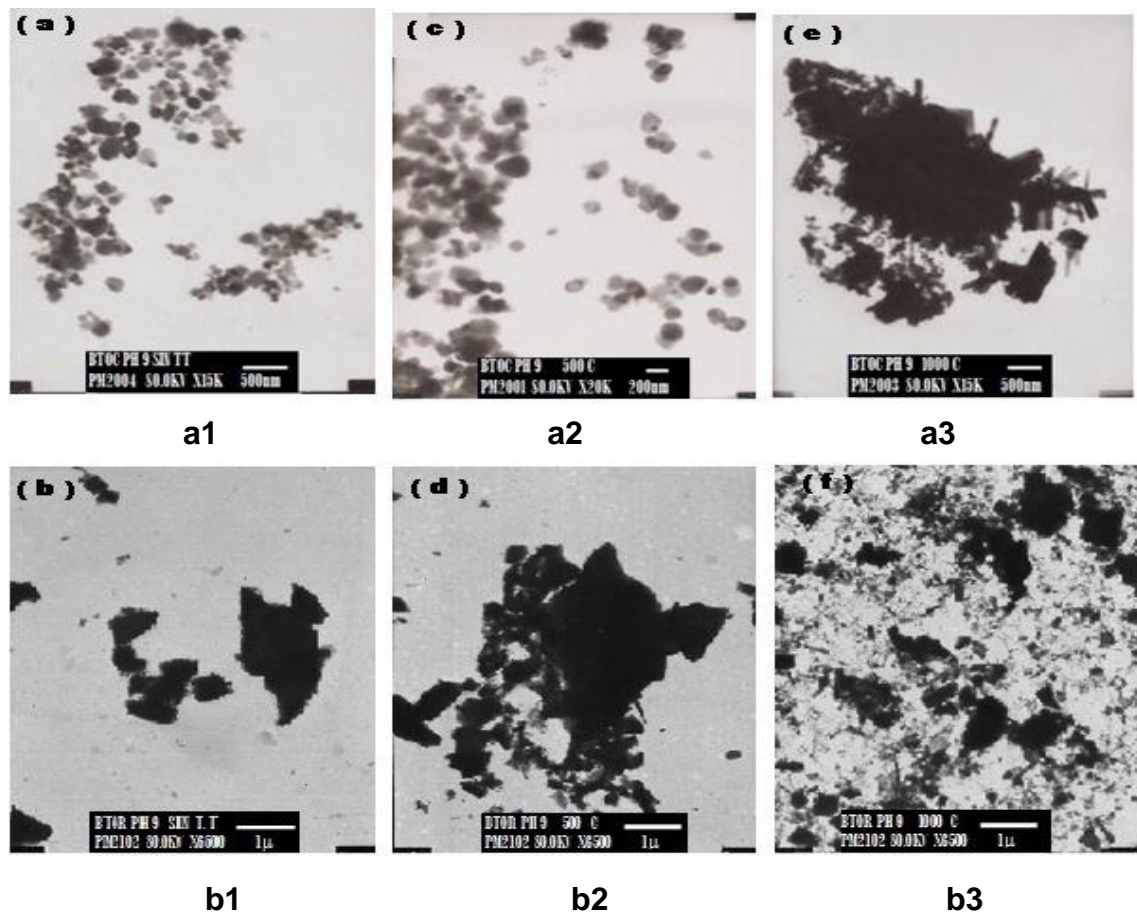


Figura 2.24. Micrografías tomadas con MET correspondientes a las muestras BTAc-ana, pH 9 fila a, y BTAc-ru, pH 9, fila b, tratadas térmicamente durante 5 min, (a1) y (b1) Sin tratamiento térmico, (a2) y (b2) 500 °C, (a3) y (b3) 1000 °C, respectivamente.

Por otro lado, por debajo de 500 °C, la muestra de BTAc-ru presenta agregados de tamaño micrométrico, figuras 2.24 (d) y (e), mientras por encima de esta temperatura las partículas fueron nanométricas, con morfología tipo aguja.

De acuerdo a la morfología obtenida de los polvos cerámicos sintetizados, con precursor de titania fase anatasa y rutilo, corroboramos el desorganizado crecimiento de grano que presenta la muestra BTAc-ru, lo cual no es favorable, a pesar de que dicha muestra, presenta la mayor relación c/a, el comportamiento de esta frente a la temperatura no es estructurado, por ende se decide trabajar en adelante con muestras sintetizadas con precursor de titania fase anatasa, muestra la cual presenta una relación c/a no tan baja respecto a la muestra BTAc-ru, y su tamaño de cristalito es mayor.

2.3.3.4. ELIMINACIÓN DE FASES SECUNDARIAS

Como lo que se requería era que el BaTiO₃ fuera la única fase cristalina presente en los sólidos, para eliminar el carbonato de bario de las muestras se implementó una etapa de lavado de las mismas con una solución de ácido clorhídrico en una concentración de 2.5% en volumen, con diferentes tiempos de duración del proceso, ya que el carbonato se descompone en presencia de un ácido fuerte.

En la figura 2.25 (a) se muestra la evolución del espectro IR del sólido sintetizado a partir de una solución con 0,5 N de HNO₃ y 0,06M de acetato de bario, utilizando TiO₂ fase anatasa y tratando térmicamente a 750°C durante 2h, y que fue sometido a diferentes tiempos de lavado con la solución ácida; se eligió esta muestra porque ella presentó el mayor contenido de BaCO₃ como impureza.

En la figura 2.25 (b) correspondiente a los difractogramas de rayos X de las mismas muestras, se indica cómo evolucionan las fases cristalinas con el lavado; en los difractogramas se evidencia una reducción notable del carbonato de bario en la muestra lavada durante 4h. *Logrando así obtener un material de BaTiO₃ en polvo, libre de fases secundarias como el carbonato de bario.*

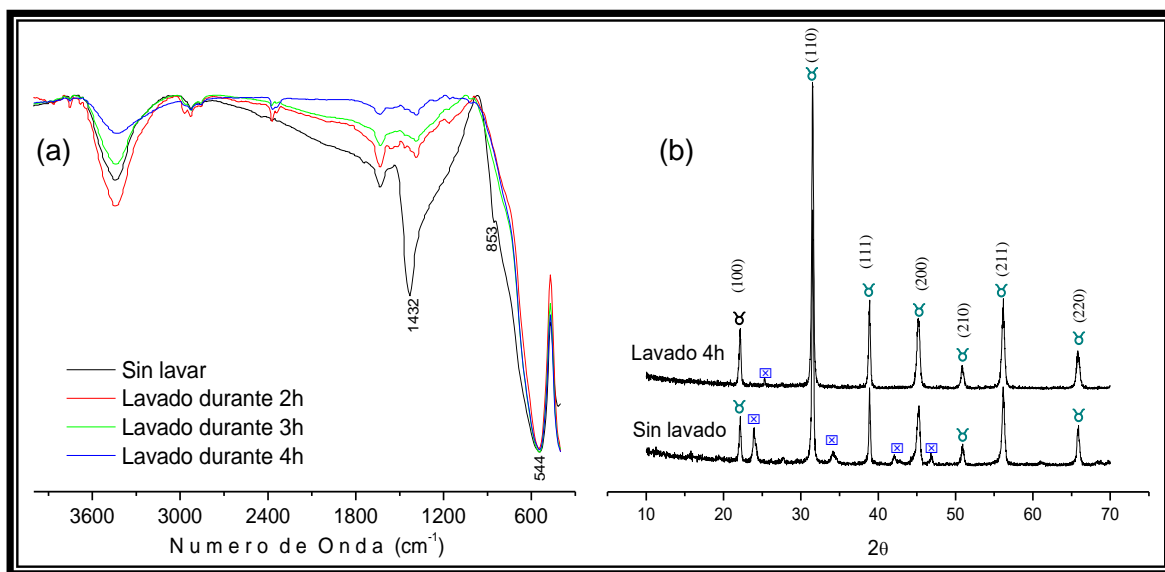


Figura 2.25 (a) Espectros IR correspondientes a la muestra sólida sintetizada a pH 9, BTAc-ana 750°C/2h, lavada con una solución de HCl durante diferentes tiempos y (b) difractogramas de rayos X de esta muestra, sin lavar y lavada durante 4h.

2.3.3.5. Efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras sintetizadas

Para determinar la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico más adecuado al que hay que someter la materia prima para obtener el material de interés, se analizó el efecto de la temperatura sobre la muestra BTAc-ana para la obtención de BaTiO₃.

(d) Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de los polvos cerámicos

A través del análisis térmico se pueden determinar las variaciones fisicoquímicas que experimenta un material al someterlo a la acción de la temperatura. La técnica de análisis térmico diferencial, ATD, permite medir la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra en estudio y una muestra de

referencia inerte, a medida que se incrementa la temperatura del sistema; la temperatura de la muestra es comparada con la del material de referencia inerte durante el desarrollo de un programa de calentamiento. Se espera que tanto la temperatura de la muestra como la de la referencia permanezcan iguales durante el incremento de la temperatura hasta que ocurran reacciones o transformaciones que ocasionen que la temperatura de la muestra permanezca constante mientras sucede una reacción endotérmica o aumente si la reacción es exotérmica. La temperatura de la muestra puede cambiar si ocurren en ella procesos tales como: descomposición de compuestos, cambio en la estructura cristalina, fundición, desprendimiento de agua, etc. Debido a que esta técnica no es muy sensible a cambios de temperatura muy pequeños, su uso se ha limitado históricamente al método de curvas de enfriamiento que permite determinar el diagrama de fases de un cierto sistema ^[26].

En este trabajo se empleó un ATD/TG Universal V3.0G TA Instruments, de la universidad de Antioquia, para determinar las diferentes reacciones, transformaciones de fase y otros fenómenos que pueden ocurrir en las muestras sólidas sintetizadas, al ser sometidas a tratamientos térmicos. La figura 2.26 muestra las curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra BTAc-ana obtenida a pH 9. Al realizar el tratamiento térmico se nota que los picos endotérmicos de la curva de ATD entre 50 y 200°C deben corresponder a la pérdida de agua por parte de la muestra, agua adsorbida y de cristalización, así como a la volatilización del amonio presente en las mismas. Los picos endotérmicos, entre 250 y 280 °C, se pueden asociar a los procesos de fundido del NH_4NO_3 y su posterior volatilización, tal como lo indica la gran pérdida de peso que experimenta la muestra alrededor de 250 °C. Los dos picos endotérmicos alrededor de 600 °C deben corresponder a la descomposición del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y a la reacción del Ba^{2+} con el Ti^{4+} para dar comienzo a la formación del BaTiO_3 ; por lo tanto es de esperar que por encima de los 600 °C, empiece la formación de titanato de bario en la muestra.

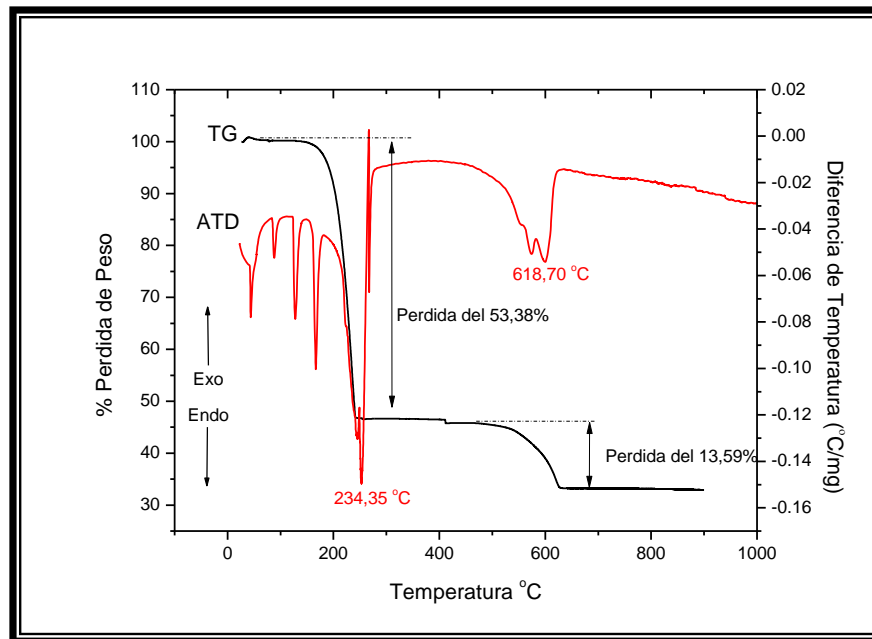


Figura 2.26 Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra sólida del sistema BTAc-ana con 0,06 M de precursor y 0,5 N de HNO₃, sintetizado a pH 9.

Para verificar lo enunciado, se realizaron tratamientos térmicos a 650 °C, con diferentes tiempos de duración, siguiendo el cronograma de calentamiento que se indica en la figura 2.27, y que se estructuró con base en las curvas de ATD/TG de la figura 2.26.

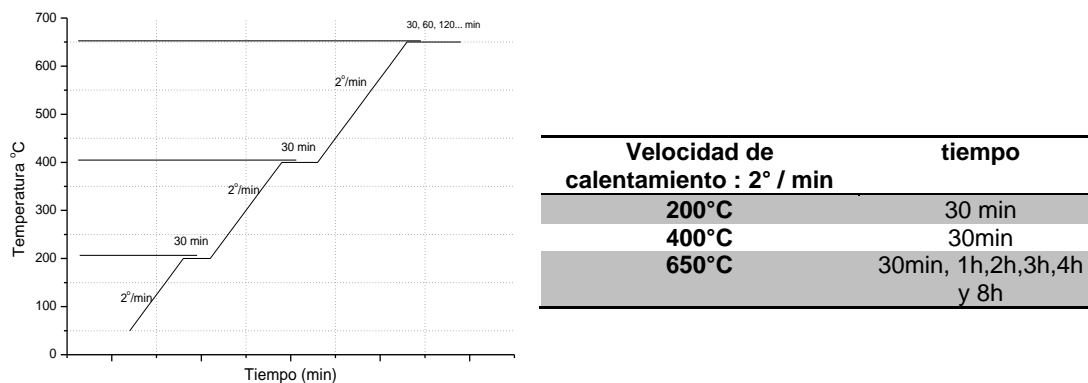


Figura 2.27 Cronograma de calentamiento utilizado para tratar térmicamente la muestra BTAc-ana a 650 °C.

La evolución de los grupos funcionales de la muestra BTAc-ana, obtenida a pH 9 y sometida a la acción de la temperatura a 650°C durante diferentes tiempos de duración, es presentada en la figura 2.27.

Como era de esperar, de acuerdo a las curvas de ATD/TG, a 650°C debe estar presente en la muestra el BaTiO₃, presencia que se evidencia mediante la banda ubicada entre 540 y 560 cm⁻¹, la cual es representativa de este compuesto, tal como se observa en la figura 2.28, esta banda no se modifica apreciablemente al incrementar el tiempo de tratamiento térmico; además, las muestras presentan BaCO₃, como impureza, para todos los tiempos de duración del tratamiento (banda a 1426 cm⁻¹ que es propia del carbonato de bario).

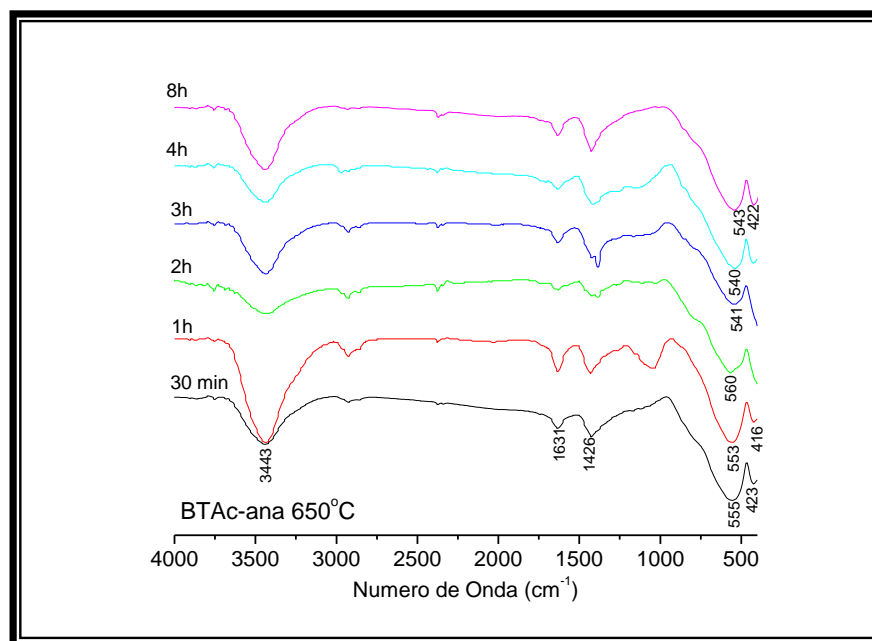


Figura 2.28. Espectros IR correspondientes a la muestra BTAc-ana tratada a 650°C durante diferentes tiempos de tratamiento.

Como se aprecia en los espectros de IR, aún para un tiempo de duración de 30 min la presencia de BaTiO₃ es evidente, pero es posible que el compuesto no esté

aun bien cristalizado, por esto se decidió tomar 2 horas como tiempo de tratamiento para garantizar la adecuada cristalización del compuesto de interés. En la figura 2.29 (b) se muestran los espectros de IR correspondientes al sólido BTAc-ana sintetizado a pH 9, y tratado térmicamente a 650°C durante 2 horas; en él es evidente la presencia de BaTiO₃ tal como lo indica la banda a ~550 y 420 cm⁻¹. Debido a la gran presencia de carbonato de bario en la muestra, banda en 1420 cm⁻¹, se decidió lavarla con una solución de ácido clorhídrico, durante 6 horas, considerando los resultados de este proceso y que se ilustra en la figura 2.23.

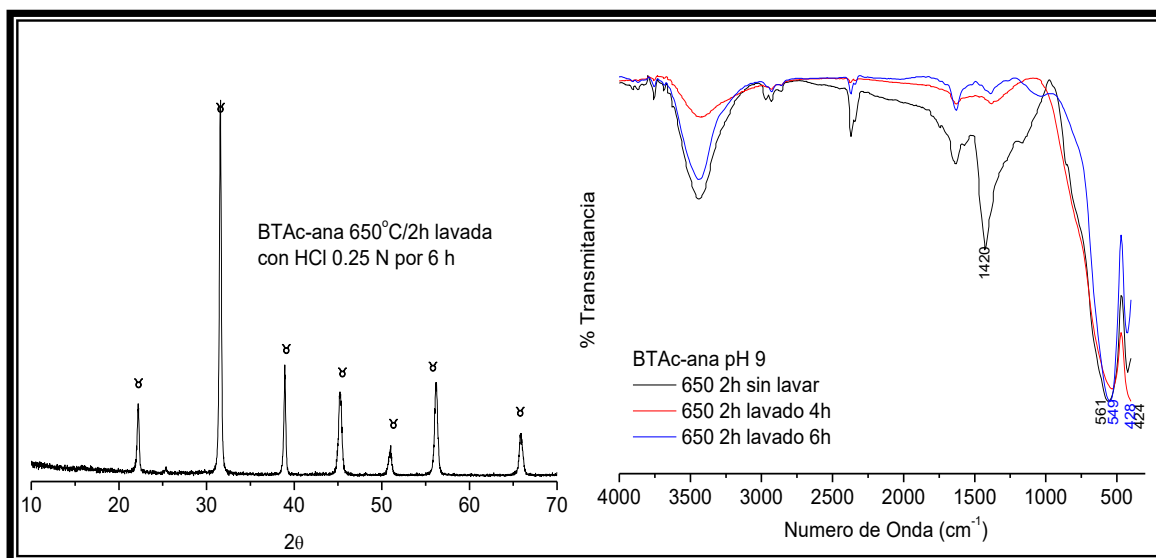


Figura 2.29. (a) Difractograma de rayos X y (b) espectros IR correspondientes a la muestra BTAc-ana tratada a 650°C, durante 2h, y luego lavada con una solución de HCl durante 4 y 6 horas.

En la figura 2.29 (a) se ilustra el difractograma de la muestra BTAc-ana, a pH 9, tratada térmicamente a 650°C durante 2h y posteriormente lavada con una solución de HCl durante 6h; la fase cristalina presente en la muestra es BaTiO₃, totalmente libre de impurezas.

De acuerdo al análisis del difractograma, figura 2.30, la fase que presenta el BaTiO_3 , es la cúbica, al analizar más cuidadosamente el pico ubicado alrededor de 44° , recuadro de la figura 2.30; la relación c/a , indica el bajo grado de tetragonalidad del BaTiO_3 .

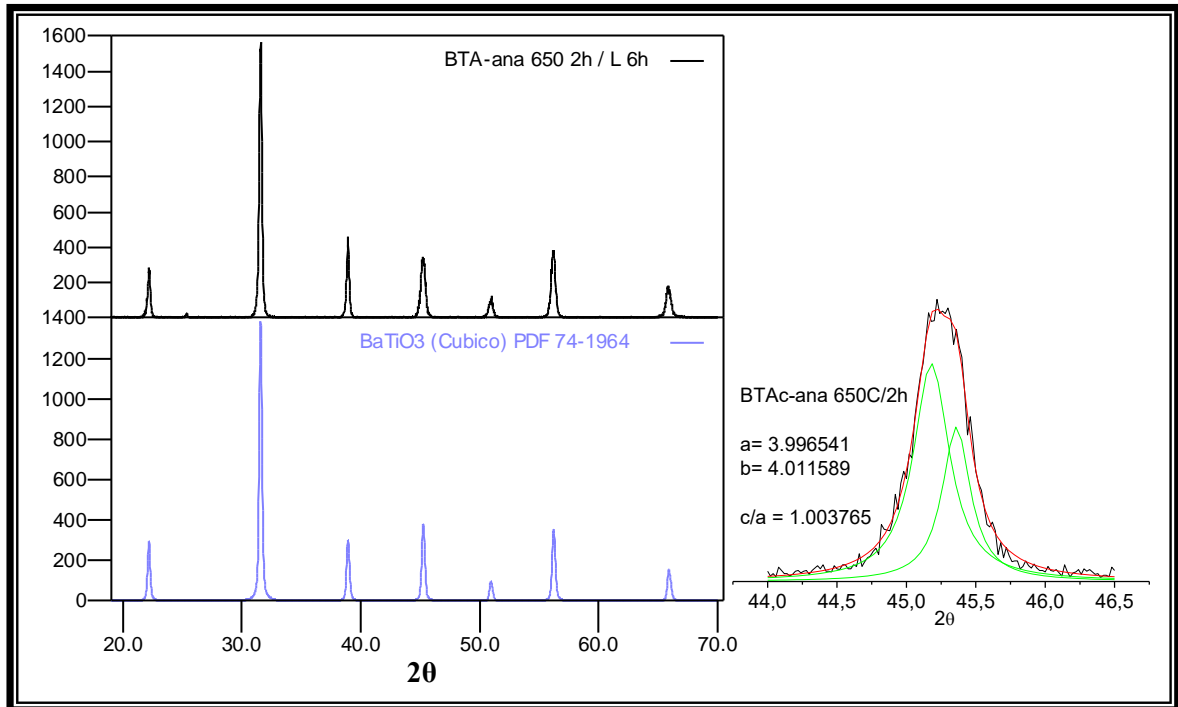


Figura 2.30. Análisis del difractograma de DRX de la muestra BTAc-ana tratada a 650°C , durante 2h y lavada con una solución de HCl durante 6h, considerando los picos (2 0 0) y (0 0 2).

Considerando que al tratar la muestra BTAc-ana a 650°C , durante 2h, se obtuvo BaTiO_3 con fase cúbica, y tomando en cuenta los resultados del estudio que se realizó previamente cuando se trató la muestra a diferentes temperaturas, entre 300 y 1000°C durante 5 min (figura 2.19), se decidió tratar las muestras a las temperaturas de 750 , 1000 y 1100°C , utilizando el cronograma de calentamiento de la figura 2.27, aumentando el tiempo de permanencia de la muestra a estas temperaturas; el objetivo de esta estrategia fue la de favorecer el crecimiento de

cristalito y la sinterización de las nanopartículas con el fin de aumentar la tetragonalidad del BaTiO_3 , en las figuras 2.31 y 2.32, se muestran los espectros IR y difractogramas, respectivamente, correspondientes a sólidos del sistema BTAc-ana, tratados a diferentes temperaturas y durante tiempos diferentes.

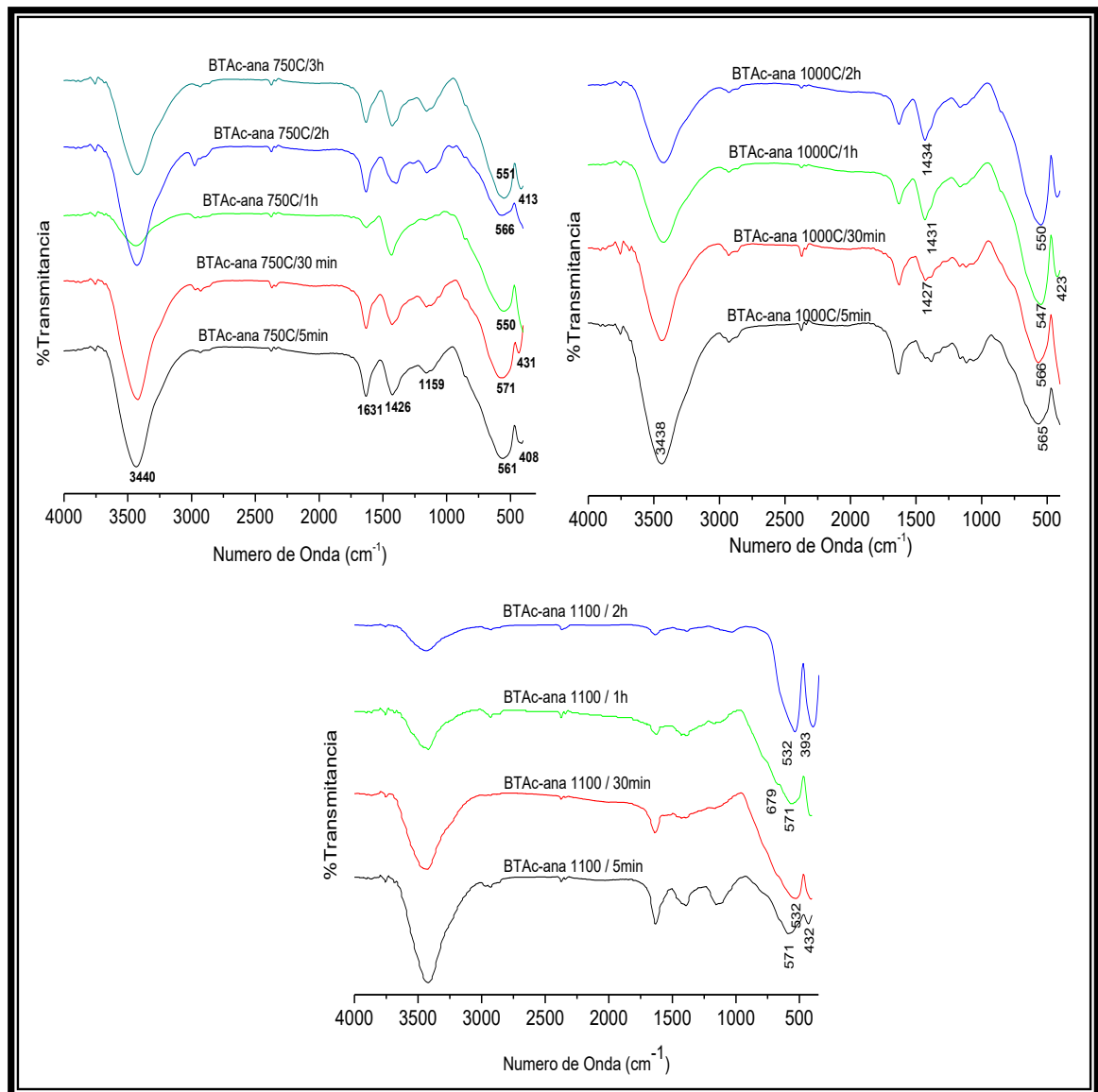


Figura 2.31. Espectros IR correspondientes a la muestra BTAc-ana tratada a 750 (a), 1000 (b) y 1100(c) durante diferentes tiempos.

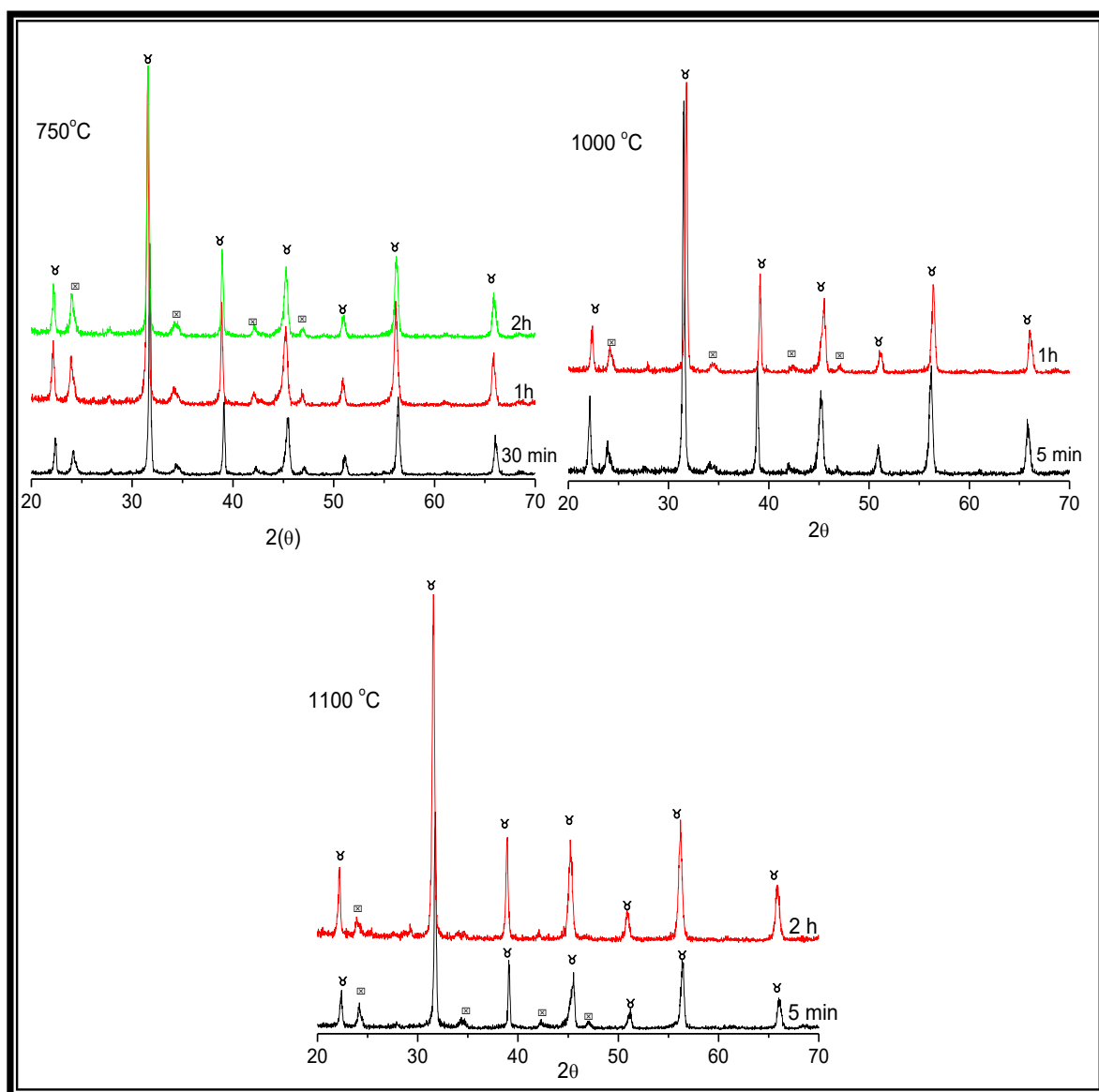


Figura 2.32. Difractogramas de DRX de la muestra BTA-ana tratada a 750 (a), 1000 (b) y 1100 °C (c), durante diferentes tiempos.

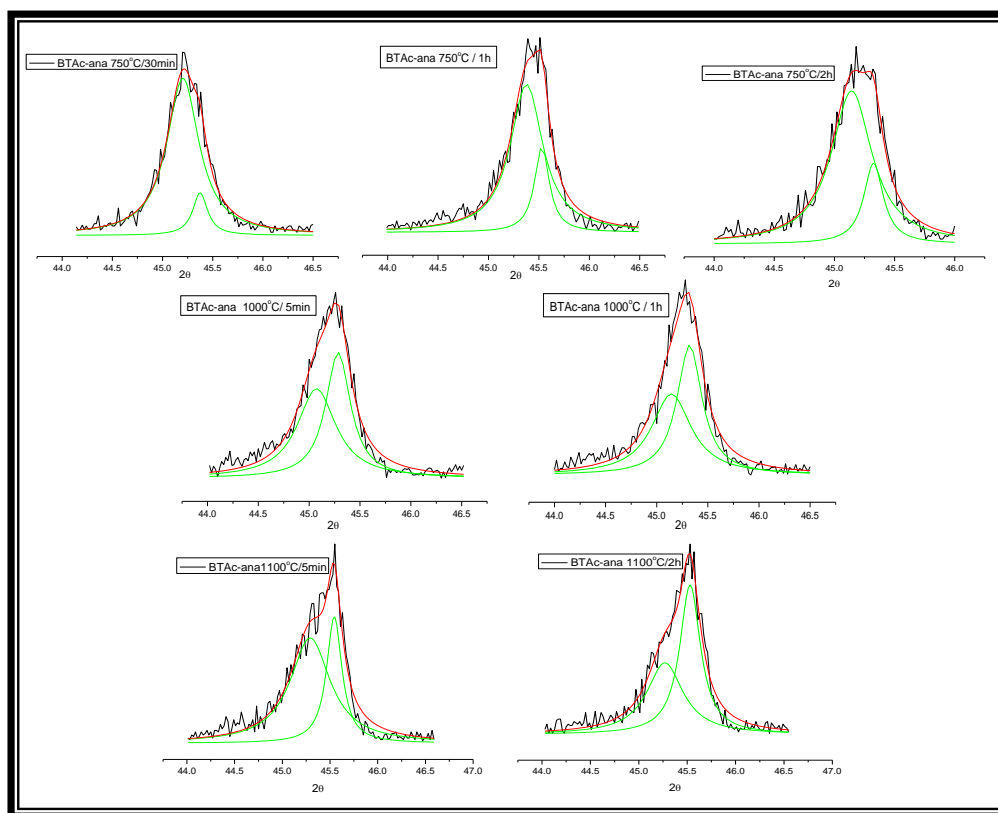


Figura 2.33. Deconvolución lorentziana de los Difractogramas de DRX de la figura 2.32 pertenecientes a la muestra BTA-ana resaltando los planos (200) y (002).

De acuerdo a los resultados de la caracterización, figuras 2.31, 2.32 y 2.33, en la muestra BTAc-ana tratada a altas temperaturas, siguiendo el cronograma de calentamiento de la figura 2.27, siempre existe BaTiO_3 con baja tetragonalidad como lo muestra la tabla 2.8.

Otra alternativa que se consideró, para favorecer la fase tetragonal del BaTiO_3 , fue tomada del hecho que para obtener el BaTiO_3 , la muestra se podía dejar un cierto tiempo a 650°C ya que, de acuerdo a las curvas de ATD/TG (figura 2.26), 650°C es una temperatura determinante para la formación del titanato de bario.

Tabla 2.8. Relación c/a a partir del análisis de deconvolución lorentziana, de las muestras obtenidas de los sistemas BTAc-ana y BTAc-ru, tratadas a diferentes temperaturas.

Temperatura de síntesis (°C)	Tiempo	a (Å)	c (Å)	c/a
750	30 min	3.982395	3.995071	1.003183
	1h	3.999758	4.014705	1.003737
	2h	4.002789	4.020656	1.004464
1000	5min	3.999451	4.014774	1.003831
	1h	3.992486	4.001111	1.004414
1100	5min	3.981455	4.001693	1.005083
	2h	3.982371	4.004059	1.005446

Para realizar este estudio se consideró mantener la muestra a 650 °C, durante diferentes tiempos, y luego llevarla a la temperatura de interés (750 °C para el presente caso). En la figura 2.34(a) se indica la evolución de los grupos funcionales de la muestra y en la figura 2.34 (b) como cambian las fases cristalinas presentes en la misma.

De acuerdo a los resultados de FTIR y DRX, figura 2.32, se puede concluir que incluyendo en el cronograma de calentamiento la permanencia a 650 °C además de reducir la presencia de BaCO₃ en la misma, reduce el grado de tetragonalidad como se observa en los planos (0 0 2) y (2 0 0), figura 2.32 (c), de la misma manera, el tiempo de residencia en 650 °C no puede ser mayor a 2h ya que a mayor tiempo se favorece la formación de BaCO₃, tal como lo indica la banda a ~1426 cm⁻¹ en los espectros IR de la figura 2.32 (a).

(e) Uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es considerada hoy en día como la técnica más adecuada para estudiar la energía asociada a las transiciones de fase de cualquier tipo de material.

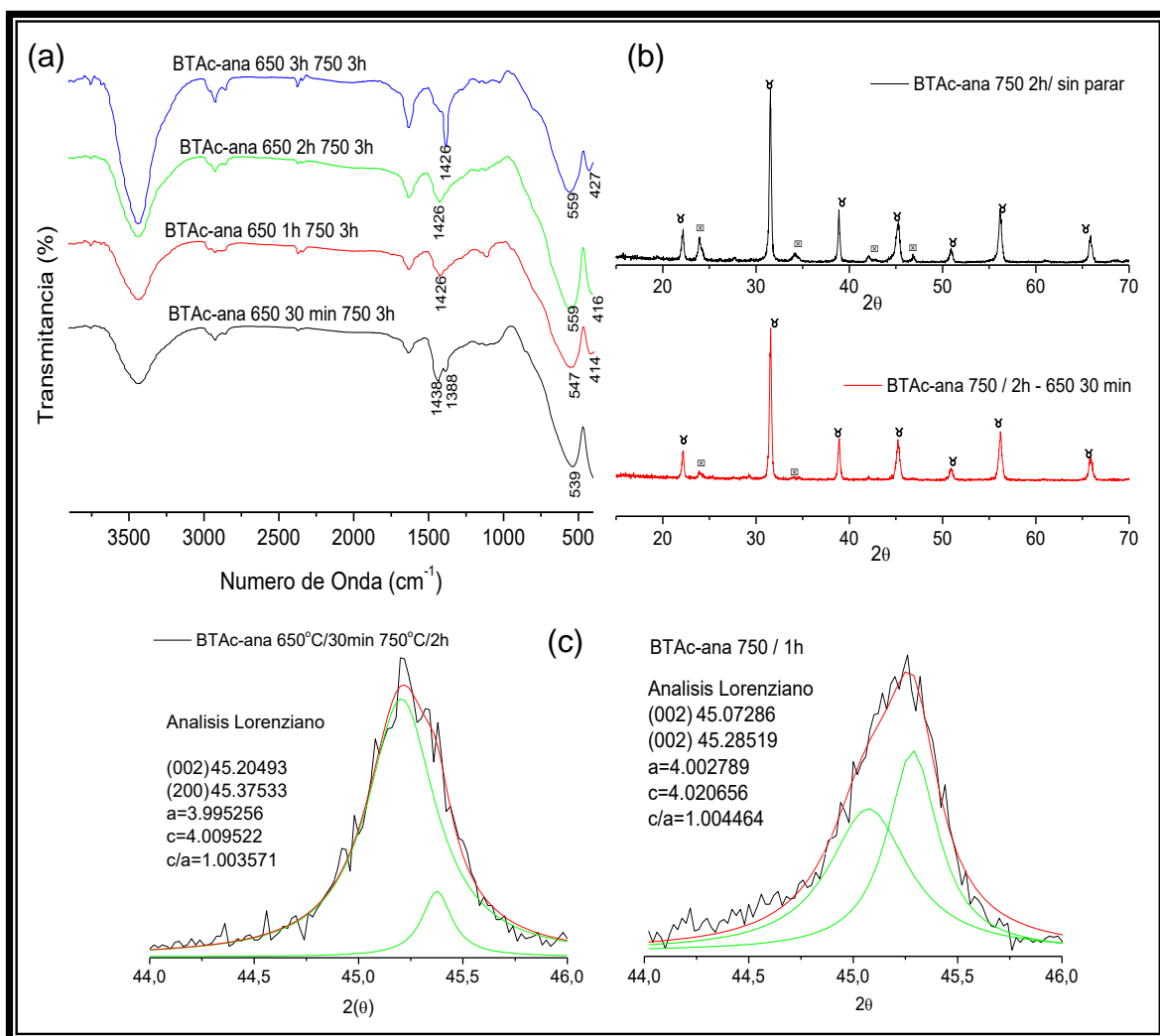


Figura 2.34. Espectros IR de la muestra BTAc-ana tratada a 750 °C durante 2 horas, manteniendo la muestra en 650 °C diferentes tiempos (a), y los correspondientes difractogramas de la muestra, haciendo la parada en 650 °C durante 30min y sin hacerla (b), análisis Lorentziano de los picos correspondientes a los planos (0 0 2) y (2 0 0), (c).

En un experimento de calorimetría diferencial de barrido se registra de forma continua la capacidad calorífica aparente de un material en función de la temperatura, obteniéndose lo que comúnmente se denomina termograma. Éste generalmente está caracterizado por un pico de absorción de calor correspondiente a un proceso o transición térmicamente inducida, por lo que, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica (supuesto el proceso de equilibrio), corresponde a un proceso endotérmico.

La información fundamental que proporciona el DSC es la capacidad calorífica relativa de un sistema en función de la temperatura. El procesamiento subsiguiente de esta magnitud nos puede proporcionar una caracterización termodinámica completa del proceso investigado ^[27].

En general, hay tres tipos de información que se pueden obtener a partir del DSC:

- La capacidad calorífica parcial o absoluta del compuesto de interés.
- Los parámetros termodinámicos globales: cambios de entalpía [ΔH], de entropía [ΔS], de energía de Gibbs [ΔG] y de la capacidad calorífica [ΔC_p] asociados a la transición inducida por temperatura.
- La función de la partición y concomitantemente la población de los estados relevantes del sistema y sus parámetros termodinámicos.

Con el fin de observar el comportamiento del BaTiO_3 sintetizado en función de la temperatura, y verificar si se presenta transición de fase en el sólido, evento importante para definir la funcionalidad del BaTiO_3 , se realizó el análisis de las muestras utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), para ello se empleó un DSC marca AT Instrument 2920, con una celda estándar de aluminio y muestra de zafiro, del laboratorio de Transiciones de Fase, de la Universidad del Valle.

Se centró el interés en el cambio de fase “tetragonal a cubica”, que se debe presentar alrededor de 120°C. Las muestras utilizadas para realizar este estudio fueron las muestras BTAc-ana y BTAc-ru, tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas, ya que los difractogramas de estas muestras, figuras 2.21 y 2.22, mostraron tetragonalidad.

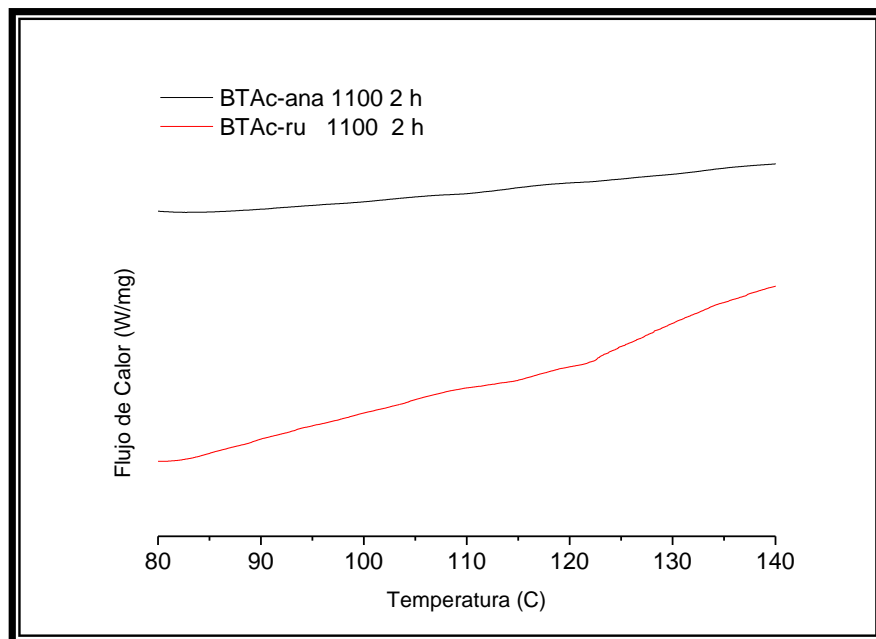


Figura 2.35 Curvas de DSC correspondientes a las muestras BTAc-ana y BTAc-ru tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas

De acuerdo a los resultados de DSC, figura 2.35, las muestras analizadas no presentaron ninguna transición en la región esperada por lo que se puede concluir que el BaTiO₃ presenta muy baja tetragonalidad por lo que la fase predominante en ellas es la cúbica. Aunque la fase cúbica es la que existe en el BaTiO₃ a partir de los ~650°C, en estas muestras, esta fase es estable a temperatura ambiente, posiblemente debido al pequeño tamaño de partícula que presenta el polvo cerámico sintetizado.

En este trabajo también se evaluó el efecto que tiene el tratar la muestra a altas temperaturas durante tiempos prolongados, para favorecer el crecimiento de partícula y por lo tanto la presencia de fase tetragonal en la muestra. Al caracterizar las muestras sometidas a estas condiciones, utilizando espectroscopia IR no se obtuvieron resultados relevantes, relacionados con la obtención de BaTiO₃ tetragonal y por eso no se tuvieron en cuenta.

(f) Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas que mayor información suministra sobre la microestructura de un material: tamaño de partícula, distribución de poros, fases presentes, geometría y orientación de los cristales, etc.

El fundamento teórico del MEB se basa en la interacción de un haz de electrones con la materia. En este proceso, parte de los electrones se absorben o se transmiten. Asimismo, otros electrones dan lugar a la generación de diversas señales que otorgan información acerca de la composición en una zona localizada de la muestra. El empleo de los electrones transmitidos da lugar a la microscopía electrónica de transmisión (MET) y el empleo de los electrones secundarios o de los retrodispersados da lugar al MEB. El poder de resolución del MEB es menor que el del MET, pero llega a profundidades del orden de 500 Å, mientras que MET no supera los 10 Å [28].

En la figura 2.36 se muestran las imágenes MEB que se realizaron sobre la muestra sintetizada por el método de coprecipitación, denominada, BTAc-ana tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con la solución acidificada durante 6 horas.

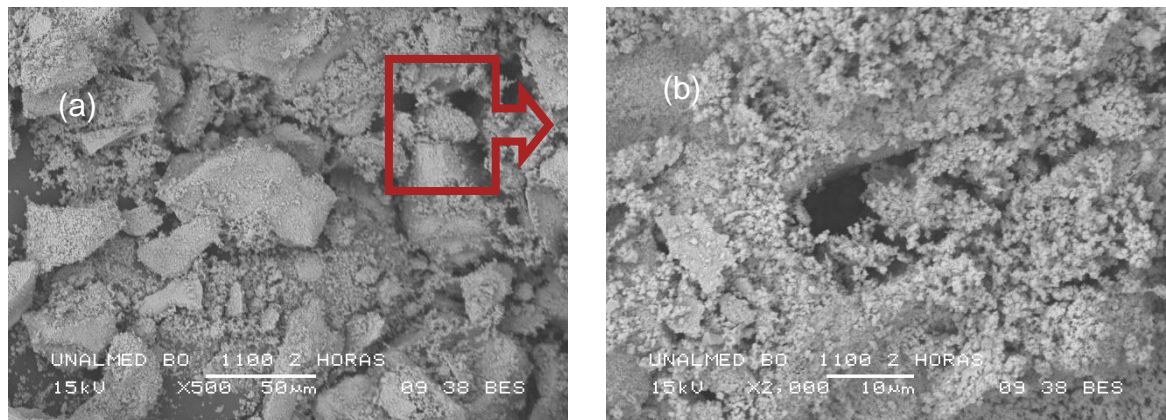


Figura 2.36. Fotografías MEB correspondientes a la muestra, BSTAc-ana tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución acidificada durante 6 horas. La barra representa un aumento de x500 (a) y x2000 (b).

Se observa gran cantidad de aglomerados de aproximadamente 83 μm , así como partículas pequeñas del orden de los 0.4 μm , la micrografía revela una microestructura tipo esferoidal muy irregular y no homogénea, esta micrografía fue realizada usando electrones restrodispersados y muestra que el polvo contiene una sola fase ya que no presenta contraste en el color.

(a) Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

Es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra, como un tipo de espectroscopia, se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, el análisis de rayos X emitidos por el material en respuesta a ser golpeado con partículas cargadas. Su caracterización se debe en gran parte a el principio fundamental de que cada elemento tiene una única

estructura atómica permitiendo rayos X que son característicos de un elemento de la estructura atómica para ser identificados únicamente el uno del otro [29].

Se corrobora mediante EDS que la muestra analizada corresponde al sistema Ba-Ti-O, y no hay presencia de segundas fases, los picos ubicados alrededor de 2 y 5 keV corresponden al oro; material usado como recubrimiento, para mejorar la calidad de la micrografía en muestras no conductoras.

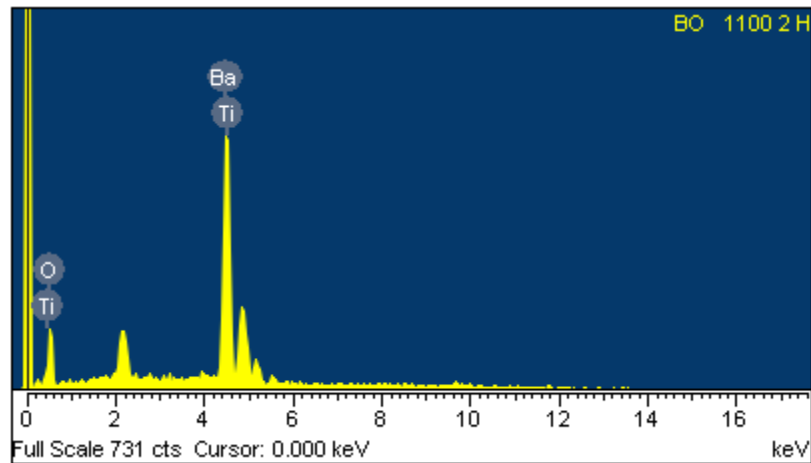


Figura 2.37. EDS correspondiente a la muestra BTAc-ana pH 9, tratada térmicamente durante 2 horas a 1100 °C.

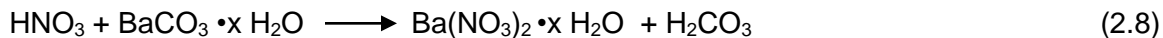
2.3.3.6. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR DE BARIO

Considerando los resultados obtenidos hasta el momento y que indican muy baja tetragonalidad en el BaTiO₃ sintetizado, en las que prima la fase cúbica, se planteó estudiar el efecto de utilizar el BaCO₃, como precursor de bario, sobre las características del BaTiO₃ obtenido, sintetizado por el método de precipitación controlada.

Ya que el BaCO₃ no es soluble en H₂O, pero sí en soluciones que contienen un ácido fuerte donde se puede descomponer y disolver completamente, se disolvió el precursor carbonato en agua acidificada, en 0.5 N de ácido nítrico, concentración que fue establecida con ensayos previos que permitieron determinar la completa disolución del carbonato. Disuelto el BaCO₃ se puso en suspensión TiO₂, fase anatasa, y se siguieron las etapas que constituyen el método de precipitación controlada ya descrito anteriormente, y que se ilustran, en la figura 2.5, la nomenclatura empleada en esta etapa se registra en la tabla 2.3.

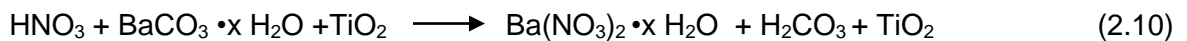
La curva de valoración potenciométrica de la figura 2.38, obtenida para una solución 0.5N de HNO₃ y 0,06M de BaCO₃, muestra 3 regiones muy bien definidas. La región 1 corresponde a una zona prácticamente plana, con poca variación de pH, y por lo tanto un alto consumo de OH⁻ por parte del sistema. La segunda región, figura 2.38, muestra una marcada variación del pH del sistema que indica la presencia del punto de equivalencia; la última región (3) corresponde a la región de saturación.

Inicialmente se tomó una solución de 0,5N de HNO₃, y se adicionó el BaCO₃, antes de poner en suspensión el TiO₂. Esto se realizó con el fin de garantizar la completa disolución del carbonato de bario, ya que este compuesto en presencia de un ácido fuerte se descompone en H₂O y CO₂ tal como se indica en la siguiente reacción:



donde se propone que el Ba²⁺, que queda en solución, se une al NO₃⁻ para formar el nitrato de bario (ecuación 2.8)

Después de garantizar la completa disolución del carbonato, y tener una solución transparente y homogénea, se suspendió el TiO_2 (fase anatasa); como era de esperar, de acuerdo a los resultados previos, el pH del sistema no varió. Las anteriores reacciones, junto con la incorporación de TiO_2 , se pueden resumir en una sola reacción, como la siguiente:



En la región 1 de la figura 2.38, la variación del pH no es muy notoria. Esta es una zona prácticamente plana, bastante grande, que debe representar, principalmente, la neutralización del ácido por el NH_4OH adicionado, produciéndose nitrato de amonio (ecuación 2.3).

Por otro lado, es posible que el Ba^{2+} en solución forme pares iónicos con el OH^- producto de la disociación del NH_4OH . No se deben esperar reacciones de hidrólisis y condensación del bario, ya que este catión es muy grande ^[16]

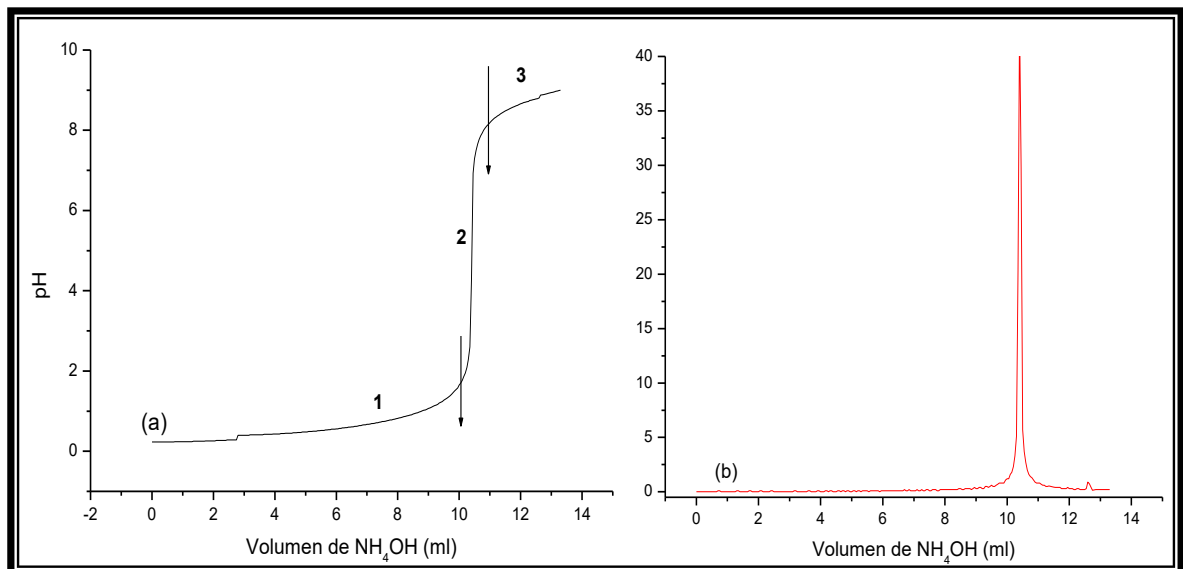


Figura 2.38. Curva de valoración potenciométrica obtenida para el sistema BTCc-ana (BaCO_3 - TiO_2 fase anatasa) con una concentración de 0,06M del precursor de bario y 0.5N de HNO_3 (a) y derivada de la curva potenciométrica (b).

Estudios paralelos realizados, sobre la valoración de soluciones de BaCO_3 , mostraron la formación de un precipitado en el sistema, cuando el pH del sistema alcanzó un valor de 5. Aunque no ocurran reacciones de hidrólisis y polinucleación en la solución de Ba^{2+} , debido al gran tamaño del ion, es posible que se formen pares iónicos $[\text{Ba:OH}]^{+1}$ que se podrían unir para producir núcleos de la fase sólida.

El salto que se registra en la región 2 es muy abrupto lo que permite determinar, exactamente, el punto de equivalencia de la curva tomando la derivada de la misma en función del volumen adicionado; el resultado se observa en la figura 2.38 (b), tal que el punto de equivalencia corresponde a un valor de pH de 4.5.

Con el fin de determinar el efecto que tiene el emplear BaCO_3 como precursor de bario, en la síntesis de BaTiO_3 empleando rutas húmedas, se utilizó espectroscopia IR para analizar la fase sólida obtenida.

Para realizar este estudio se sintetizó el material a analizar tomando las mejores condiciones de síntesis establecidas anteriormente: concentración 0.06M del precursor de bario, 0.5N de HNO_3 , TiO_2 fase anatasa y llevando el sistema a pH 9. La figura 2.39 ilustra los espectros IR correspondientes a muestras sólidas, después del secado a 60°C , empleando los precursores acetato y carbonato. En los espectros son evidentes las bandas a 3139 cm^{-1} del NH_4^+ , la cual es intensa debido a la gran cantidad de NH_4OH adicionado al sistema, las ubicadas a 1383, 824 y 723 cm^{-1} que dan información sobre el complejo NO_3^- unidentado y flexión del OH, respectivamente, tal como se había mencionado anteriormente (figura 2.10). Las bandas alrededor de 673 y 567 cm^{-1} indican la presencia de TiO_2 sin reaccionar. Los dos espectros son similares ya que presentan las mismas bandas; el sólido obtenido del carbonato de bario tiene mayor cantidad de titanio sin reaccionar.

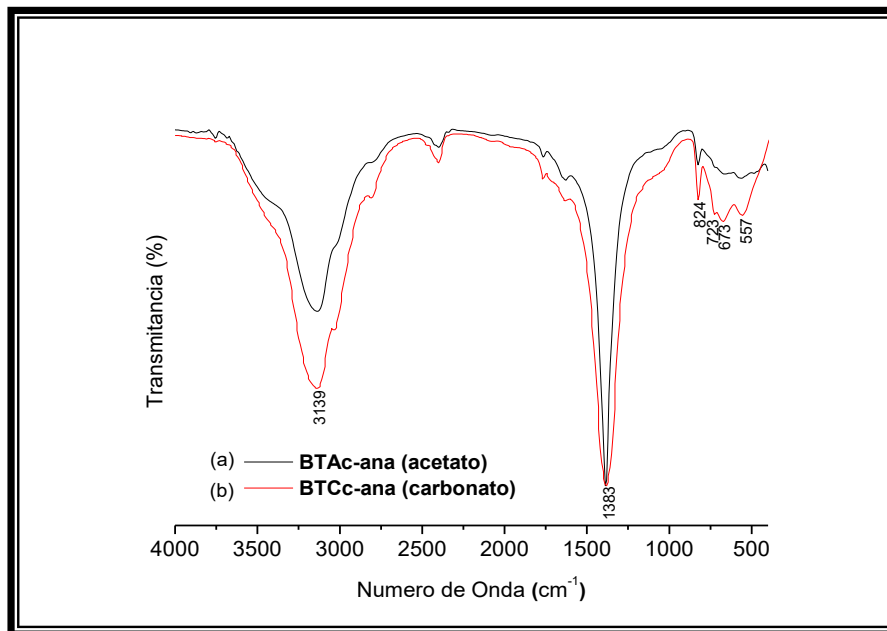


Figura 2.39 Espectros IR correspondientes a muestras sintetizadas sólidas obtenidas empleando acetato (a) y carbonato (b) como precursores de bario.

Utilizando las muestras sintetizadas empleando BaCO₃ como precursor de bario, se procedió a realizar el estudio de la evolución de los grupos funcionales a diferentes temperaturas, entre 650°C y 1000° C, durante un tiempo de 2 horas (figura 2.40).

Como se observa en los espectros de la figura 2.40, la presencia de grupos funcionales pertenecientes al carbonato, ~1430 cm⁻¹, es reducida, en comparación a la muestra obtenida con acetato de bario como precursor de bario, figura 2.18 y 2.31, en cuanto a los grupos funcionales de interés, las bandas a bajo número de onda 540 y 420cm⁻¹, pertenecientes al BaTiO₃, no se ven notoriamente alteradas a partir de los 700°C en adelante, posiblemente por debajo de esta temperatura este presente el material de interés, de forma similar a la muestra obtenida empleado acetato de bario como precursor de bario.

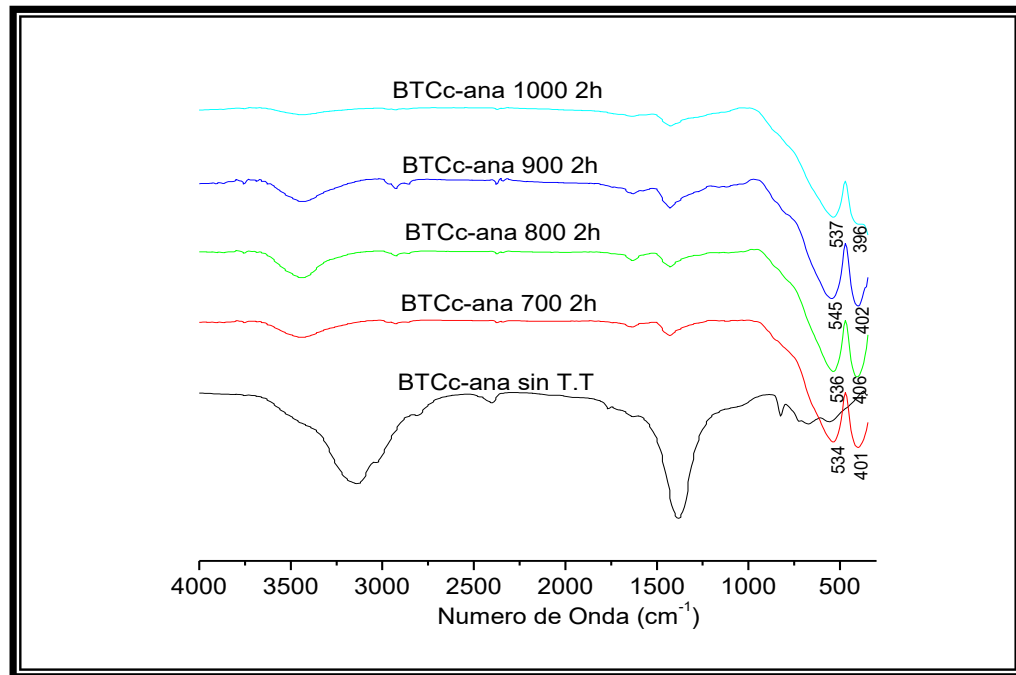


Figura 2.40 Espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas, empleando carbonato, y que fueron tratadas a diferentes temperaturas durante 2h.

Si se comparan las fases cristalinas, y la evolución de la tetragonalidad de esta muestra con la obtenida con precursor acetato de bario, figura 2.41, es posible observar claramente del análisis de los picos (002) y (200) que permiten determinar a relación c/a , que el emplear BaCO_3 como precursor de bario, no favorece el incremento de la tetragonalidad de la muestra, pero se disminuye la presencia de carbonato, tal como se registro en los espectros de IR.

Debido a que la muestra no presentó variaciones por encima de 700°C hasta los 1000°C , se decidió tratar la muestra a la mínima y máxima temperatura empleada en los sólidos obtenidos con $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ba}$, como precursor de bario, para la obtención de BaTiO_3 .

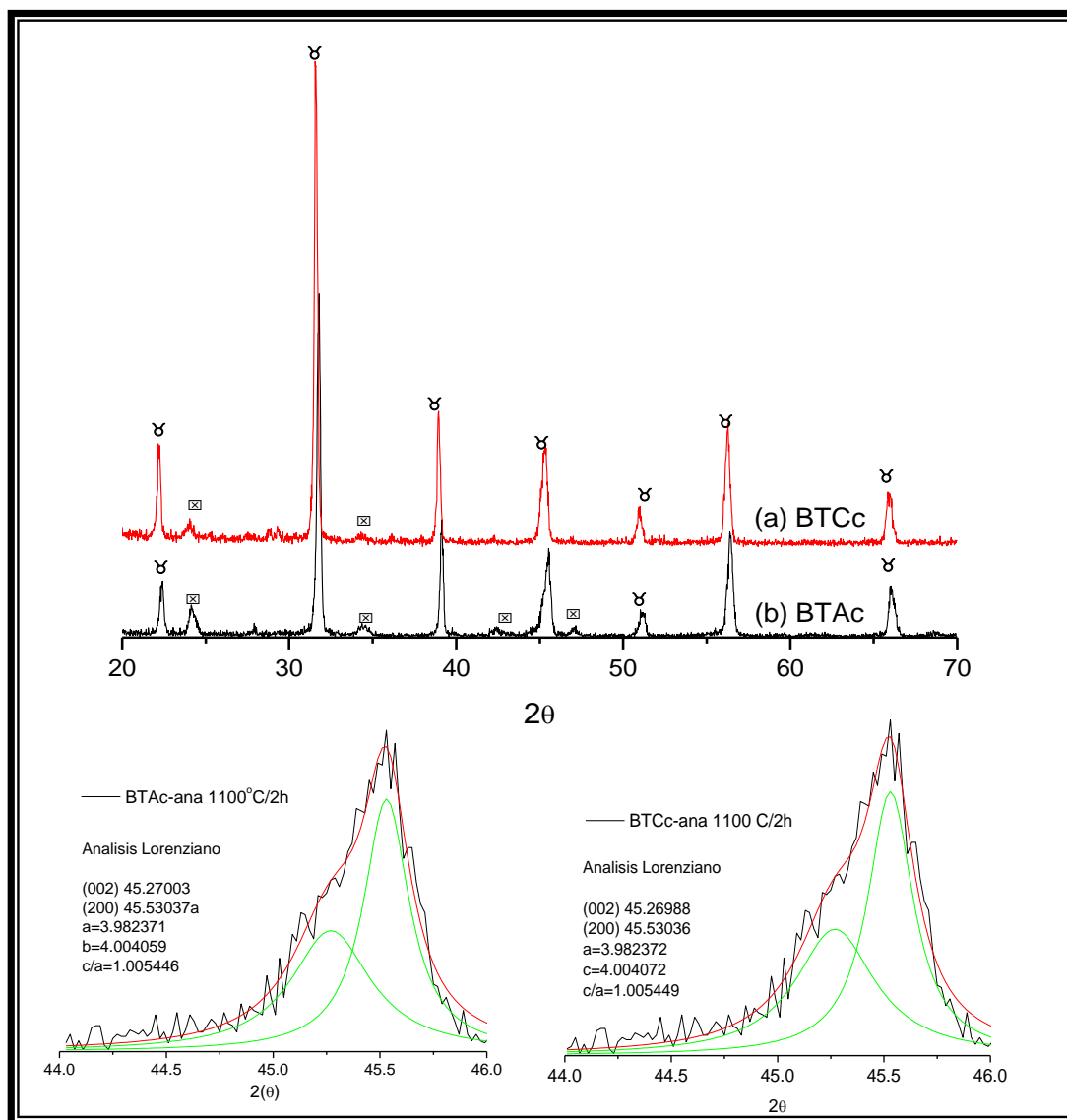


Figura 2.41. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas empleando carbonato de bario (a) y acetato de bario (b), que fueron tratadas a 1000°C durante 2h. Se centro el interés en los picos correspondientes a los planos (0 0 2) y (2 0 0) que permiten determinar la relación c/a.

En la figura 2.42, se muestran los espectros IR (a bajos números de onda) de los polvos cerámicos sometidos a una temperatura de 650 y 1100 °C durante 2 horas, en estos se nota claramente que a 650 y 1100 °C, la presencia de carbonato de

bario es considerable, a diferencia de cuando se trató la muestra a 700 y 1000 °C, esto debido posiblemente a que la muestra sometida a 650 °C no ha tenido la posibilidad de volatizar por completo el carbonato de bario, incorporado desde el inicio, mientras que al someterla a 1100 °C, se está permitiendo la incorporación del carbonato desde al ambiente, debido a la gran afinidad que tiene el bario a formar compuestos con el carbonato. Las bandas a ~540 y ~410 cm^{-1} correspondientes al BaTiO_3 , están levemente desplazadas debido a la banda ubicada alrededor de 680 cm^{-1} , perteneciente a un ligando tipo carbonato.

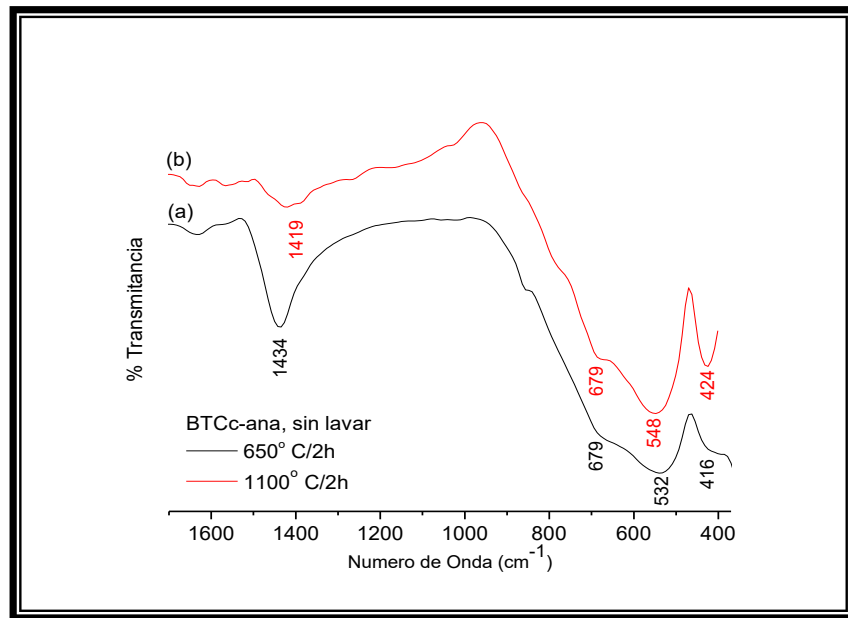


Figura 2.42. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas sintetizadas, empleando carbonato, y que fueron tratadas a 650°C (a), y 1100°C (b), durante 2 horas. Los polvos no han sido lavados con HCl 0.25 N.

Debido a la gran presencia del grupo carbonato, se realizó el proceso de lavado con la solución acuosa de HCl, implementado para las muestras obtenidas con acetato de bario; cabe mencionar que para estos sólidos, fue necesario únicamente un tiempo de lavado de 2 horas.

En la figura 2.43, se muestran los espectros IR y los difractogramas de los sólidos sometidos a 650 y 1100°C durante 2 horas, y lavados durante 2 horas con una solución de HCl al 0.25 N, en estos se observa que las bandas ubicadas a ~1439 y ~680 cm^{-1} correspondientes al grupo funcional, carbonato, y fueron totalmente removidos por efecto del lavado, dejando como únicas bandas principales, las del BaTiO_3 .

Finalmente se puede concluir que al usar carbonato de bario, se obtiene para un tratamiento térmico a 650 °C durante 2 horas y un lavado por 2 horas con HCl, BaTiO_3 en fase *cúbica* (con un tamaño de cristalito de 5.0516Å). Por otro lado, a 1100 °C durante dos horas y luego del lavado de 2 horas se obtiene BaTiO_3 con *baja tetragonalidad* ($c/a=1.005549$ y tamaño de cristalito 5.8339 Å). En ambos casos los polvos cerámicos sintetizados y después del lavado no tuvieron impurezas.

De acuerdo al análisis realizado figura 2.43, se tiene BaTiO_3 con indicios de fase tetragonal, al realizar calorimetría diferencial de barrido sobre la muestra, figura 2.44, no se percibe ninguna transición de fase. Por lo tanto, empleando BaCO_3 como precursor de bario no se favorece la tetragonalidad en la muestra.

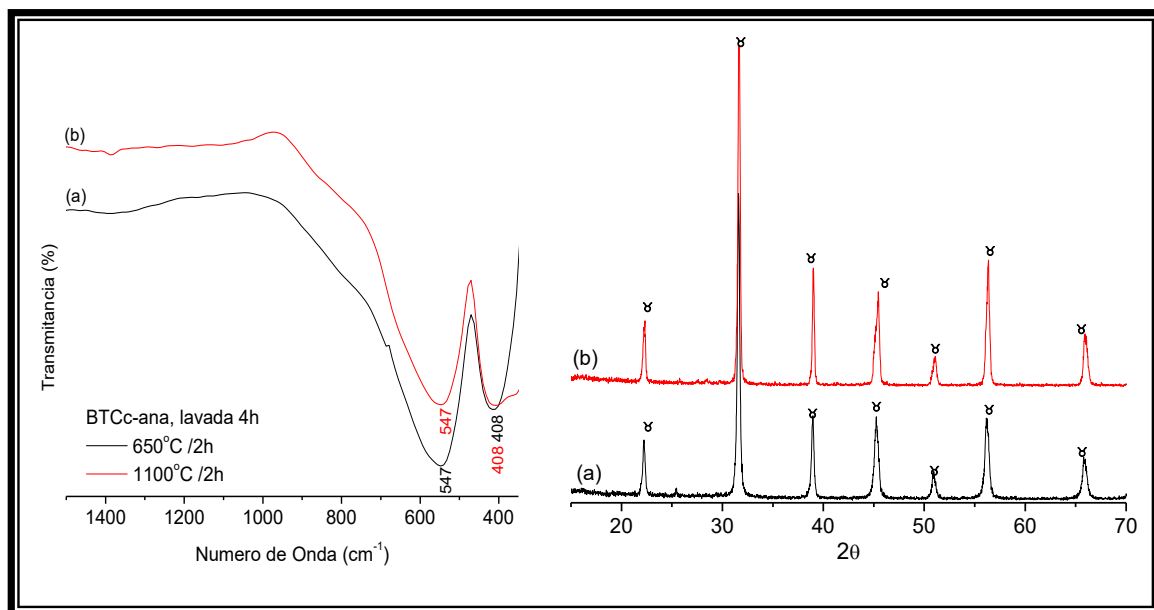


Figura 2.43 Espectros IR y DRX correspondientes a muestras sólidas sintetizadas, empleando carbonato de bario, tratadas térmicamente a 650 °C (a), y 1100 °C (b), durante 2 horas y lavadas con HCl durante 2 horas.

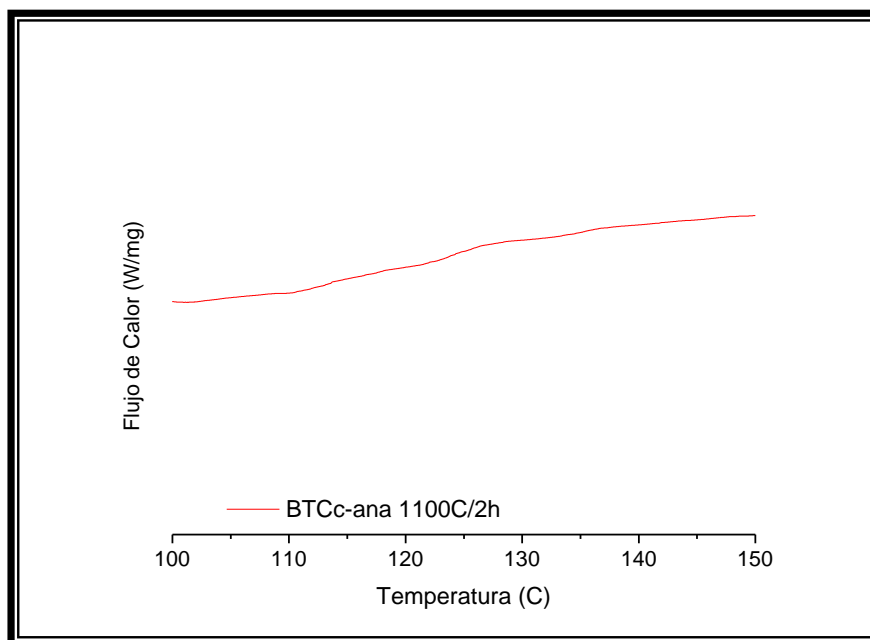


Figura 2.44 DSC de los polvos sintetizados con carbonato de bario y tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas.

2.3.3. INCORPORACION DE DOPANTES

2.3.3.1. GENERALIDADES

Desde el descubrimiento del BaTiO₃, se han venido realizando enormes esfuerzos por la comunidad científica en el estudio de la influencia de aditivos sobre la sinterabilidad y las propiedades finales del material cerámico. En este sentido se puede establecer una división entre los distintos tipos de dopado y su influencia.

Tabla 2.9. Consideraciones químicas en la manufactura de PTCR

Tipo de Aditivo	Función del Aditivo	Elementos Usados	Impacto en las propiedades PTCR
Isovalente	Sustitución en solución solida por Ba o Ti	Sr , Pb, Ca, Sn	Ajuste de la temperatura de Curie
Valencia Diferente	Control de resistividad	Y, La, Sb, Ce, Nb	Ajuste resistividad
Borde	Control de la barrera de potencial	Mn, Fe, V, Cu	Sensibilidad al voltaje, alta magnitud PTCR
Sinterización	Control sinterización en fase líquida	Si, Ti, Ge	Disminuir temperatura de sinterización aumenta la calidad del efecto
Impurezas	degradación	Na , K, Al, P, Mg, metales de transición	Perjudica la calidad PTCR

La red cristalina tipo perovskita del BaTiO₃ puede ser fácilmente modificada por sustitución catiónica. Cuando el ion sustituyente posee la misma carga del ion reemplazado, el rango de soluciones solidas puede ser bastante amplio. La mayoría de las sustituciones composicionales producen el efecto de desplazar la temperatura a la que tiene lugar la transición ferroelectrica-paraelectrico. La mayoría de los sustituyentes disminuyen la temperatura de curie, con la excepción del Pb²⁺, el cual aumenta la misma.

El interés en esta parte del proyecto fue sintetizar las fases $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ y $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ por el método de coprecipitación controlada empleando los parámetros óptimos de síntesis establecidos en el capítulo anterior para el $BaTiO_3$. Se puso especial atención en el efecto de la naturaleza del precursor de estroncio, así como el efecto de la temperatura, sobre la formación de la fase de interés. Además se evaluó el efecto de las concentraciones de cada dopante sobre las características finales del material sintetizado. Los reactivos utilizados en esta parte del trabajo fueron productos de elevada pureza, grado analítico, tal como lo indica la tabla 2.1.

En la tabla 2.10 se indica la nomenclatura utilizada para referenciar las muestras de $BaTiO_3$ dopado con estroncio o lantano, sintetizadas por el método de coprecipitación; además, se indican datos importantes de la síntesis.

El $BaTiO_3$ dopado estará siempre representado durante el desarrollo de este trabajo, así: **BxTXc aa**, donde:

x representara el dopante, S = estroncio, L = Lantano,
X: precursor de estroncio o lantano A = acetato, C = carbonato
c: método de coprecipitación
aa, representara el valor del porcentaje con el que se está dopando

Tabla 2.10. Nomenclatura utilizada para referenciar las muestras de los compuestos de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ y $Ba_{1-x}LaTiO_3$ por el método de coprecipitación

NOMENCLATURA	PRECURSOR DE BARIO	PRECURSOR DE DOPANTE	% de dopado en moles
BSTAAc-4	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$Sr(C_2H_3O_2)_2$	4
BSTAAc-20	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$Sr(C_2H_3O_2)_2$	20
BSTAAc-40	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$Sr(C_2H_3O_2)_2$	40
BSTACc-4	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$SrCO_3$	4
BSTACc-20	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$SrCO_3$	20
BSTACc-40	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$SrCO_3$	40
BLTAAc-03	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$La(C_2H_3O_2)_2$	0.3
BLTAAc-1	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$La(C_2H_3O_2)_2$	1

2.3.3.2. SISTEMA $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

De acuerdo a los resultados obtenidos para establecer las condiciones óptimas para la síntesis de $BaTiO_3$, se decidió por trabajar con una solución 0,5N de HNO_3 , usando como precursores de bario y estroncio los acetatos de estos cationes, como precursor de titanio el TiO_2 en fase anatasa. Se llevó el sistema hasta un valor de pH de 9.

Para garantizar homogeneidad en el sistema se colocó inicialmente, a temperatura ambiente y en continua agitación a 200 r.p.m., el agua acidulada donde se suspendió el TiO_2 y posteriormente se disolvió el $Ba(CH_3COO)_2$; se le dio un tiempo de 15 min al sistema para garantizar la completa disolución del acetato de bario y a continuación se adicionó el acetato de estroncio $Sr(C_2H_3O_2)_2$. Luego, se adicionó, al anterior sistema, hidróxido de amonio a una velocidad de 0.05 ml cada 20 segundos, hasta que la solución alcanzó un pH de 9, valor que se estableció previamente durante la síntesis del $BaTiO_3$. A medida que se adicionaba el

precipitante, NH_4OH , se tomaron datos del volumen adicionado y el valor de pH del sistema para obtener las curvas de valoración potenciométrica correspondientes a las diferentes concentraciones de dopado de interés; una vez obtenida la curva de valoración potenciométrica se determinó el punto de equivalencia. Para eliminar gran parte de solvente del sistema se empleó un rotaevaporador, e inmediatamente, el polvo húmedo obtenido se puso a secar en una plancha calefactora a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. En la figura 2.45 se indica, de manera esquemática, las etapas del proceso de síntesis de BaTiO_3 , dopado con estroncio, utilizando el método de precipitación controlada.

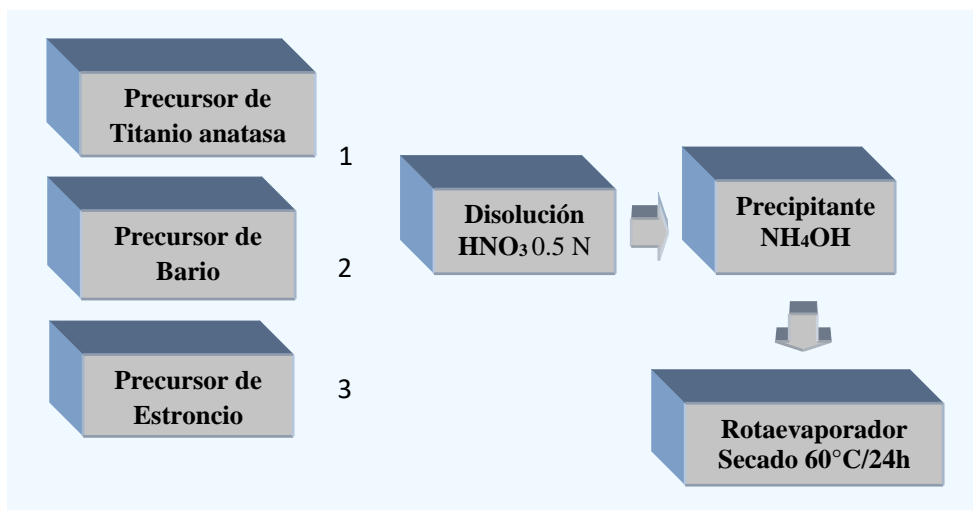


Figura 2.45. Etapas del método de precipitación controlada utilizadas para la obtención de BaTiO_3 dopado con Sr^{2+} .

2.3.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DOPANTE

(a) *Valoración potenciométrica empleando acetatos de bario y estroncio*

La recolección de los valores de pH que adquirió el sistema por la adición del NH_4OH , como se mencionó anteriormente, se realizó manualmente; estos

valores se utilizaron para obtener las curvas de valoración potenciométrica requeridas.

Para definir el efecto de la concentración de estroncio como dopante, proceso de obtención de los polvos cerámicos, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica indicadas en las figuras 2.46 (a). Para ello se tomaron porcentajes de Sr^{2+} de 4%, 20% y 40% y se eligió un porcentaje de dopado bajo, 4%, que de acuerdo a la literatura^[30] no afectaría el punto de Curie, contrario a lo que sucede con altos porcentajes de dopado 40%, que llevarían el punto de Curie a temperatura ambiente; se analizó, adicionalmente, el efecto de un porcentaje intermedio, 20%, para determinar la evolución del sistema, tanto de la solución como del sólido.

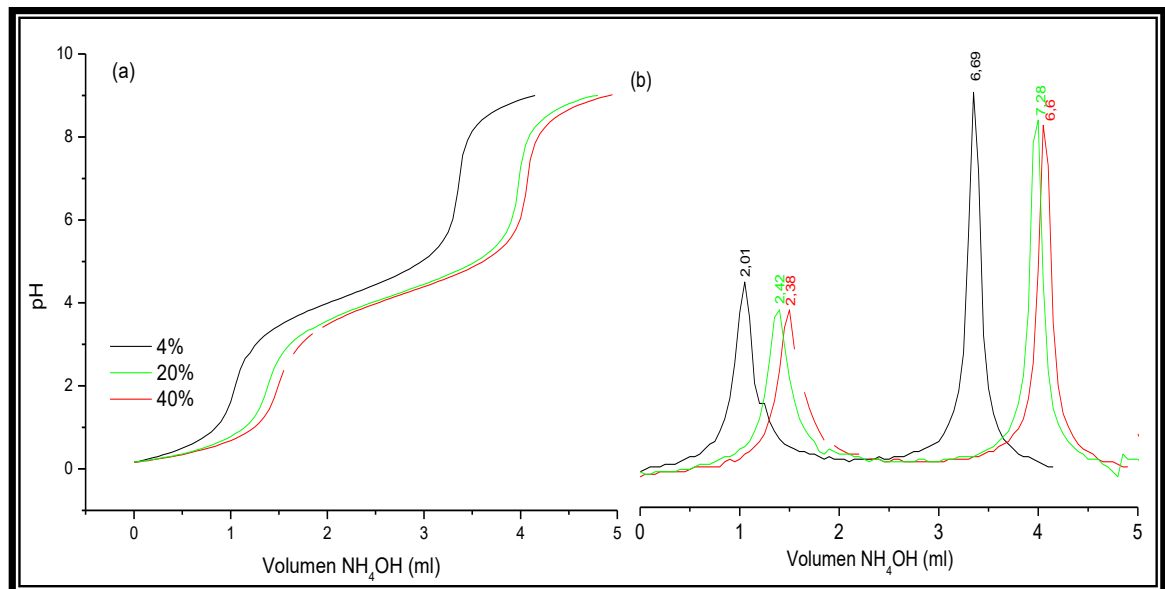
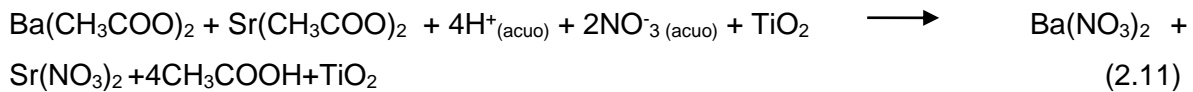


Figura 2.46. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes al sistema BSTAAc con concentraciones de 4,20 y 40% de Sr^{2+} (a) y la derivada de cada una de las curvas (b),

Se nota que las curvas de valoración potenciométrica, figura 2.44(a), no presentan cambios apreciables al variar la concentración de Sr^{2+} : entre mayor es

la concentración del dopante más volumen de precipitante se requirió para alcanzar el pH de equivalencia, tal como lo ilustra la figura 2.64 (b).

La curva de valoración potenciométrica de la figura 2.47, correspondiente a un porcentaje de dopado del 40% con estroncio, la más dopada con este catión, se obtuvo de la solución acuosa con 0.5 N de HNO₃, Ba(CH₃COO)₂ y Sr(CH₃COO)₂ disueltos en ella, considerando una estequiometria Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃, en ella, figura 2.45 se presentan 3 regiones bien definidas si se considera la variación de la pendiente de la curva. En la región 1, que corresponde a la neutralización del sistema, la variación del pH del sistema es suave y no es muy extensa, a diferencia de la curva de valoración asociada al BaTiO₃ (figura 2.7), lo que indica que por el carácter básico del ligando acetato presente, tanto en el precursor de bario como en el de estroncio, el sistema no requiere la adición de gran cantidad de NH₄OH para neutralizar el ácido; además es de esperar que se produzca nitrato de bario, nitrato de estroncio y ácido acético, a través de una reacción global como la que se indica a continuación:



Entre pH 0,72 y 4,5, región 2, la curva indica un gran consumo de OH⁻ por parte del sistema. Es de esperar que los compuestos presentes en la suspensión sean: Ba(NO₃)(OH), (CH₃COO–OH)Ba₂, Sr(NO₃)(OH), (CH₃COO–OH)Sr₂, NH₄CH₃COO así como Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, CH₃COOH y NH₄NO₃.

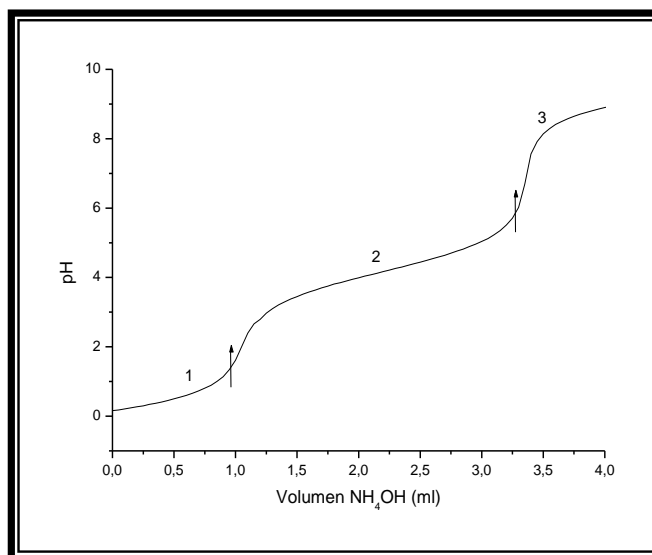


Figura 2.47. Curva de valoración potenciométrica correspondientes al sistema BSTAAc 40%.

2.3.3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA

(a) Caracterización del sistema que contiene acetato de bario – acetato de estroncio utilizando espectroscopia IR

Los sólidos de los sistemas estudiados, tabla 2.9, se sometieron a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, durante dos horas, para establecer la temperatura óptima de obtención de los óxidos mixtos de interés. Estos sólidos se analizaron utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar la evolución de los grupos funcionales, presentes en las muestras, con la temperatura.

Inicialmente, se decidió estudiar dos concentraciones representativas: 4%, baja concentración de dopante, y 40%, alta concentración. Las figuras 2.48 y 2.49 muestran como evolucionaron los grupos funcionales de las muestras representativas a medida que se aumentó la temperatura. Para todos los sistemas

estudiados, la banda situada entre 1365 y 1386 cm^{-1} se dividió en dos bandas, a 1418 y 1430 cm^{-1} , que corresponderían a los dos modos de tensión de un complejo de carbonato unidentado [18].

Por otro lado, las bandas a 1385 y 820 cm^{-1} se podrían asociar a un complejo NO_3^- unidentado, a la flexión del grupo OH y al modo $\nu(\text{COO})$ [17]. También se nota que al aumentar la temperatura, disminuye la intensidad relativa de estas dos bandas. Además se observa en todos los infrarrojos obtenidos, de las muestras de interés, una banda ancha a bajo número de onda, figuras 2.48(b) y 2.49(b) la cual se va modificando, haciéndose más evidentes las bandas importantes de la región, a medida que se aumenta la temperatura: una banda alrededor de 700 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta al aumentar la temperatura, (esta banda no se le pudo asociar a un grupo funcional específico de acuerdo a la literatura), y la banda a 561 cm^{-1} , está asociada a las vibraciones de tensión del octaedro $[\text{TiO}_6]$ [19].

De acuerdo a los resultados obtenidos anteriormente en la síntesis de BaTiO_3 , a partir de 650 °C ya se tiene en la muestra BaTiO_3 , y fue por esto que los tratamientos térmicos se empezaron desde esta temperatura. Como se puede observar en los espectros de la figura 2.48, correspondientes a la muestra con un 4% de estroncio, la banda ubicada en 700 cm^{-1} va aumentando su intensidad relativa a medida que se aumenta la temperatura, figura 2.48 (b); se nota también que entre 800 y 1000 °C no hay cambios apreciables en la evolución de las bandas mientras que a 1100 °C la banda ubicada alrededor de 561 cm^{-1} es muy pequeña con respecto a la de 700 cm^{-1} .

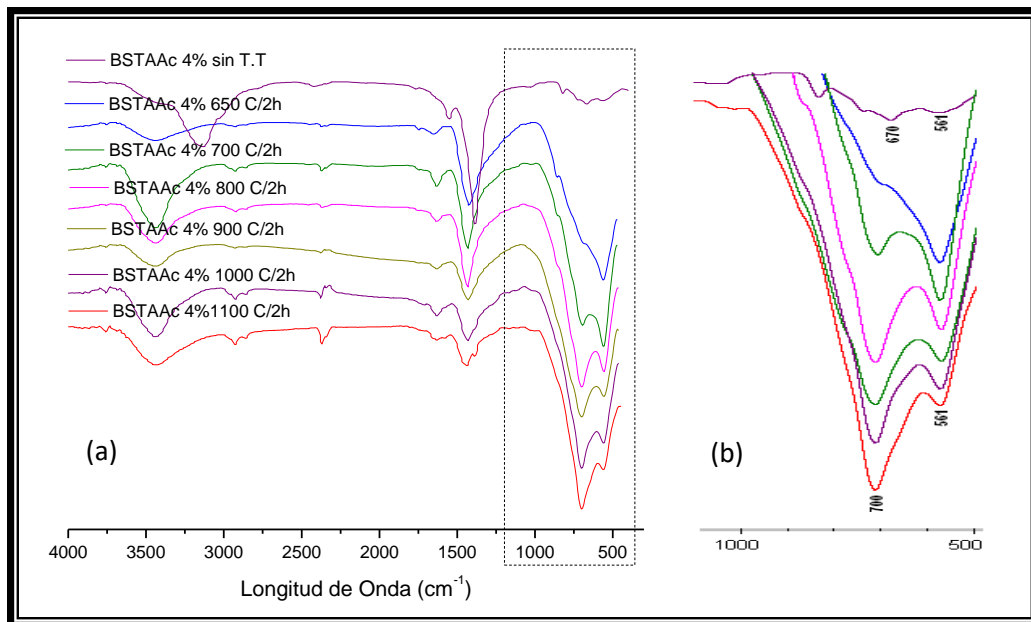


Figura 2.48. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas que contienen un 4% de dopado (estequiometría $Ba_{0,096}Sr_{0,04}TiO_3$) (a), Zoom región $1000-500\text{ cm}^{-1}$ (b).

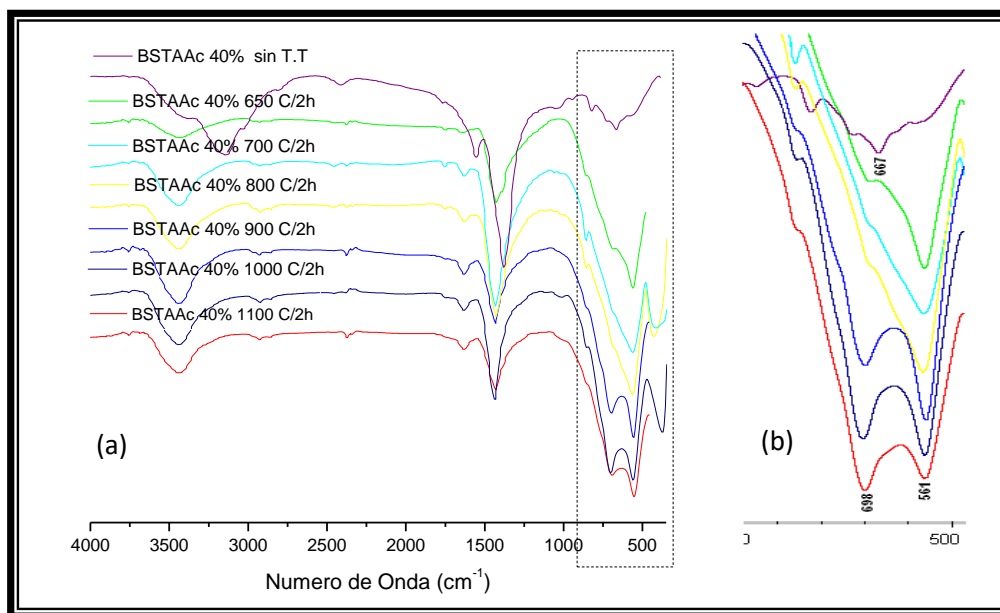


Figura 2.49. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas dopadas con un 40% de estroncio (estequiometría $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$) (a), Zoom región $1000-500\text{ cm}^{-1}$ (b).

En la muestra dopada con un porcentaje del 40% de estroncio, los espectros de infrarrojo, figura 2.49 no presentan cambios significativos a bajo número de onda entre 650 y 800°C. Se puede observar que el cambio más significativo entre la muestra dopada con un 4% figura 2.48, y la muestra con un 40% se da a partir de los 900°C, esto debido a la mayor cantidad de Sr^{2+} que posee el sistema y por lo tanto la posibilidad de que se formen otras segundas fases. Con base en los resultados de IR obtenidos, figura 2.48 y 2.49, se decidió tomar como temperaturas de interés para el análisis de las muestras, 650 y 1100°C, independiente de las concentraciones utilizadas.

(b) Fases cristalinas en las muestras

Para identificar las principales fases cristalinas presentes en las muestras sintetizadas, dopadas con Sr^{2+} , se utilizó difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de la figura 2.50 corresponden a muestras sólidas, sin tratamiento térmico, del sistema BSTAAc con 4 y 40% de estroncio, sintetizado a pH 9. Ellos indican que las principales fases cristalinas presentes en los sólidos secos estudiados fueron: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 76-1376), NH_4NO_3 (PDF 47-867), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (PDF 1-336) y TiO_2 fase anatasa (PDF 71-1166), ratificando la presencia en el sistema de los productos de la reacción 2.12.

Los difractogramas de la figura 2.50 indican que hay una apreciable presencia de nitrato de amonio en la muestra que tiene mayor concentración de estroncio. En ambas muestras es evidente que el compuesto que se ve favorecido es el nitrato de bario, siendo este el compuesto mayoritario en la muestra.

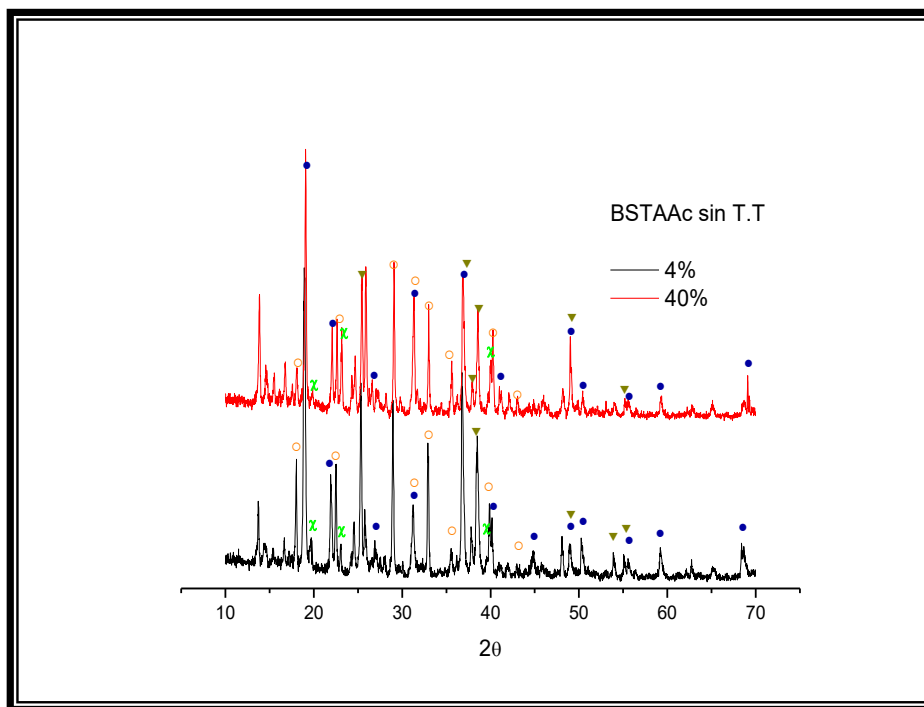


Figura 2.50. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras dopadas a 4 y 40% de Sr^{2+} sin tratamiento térmico. \circ NH_4NO_3 , \blacktriangledown TiO_2 , \bullet $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, \times $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Cuando se comparan los difractogramas de rayos X pertenecientes a sólidos dopados con 4 y 40%, y tratados térmicamente a 1100°C , figura 2.51, se encuentra que las fases mayoritarias son: SrCO_3 (PDF 84-1778) y BaCO_3 (PDF 37-755), debido posiblemente al aumento de la concentración del ligando acetato, que de acuerdo a lo indicado anteriormente, en la síntesis de BaTiO_3 , favorecía la formación de carbonato en el sólido final. Causa curiosidad encontrar como únicas fases cristalinas, en las muestras mencionadas anteriormente y que en ellas no se tenga ningún indicio de la fase de interés, incluso cuando el sólido fue sometido a 1100°C durante dos horas.

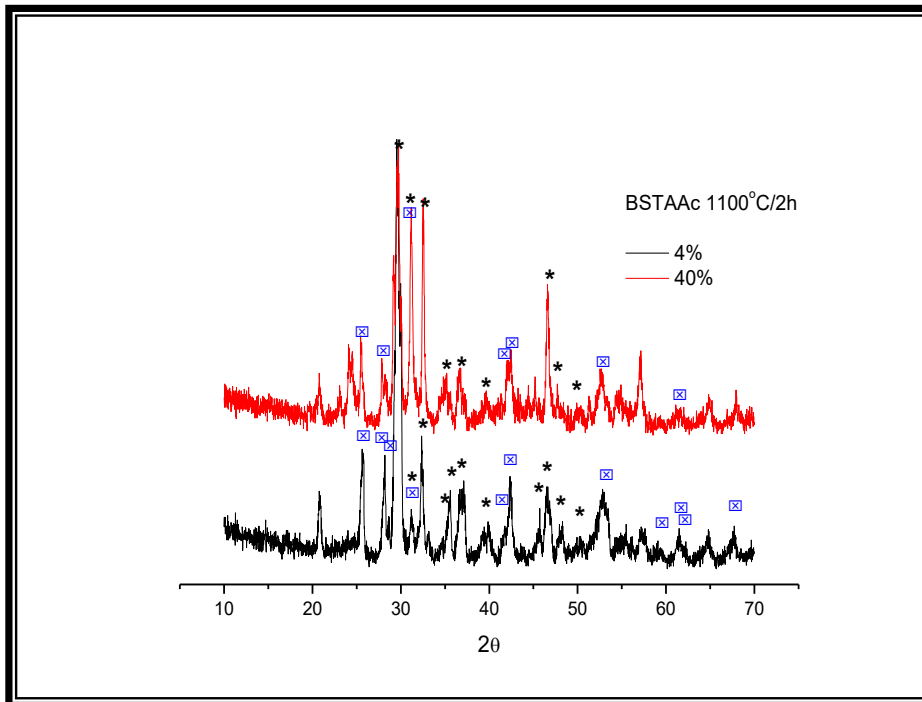


Figura 2.51. Difractogramas de rayos x correspondientes muestras dopadas con 4 y 40% de Sr^{2+} y tratadas a 1100°C durante 2 horas [* SrCO_3 y ☒ BaCO_3].

2.3.3.5. EFECTO DEL LAVADO

Debido a la gran presencia de carbonato en las muestras, como lo advierten los infrarrojos de las figuras 2.48 y 2.49 y la presencia, de carbonatos como única fase, en los difractogramas de rayos de la figura 2.50, se decidió implementar una etapa de lavado, con una solución al 2.5% de HCl durante 6h, que dio resultados muy favorables para la eliminación del carbonato de bario de la muestras de BaTiO_3 .

La figura 2.52 muestra la evolución de los espectros IR de la muestra dopada con 4% de Sr^{2+} , tratada térmicamente a 650 y 1100°C , sin lavar y lavadas con la

solución acida, durante 6h. Como se observa en los espectro de IR de la figura 2.52, tanto las muestras tratadas térmicamente a 650°C como las de 1100°C y para cada una de las concentraciones de estroncio estudiadas, la banda ubicada en 700cm⁻¹, (que no se había identificado) fue totalmente eliminada, al igual que las bandas correspondientes al carbonato de bario y carbonato de estroncio bidentado, ubicadas a 1425, 1445 y 820cm⁻¹ [31]

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede suponer que la banda a 700 cm⁻¹ se podría asociar a un modo vibracional del carbonato unidentado, por su presencia en los espectros de las muestras donde son los carbonatos la fase mayoritaria, incluso en muestras tratadas a 1100°C durante dos horas. Además se observó que, por el efecto del lavado, la banda correspondiente al BaTiO₃ ubicada a 560cm⁻¹, figura 2.52, se desplazó hacia menor número de onda, en la muestra dopada con 4% de Sr²⁺ y tratada térmicamente a 650°C, mientras que las muestras con concentraciones más altas de Sr²⁺, y las cuales fueron sometidas a la misma temperatura, la banda se desplazó a mayor número de onda. De igual manera se pudo observar en los espectros IR de los sólidos tratados a 1100°C que, para todas las concentraciones estudiadas, la banda mencionada se deslaza hacia mayor número de onda como lo indica la tabla 2.11.

De lo anterior se puede concluir que la síntesis de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ por el método de coprecipitación y tomando como precursores acetatos de los cationes de interés, se favorece la formación de carbonatos como lo comprueban los difractogramas de la figura 2.51. Además que la etapa de lavado que se había propuesto para eliminar impurezas, como se indicó anteriormente, en la síntesis de BaTiO₃, resultó ser de vital importancia para remover el carbonato tanto de la estructura como de la superficie, y favorecer la formación de la fase de interés sin necesidad de un coste energético adicional, al tratar la muestra térmicamente.

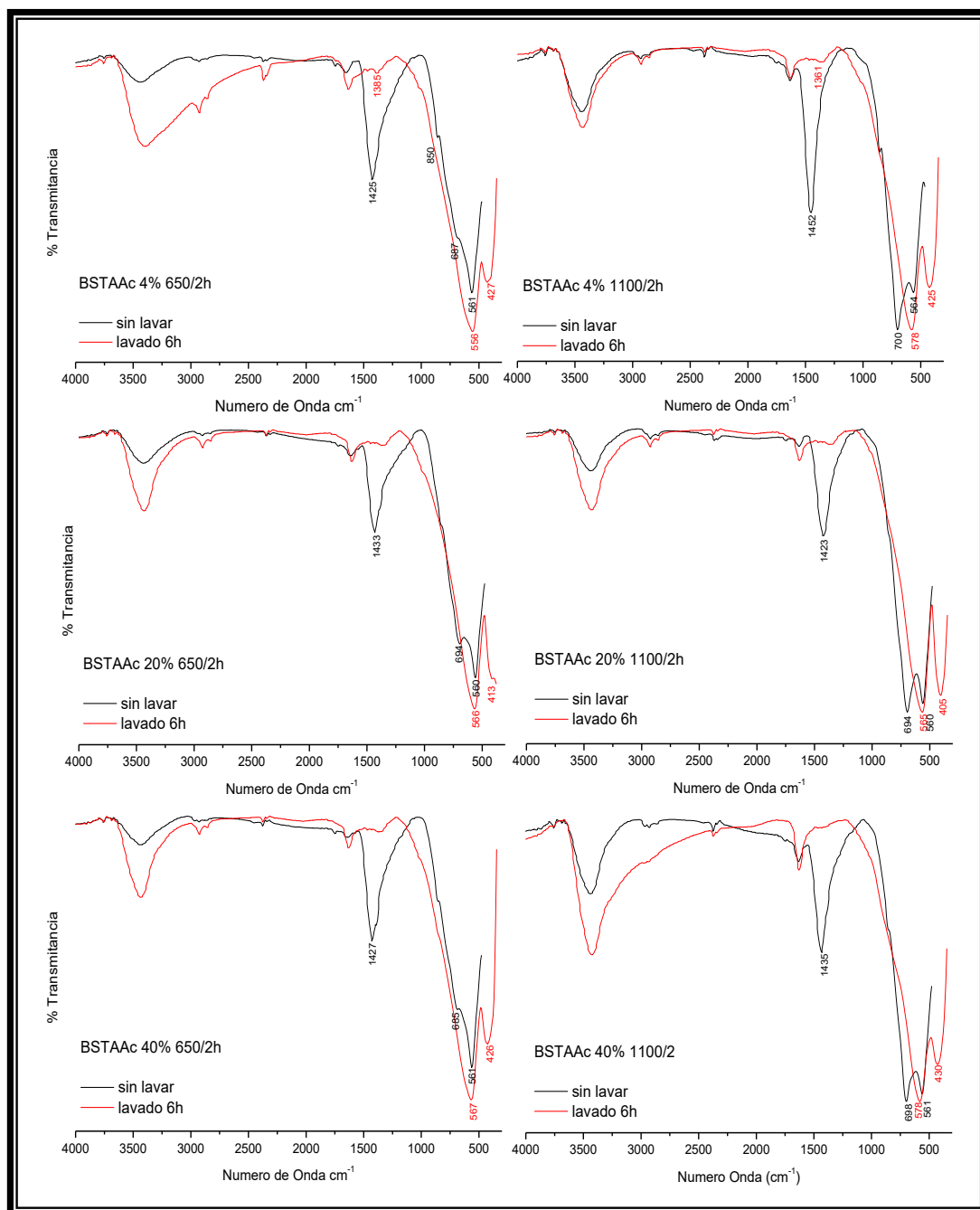


Figura 2.52. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas para una concentración de dopados con 4, 20 y 40% en moles de Sr. (estequiometrías $Ba_{0,096}Sr_{0,04}TiO_3$, $Ba_{0,6}Sr_{0,2}TiO_3$, $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$), tratadas térmicamente a 650°C y 1100 °C, sin lavar y lavadas con una solución acidificada durante 6h.

Tabla 2.11. Bandas sobresalientes en los espectros IR de los sólidos dopados con 4, 20 y 40% de Sr²⁺ y tratados a 650 y 1100°C, los cuales fueron previamente lavados con la solución acidificada.

*** figura 2.28, ** figura 2.30.**

% de dopado en moles de Sr	Bandas para las muestras a 650°C (cm⁻¹)		Bandas para las muestras a 1100°C (cm⁻¹)	
0%	*449	428	**532	393
4%	556	427	578	425
20%	566	413	565	405
40%	567	426	578	430

Ahora, si se comparan los difractogramas de rayos x de muestras dopadas con 4% y 40% de Sr²⁺, tratadas a 1100°C, sin lavar y lavadas durante 6 horas con la solución de HCl, figura 2.53, las fases cristalinas de BaCO₃ y SrCO₃, las cuales eran las únicas fases presentes en el sólido tratado térmicamente a esta temperatura, figura 2.53, fueron totalmente removidas y se hicieron evidentes las fases de interés sin ningún rastro de carbonato.

El difractograma de la figura 2.53(a) correspondientes al sólido dopado con un 4% de Sr²⁺ y tratado a 1100°C/2h, después del lavado presentó una fase cristalina la cual no se ha podido identificar utilizando las bases de datos empleadas normalmente para la identificación de los picos, pero los picos se encuentran entre los correspondientes al SrTiO₃ (PDF 40-1500) y al BaTiO₃ (PDF 75-2122), por lo que se puede inferir que ellos podrían corresponder a la estequiometría esperada Ba_{0,96}Sr_{0,04}TiO₃. En cuanto a la muestra con una porcentaje de dopado del 40%, tratada a la misma temperatura y posteriormente lavada, figura 2.53 (b), se pudo identificar la fase de interés Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ (PDF 34-411).

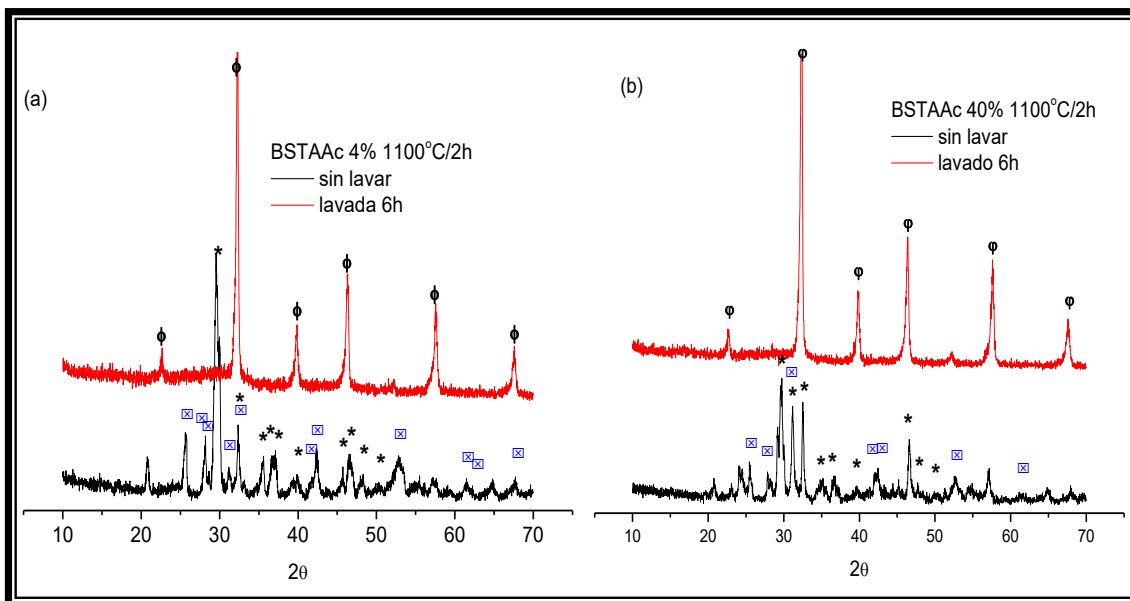


Figura 2.53. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas dopadas con 4% (a) y 40% de Sr²⁺ (b), tratadas térmicamente a 1100°C/2h, sin lavar y lavadas con una solución acidulada, durante 6h. [Φ estequiometría Ba_{0,96}Sr_{0,04}TiO₃, * SrCO₃ y ☒ BaCO₃]

Al comparar los espectros IR correspondientes a muestras con las concentraciones de interés, conforme se aumenta la temperatura, figura 4.54, se nota que la banda de mayor intensidad relativa en cada uno de los espectros, 556 – 567cm⁻¹, se desplaza a mayor número de onda; la banda ubicada a ~ 420 cm⁻¹, no presentó cambio, al aumentar la temperatura y al incrementar la concentración de Sr en el sistema.

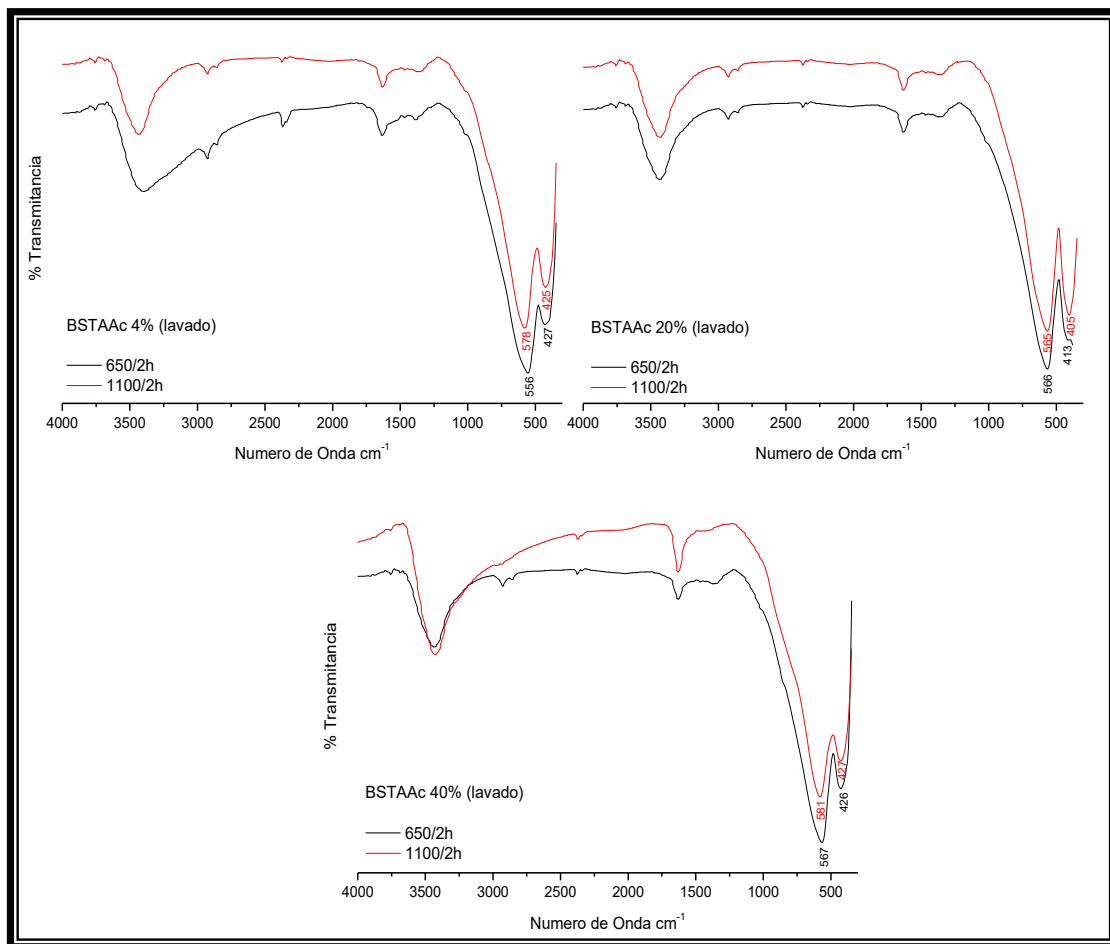


Figura 2.54. Evolución de los grupos funcionales conforme se aumenta la temperatura de tratamiento para las muestras con las concentraciones de dopado con Sr²⁺ indicadas y que previamente fueron lavadas.

2.3.3.6. EFECTO DEL CONTENIDO DE Sr²⁺ EN LAS MUESTRAS

Al comparar los espectros IR de las muestras sólidas dopadas con diferentes concentraciones de Sr²⁺ garantizando la ausencia de impurezas como los carbonatos, figura 2.55, se puede notar que cuando se trataron térmicamente los sólidos a 650°C, y se aumentó la concentración de estroncio, la banda ubicada a ~556 cm⁻¹ se desplazó hacia mayor número de onda, a un valor de ~ 567cm⁻¹, tabla 2.11, para la muestra dopada al 40%, acercándose a una banda

característica del BaTiO₃. De lo anterior se puede concluir que a esta temperatura, no se favoreció el proceso de la formación de la fase de interés. La banda a 420 cm⁻¹ no se vio modificada notoriamente con el cambio de concentración, ya que esta es característica del octaedro de titanio, [TiO₆].

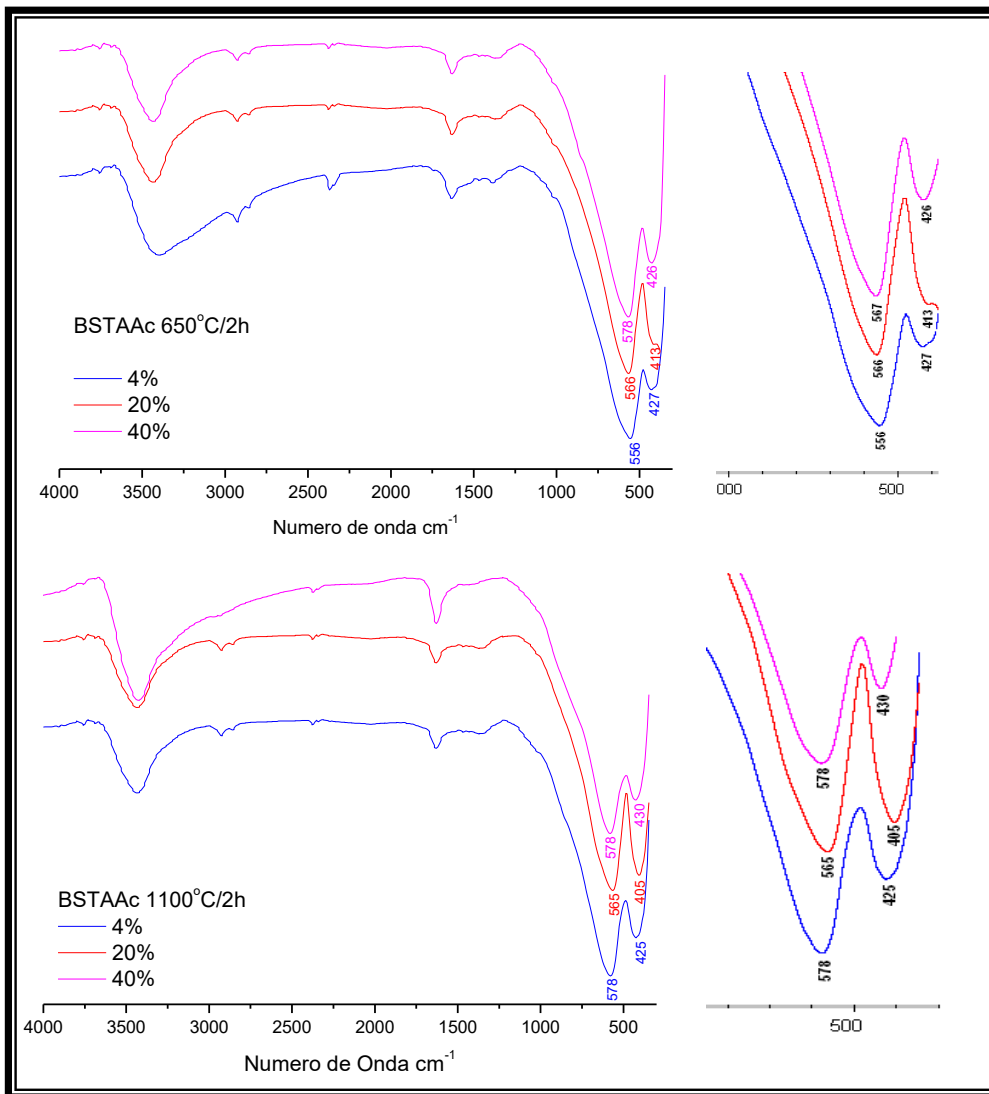


Figura 2.55. Evolución de los grupos funcionales en las muestras de interés al aumentar la concentración de dopado con Sr²⁺, a temperaturas de 650 y 1100°C.

Al aumentar la temperatura a 1100 °C, la banda a 556 cm⁻¹ correspondiente al espectro de la muestra con 4% y tratada a 650°C, se desplazó a 578 cm⁻¹, banda que corresponde al BaTiO₃ ferroeléctrico [32]. Conforme se aumentó la concentración del dopante de Sr²⁺, hasta un 20%, la banda no presentó ningún desplazamiento al compararla con su correspondiente en el espectro de la misma pero tratada a 650°C, comparando el espectro de la muestra dopada con 20% y la dopada con 4%, y tratada térmicamente a 1100 °C, se desplazó a menor número de onda, 565 cm⁻¹. Ahora si se compara con el espectro de la muestra dopada con 40%, de Sr²⁺, este presenta para las bandas los mismos valores de número de onda que para el caso del sólido dopado con 4% como lo muestra la figura 2.56; lo anterior se puede corroborar con la gráfica que reporta Yatsenko en su trabajo [32] figura 2.56 (b). Por lo anterior, es de suponer que a una temperatura de tratamiento de 1100°C, para todas las concentraciones de estroncio consideradas, se formaron las fases de interés Ba_{0,96}Sr_{0,04}TiO₃, Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ y Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃.

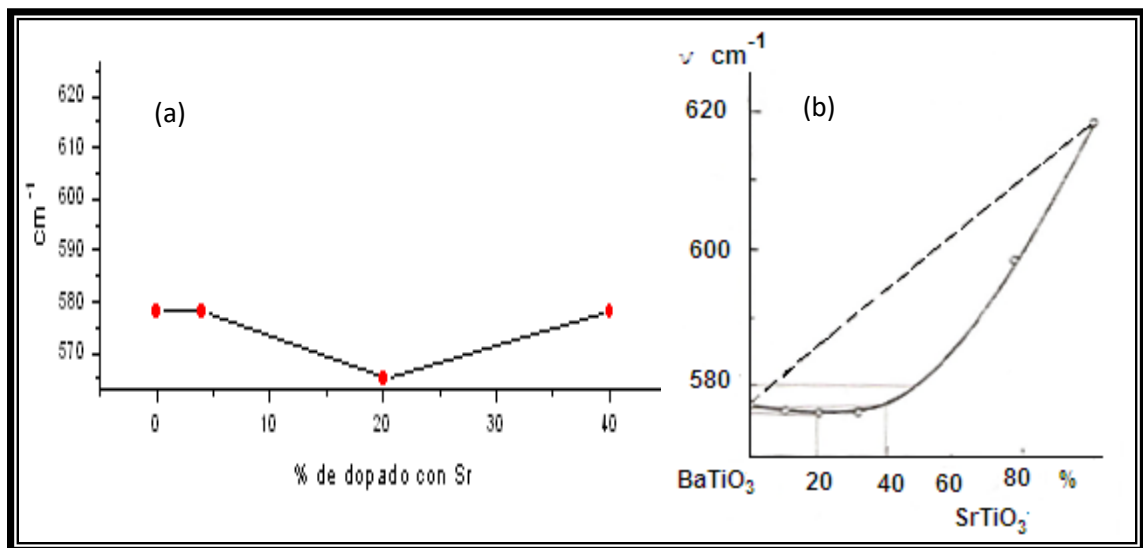


Figura 2.56. Evolución de los grupos funcionales presentes en el espectro de los sólidos, con diferentes concentraciones de Sr²⁺ y previamente lavadas (a) gráfica de referencia (b).

Si se analiza con más detalle el pico centrado en 45° (tabla 2.12), el cual se usó para identificar y determinar el grado de tetragonalidad de las muestras de BaTiO_3 . En la figura 2.57 se ilustra el proceso de deconvolución del pico en consideración y el resultado indica que el sólido con 40%, sería el que presentaría mayor tetragonalidad de las dos muestras.

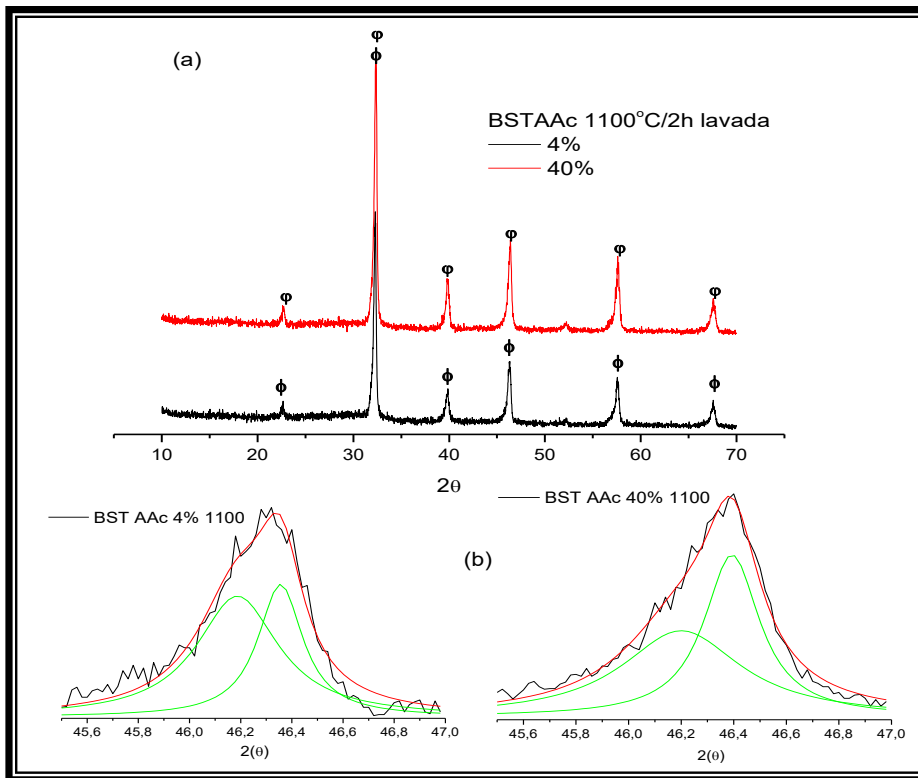


Figura 2.57. Evolución de las fases cristalinas de acuerdo al porcentaje de dopado (a), análisis Lorentziano de los DRX (b)

La relación de c/a para las muestras BSTAAc 4% y BSTAAc 40% fueron 1.003442 y 1.00400 respectivamente, datos que indican un bajo grado de tetragonalidad en las muestras.

Tabla 2.12. Ubicación de los picos en los difractogramas de los sólidos dopados con 4 y 40% de Sr²⁺, tratados 1100 °C.

Dopado	40%	4%
Angulo (2θ)	22,62	22,66
	32,36	32,28
	39,92	39,88
	46,4	46,32
	57,6	57,56
	67,56	67,58

(c) Uso de la calorimetría diferencial de barrido

Con el fin de conocer el comportamiento del Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ sintetizado por el método de coprecipitación, con x= 0.04, 0.2 y 0.4, frente a los cambios de temperatura se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC), colocando especial atención al cambio de fase de “tetragonal a cubica” que según la literatura [30] debería presentarse en ~100 °C para x=0.04, ~70 °C para x=0.2 y en ~10 °C para x=0.4.

Las muestras que se utilizaron para realizar este estudio fueron: la BSTAAc 4, BSTAAc 20 y BSTAAc 40 tratadas térmicamente a 1100°C, durante 2 horas, y posteriormente lavadas con a solución acidulada.

De acuerdo a los resultados de DSC, figura 2.58, las muestras analizadas no presentaron una transición ferroeléctrico- paraeléctrico bien definidas. Para las muestras con 4 y 20% de Sr²⁺ se observa un sutil cambio de fase alrededor de 120°C y 100°C respectivamente.

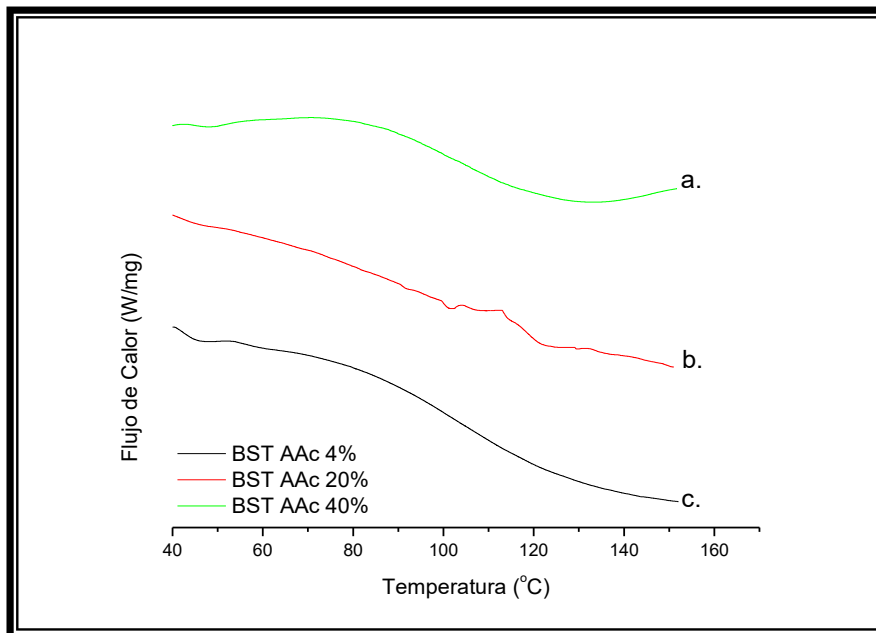


Figura 2.58. Curvas de DSC correspondientes a las muestras BSTAAc 4 (c), BSTAAc 20(b) y, BSTAAc 40(a), tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas, y lavadas con una solución acidulada

(d) Morfología y tamaño de las partículas

La figura 2.59 muestra una vista general de la morfología de los polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación, dopados con 40% de estroncio, BTAAC 40%, y tratados térmicamente a 1100 °C durante dos horas, y posteriormente lavados con una solución ácida, durante 6 horas, micrografía obtenida con microscopia electrónica de transmisión (MET).

Se puede observar que el material presenta una morfología irregular, con aglomerados duros (agregados), del orden de los 0.6µm tal como se indica en las figuras 2.60 (a) y (c), correspondientes a imágenes de campo claro, aglomerados los cuales están compuestos por cristales muy pequeños, del orden de los 5nm,

tal como se puede observar en las figuras 2.60 (b) y (d), correspondientes a imágenes de campo oscuro.

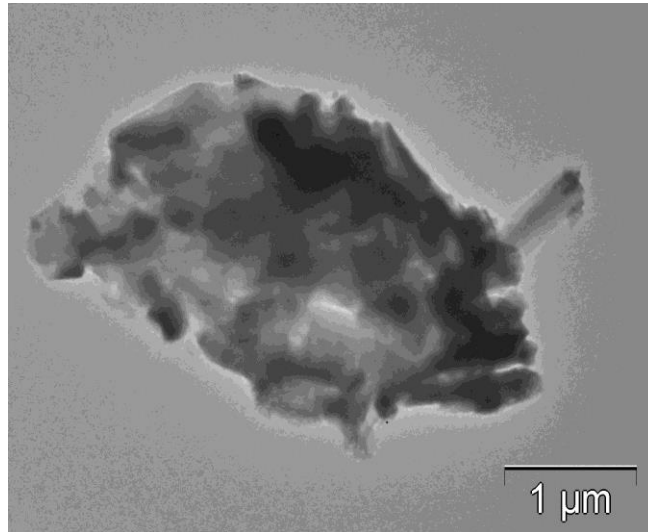


Figura 2.59. Fotografía MET de la muestra BSTAAc 40%, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución acida.

Los patrones de difracción fueron obtenidos mediante el microscopio electrónico de transmisión, la figura 2.61 (a), corresponde al patrón de difracción concentrando el haz en la región que muestra la figura 2.60(a), este indica los anillos característicos de un material policristalino tal como es el caso del BaTiO₃, de igual forma como se observa en la figura 2.61 (b), el patrón de difracción concentrando el haz en la región que muestra la figura 2.60 (c), correspondiente a una partícula muy grande conformado por cristales muy pequeños,. El patrón de difracción de la figura 2.61 (c), fue tomado concentrando el haz al máximo en la región que muestra la figura 2.60 (c), en este se logra apreciar un patrón de difracción típico de un monocristal, indicando el alto grado de cristalización que posee la muestra.

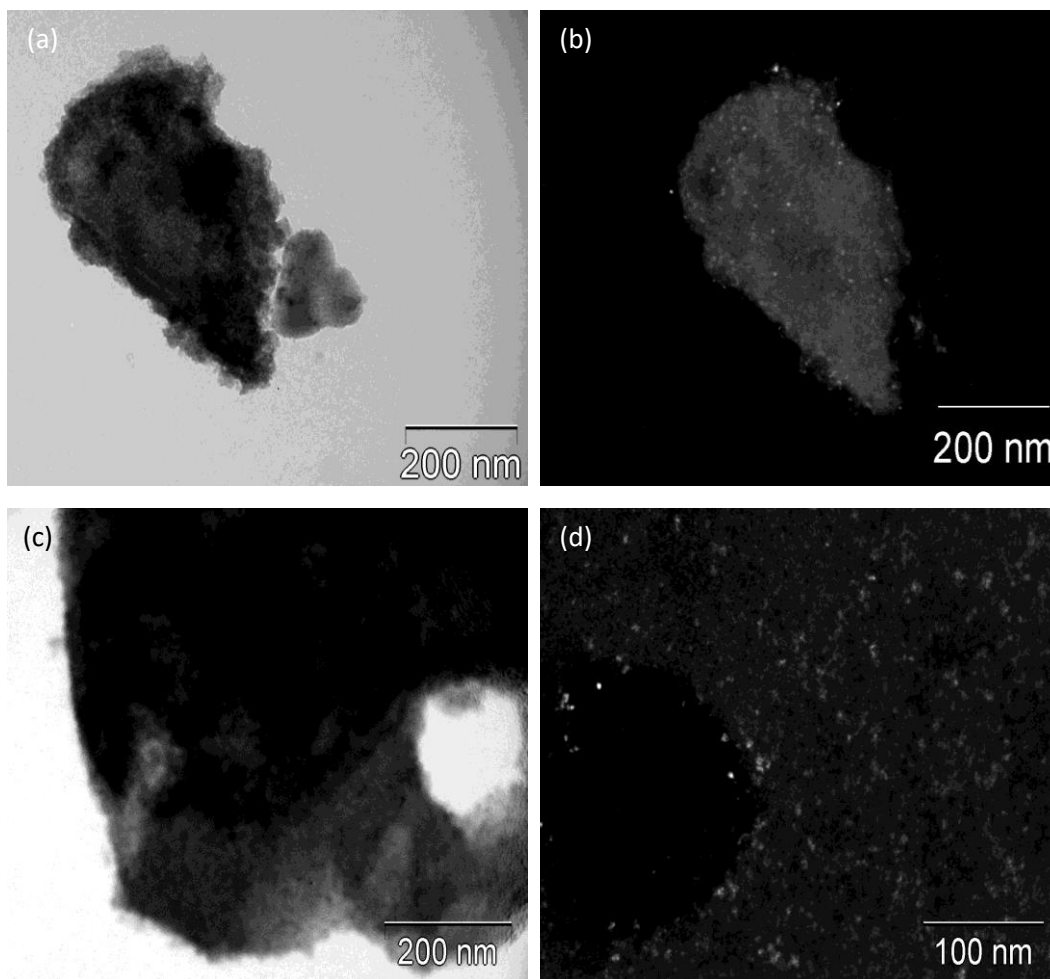


Figura 2.60. Fotografías MET de la muestra BSTAAc 40%, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución ácida, imagen de campo claro (a), (c) e imágenes de campo oscuro (b), (d).

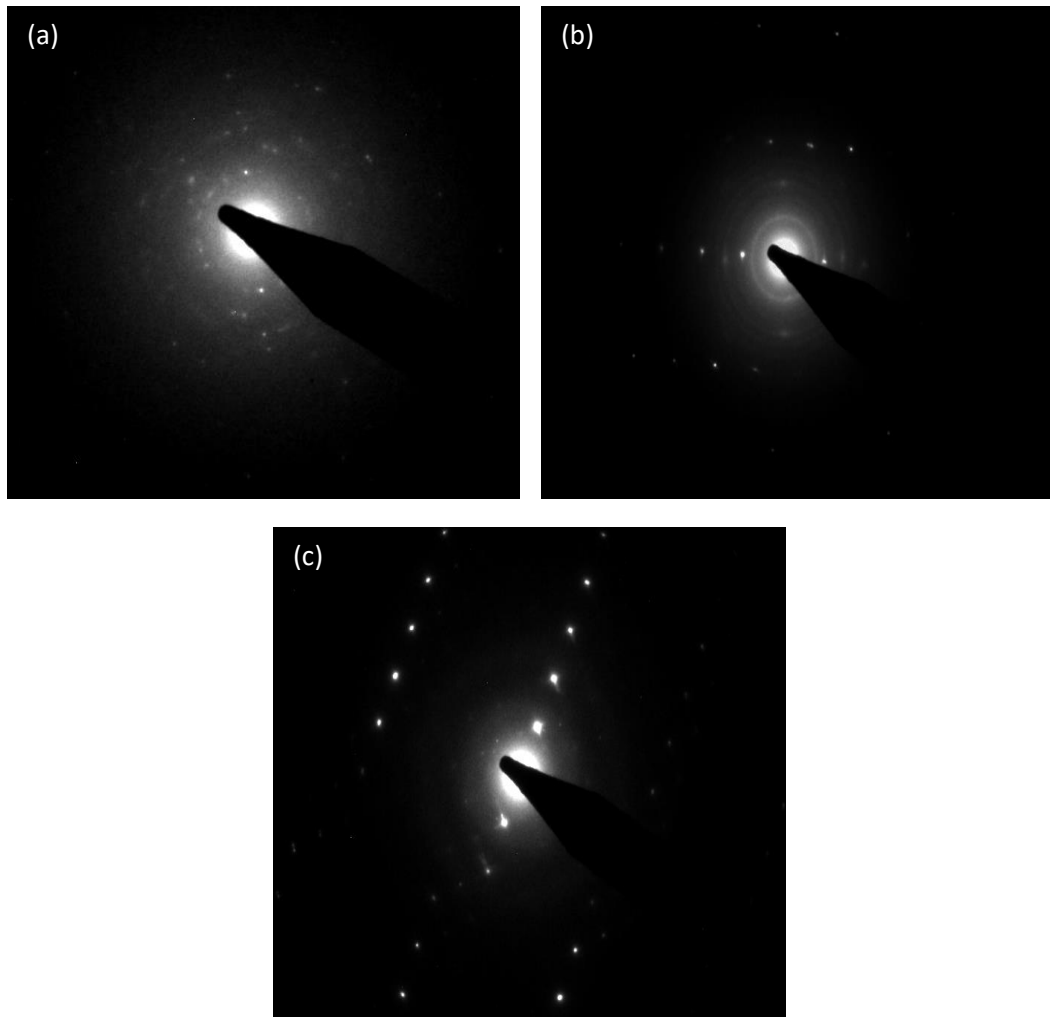


Figura 2.61. Patrones de difracción de electrones de la muestra en polvo, BSTAac 40%, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución acida.

2.3.3.7. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR DE ESTRONCIO

Con el fin de optimizar los parámetros de síntesis del BaTiO₃ dopado con Sr²⁺ de una manera análoga a lo que se realizó en la síntesis de BaTiO₃, se estudió el efecto de utilizar SrCO₃, como precursor de estroncio, sobre las características del Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ obtenido utilizando el método de precipitación controlada.

Inicialmente se disolvió el precursor acetato de bario en agua acidulada, con 0.5 N de ácido nítrico, concentración que fue establecida previamente. Considerando las mejores condiciones de síntesis obtenidas en los ensayos previos, que permitieron la completa disolución del carbonato de bario, se conformó la solución inicial del sistema de Ba²⁺ y luego se adicionó el SrCO₃. Disuelto el SrCO₃ se puso en suspensión el TiO₂, fase anatasa, y se realizaron las diferentes etapas que constituyen el método de precipitación controlada, que se ilustran en la figura 2.5.

(a) Valoración potenciométrica utilizando SrCO₃ como precursor de estroncio

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 2.62, obtenidas en una solución acuosa 0.5N de HNO₃ para sistemas con una concentración de estroncio de 4, 20 y 40% en moles, muestran 3 regiones muy bien definidas. La región 1 corresponde a una zona prácticamente plana, la variación del pH no es muy notoria, y debe representar, principalmente la neutralización del ácido por el NH₄OH adicionado produciéndose nitrato de amonio. Las variaciones de pH que se registran al inicio y al final de la región 2 son bastantes notorios, lo que permite determinar de manera exacta, los puntos de equivalencia de la curva, tomando la derivada de la misma en función del volumen adicionado; el resultado se observa

en la figura 2.62 (b). Además se puede observar que, al aumentar la concentración de Sr en la solución, los pH de equivalencia presentan menor valor, tanto el obtenido para la región 2 como para la región 3, ver tabla 2.13.

Tabla 2.13. pH de equivalencia de los sistemas $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ por el método de coprecipitación

Concentración de Sr	pH de equivalencia	
4%	2.39	6.61
20%	2.29	6.61
40%	1.98	6.31

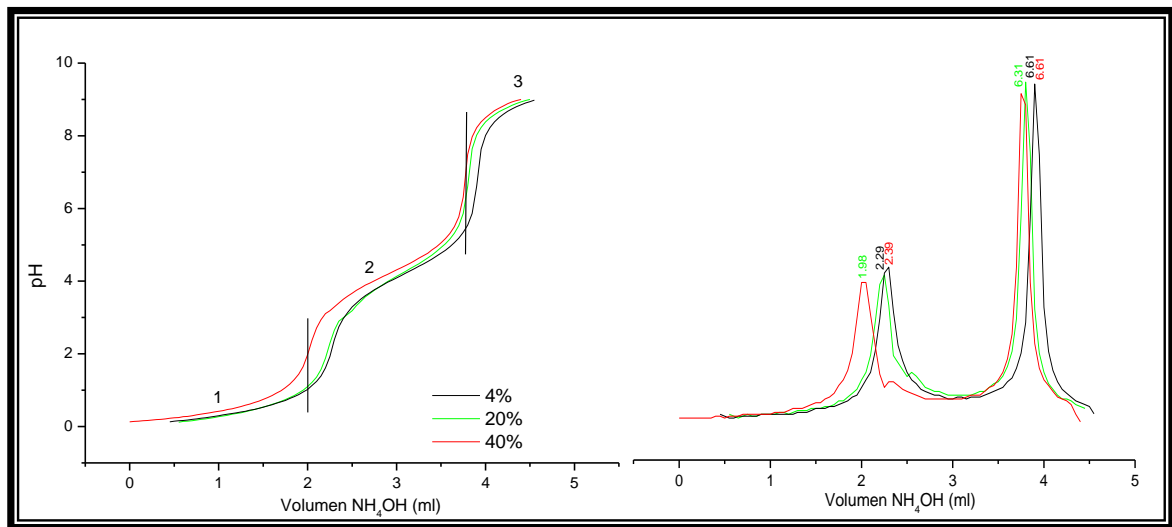


Figura 2.62. Curvas de valoración potenciométrica, correspondientes al sistema BSTACc con concentraciones de 4, 20 y 40% en moles de Sr^{2+} (a) y las derivadas de cada una de las curvas (b)

(b) Resultados obtenidos al utilizar SrCO₃ como precursor de estroncio

Con el fin de determinar el efecto que tiene el emplear SrCO₃, como precursor de estroncio, sobre la síntesis de Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ empleando el método de coprecipitación, se utilizó espectroscopia IR para analizar la fase sólida obtenida.

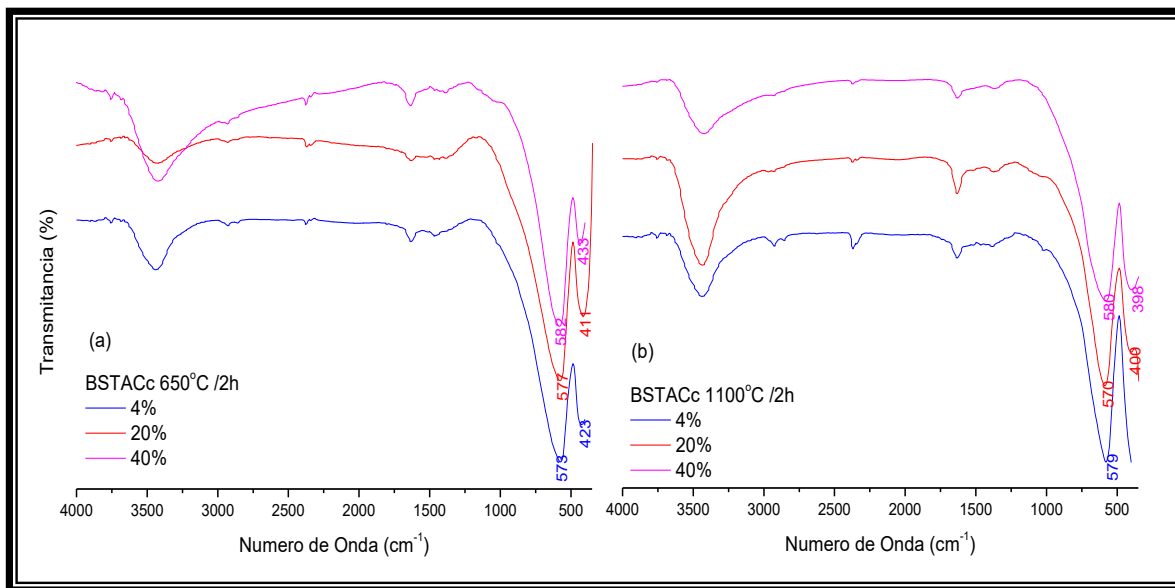


Figura 2.63 Evolución de los grupos funcionales conforme se aumenta la concentración en moles de Sr, en el sistema y se trataron a: 650°C (a) y 1100°C (b).

La figura 2.63 ilustra los espectros IR correspondientes a muestras sólidas dopadas con 4, 20 y 40% en moles de estroncio, obtenidas después del tratamiento térmico a 650 y 1100°C, temperaturas que fueron determinadas de los resultados de la síntesis de BaTiO₃ de este trabajo. En la figura 2.63, se puede observar que al tratar las muestras a 650°C y al ir aumentando el porcentaje de dopado la banda ubicada a 573 cm⁻¹, que se puede asociar al BaTiO₃, se desplaza

a valores mayores, ubicándose a 582 cm^{-1} , para un porcentaje de dopado del 40%; se observa, además, que esta banda es muy definida y no hay presencia de hombros dentro de la misma.

Por otro lado, para las muestras tratadas a 1100°C , la posición de la banda más intensa no se desplaza notoriamente para valores de dopado del 4 y 40%, está ubicada a 580 cm^{-1} , mientras que para un dopado del 20% la banda se ubica alrededor de 570 cm^{-1} .

Si se compara la ubicación de las bandas de las muestras obtenidas con carbonato de estroncio, y sometidas a 1100°C , con las obtenidas con acetato de estroncio a esta misma temperatura (figura 2.56), se nota un comportamiento similar de los espectros, lo que indicaría la presencia de compuestos similares, solamente a esta temperatura, con la diferencia de que el número de onda de la banda más intensa en los espectros correspondiente a las muestras con SrCO_3 , la ubicada a 580 cm^{-1} , corresponde a *BaTiO₃ no ferroeléctrico* [33].

(c) **Difracción de rayos X**

Si se observan los difractogramas de las muestras obtenidas empleando SrCO_3 como precursor de estroncio, figura 2.64, para concentraciones de 4 y 40% en moles de Sr^{2+} , tratadas térmicamente a 1100°C (durante 2 horas) y posteriormente lavadas durante 6 horas, Los picos que aparecen en los difractogramas corresponden a los del titanato de bario pero están ligeramente desplazados debido a la solución sólida que se forma con el Sr, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.04$ y 0.4), tabla 2.13. Además se puede apreciar que a diferencia de los sólidos obtenidos con precursor acetato, bajo las mismas condiciones de síntesis, cuando el sistema se dopa con un 4% en moles de Sr, en el ángulo $2\theta=46.3^\circ$, la deconvolución Lorentziana muestra un sólo pico, indicando que la muestra es

cúbica; mientras que en la muestra con 40% de estroncio la muestra presenta incipiente tetragonalidad.

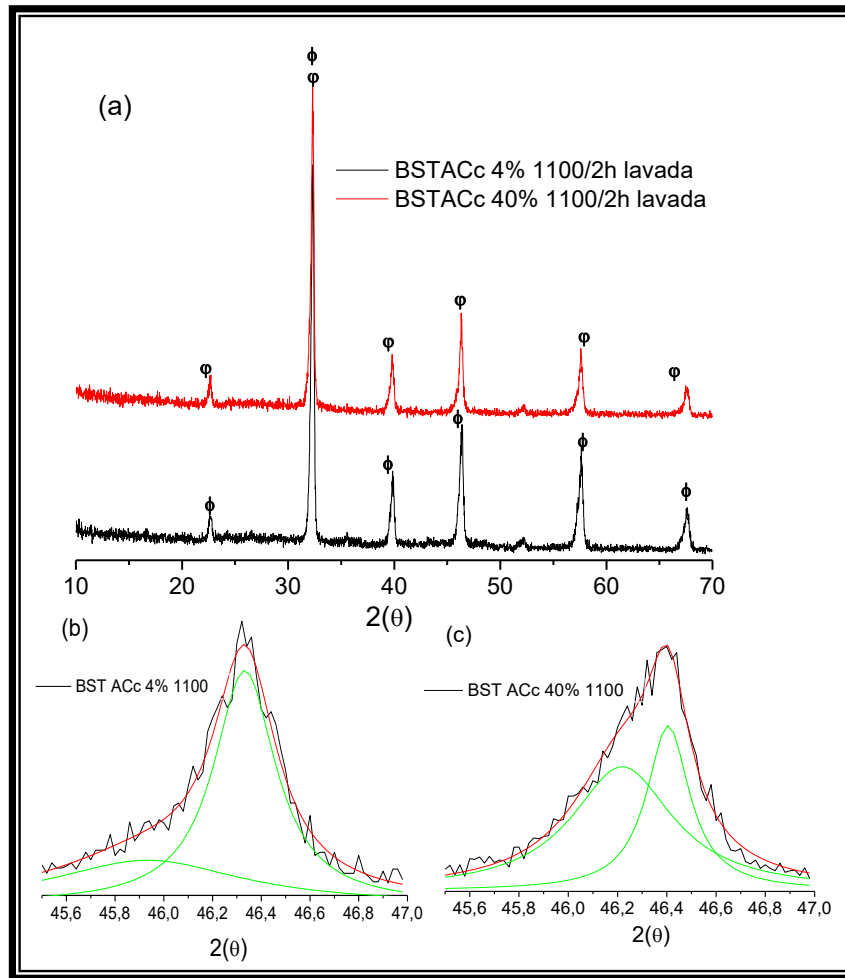


Figura 2.64. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras dopadas con 4 y 40% en moles de Sr (a) y la deconvolución del pico ubicado a $2\theta = 45^\circ$, que da información sobre la tetragonalidad de la muestra, (b) y (c).

De los datos extraídos de la deconvolución Lorentziana se estableció que la muestra BSTACc 40, tratada a 1100 °C durante 2 horas, presentó una relación c/a

de 1.003808, debido a esto se puede establecer que existe una mezcla de fases, cúbica y tetragonal, en la estructura del sólido.

Ubicación de los picos en los difractogramas de los sólidos dopados 4 y 40% con Sr tratados 1100 °C durante 2 horas

Dopado	4%	40%
Angulo (2θ)	22,7	22,6
	32,32	32,34
	39,8	39,86
	46,32	46,4
	57,6	57,64
	67,62	67,64

(d) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De acuerdo a los difractogramas de la figura 2.64, se espera que posiblemente el sólido con 4% en moles de Sr, no presente la transición tetragonal-cúbica mientras que la del 40% en moles de Sr, si podría presentar esta transición. Para determinar si este comportamiento lo presentan los sólidos de interés, estos fueron analizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como se puede observar en la figura 2.65, la muestra con 40% en moles de Sr presenta un leve cambio a partir de los 70°C, mientras que para el sólido con 4% en moles de Sr, la variación es muy sutil correspondiendo mas a cambios de la línea de base; en general no se presentan cambios apreciables, que se pueden asociar a una transición tetragonal-cúbica corroborando los resultados de DRX, figura 2.64. Si se comparan las curvas de DSC de la figura 2.56 correspondientes a muestras sólidas sintetizadas con precursor acetato, con las de la figura 2.65 se puede observar que en las primeras el cambio de fase es más

evidente. De acuerdo a estos resultados emplear SrCO_3 reduce la presencia de la fase tetragonal en la muestra.

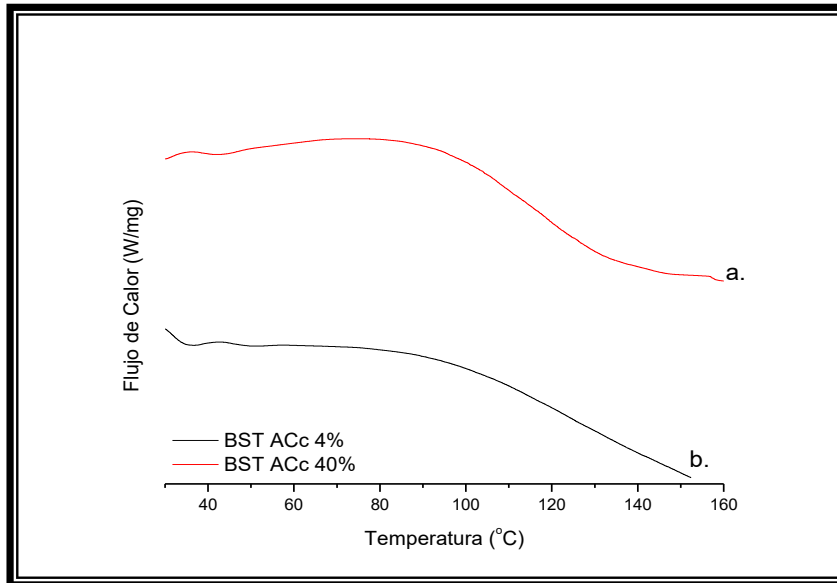


Figura 2.65. Curvas de DSC correspondientes a las muestras BSTACc 40% (a),y BSTACc 4%(b), tratadas térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavadas con una solución acida.

2.3.3.8. SISTEMA $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

Además de estudiar el efecto de introducir el estroncio como dopante, se decidió emplear lantano para analizar el comportamiento de este sobre las características del BaTiO_3 obtenido, utilizando el método de precipitación controlada. Establecer el efecto del precursor de lantano en la formación de la fase de interés, así como su formación considerando el efecto de la temperatura. Para esto se empleó como precursor de lantano, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{La}$, (acetato de lantano), y se siguió el mismo procedimiento empleado para el dopado con estroncio.

2.3.3.9. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DOPANTE

(a) Valoración potenciométrica empleando acetato como precursor tanto de bario como de lantano

Para determinar el comportamiento del sistema Ba-Ti al incorporarle el lantano como dopante, se obtuvieron las curvas de valoración potenciométrica indicadas en las figuras 2.66 (a). ya que el interés es conocer el efecto del lantano sobre la funcionalidad del titanato de bario, obtenido mediante el método de coprecipitación, se tomaron para este estudio 0.3% y 1% en moles de La, los cuales son porcentajes típicos utilizados en la literatura, con el sistema $Ba_{1-x}La_xTiO_3$.

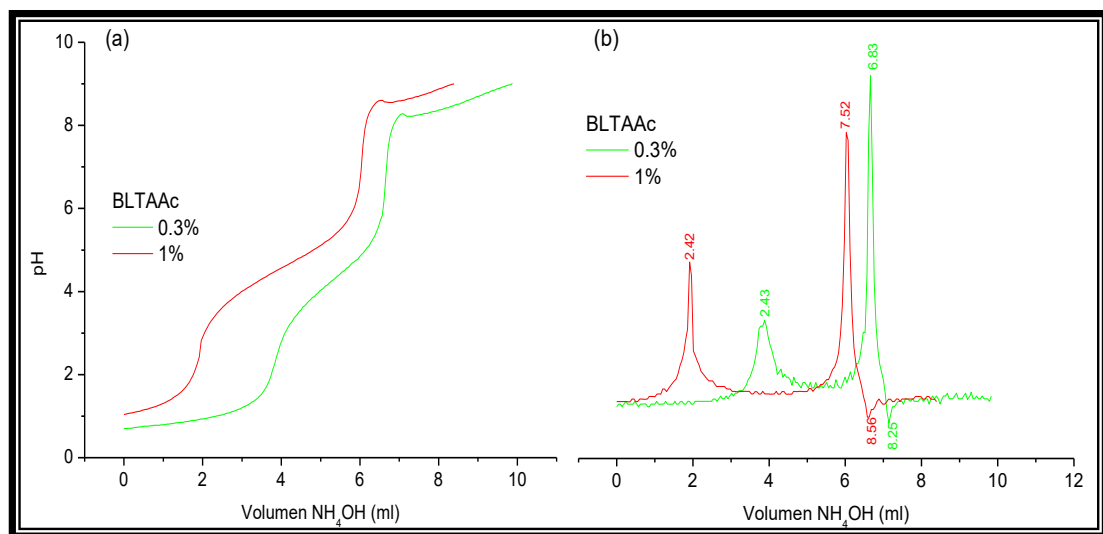


Figura 2.66 Curvas de valoración potenciométrica, correspondientes al sistema BLTAac con concentraciones de 0.3 y 1% en moles de La (a) y las derivadas de cada una de las curvas (b).

Se nota que las curvas de valoración potenciométricas no presentan cambios notables de comportamiento, como lo muestra la figura 2.66 (a), pero se observa que entre mayor es la concentración de La se requiere más volumen de

precipitante, para alcanzar el valor de pH del segundo punto de equivalencia, que también cambia en valor, tal como lo indica la figura 2.66 (b); la ubicación del primer punto de equivalencia es la misma ~pH 2.4, independiente de la concentración de La (tabla 2.14).

Tabla 2.14. pH de equivalencia obtenidos para los sistemas $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ($x=0.003$ y 0.01 moles de La), determinados de las curvas de valoración de la figura 2.64.

Concentración de La (%)	pH de equivalencia		
0.3	2.43	6.83	8.25
1	2.42	7.52	8.56

La curva de valoración potenciométrica de la figura 2.67, correspondiente a un sistema Ba-Ti-La con 1% en moles de La, se obtuvo valorando con NH_4OH una solución acuosa con 0.5 N de HNO_3 , en la que se habían disuelto $Ba(CH_3COO)_2$ y $La(CH_3COO)_2$ en cantidades que permitirían obtener una estequiometría $Ba_{0,99}La_{0,01}TiO_3$, en el producto final. En ella, figura 2.67, son evidentes 4 regiones bien definidas si se considera la variación de la pendiente de la curva.

La primera región, debe corresponder a un proceso de neutralización ácido-base en el sistema; la variación del pH del sistema es lenta pero no es una zona muy extensa, figura 2.67. Las regiones 2 y 3 presentan un comportamiento similar a todos los sistemas estudiados, pero si se observa con cuidado la parte final de la región 3 hay una pequeña variación con relación a los comportamientos anteriormente observados: al final de la región 3 los valores de pH del sistema descienden hasta cierto punto, y luego continúa con el comportamiento habitual. Esta situación especial de la curva coincide justamente con el valor de pH, 8.25 cuando dopamos con 0.3% y 8.56 para 1%, el lantano precipita.

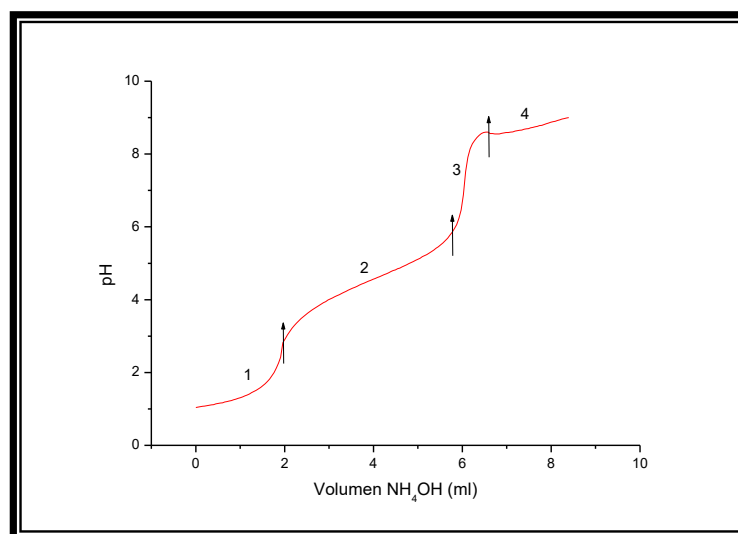


Figura 2.67 Curva de valoración potenciométrica correspondiente al sistema BLTAAc 1%

2.3.3.10. EFECTO DE LA TEMPERATURA

(a) *Uso de la espectroscopia IR para estudiar sistema utilizando como precursor acetato de bario - acetato de lantano.*

Los sólidos con 0.3 y 1% en moles de La, se sometieron a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, durante dos horas, para determinar la temperatura óptima de obtención de la fase de interés, utilizando para ello espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) que permitió observar la evolución de los grupos funcionales presentes, en las muestras, respecto la temperatura.

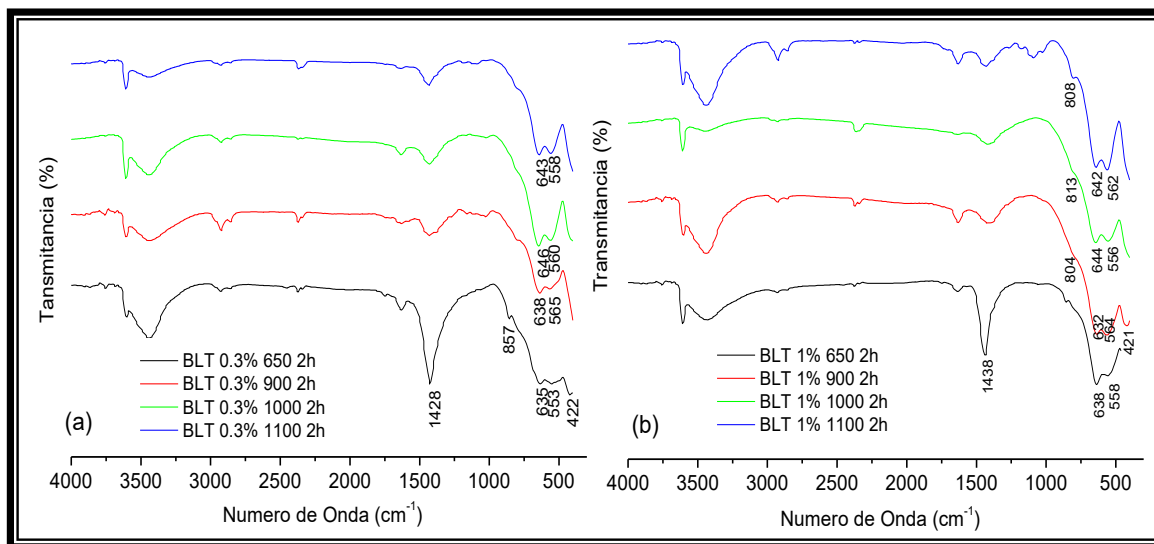


Figura 2.68 Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas de sistemas con porcentajes de dopado del 0.3% en moles de La ($\text{Ba}_{0.997}\text{La}_{0.003}\text{TiO}_3$) (a) y 1% ($\text{Ba}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{TiO}_3$) (b), para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Para todos los sistemas estudiados, la banda situada alrededor de 1428 y 1438 cm^{-1} corresponden a los dos modos de tensión de un complejo de carbonato unidentado [18], la cual es típica en todos los sistemas analizados en este trabajo. Tanto para un dopado con 0.3% como para el de 1% en moles de La, se nota que al aumentar la temperatura disminuye la intensidad relativa de esta banda, como es de esperar. Además se puede observar que los espectros presentan una banda ancha a bajo número de onda, como se observa en las figuras 2.68(a) y 2.68(b), la cual se va convirtiendo en dos bandas a medida que se aumenta la temperatura, bandas a 646 cm^{-1} y 561 cm^{-1} , esta última asociada con los modos vibraciones de tensión del octaedro TiO_6 [19].

Analizando los espectros correspondientes a los sólidos tratados térmicamente a 650°C, es evidente la presencia de gran cantidad de complejos de carbonato,

bandas alrededor de 1428 y 850 cm^{-1} , para estas muestras no fue posible realizar la etapa de lavado con la solución acidificada, puesto que toda la muestra quedaba totalmente disuelta, corroborándose que mayoritariamente la muestra era carbonato, tanto en la muestra con 0.3 como 1% en moles de La, figura 2.69 (a).

Al evaluar los sólidos sometidos a 1100°C , se puede observar que las bandas asociadas al carbonato ubicadas alrededor de 1438 y 860 cm^{-1} , son menos evidentes, figura 2.67, para estas muestras si fue posible eliminar el carbonato mediante el proceso de lavado en la solución acidificada figura 2.69(b).

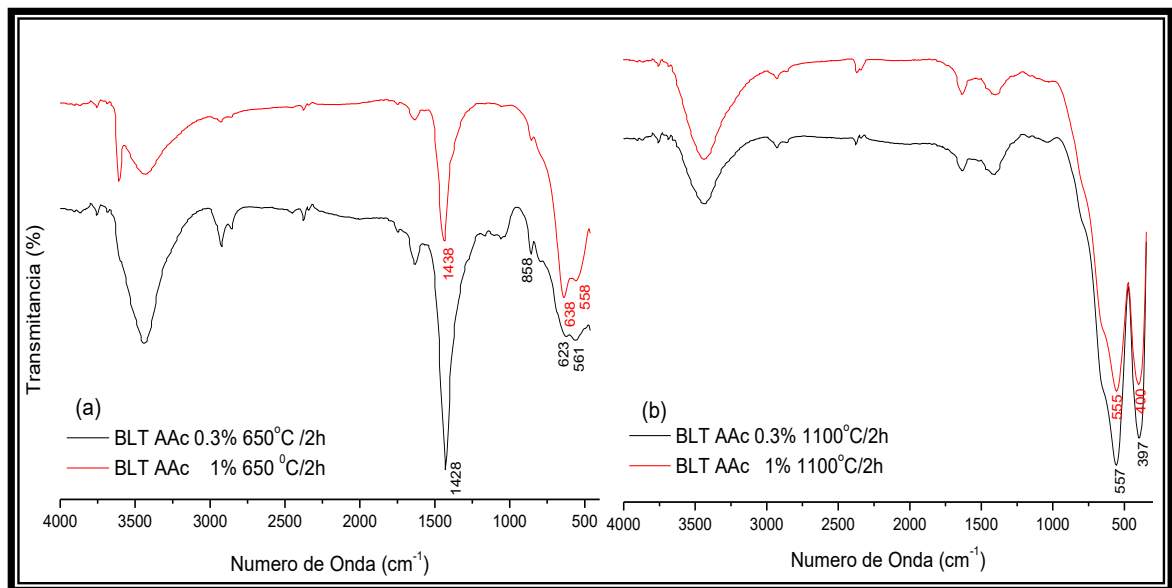


Figura 2.69. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas por coprecipitación, con un porcentaje de dopado de 0.3 y 1% en moles de La y tratadas térmicamente a: (a) 650°C y (b) 1100°C ; estas últimas fueron lavadas durante 6h con una solución acidificada.

Las bandas intensas alrededor de 557 y 555 cm^{-1} son características del titanato de bario tipo perovskita ^[11], figura 2.69 (b). La banda característica de BaTiO_3 no es simétrica ^[32], y presenta un escalón alrededor de los 660 cm^{-1} , considerando los

espectros IR, de los sólidos tratados térmicamente a 1100°C, las bandas ubicadas a bajos números de onda son muy parecidas a las bandas características del BaTiO₃ sin ningún dopante; el pequeño corrimiento de las mismas se puede atribuir a la presencia del lantano en el sistema.

(b) Fases cristalinas en las muestras

Analizando los difractogramas de rayos x de las muestras dopadas con 0.3% y 1% en moles de lantano, tratadas a 1100°C y posteriormente lavadas durante 6 horas con una solución de HCl, figura 2.70, no aparecen picos asociados al carbonato de bario reiterando lo que se concluyó al analizar los espectros de la figura 2.69 (b), o sea que no eran carbonatos ubicados en la estructura interna del sólido sino superficiales debido a la gran afinidad del bario con el carbono. Los picos que aparecen en los difractogramas corresponden a los del titanato de bario pero están ligeramente desplazados debido a la solución sólida que se forma con el Ba_{1-x}La_xTiO₃. Es preciso recordar que el La⁺³ posee un radio iónico de 1,15Å, mientras que el Ti⁺⁴ es de 0,68Å y el del Ba⁺² 1,35Å, por lo cual cuando se adiciona lantano al sistema, el La⁺³ reemplazaría al Ba⁺², observándose una reducción en la tetragonalidad de la muestra y el desplazamiento de los picos asociados al BaTiO₃ [34].

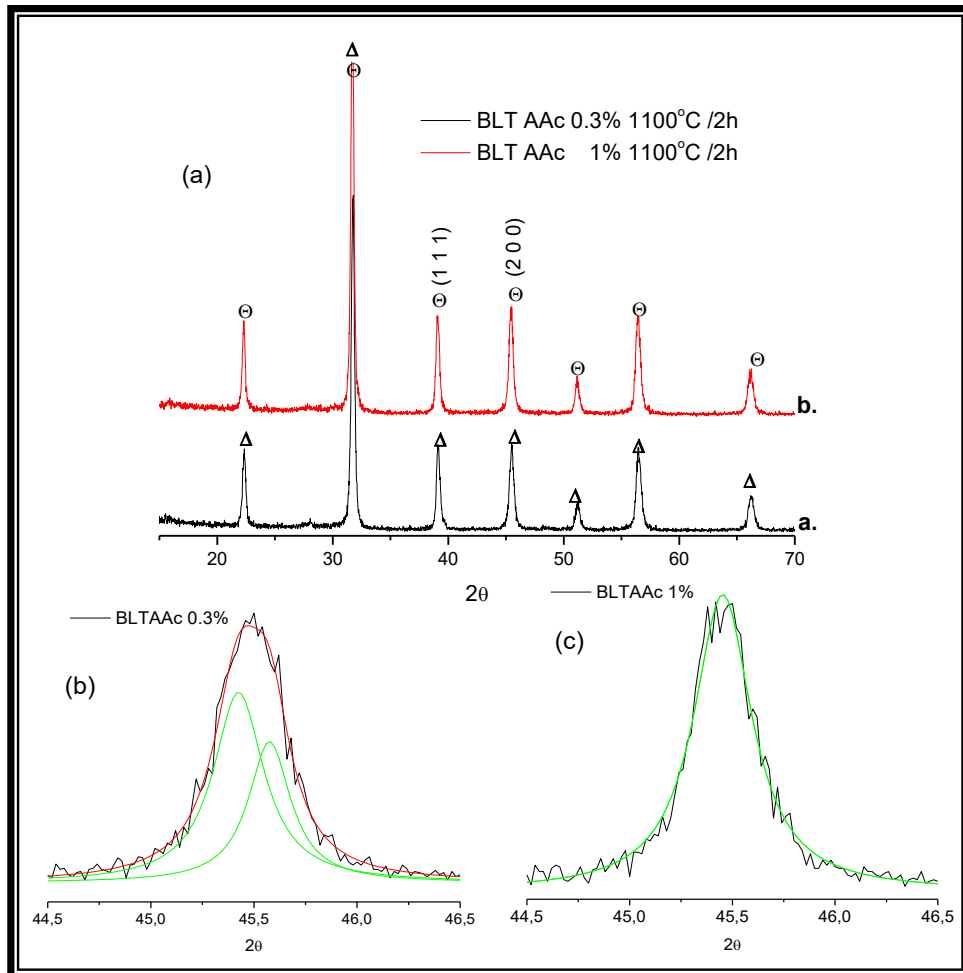


Figura 2.70. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas obtenidas para una concentración de dopado del 0.3 (a)a. y 1% (a)b. , tratada térmicamente a 1100°C/2h, lavadas durante 6h. Análisis Lorentziano para 0.3 % y 1%, (b) y (c) respectivamente.

Del análisis Lorentziano se calculo simplemente el parámetro c/a de la muestra BLTAAc 0.3, $c/a= 1.003124$, porque para el dopaje con 1% dio una estructura cúbica. Debido a esto no se realizaron los análisis con calorimetría diferencial de barrido.

2.4. SÍNTESIS DE SISTEMAS DE BaTiO₃ POR PECHINI

En 1967 M. Pechini patentó un proceso de síntesis que fue usado para producir niobatos, titanatos, circonatos, ferritas, aluminatos y silicatos [35]. Esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales o hidróxidos de los cationes de interés para la formación de óxidos mixtos [35]. El método Pechini requiere de un medio acuoso formado por un polialcohol y un ácido carboxílico. En la solución así conformada son solubles un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea del polialcohol y de ácido α -hidrocarboxílico en el sistema, facilita el proceso de poliesterificación.

El proceso consiste en adicionar sales inorgánicas, en la proporción estequiométrica deseada, a una solución de ácido cítrico y etilenglicol. Posteriormente se mezclan, agitando continuamente, para obtener una disolución líquida transparente. Si en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos ácidos que, posteriormente por calentamiento, experimentarían polimerización generando una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas aproximadas a 500 °C.

La idea general del método Pechini [35] es la de obtener una resina tipo poliéster favoreciendo la presencia de cadenas macromoleculares en las cuales varios iones metálicos pueden ser uniformemente distribuidos, tal como se esquematiza en la figura 2.71. Muchos de los iones metálicos, excepto los cationes monovalentes, forman complejos tipo quelatos estables con el ácido cítrico debido a que este tiene tres grupos ácido carboxílico y un grupo alcoholico, en una sola molécula. La mayoría de estos complejos metal – ácido cítrico son solubles en solventes tales como agua y etilenglicol, lo cual asegura una perfecta mezcla de

iones metálicos a nivel molecular. La esterificación del ácido cítrico ocurre fácilmente en presencia de etilenglicol a temperaturas moderadas (alrededor de 100 °C); con un calentamiento prolongado de la solución se promueve la poliesterificación y la conformación de una resina polimérica transparente.

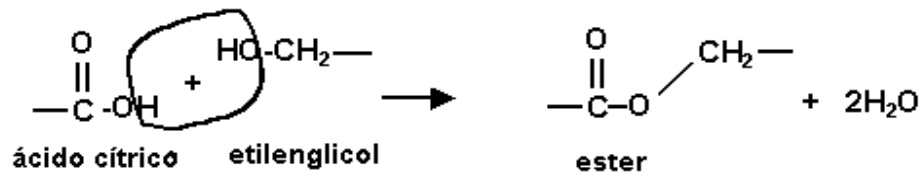


Figura 2.71. Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un complejo metal ácido cítrico y etilenglicol

Un aspecto importante del proceso es el de obtener un precursor polimérico homogéneo con una estequiometría similar a la del producto final deseado. Dada la alta estabilidad térmica del complejo metal-ácido cítrico, a la temperatura de operación, los iones metálicos pueden ser inactivados en la malla polimérica preservándose la relación estequiométrica de la solución de partida.

El calentamiento de la resina polimérica, a temperaturas cercanas a 300 °C, ocasiona un quiebre del polímero y como consecuencia se genera una disminución en la segregación de los cationes. Además, debido a la existencia de una malla altamente viscosa en el sistema, durante la pirolisis se tendrá una baja movilidad de los cationes. Esto representa una ventaja del proceso de síntesis, especialmente cuando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes complejos para los cuales es crucial obtener un precursor polimérico con elementos bien intercalados. Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación, o precipitación, preferencia de fases en la solución debido a la fijación de los cationes a la resina; este hecho facilita el control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. 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 cientos de Å.

Obtener homogeneidad microestructural en un dispositivo es imposible si el polvo cerámico de partida no presenta una distribución homogénea de tamaños de partícula. La presencia de aglomerados duros en el polvo cerámico genera crecimiento exagerado de grano debido a la tendencia que tienen las partículas que componen el aglomerado a densificar entre si y segregarse de la matriz ^[13]. Puesto que la fuerza conductora de la sinterización es la reducción de la energía libre superficial, una superficie específica elevada asociada a un tamaño de partícula pequeño, conduciría a una mejor densificación de las piezas con tratamientos térmicos más cortos a temperaturas menores.

2.4.1. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

En este trabajo de investigación se utilizó básicamente el método de precursor polimérico planteado originalmente por M. Pechini ^[35] adicionándole posteriormente al sistema una base débil, hidróxido de amonio (NH₄OH), para llevar la solución, originalmente ácida, a un pH básico. Esta etapa adicional permitió estudiar el efecto del pH y determinar los mejores parámetros de síntesis para obtener polvos cerámicos, con base en BaTiO₃, que presenten buenas características microestructurales. El procedimiento experimental utilizado, así como los estudios adicionales realizados, se detallarán a continuación.

En la figura 2.72, se muestra un diagrama de flujo que ilustra el proceso de síntesis utilizado para obtener polvos de BaTiO₃ por medio del método precursor

polimérico (Pechini), ácido y básico. Para la síntesis del titanato de bario se mezcló etilenglicol ($C_2H_6O_2$ Fischer, 99.9%) con ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ Merck, 99.5%) en una relación molar 4:1, a una temperatura de 70 °C, a la que se mantuvo el sistema hasta obtener una solución transparente que posteriormente se dejó enfriar. Simultáneamente en 50 mL de etanol se diluyó tetrabutóxido de titanio (TBT) en continua agitación (300 r.p.m.) para evitar que se forme un precipitado; esta solución de TBT-Etanol se adicionó lentamente a la solución de ácido cítrico-etilenglicol. Aparte se disolvió la sal de bario, acetato o carbonato de bario, en 100 mL de agua acidulada con 0.5 N de ácido nítrico y en continua agitación (600 r.p.m.). Esta solución, que contenía al precursor de Ba, se agregó a la solución inicial y se mantuvo la agitación por 5 min. Para evaluar el efecto del pH tanto la solución obtenida utilizando acetato como carbonato de bario se llevó a pH 9 adicionando 2 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH Baker Analyzed, 28%) y por otro lado se mantuvo en condiciones ácidas. Las soluciones obtenidas, para cada uno de los precursores y a diferentes valores de pH (~0,5 y 9), se calentó a una temperatura entre 120 y 140 °C, utilizando una plancha calefactora, para eliminar los solventes orgánicos de la muestra. Al finalizar el tratamiento térmico se obtuvo una resina la cual se pre-calcinó a 250 °C, por 24 horas, en una estufa. El material sólido obtenido, tanto a condiciones ácidas como básicas de acuerdo al precursor de bario utilizado, se sometió a diferentes tratamientos térmicos: 650, 900, 1000 y 1100 °C durante dos horas. Se reservó parte de la muestra sin tratamiento térmico, pre-calcinado, con el fin de determinar el efecto de la temperatura sobre este sólido.

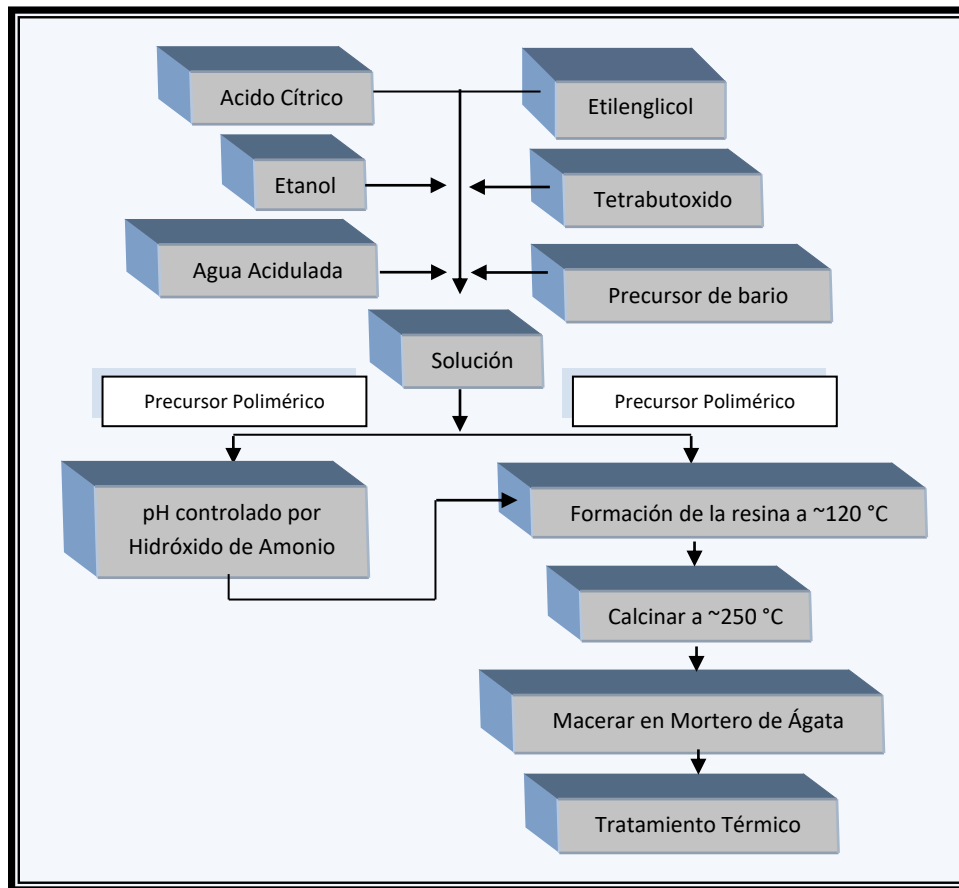


Figura 2.72. Etapas del método Pechini para obtener polvos cerámicos de BaTiO₃

En la tabla 2.15 se indican las muestras de titanato de bario que fueron sintetizadas por el método de precursor polimérico y su respectiva nomenclatura, en la cual se tiene en cuenta el precursor de bario, acetato (A) o carbonato (C), la naturaleza ácida (A) o básica (B) del sistema, la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico para obtener el BaTiO₃.

Tabla 2.15. Nomenclatura de las muestras de BaTiO₃ sintetizadas por Pechini

NOMENCLATURA	PRECURSOR DE BARIO	TEMPERATURA DE SINTESIS (°C)	pH
BTAp_A 650 °C/2h	Acetato de Bario	650	Ácido
BTAp_A 900 °C/2h	Acetato de Bario	900	Ácido
BTAp_A 1000 °C/2h	Acetato de Bario	1000	Ácido
BTAp_A 1100 °C/2h	Acetato de Bario	1100	Ácido
BTCp_A 650 °C/2h	Carbonato de Bario	650	Ácido
BTCp_A 900 °C/2h	Carbonato de Bario	900	Ácido
BTCp_A 1000 °C/2h	Carbonato de Bario	1000	Ácido
BTCp_A 1100 °C/2h	Carbonato de Bario	1100	Ácido
BTAp_B 650 °C/2h	Acetato de Bario	650	Básico
BTAp_B 900 °C/2h	Acetato de Bario	900	Básico
BTAp_B 1000 °C/2h	Acetato de Bario	1000	Básico
BTAp_B 1100 °C/2h	Acetato de Bario	1100	Básico
BTCp_B 650 °C/2h	Carbonato de Bario	650	Básico
BTCp_B 900 °C/2h	Carbonato de Bario	900	Básico
BTCp_B 1000 °C/2h	Carbonato de Bario	1000	Básico
BTCp_B 1100 °C/2h	Carbonato de Bario	1100	Básico

2.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS CERÁMICOS

2.4.2.1. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG) DE LOS POLVOS CERÁMICOS SINTETIZADOS

Con el fin de determinar la temperatura a la cual se presentan las principales reacciones físico-químicas en el sistema bario-titanio, al someterlo a la acción de la temperatura, se realizó el análisis térmico diferencial y gravimétrico al sólido obtenido después de precalcinar la resina durante 24 horas; la muestra se

sintetizó utilizando acetato de bario y a un valor de pH de 9 (BTAp_B precalcinado). Para obtener las curvas de ATD y TG se utilizó el mismo equipo empleado para las muestras obtenidas por el método pechini.

El termograma de TG de la figura 2.73 muestra una pérdida de peso del 10.08 % entre 50 y 250 °C que debe corresponder a la eliminación del agua presente en el sólido. Entre 250 y 500 °C ocurre otra pérdida de peso del 66,04 % debida a la eliminación de la fase orgánica que existía en la muestra. Realmente, en esta región se evidencian dos procesos con diferente velocidad de evolución, representado en la curva por dos secciones con diferente pendiente: una entre ~250 y ~450 °C y otra entre ~450 y ~500 °C. La primera sección se asocia a la conformación de un compuesto de oxicarbonato de bario-titanio y la segunda a su descomposición, tal como se indica en la literatura ^[36]. Por encima de 500° C no se presenta pérdida de masa y la muestra adquiere un peso constante.

La curva de ATD reitera lo mencionado anteriormente con la presencia de un pico exotérmico ancho alrededor de ~400 °C y uno agudo a 533 °C, los cuales sugieren la formación del oxicarbonato y la descomposición del mismo, para dar paso a la cristalización del compuesto inorgánico de interés para este trabajo. Es por esto que el pico exotérmico a ~533 °C también debe contener información sobre la formación y cristalización del BaTiO₃ el cual no sufre cambio alguno hasta los 1000 °C (figura 2.73).

Las curvas de ATD/TG de las muestras BTAp_A, BTCp_A y BTCp_B son muy similares a las indicadas en la figura 2.73 por lo cual no se colocaron estos ensayos en el texto.

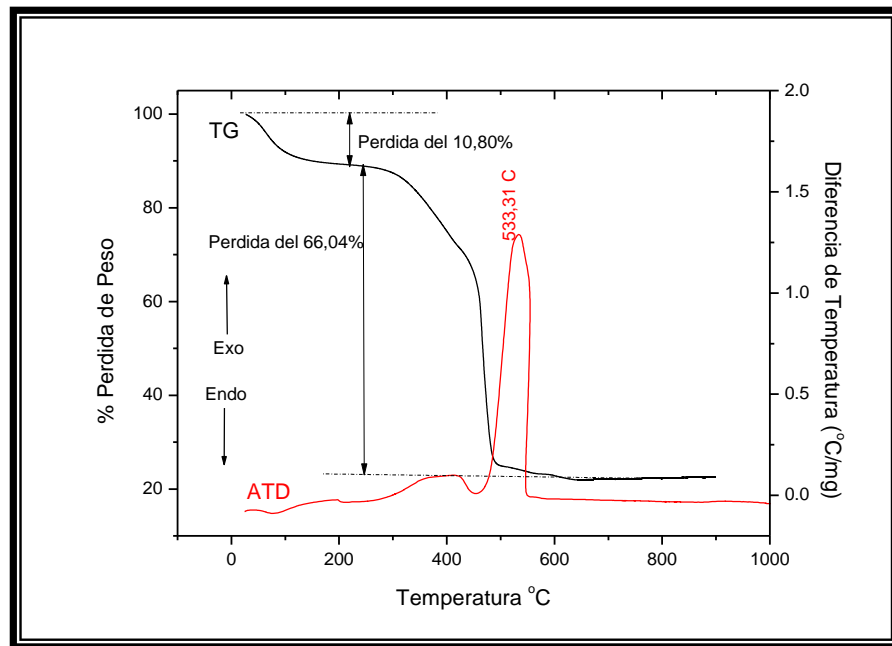


Figura 2.73. Curvas de ATD/TG correspondientes a la muestra BTAp_B precalcinado.

2.4.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE LOS POLVOS CERÁMICOS SINTETIZADOS

La caracterización con espectroscopia infrarroja (FTIR) se realizó al material precalcinado y a los polvos cerámicos obtenidos luego de tratarlos térmicamente. Para ello se utilizó el mismo equipo empleado para las muestras obtenidas por precipitación.

Los resultados se analizaron con el fin de evaluar el efecto de los precursores de partida y el pH, sobre las características de los polvos sintetizados, y poder establecer los parámetros más adecuados para la síntesis del material por el método pechini. A continuación se exponen y analizan los resultados obtenidos.

En la figura 2.74 se muestran los espectros IR de los sólidos precalcinados a 250 °C, durante 24 horas, obtenidos utilizando acetato de bario en condiciones ácidas (BTAp_A) y básicas (BTAp_B).

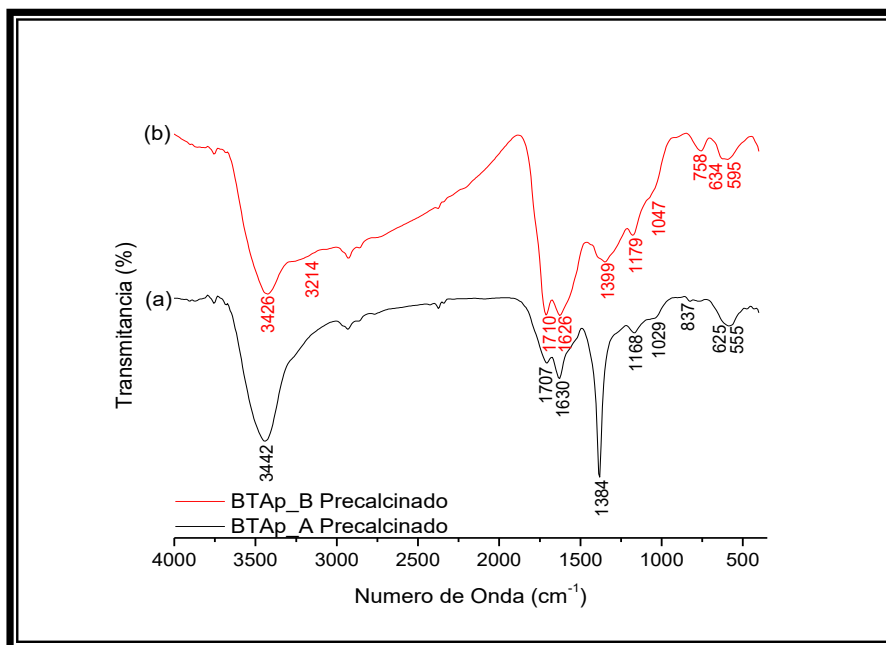


Figura 2.74. Espectros IR de muestras del sistema bario-titanio obtenidas por el método Pechini, utilizando acetato de bario como precursor, a diferentes valores de pH.

En los espectros de la figura 2.74 son evidentes las bandas alrededor de 3440 y 1630 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales del agua ^[17]. Las bandas ubicadas a 3214 cm^{-1} se puede asociar al NH_4^+ ^[18], la de $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración simétrica del carbonato unidentado, la de $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ al NO_3^- libre ^[18], $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ se puede asociar al modo de tensión del grupo (-C-O-) y las ubicadas a ~ 830 y $\sim 760 \text{ cm}^{-1}$ darían información sobre un complejo orgánico y corresponderían a la flexión del OH y al modo $\nu(\text{COO})$ ^[18] respectivamente; las bandas a ~ 630 y $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ se pueden asociar a las vibraciones del Ti-O ^[19].

El material precalcinado se trató térmicamente a 650 °C durante 2h y se caracterizó con IR. Los espectros obtenidos de estos polvos se muestran en la figura 2.73.

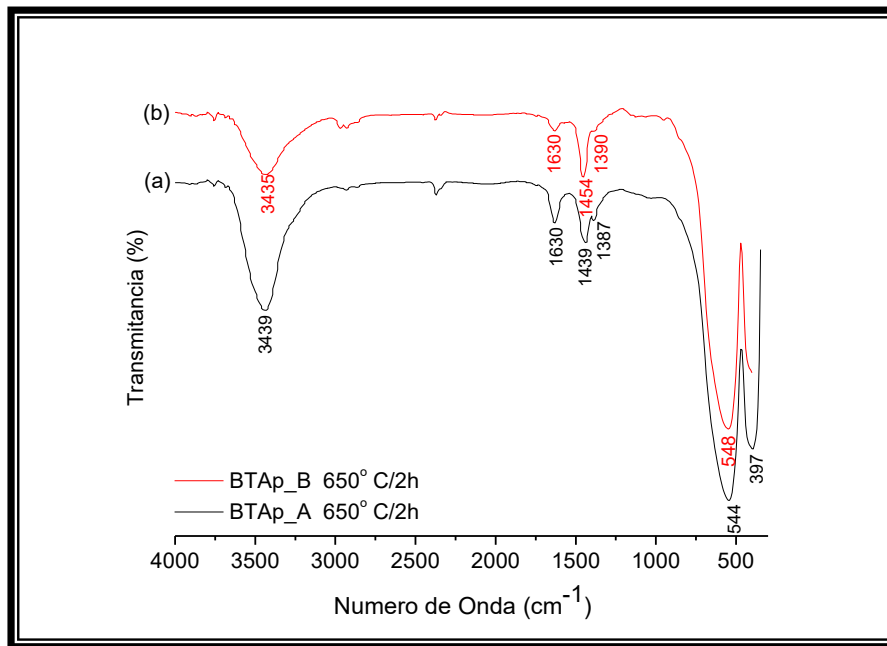


Figura 2.75. Espectros IR correspondientes a de las muestras BTAp_A (a) y BTAp_B (b) tratadas térmicamente a 650 °C durante dos horas.

La bandas a 1440 y 1380 cm⁻¹ son muy visibles en los espectros de la figura 2.75 y pueden contener información del modo vibracional de tensión asimétrico del ion carbonato simple (C=O) y de los modos vibracionales del ligando carbonato unidentado (O=C-O-), tensión asimétrica a 1480 cm⁻¹ y simétrica a 1370 cm⁻¹ [18]. Además, se observa en los espectros, bandas a bajos números de onda ubicadas a ~550 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones de tensión (Ti-O) de los grupos de TiO₆, y a ~400 cm⁻¹ debida a la vibración de flexión del (Ti-O) [19].

Aunque las bandas a 1440 y 1390 cm^{-1} puedan dar información sobre los modos vibracionales del tipo de enlace que presenta el grupo funcional carbonato, no es posible determinar si el carbonato en el sólido está como una especie superficial ó estructural. Además, siendo el carbonato una especie química que puede afectar de gran manera las propiedades finales del BaTiO_3 , fue necesario eliminarlo, utilizando el proceso de “lavado”, ataque químico, con ácido clorhídrico que se empleó con las muestras sintetizadas por co-precipitación (numeral 2.3.2.5). La figura 2.76 presenta los espectros de FTIR de la muestra BTAp_A tratada a 650 °C, durante dos horas, y que fue sometida a diferentes tiempos de “lavado” con una solución acuosa de HCl 0.25 N.

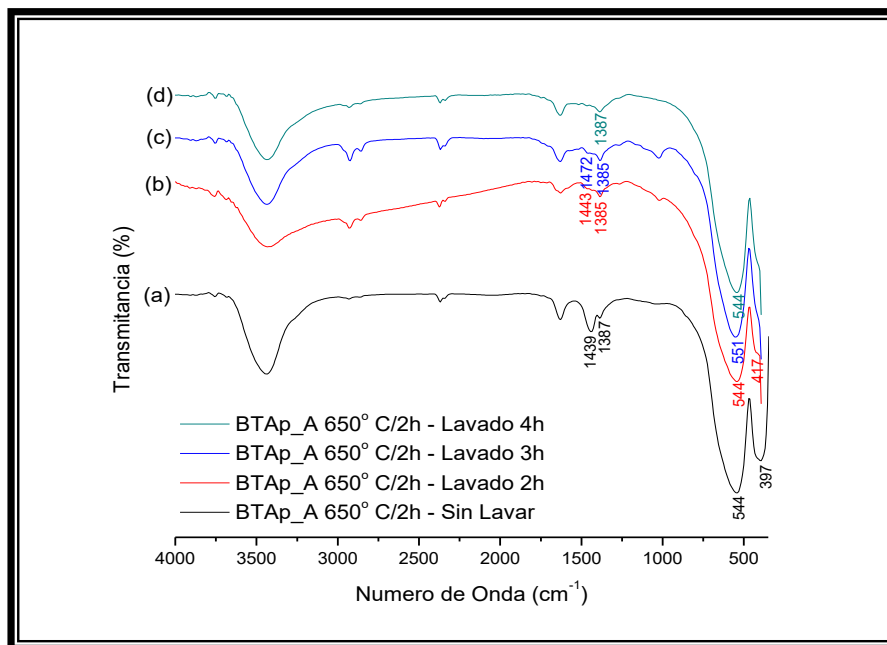


Figura 2.76. Espectros IR correspondientes a la muestra BTAp_A 650° C sin lavar (a), y lavada durante diferentes tiempos: (b) 2 horas, (c) 3 horas, y (d) 4 horas.

Observando los espectros de la figura 2.76, al aumentar el tiempo de duración del proceso de “lavado” se nota una clara disminución de las bandas asociadas al

ligando carbonato (1440 y 1390 cm^{-1}), mientras que las bandas a bajo número de onda, correspondientes al titanato de bario, no se ven afectadas. Finalmente, teniendo en cuenta que la técnica de espectroscopia IR es una técnica muy sensible a la presencia del carbonato en la muestra ^[19], se puede concluir que el material sintetizado y luego tratado con la solución de HCl 0.25 N , durante 4 horas, presenta un alto grado de pureza química por la eliminación del carbonato.

La muestra obtenida en medio básico, a pH 9 (BTAp_B), y tratada a 650 °C , durante 2 horas, también fue sometida al lavado con la solución de HCl 0.25 N , y ocurrió algo similar a lo que indica la figura 2.76; para esta muestra fue mucho más efectivo el proceso de lavado tal como lo indica la figura 2.77.

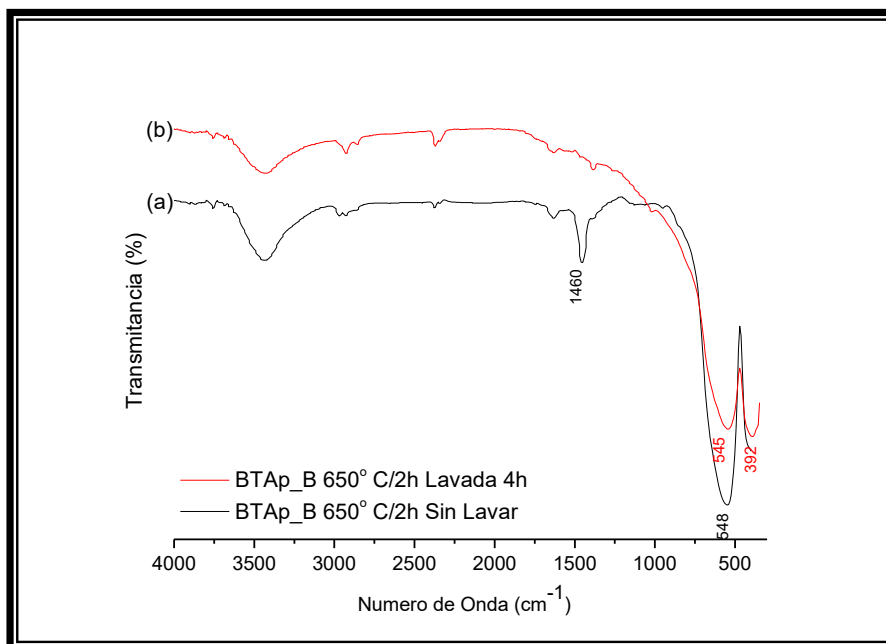


Figura 2.77. Espectros IR correspondientes a la muestra BTAp_B 650 °C horas sin lavar (a) y lavada durante 4 horas en la solución de HCl 0.25 N (b).

En la figura 2.78 se ilustran los espectros IR obtenidos de las muestras sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, tanto a pH ácido como pH básico. Claramente se observa que la muestra BTAp_B no necesita de un lavado con la solución de HCl, no siendo así para la muestra BTAp_A (presencia en el espectro de las bandas a 1440 y 1390 cm⁻¹). *Este resultado lleva a concluir que la síntesis de BaTiO₃ utilizando como precursor Acetato de Bario, se debe realizar a un pH básico, para reducir la presencia de carbonato de bario en la muestra y (figura 2.77).*

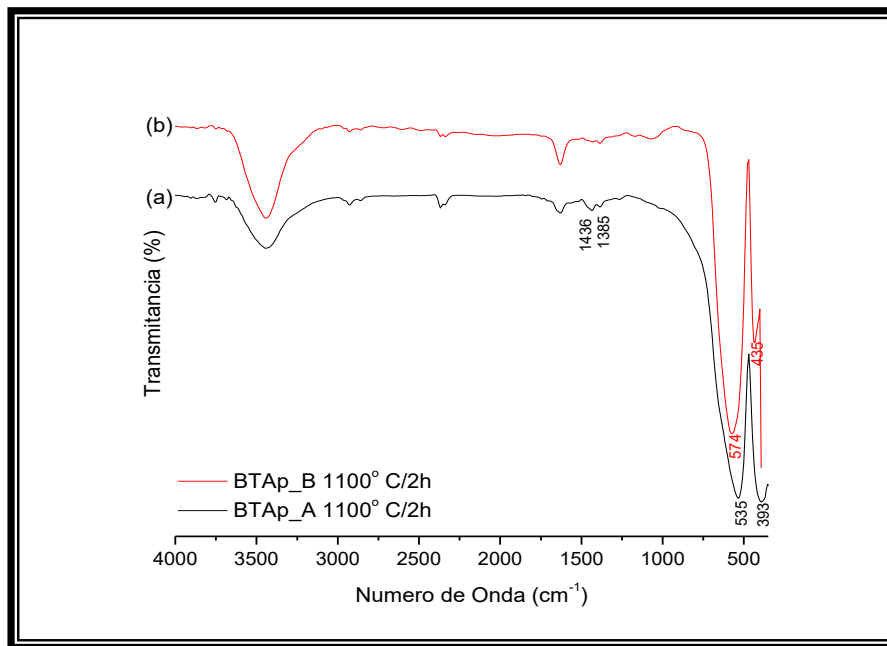


Figura 2.78. Espectros IR correspondientes a las muestras (a) BTAp_A 1100 °C/2h y (b) BTAp_A 1100 °C/2h que no se sometieron al lavado

A continuación se presentan los espectros IR del material precalcinado a 250 °C durante 24 horas, obtenido tanto a pH ácido (BTCp_A) como a pH básico (BTCp_B), utilizando como precursor de bario el carbonato de bario (figura 2.79).

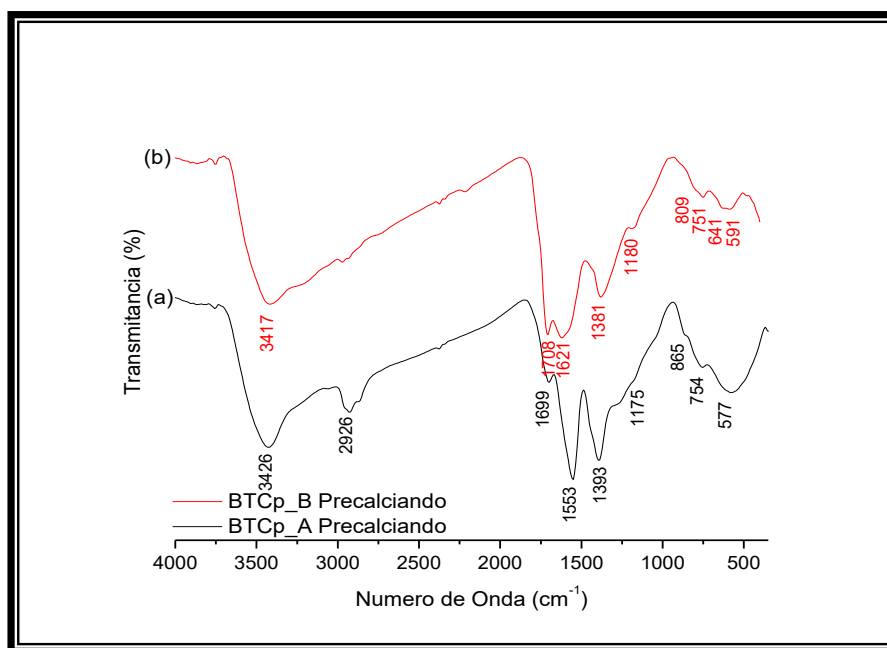


Figura 2.79. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema bario-titanio sintetizadas a pH ácido (a) y pH básico (b) utilizando como precursor de bario el carbonato de bario.

En estos espectros aparece un par de bandas alrededor de $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$, para la muestra BTCp_A, y que corresponde a los modos vibracionales de tensión del grupo carboxilo COO. Las otras bandas ya fueron asignadas a los correspondientes grupos funcionales cuando se analizaron los espectros de IR de la figura 2.71 (numeral 2.4.2.2.).

Los espectros de las figuras 2.80 y 2.81 presenta la banda correspondiente a la tensión asimétrica del carbonato unidentado ($\sim 1450\text{ cm}^{-1}$), tanto para la muestra BTCp_A como para BTCp_B tratadas entre 700 y 1100 °C; para ambas muestras está presente la vibración del octaedro TiO₆ representada por la de la banda a $\sim 550\text{ cm}^{-1}$.

Considerando los resultados de las figuras 2.80 y 2.81, al utilizar el carbonato de bario como precursor y con el fin de evitar el proceso de lavado, es más adecuado sintetizar el $BaTiO_3$ a pH ácido (BTCp_A); la presencia de $BaCO_3$ es muy baja en muestras tratadas térmicamente a temperaturas mayores de 900 °C durante 2 horas.

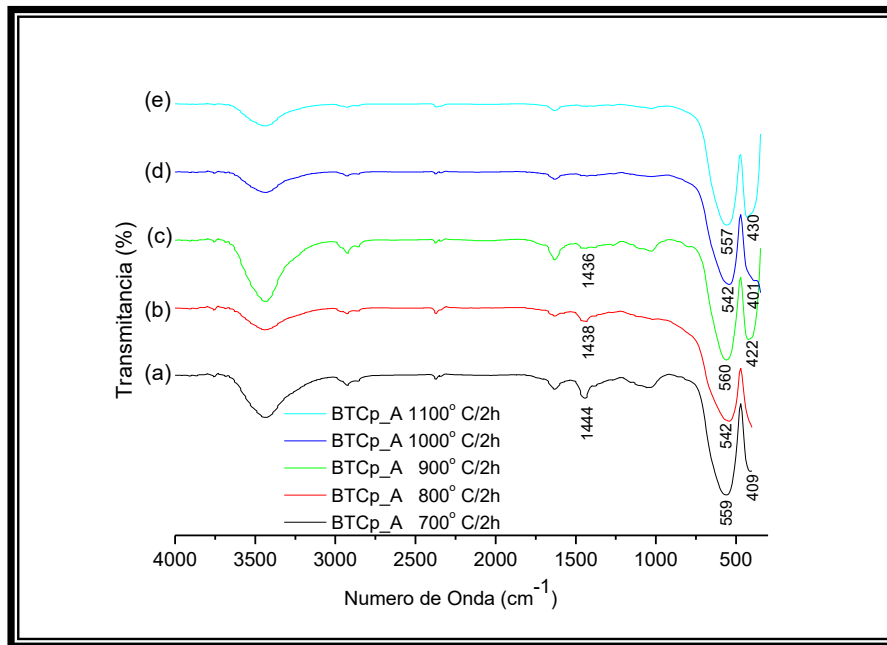


Figura 2.80. Espectros de IR de muestras del sistema bario-titanio, sintetizadas a 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) y 1100 °C (e), durante 2 horas, y utilizando como precursor de bario, acetato de bario.

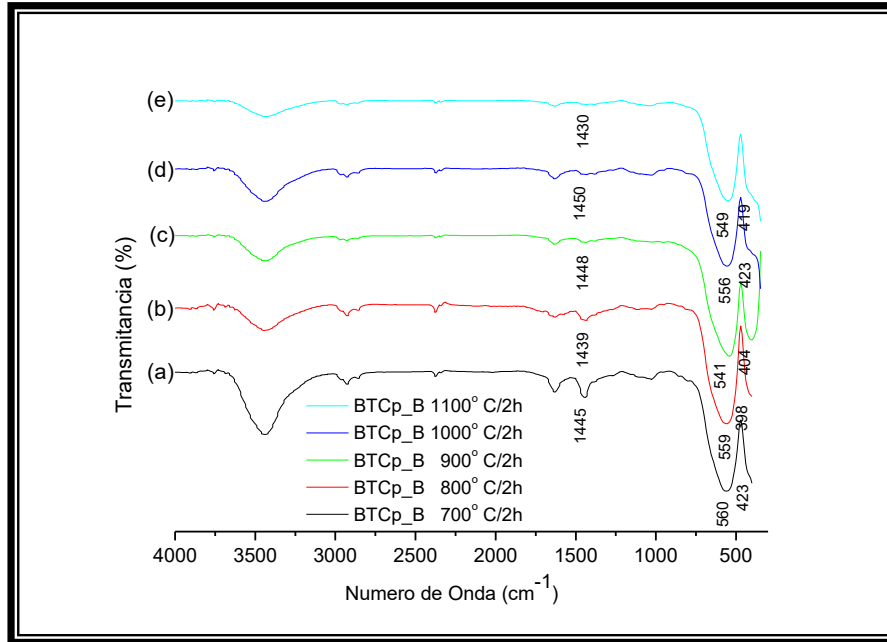


Figura 2.81. Espectros de IR de muestras del sistema bario-titanio, sintetizadas a 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d) y 1100 °C (e), durante 2 horas, y utilizando como precursor de bario, carbonato de bario.

2.4.2.3. CARACTERIZACIÓN CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE BaTiO₃

Las muestras sólidas que se caracterizaron utilizando DRX corresponden a polvos pre-calcinados a 250° C por 24 horas. Las muestras analizadas fueron BTAp_B y BTCp_A (ver tabla 2.15) que se trataron térmicamente, por dos horas a 650, a 1000 y 1100° C utilizando para ello una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

La figura 2.82 muestra el difractograma correspondiente al polvo BTAp_B sintetizado a 650° C por dos horas. En él aparece como principal fase cristalina el BaTiO₃ cúbico (PDF 75-213) y como segunda fase BaCO₃ en forma de whiterita

(PDF 44-1487), compuesto cuya presencia se presagió considerando que existe la banda a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de IR de la figura 2.79. Para eliminar el BaCO_3 se utilizó el proceso de lavado descrito en el numeral 2.3.2.5, obteniéndose al final del lavado BaTiO_3 cúbico como única fase cristalina presente en el sólido (PDF 89-2475), tal como lo ilustra el difractograma de la figura 2.83.

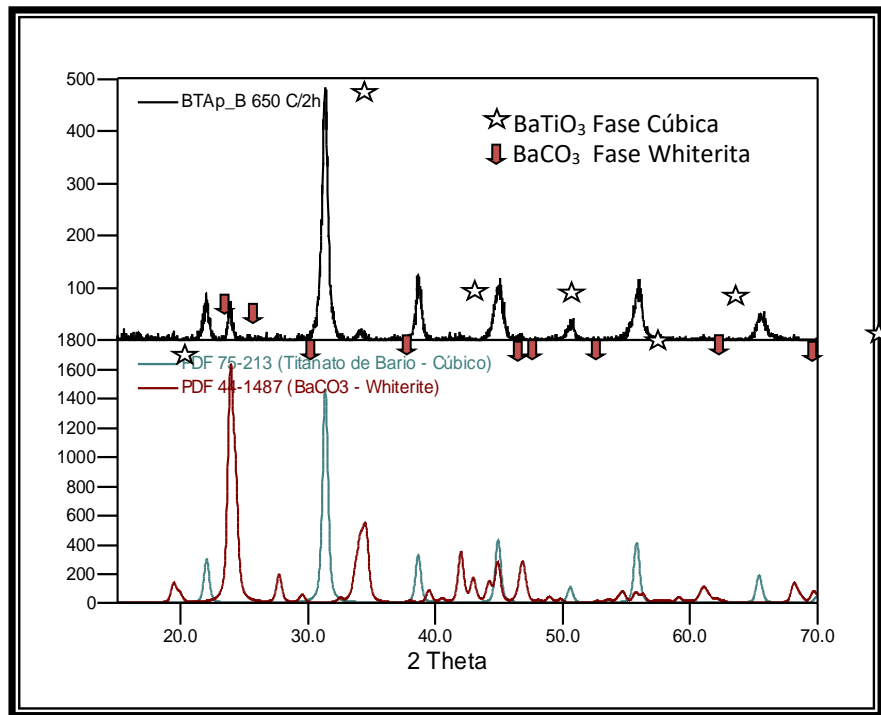


Figura 2.82. Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B tratada térmicamente a 650 °C durante 2 horas

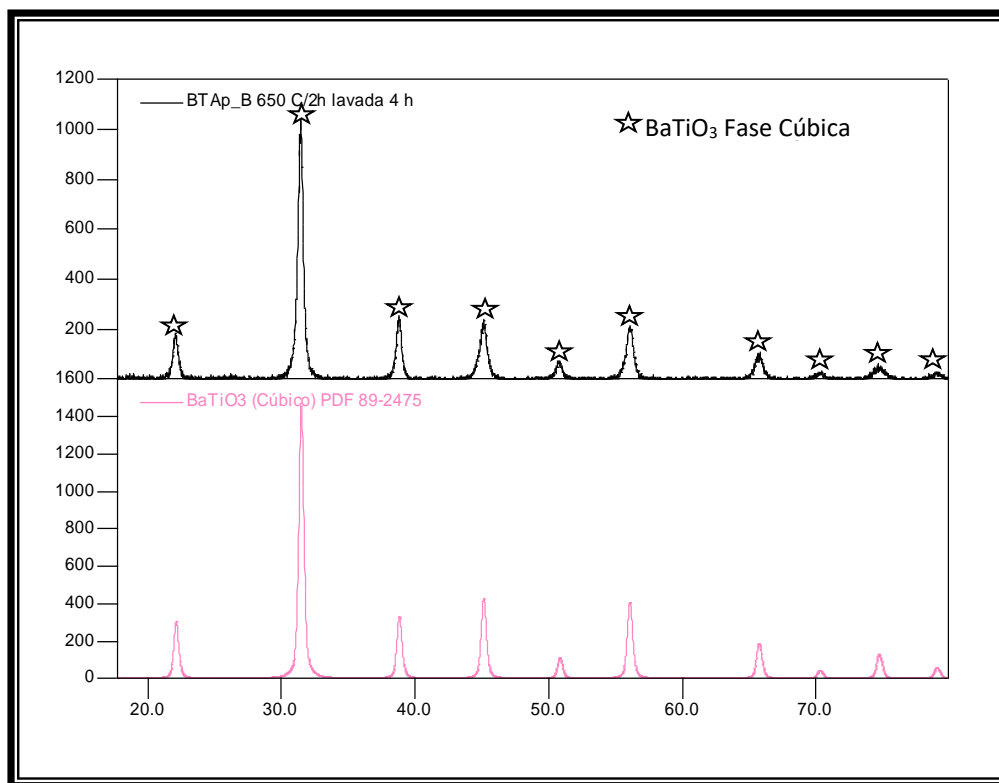


Figura 2.83. Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B tratada térmicamente a 650 °C durante 2 horas y lavada 4 horas con la solución de HCl

El difractograma de la figura 2.84, que corresponde a la muestra BTCp_A sintetizada a 650° C/2h después de lavarla con la solución acidificada, este presenta como única fase cristalina el BaTiO₃ cúbico (PDF 75-212), además es evidente que no hay presencia de BaCO₃.

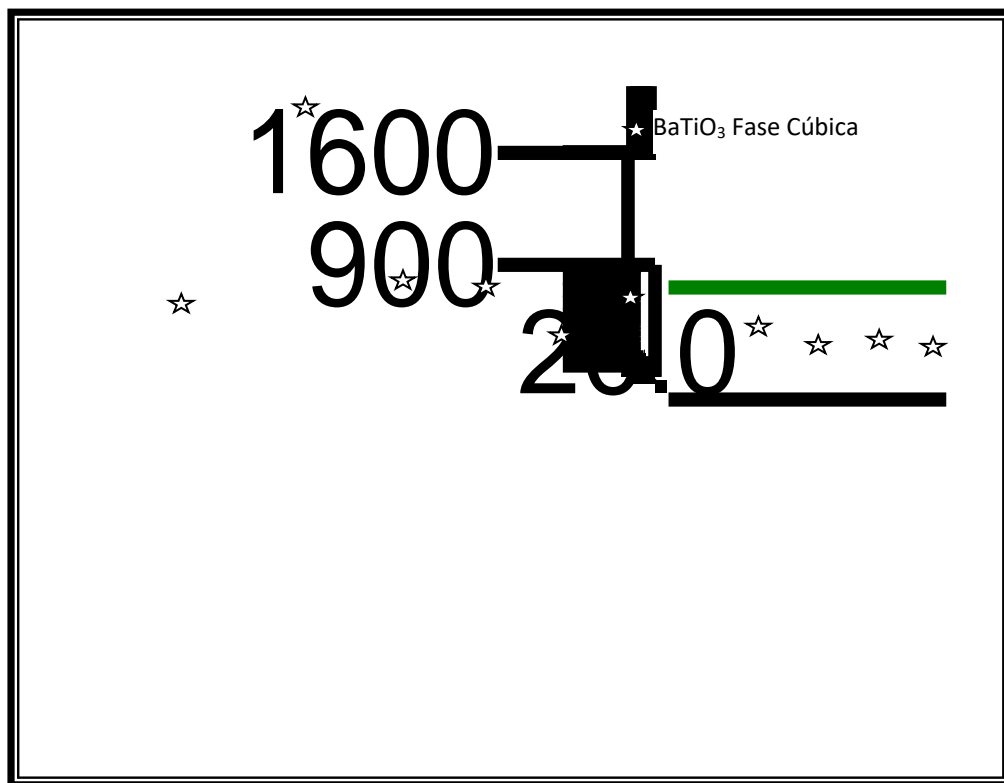


Figura 2.84. Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_B 650 °C/2h lavada 4 horas

En la tabla 2.16 se indica el tamaño de cristalito calculado para los difractogramas de Rayos X de las muestras BTAp_B y BTCp_A sintetizados a 650° C/2h, antes y después de ser lavadas; el cálculo se realizó utilizando la ecuación de Scherrer descrito en el numeral 2.3.2.4

Al analizar con DRX las muestras BTAp_A y BTAp_B, sintetizadas utilizando acetato de bario y tratadas térmicamente a 1100° C durante 2 horas, se obtuvieron los difractogramas de las figuras 2.85 y 2.86, respectivamente. *Para determinar el grado de tetragonalidad de las muestras anteriores, se analizó el pico ubicado entre 43° y 46° de 2θ que da información de los planos (2 0 0) y (0 0 2); la separación entre los picos, asociados a cada una de las familias de planos indicados, da información sobre el grado de tetragonalidad de la muestra; tal que si ellos estuvieran totalmente separados se tendría la fase tetragonal pura [37]. Con base a este criterio, la muestra BTAp_B contiene BaTiO₃ tetragonal, resultado que se corrobora al observar el patrón PDF 81-2201, (figura 2.83). Por otro lado, la muestra BTAp_A presentó una mezcla de BaTiO₃ cúbico y tetragonal, (PDF 75-462). Es importante resaltar que no se encontraron otras fases cristalinas presentes en el polvo cerámico, como era de esperar después de observar los espectros IR de la figura 2.79.*

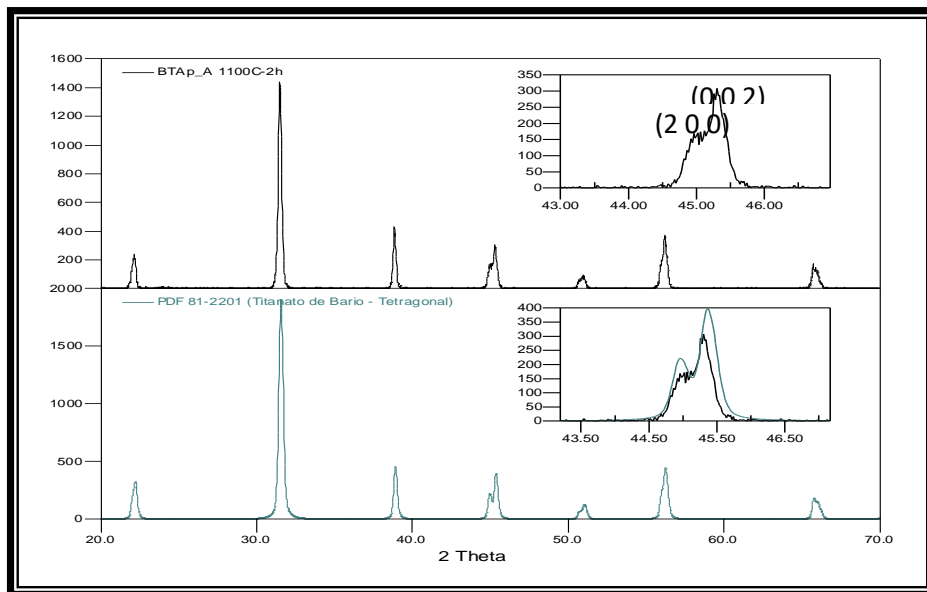


Figura 2.85. Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_A, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2) que permiten determinar el grado de tetragonalidad de las muestras.

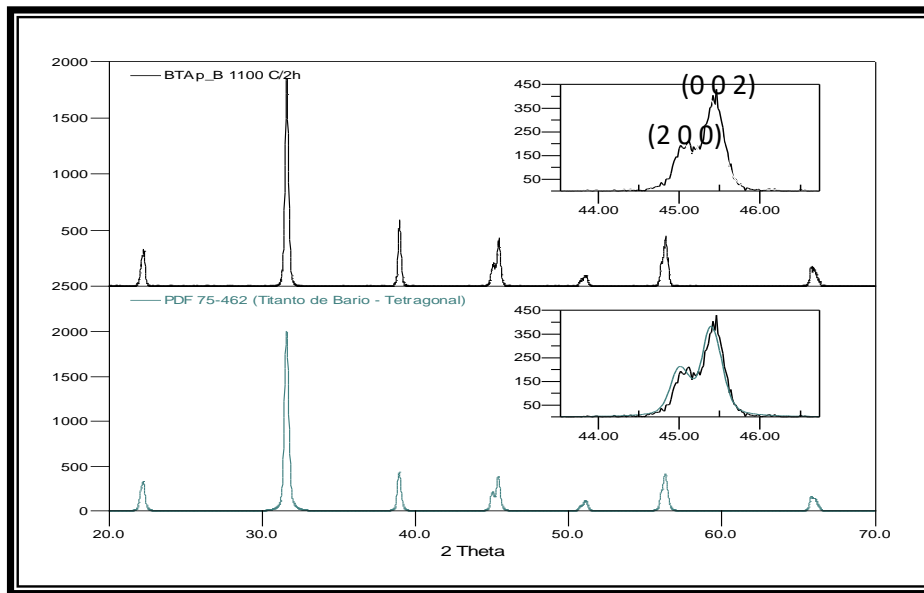


Figura 2.86. Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras BTCp_A y BTCp_B, sintetizadas utilizando carbonato de bario y tratadas térmicamente a 1100° C durante 2 horas, son mostrados en las figuras 2.87 y 2.88, respectivamente. *Realizando el cálculo que permite determinar el grado de tetragonalidad de las muestras, utilizando el pico ubicado entre 43° y 46° en 2θ, se encontró que la muestra BTCp_A contenía BaTiO₃ tetragonal mientras que en la muestra BTCp_B existe una mezcla de BaTiO₃ cúbico y BaTiO₃ tetragonal. Finalmente, al comparar cada uno de estos difractogramas, con la base de datos utilizada, se encontró que las mejores concordancias se logran con los patrones PDF 81-2201, para la muestra BTCp_A, y PDF 74-1960, para la BTCp_B.*

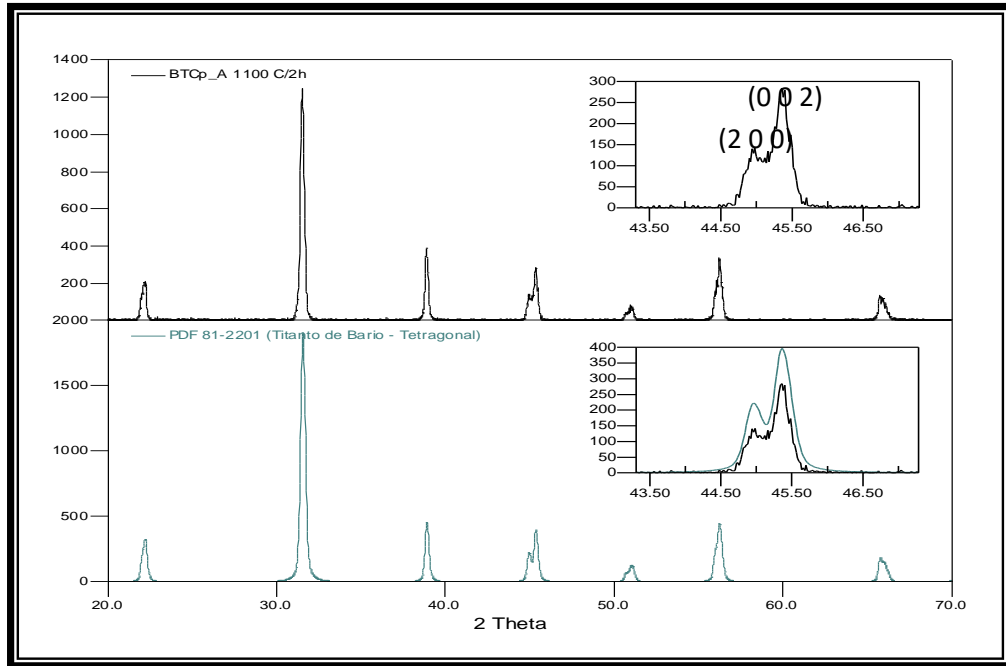


Figura 2.87. Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_A, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).

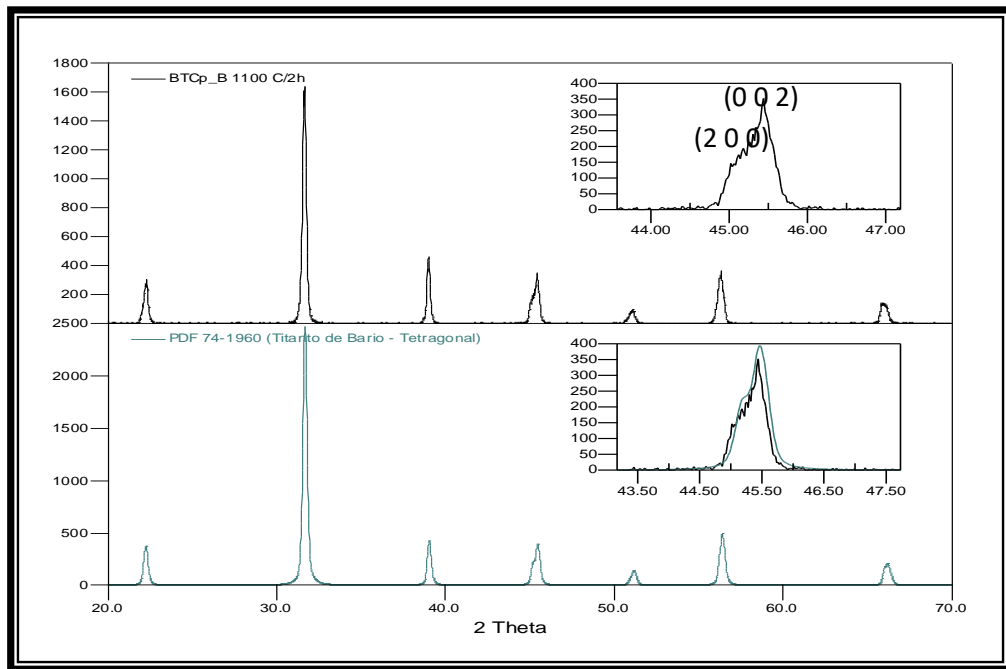


Figura 2.88. Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_B, tratada a 1100 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).

Con base en los resultados obtenidos hasta el momento se seleccionaron las muestras BTAp_B y BTCp_A, porque presentaron el mayor grado de tetragonalidad, para realizar los estudios de comportamiento eléctrico y caracterización microestructural del BaTiO₃.

Por otro lado, al analizar los difractogramas de DRX de las muestras BTAp_B y BTCp_A, tratadas a 1000° C por 2 horas (figuras 2.89 y 2.90), se determinó que la temperatura de síntesis más adecuada para obtener el titanato de bario tetragonal era la de 1100° C durante 2 horas, ya que cuando se sintetizó la muestra tratándola a 1000° C durante 2 horas, ya sea BTAp_B ó BTCp_A se obtuvo una mezcla de fases cristalinas, fase cúbica y fase tetragonal, del BaTiO₃.

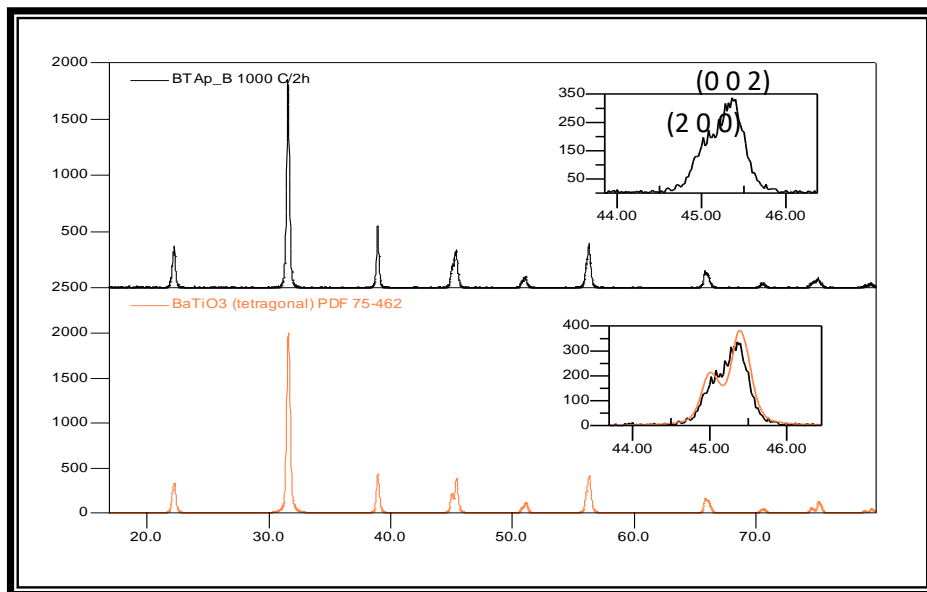


Figura 2.89. Difractograma correspondiente a la muestra BTAp_B, tratada a 1000 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2).

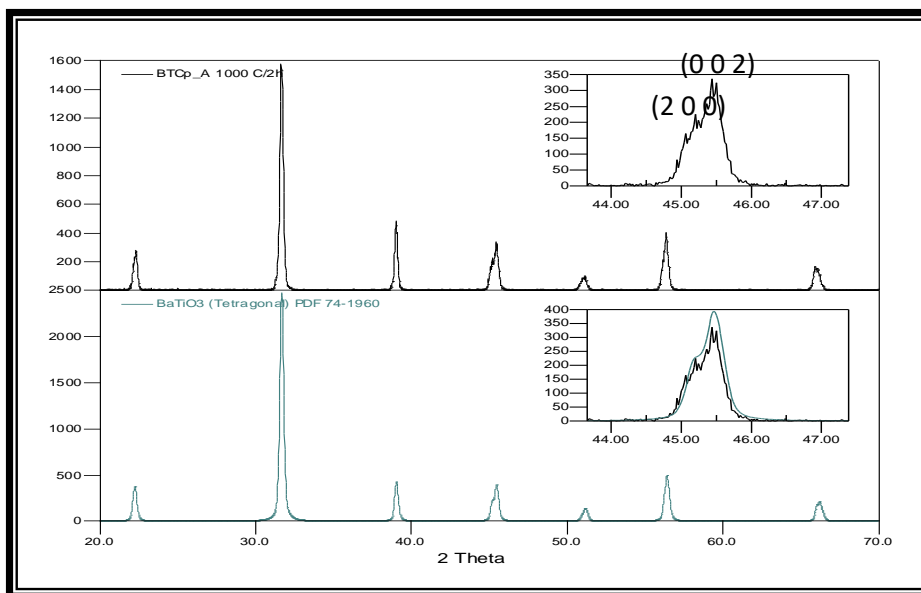


Figura 2.90. Difractograma correspondiente a la muestra BTCp_A, tratada a 1000 °C durante 2 horas, donde se indican los picos asociados a los planos (2 0 0) y (0 0 2)

Finalmente se calculó la relación c/a para determinar el grado de tetragonalidad de cada una de las muestras. Esta relación se calculó utilizando los ángulos determinados al realizar un análisis Lorentziano de los picos (2 0 0) y (0 0 2), mostradas en la figura 2.91, y usando la ecuación 2.5 (numeral 2.3.2.4). En la tabla 2.17 se resume los datos obtenidos.

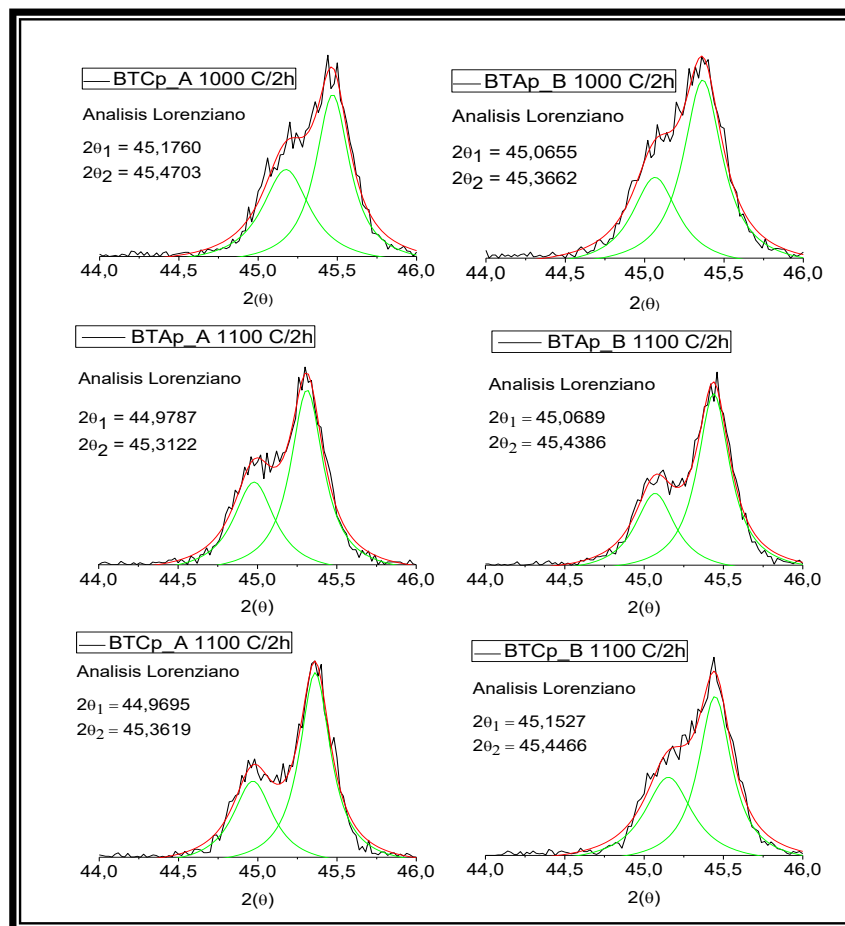


Figura 2.91. Análisis Lorenziano de los picos (2 0 0) y (0 0 2) correspondientes a las muestras BTAp_A, BTAp_B, BTCp_A y BTCp_B y que fueron tratadas entre 1000 y 1100 °C durante 2 horas.

Tabla 2.17. Valores de tamaño de cristalito y relación c/a, de las muestras sintetizadas, obtenidas utilizando análisis Lorenziano.

Muestra	Temperatura de Síntesis	c/a (Obtenido)	c/a (Teórico)	
			Valor	PDF
BTC_pA	1000 C/2h	1.006170	1.006018	74-1960
BTC_pA	1100 C/2h	1.008267	1.008606	81-2201
BTC_pB	1100 C/2h	1,006165	1.006018	74-1960
BTA_pA	1100 C/2h	1.007026	1.008606	81-2201
BTA_pB	1000 C/2h	1.006300	1,008261	75-462
BTA_pB	1100 C/2h	1.007770	1,008261	75-462

2.4.2.4. DETERMINACIÓN DE LA TRANSICIÓN DE FASE EN LAS MUESTRAS DE BaTiO₃ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE PECHINI

El titanato de bario tetragonal normalmente presenta una transición de fase de tetragonal a cúbica a una temperatura de 123 °C [38]. Para determinar si esta transición se presenta en los polvos sintetizados utilizando el método de Pechini, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Como se puede apreciar en la figura 2.92, la muestra BTAp_B, sintetizada a 900 °C no presenta la transición de fase lo cual indica que esta muestra contiene BaTiO₃ en fase cúbica ó que la tetragonalidad es baja. Si se aumenta a 1000 °C la temperatura de síntesis, la muestra presenta una transición de fase a 122,76 °C; la baja intensidad del pico endotérmico indica una mezcla de fases tetragonal-cúbica, con mayor presencia de fase tetragonal, apreciación que es rectificable por el resultado de DRX de la figura 2.86. Finalmente, la muestra sintetizada a 1100 °C, durante 2 horas, presentó una transición de fase a 121,50 °C y con pico endotérmico bastante apreciable, lo que indica un incremento de la tetragonalidad en el sólido, como era de esperarse, al observar los resultados de DRX que se indican en la figura 2.89.

Analizando los resultados de DSC obtenidos para los polvos cerámicos BTCp_A tratados térmicamente a 900, 1000 y 1100 °C, durante 2 horas (figura 2.93), se observa que la muestra sintetizada a 900° C no presenta transición de fase, indicando que esta muestra presenta baja tetragonalidad. La muestra obtenida a 1000 °C presento una temperatura de transición a 123,47° C, representada por un pico endotérmico apreciable, lo cual indica que, aunque se tiene una mezcla de fases tetragonal-cúbica, predomina la tetragonal. La muestra BTCp_A tratada a 1100 °C durante 2 horas, presentó una transición a 123,51 °C asociada a un pico endotérmico de gran intensidad. Estos resultados se correlacionan muy bien con

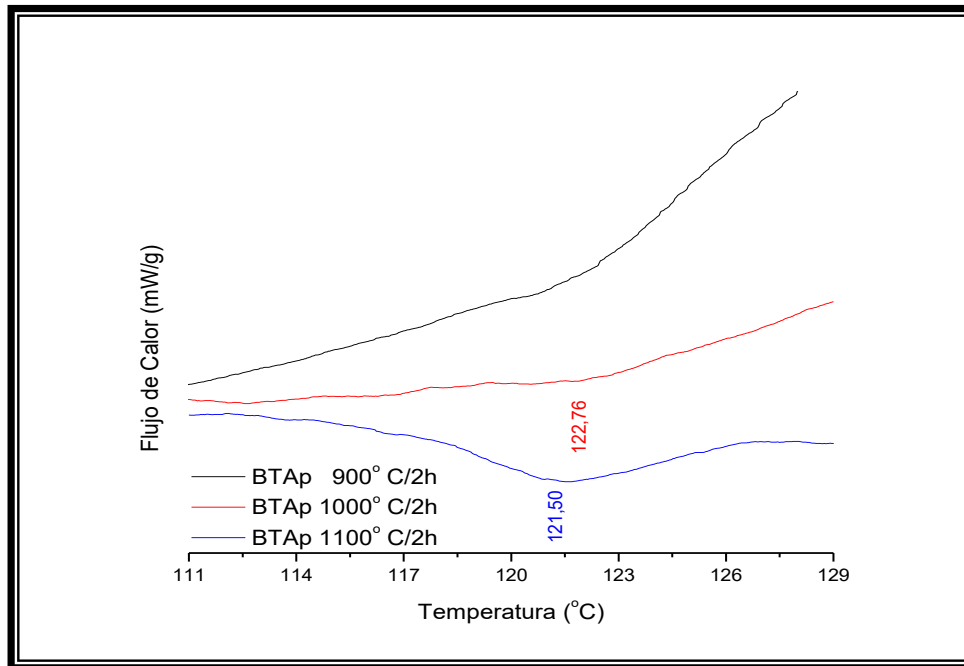


Figura 2.92. Curvas de DSC correspondientes a la muestra BTAp_B tratada térmicamente a 900, 1000 y 1100 °C, durante 2 horas.

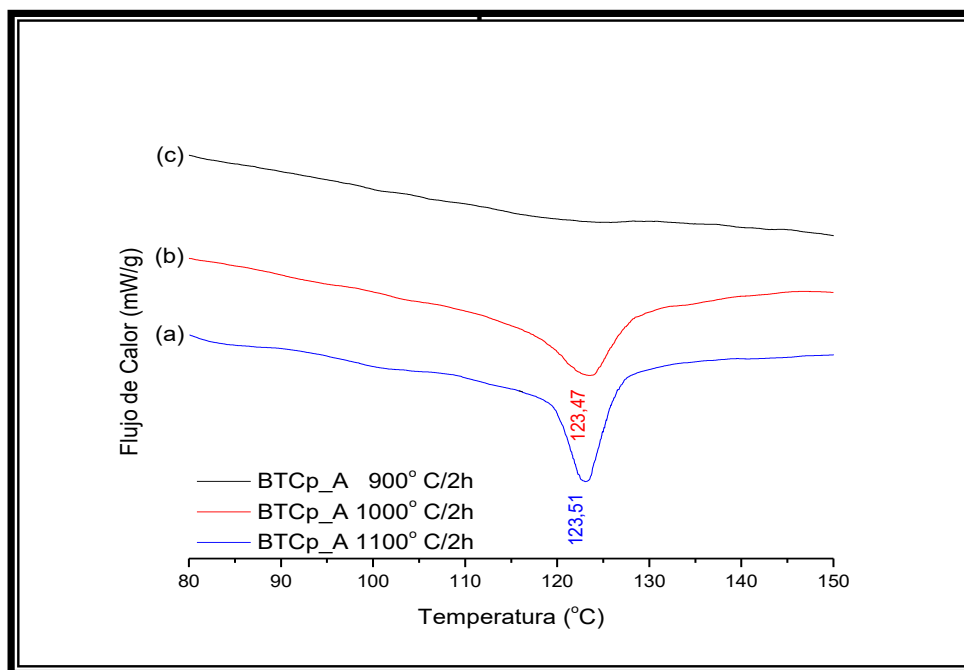


Figura 2.93. Curvas de DSC correspondientes a la muestra BTCp_A tratadas térmicamente a 900, 1000 y 1100 °C, durante 2 horas.

los resultados de DRX obtenidos para la muestra según los datos de DRX indicados en los difractogramas de las figuras 2.87 y 2.90.

Considerando los resultados de DSC como técnica de caracterización para definir la materia prima a utilizar en la conformación de los termistores, teniendo en cuenta la transición de fase se debería utilizar carbonato de bario, como precursor de bario, mantener la solución en condiciones acidas y tratar el precalcinado a 1100 °C, durante dos horas.

2.4.2.5. MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE BaTiO₃ OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE PECHINI

El polvo cerámico BTCp_A sintetizado por Pechini y tratado a 1100 °C durante 2 horas, se analizó utilizando microscopía electrónica de barrido. Las fotografías de la figura 2.94, muestran un alto avance de la sinterización de los polvos cerámicos y grandes agregados, mayores a 50 µm, los cuales presentan una morfología tipo laminar.

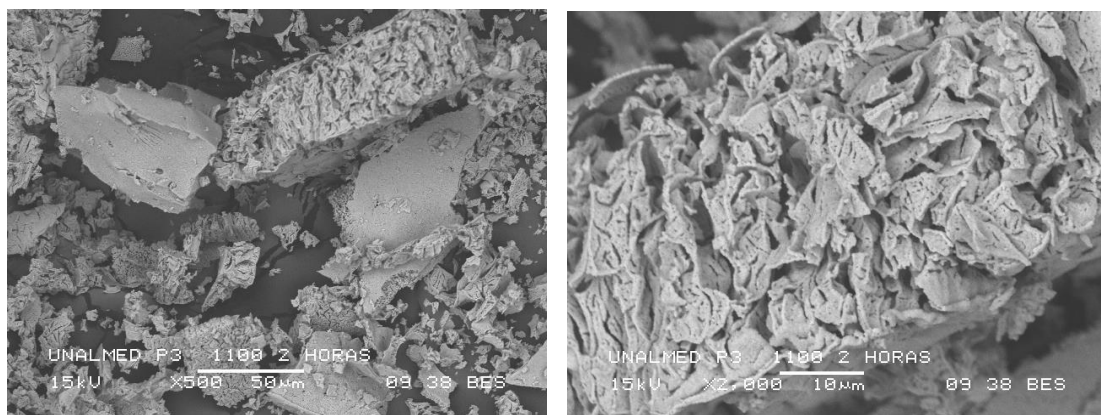


Figura 2.94. Fotografías de MEB de los polvos cerámicos BTCp_A tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas y con un aumento de (a) x500 y (b) x2000.

2.4.3. ADICIÓN DE DOPANTES

2.4.3.1. SISTEMA (Ba,Sr)TiO₃

El dopaje del BaTiO₃ con estroncio se hizo utilizando los parámetros más adecuados para obtener las muestras de BaTiO₃ con alto grado de pureza (diagrama de flujo, figura 2.72). Para recordar, si se sintetiza titanato de bario utilizando como precursor acetato de bario, el proceso se debe realizar a un pH de 9. Mientras que si se utiliza carbonato de bario, la solución se debe mantener en una condición ácida. Los porcentajes de estroncio utilizados se eligieron de datos reportados en la literatura [39] y que según los autores permiten modificar la respuesta eléctrica del material final; los porcentajes estudiados fueron 4, 20 y 40% molar de Sr [39] y uno adicional de 4% en moles. Los parámetros considerados para la síntesis del material fueron: naturaleza del precursor de los cationes de interés, un valor de pH de síntesis de 9, y la temperatura para el tratamiento térmico del polvo sintetizado fueron 650 y 1100°C, durante dos horas.

Para la síntesis de (Ba,Sr)TiO₃ se obtuvo inicialmente el sistema Ba-Ti, tal como se indicó en el numeral 2.4.1, y aparte se mezcló acetato de estroncio en 100 mL de agua acidulada con 0.5 N de ácido nítrico, en continua agitación a 600 r.p.m. La solución del precursor de Sr se agregó a la solución de Ba-Ti y se dejó en agitación por 5 min. Cuando se utilizó carbonato de estroncio, este se adicionó lentamente a la solución manteniéndola en agitación otros 5 min. Para garantizar una completa homogenización. La solución obtenida se llevó a pH 9 adicionando 2 mL de hidróxido de amonio cada 20 s. La solución obtenida se calentó a una temperatura entre 120 – 140 °C, en una plancha calefactora, para evaporar los solventes orgánicos de la muestra. Al final del proceso se obtuvo una resina que se pre-calcinó a 250 °C, por 24 horas, en una estufa. El material sólido obtenido se sometió a tratamientos térmicos de 650 y 1100 °C durante dos horas. Se reservó parte de la muestra sin calentar para determinar el efecto de los tratamientos

térmicos sobre el sólido. En la tabla 2.18 se indican las muestras del sistema Ba-Ti dopadas con Sr y algunas de las condiciones de síntesis.

Tabla 2.18. Nomenclatura utilizada para denominar las muestras de (Ba,Sr)TiO₃ sintetizadas por Pechini

NOMENCLATURA	PRECURSOR DE Ba	PRECURSOR DE Sr	CONCENTRACION (% MOLAR)	TEMPERATURA (°C)	pH
BSTAAp_4 650 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Estroncio	4	650	9
BSTAAp_4 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Estroncio	4	1100	9
BSTAAp_20 650 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Estroncio	20	650	9
BSTAAp_20 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Estroncio	20	1100	9
BSTAAp_40 650 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Estroncio	40	650	9
BSTAAp_40 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Estroncio	40	1100	9
BSTACp_4 650 °C/2h	Acetato de Bario	Carbonato de Estroncio	4	650	9
BSTACp_4 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Carbonato de Estroncio	4	1100	9
BSTACp_20 650 °C/2h	Acetato de Bario	Carbonato de Estroncio	20	650	9
BSTACp_20 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Carbonato de Estroncio	20	1100	9
BSTACp_40 650 °C/2h	Acetato de Bario	Carbonato de Estroncio	40	650	9
BSTACp_40 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Carbonato de Estroncio	40	1100	9
BSTCCp_4 650 °C/2h	Carbonato de Bario	Carbonato de Estroncio	4	1100	0.5
BSTCCp_40 1100 °C/2h	Carbonato de Bario	Carbonato de Estroncio	40	1100	0.5

Los polvos cerámicos sintetizados se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido, considerando: la naturaleza del precursor de estroncio, el porcentaje del dopante y la temperatura de síntesis.

En los espectros obtenidos de las muestras sólidas precalcadas a 250 °C durante 24 horas, para los diferentes porcentajes de dopado con Sr (figura 2.95) y usando *acetato de estroncio como precursor*, se observa que independiente de la concentración de estroncio se obtienen los mismos grupos funcionales en las muestras, es decir que, aparecen las mismas bandas a frecuencias de vibración similares, variando su intensidad relativa. La principal característica de estos espectros son las bandas intensas ubicadas a ~1710, ~1620 y ~1380 cm^{-1} que corresponden a modos vibracionales del grupo carboxilo [36]. Como ya se había indicado, las bandas a ~760, ~630 y ~550 cm^{-1} se pueden asociar a modos vibracionales del Ti-O [36] y la banda que aparece a ~1060 cm^{-1} al ion carbonato.

Al tratar la muestra a 650 °C durante dos horas se observó en los espectros correspondientes una banda intensa ~1499 cm^{-1} , para los diferentes dopados (figura 2.96.), que corresponde al modo vibracional de tensión asimétrico del ion carbonato simple CO_3^{2-} [17]. Además, es evidente el incremento en la intensidad relativa de las bandas asociadas al Ti-O (~860 y ~540 cm^{-1}). Por otra parte, es perceptible un hombro a ~690 cm^{-1} que se puede atribuir al ion carbonato. Finalmente, la pequeña banda en ~1750 cm^{-1} daría información de un modo vibracional de flexión del grupo carboxilo.

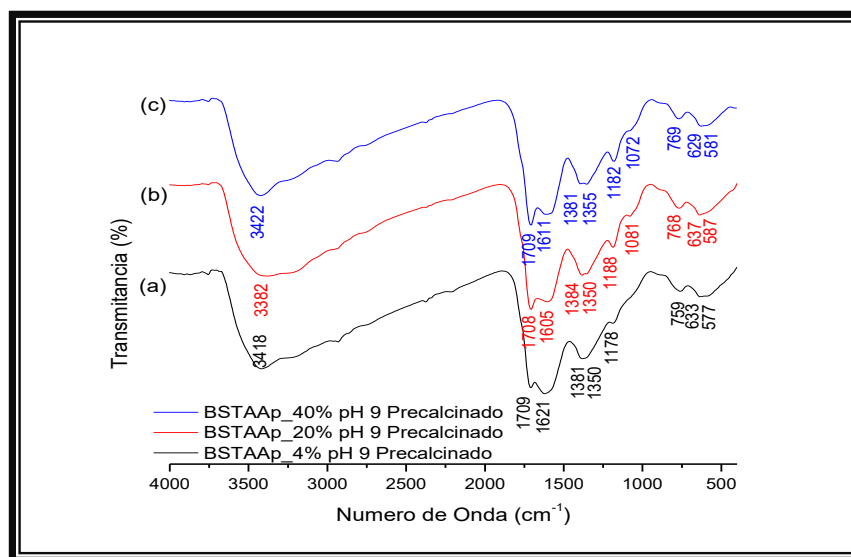


Figura 2.95. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini precalcinadas a 250 °C durante 24 horas, utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

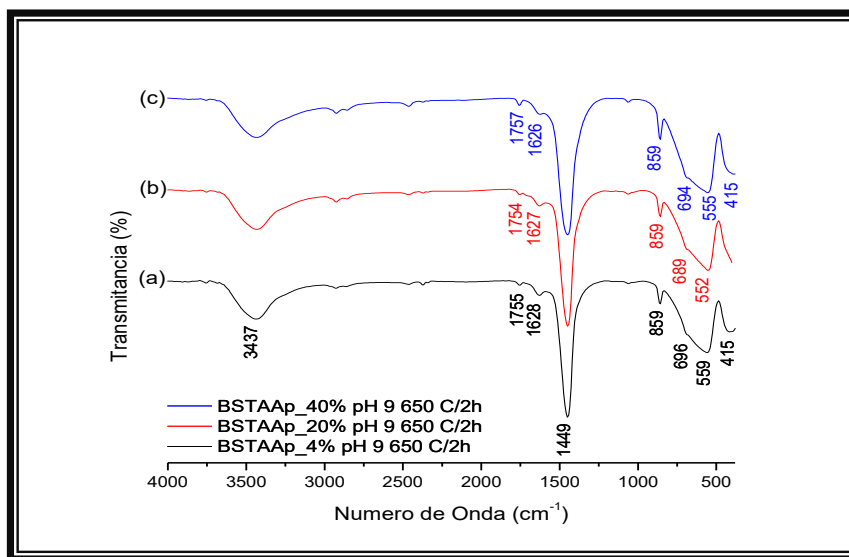


Figura 2.96. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a 650 °C durante 2 horas, utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

Dado que en los espectros IR de la figura 2.96 existen varias bandas que se pueden asociar a grupos funcionales que contienen carbono, y que estos son nocivos para el comportamiento del material de interés, fue necesario emplear el proceso de lavado descrito anteriormente, el numeral 2.3.2.5, para eliminar los carbonatos.

La figura 2.97 muestra el espectro IR obtenido para el polvo cerámico sintetizado a 650 °C durante 2 horas, muestra BSTAAp_40%, y posteriormente lavada con una solución 0.25 N de HCl durante 6 horas. En él se aprecia, claramente, una gran disminución de la intensidad relativa de la banda ubicada a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ y la aparición de una pequeña banda a $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar al modo vibracional del ion carbonato simple. Por último, el aumento en la intensidad de la banda ubicada a 555 cm^{-1} lleva a considerar que un grupo funcional importante es el correspondiente a la vibración del octaedro TiO_6 [17].

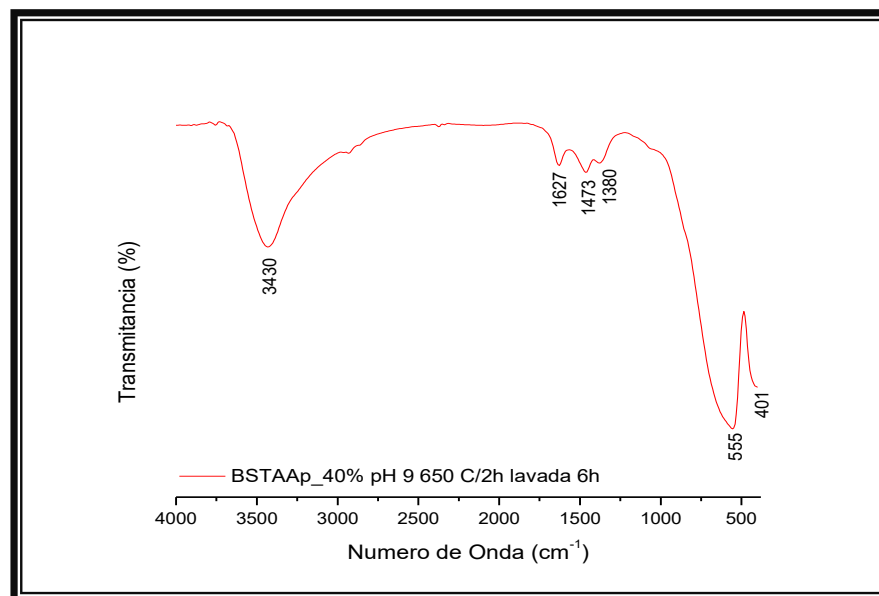


Figura 2.97. Espectro IR correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini sintetizada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con Sr^{2+} al 40% en moles y lavada con una solución 0.25 N de HCl por 6 horas.

Por otro lado, al incrementar la temperatura de síntesis a 1100 °C, es evidente en el espectro (figura 2.98) la banda a $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar a un grupo funcional que contenga carbono y que puede afectar las propiedades del material final. Las otras bandas que aparecen en los espectros IR de la figura 2.98 son similares a los que presentan los espectros de la figura 2.96, por lo que fue necesario lavar el material con una solución acuosa de HCl, figura 2.99.

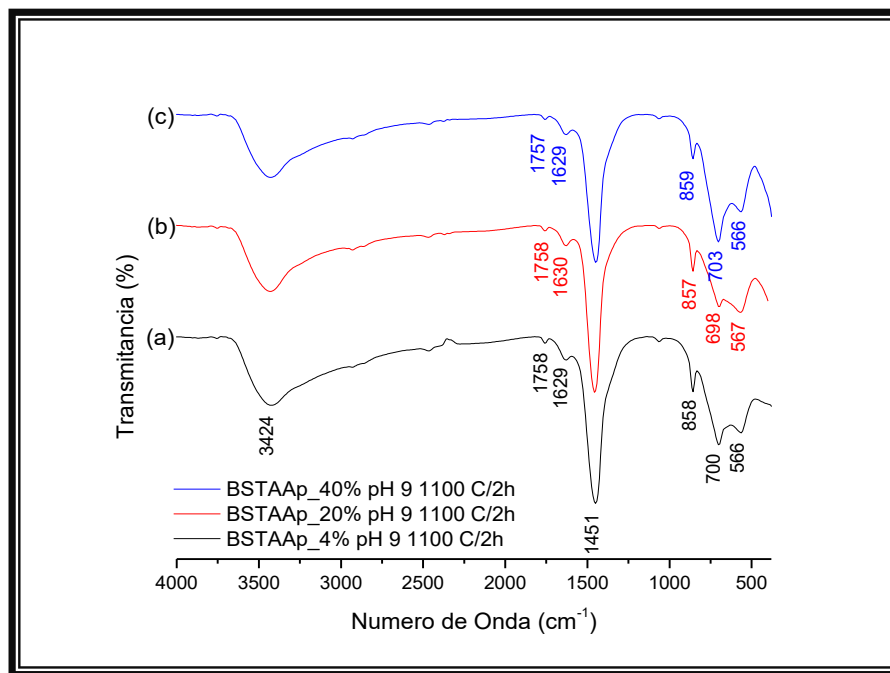


Figura 2.98. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

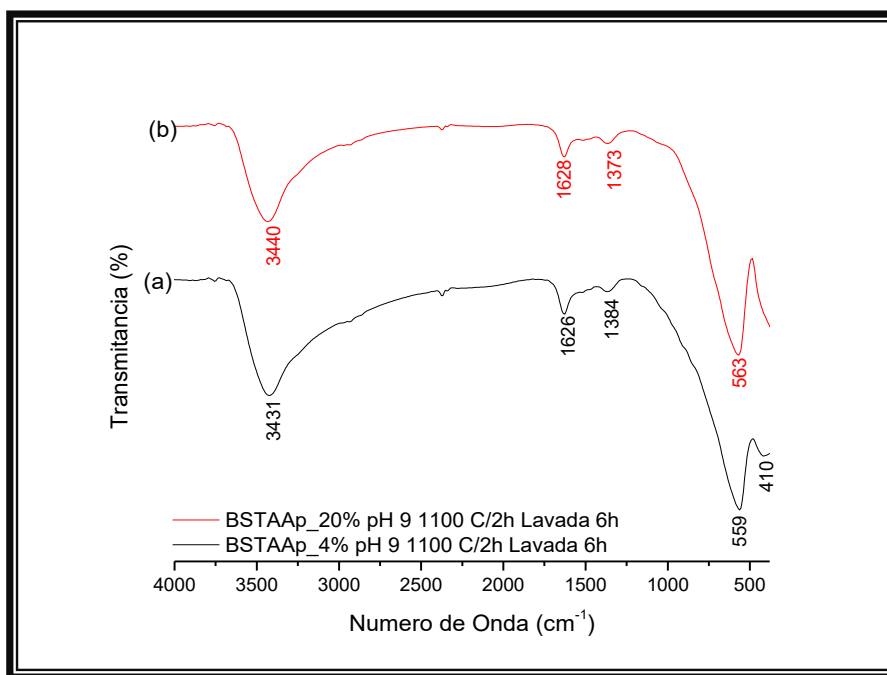


Figura 2.99. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4% y (b) 20% en moles y lavadas con HCl al 0.25 N por 6 horas.

La principales modificaciones que presentan los espectros de la figura 2.99, con relación a la figura 2.98, están relacionadas con la eliminación de la banda correspondiente al modo vibracional del ion carbonato simple, CO₃²⁻, ubicada a ~1450 cm⁻¹, y al surgimiento de una pequeña banda a ~1380 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión simétrica del mismo ion carbonato. Finalmente, al comparar los espectros de la figura 2.98 y 2.99, centrando la atención en las bandas a bajos números de onda, se notan cambios en la forma de la banda y la existencia de un único modo vibracional correspondiente a los octaedros [TiO₆].

Al utilizar como precursor el carbonato de estroncio y realizar el mismo procedimiento de síntesis para obtener el $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, sometiéndolo posteriormente a diferentes tratamientos térmicos y a un proceso de lavado, se puede observar que la naturaleza del precursor a un pH básico como el que se trabajó, no influye sobre la naturaleza de los grupos funcionales presentes en los espectros y concretamente sobre los que se deseaban evitar para no afectar negativamente las propiedades del producto. Como se puede apreciar en los espectros de las figuras 2.100 a 2.101, ellos presentan las mismas bandas, con intensidades relativas similares a los que se mostraron en las figuras 2.95 a 2.99. Es de destacar que se requirió durante el proceso de síntesis de sólidos del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, para mejorar la pureza química del producto y eliminar la presencia de carbonatos en la misma, un tratamiento de las muestras con una solución de ácido HCl.

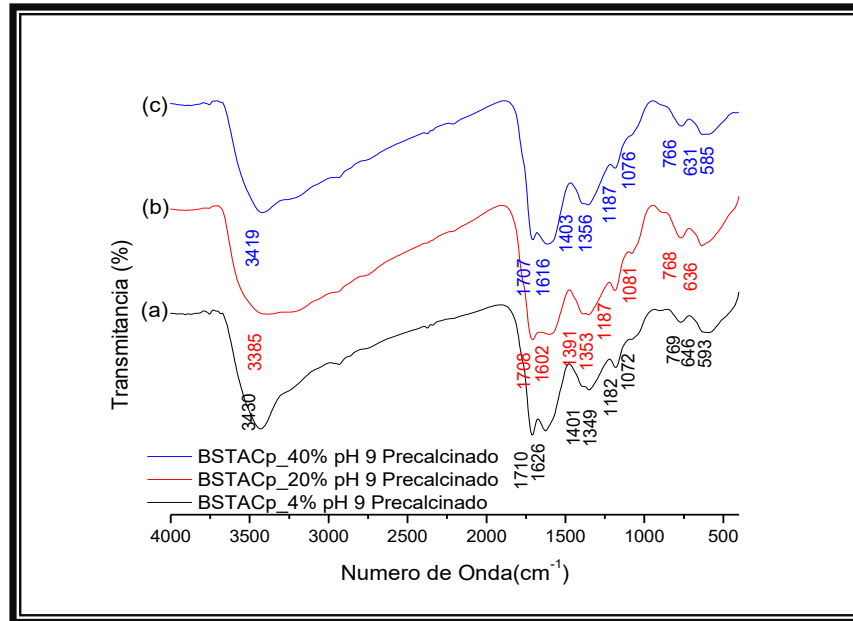


Figura 2.100. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini precalcinaadas a 250 °C durante 24 horas, utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopadas con Sr^{2+} en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

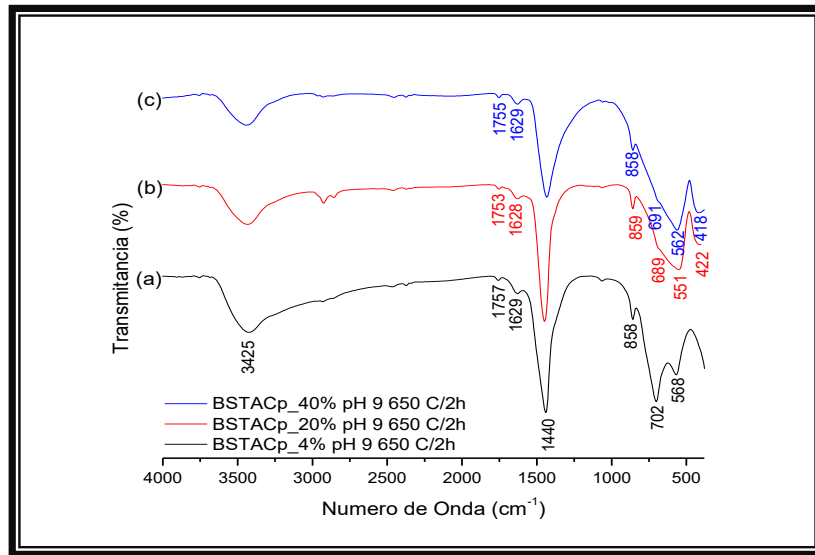


Figura 2.101. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a 650 °C durante 2 horas, utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

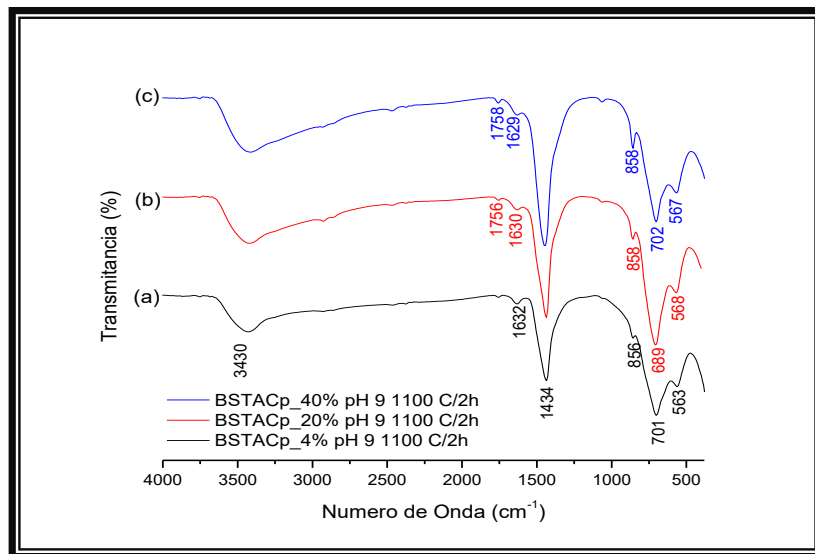


Figura 2.102. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4%, (b) 20% y (c) 40% en moles.

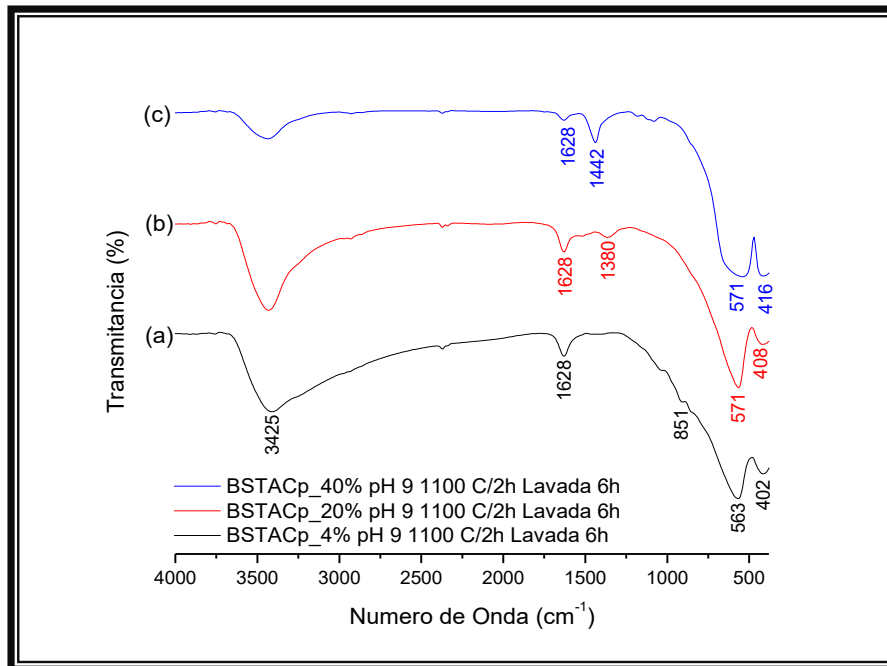


Figura 2.103. Espectros IR correspondientes a muestras del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopadas con Sr²⁺ en cantidades de: (a) 4% y (b) 20% en moles y lavadas con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Hasta el momento, tomando como único parámetro de selección de las muestras sintetizadas, la caracterización con espectroscopia IR, todas las muestras dopadas con estroncio, serian aptas para continuar con su procesamiento cerámico, pero dada la funcionalidad eléctrica que se persigue (termistores), es necesario realizar otros análisis para seleccionar las más adecuadas para cumplir con este objetivo.

Debido a que los resultados del análisis de los polvos cerámicos con espectroscopia IR, corresponden a fases del sistema (Ba,Sr)TiO₃, estos permiten vislumbran la posibilidad de obtener un material con las características fisicoquímicas deseadas, para identificar dichas fases, es necesario realizar

difracción de rayos X. Las muestras analizadas con DRX fueron previamente lavadas en la solución de HCl 0.25N.

Las figuras 2.104 a 2.105 indican los difractogramas de las muestras BSTAAp sintetizadas a 1100 °C durante dos horas para los porcentajes de 4, 20 y 40% en moles respectivamente. En el difractograma de la figura 2.102 es evidente una mezcla de dos fases cristalinas: una fase $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (PDF 44-93) y otra fase contaminante para el sistema como es el titanato de estroncio (SrTiO_3), PDF 89-4934.

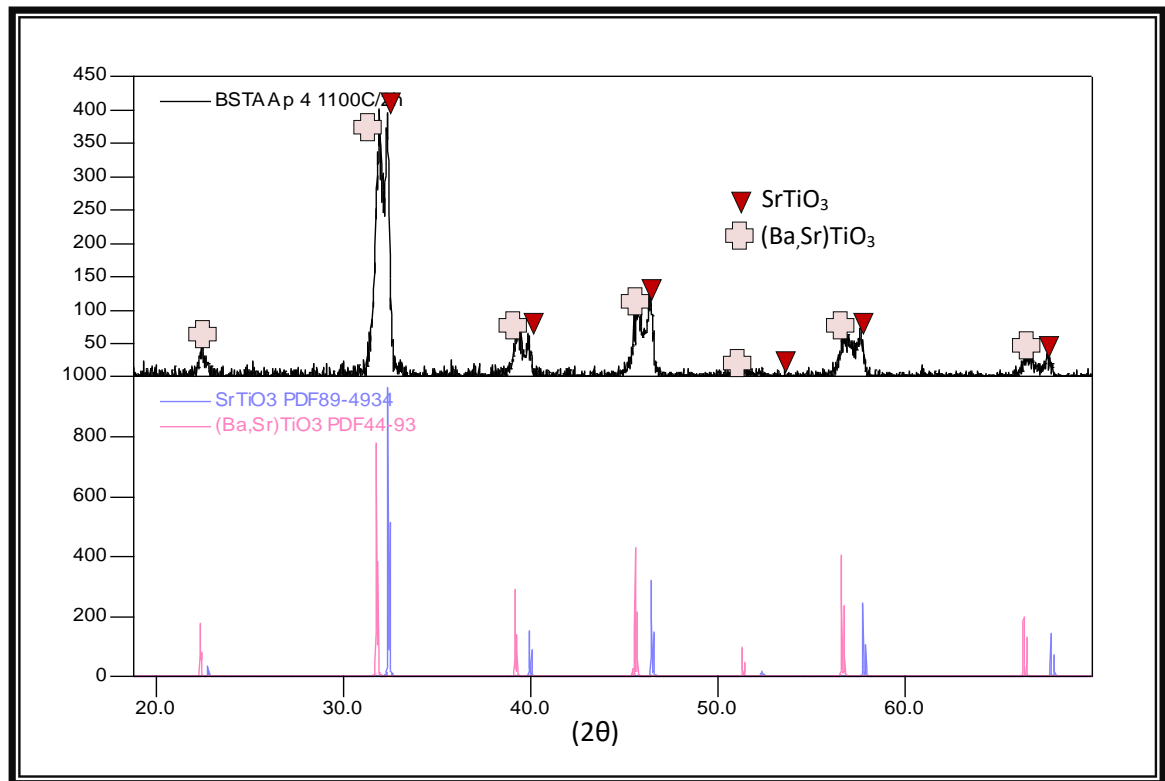


Figura 2.104. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Para un dopaje con 20% en moles de estroncio, aparece en la estructura del sólido una fase no identificada tal como muestra la figura 2.105, además, es posible resaltar la existencia de una fase cristalina que posiblemente sea la requerida para este dopaje; $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$.

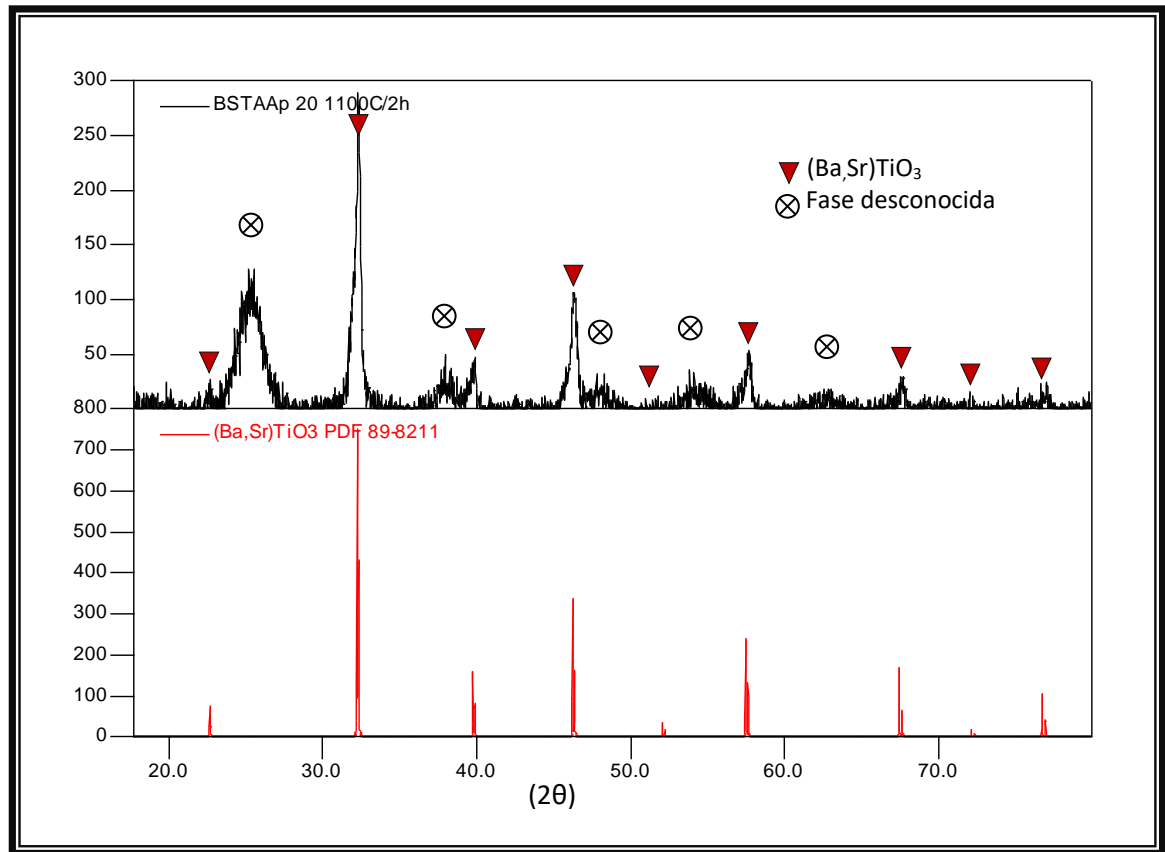


Figura 2.105. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini, sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 20% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Por último, para la muestra sintetizada con acetato de estroncio a una temperatura de 1100 °C durante dos horas, con un dopaje del 40%, se obtuvo un difractograma que muestra la existencia de dos fases cristalinas: la primera en

donde el estado cristalino es $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (PDF 34-411), y la segunda fase que revela la formación de titanato de estroncio (PDF 89-4934) en la estructura del sólido (figura 2.106) debida al alto grado de concentración del estroncio.

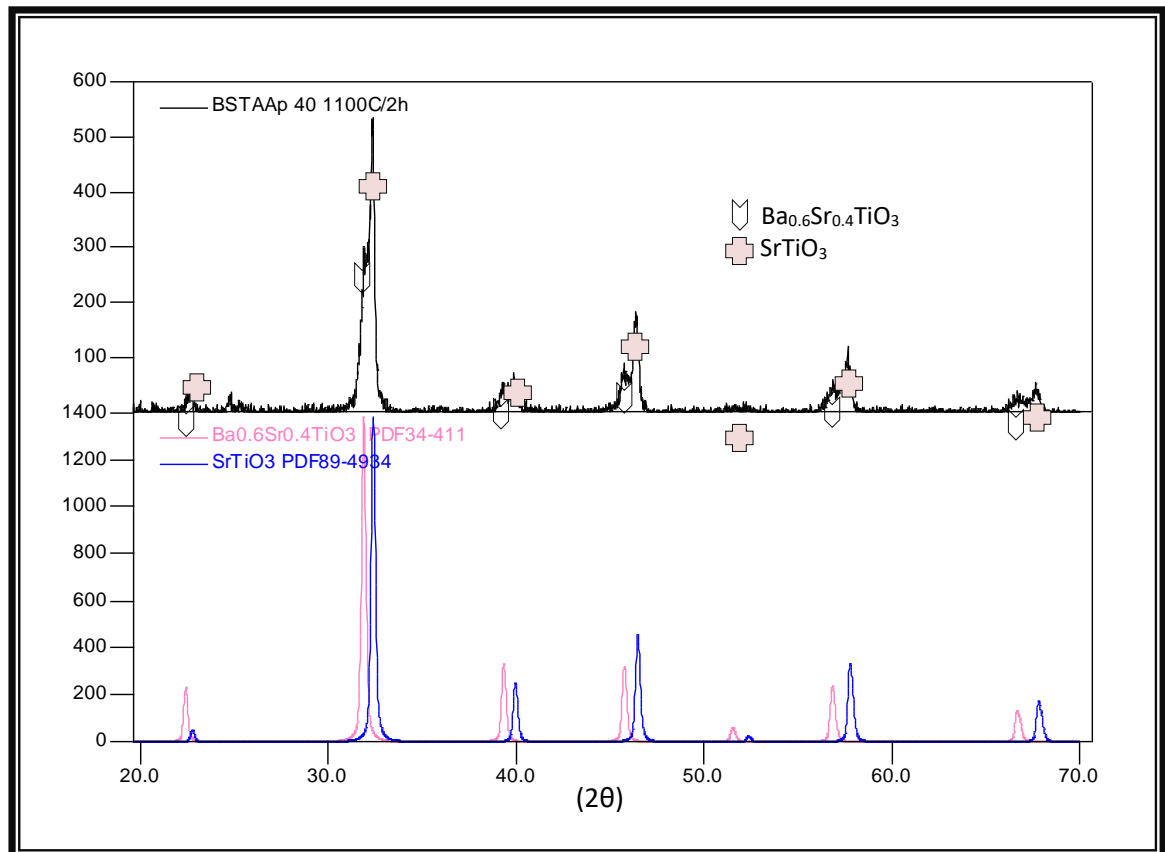


Figura 2.106. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Posteriormente, se analizó, con difracción de rayos X, las muestras BSTACp sintetizadas a 1100 °C, durante dos horas, para los porcentajes de 4 y 40% en moles, figuras 2.107 y 2.108, respectivamente.

El patrón de difracción de la figura 2.107 presenta un alto grado de cristalización de la fase de interés con este dopaje $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$, y una fase remanente de titanato de bario. Al comparar las figuras 2.104 y 2.107, es de destacar una mayor cristalización de la fase de interés al usar carbonato de estroncio.

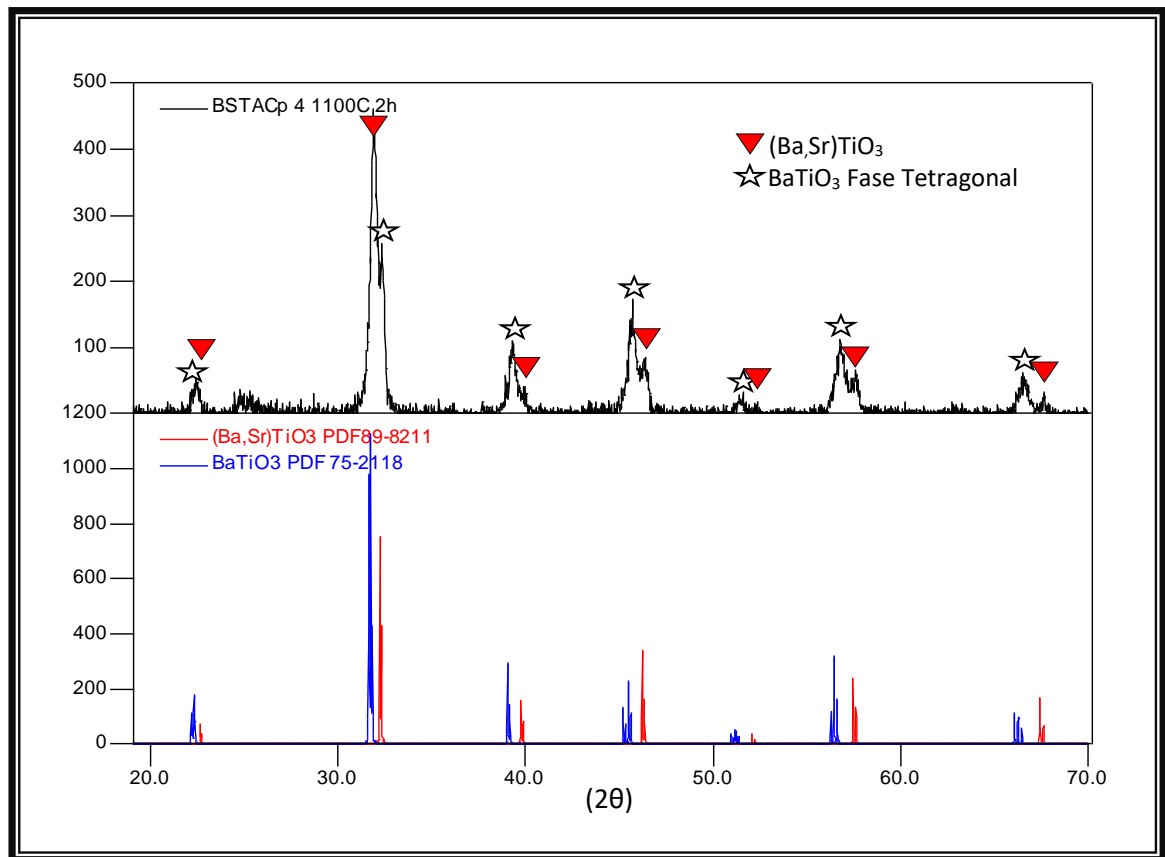


Figura 2.107. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenida por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

En la figura 2.108 donde se muestra el difractograma de la muestra BSTACp con un dopaje del 40%, son apreciables varias fases cristalinas siendo la mayoritaria el titanato de estroncio. Por lo tanto, al hacer un análisis comparativo entre las

figuras 2.106 y 2.108 se intuye que para altos porcentajes de dopado y utilizando carbonato de estroncio se tiende a obtener como fase mayoritaria un compuesto no deseado, carbonato de estroncio, mientras que al utilizar acetato de estroncio se puede obtener principalmente la fase deseada.

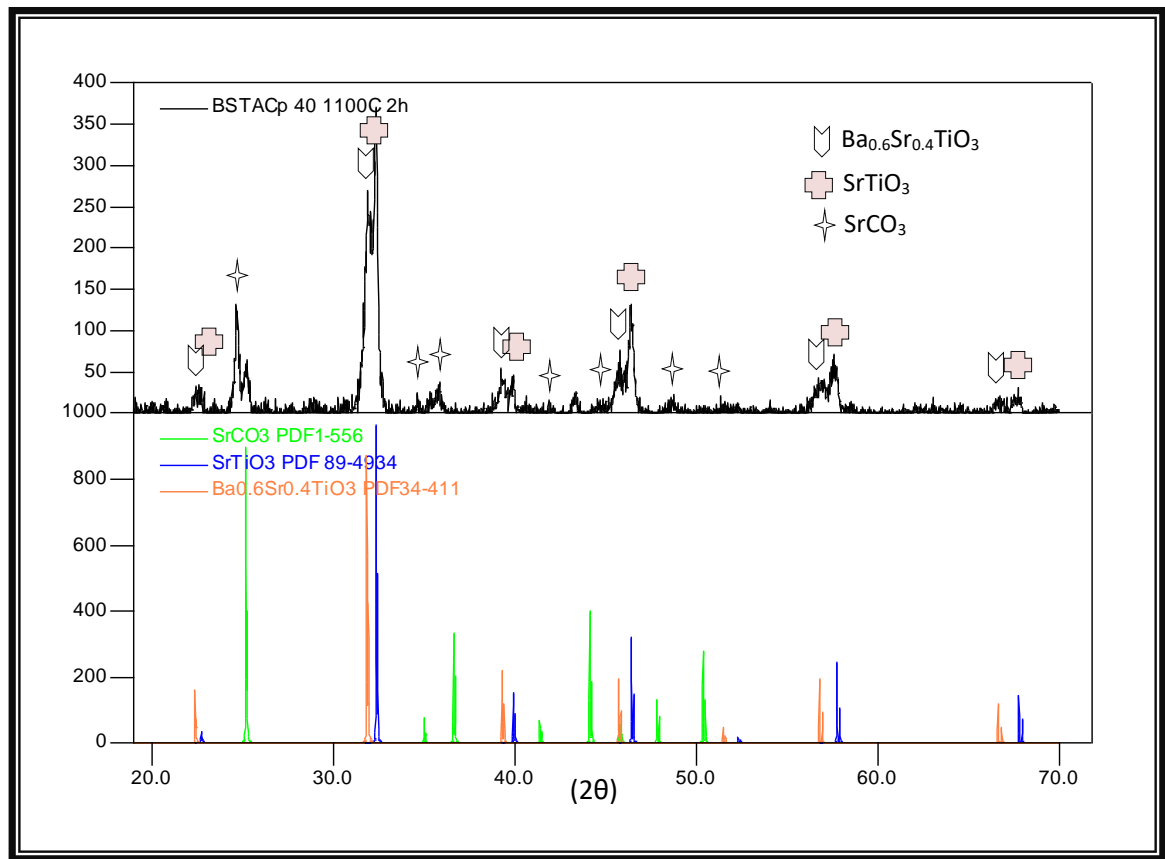


Figura 2.108. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Adicionalmente a las muestras hasta aquí analizadas, se decidió sintetizar polvos cerámicos dopados con 4 y 40% en moles de estroncio, utilizando como precursores de partida carbonatos de bario y estroncio. En el dopaje con el 4%, no

fue posible obtener la fase cristalina deseada, ya que se favorecia la cristalización del titanato y carbonato de estroncio, tal como lo muestra la figura 2.109.

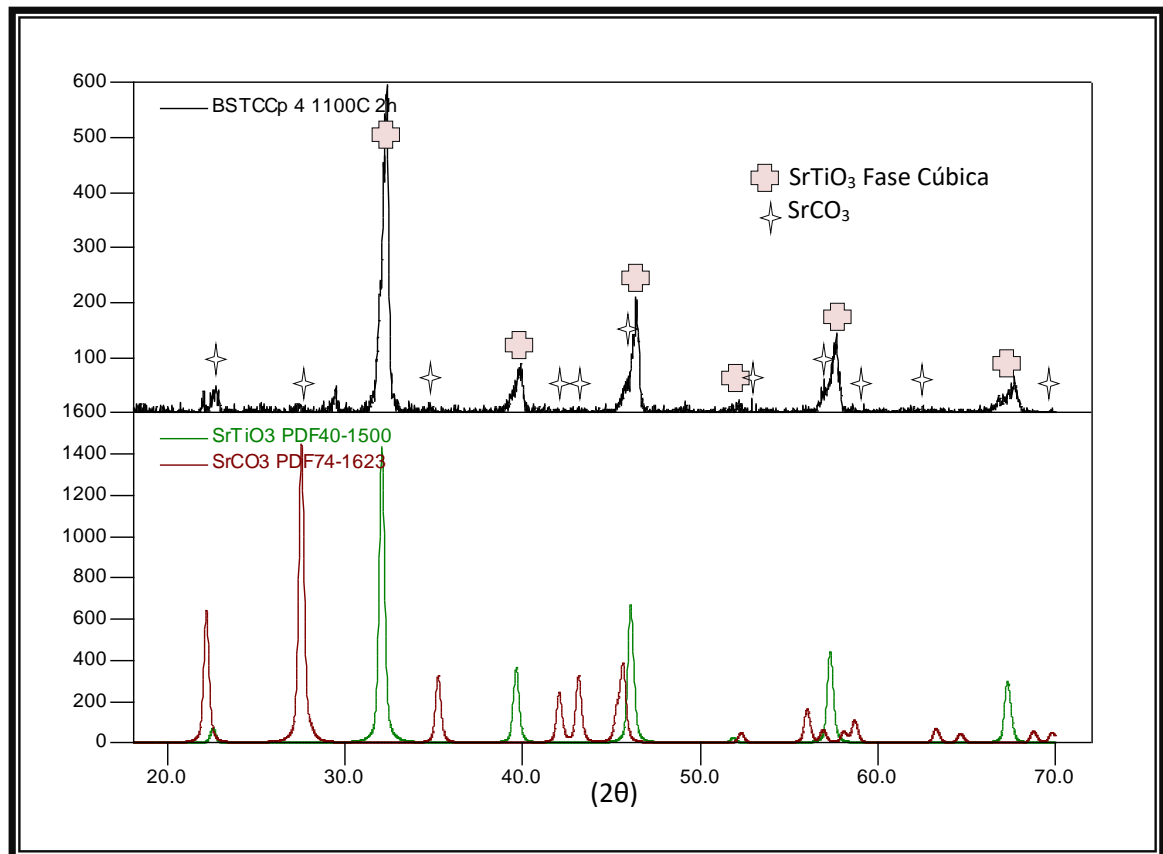


Figura 2.109. Difractograma correspondiente a muestra del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y carbonato de estroncio, dopada con Sr²⁺ al 4% molar y lavada con HCl al 0.25 N por 6 horas.

Por otro lado, para un alto dopaje (40%) la estructura cristalina del sólido está principalmente conformada por el compuesto de interés, Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (PDF 34-411), y acompañado de una fase no identificada (figura 2.110). Esto lleva a considerar que para lograr un dopaje más adecuado con estroncio, al 40% en moles, se deben utilizar precursores adecuados de bario y de estroncio, así, si se

usa acetato de bario es necesario usar acetato de estroncio y lo mismo sucede si se utilizan carbonatos.

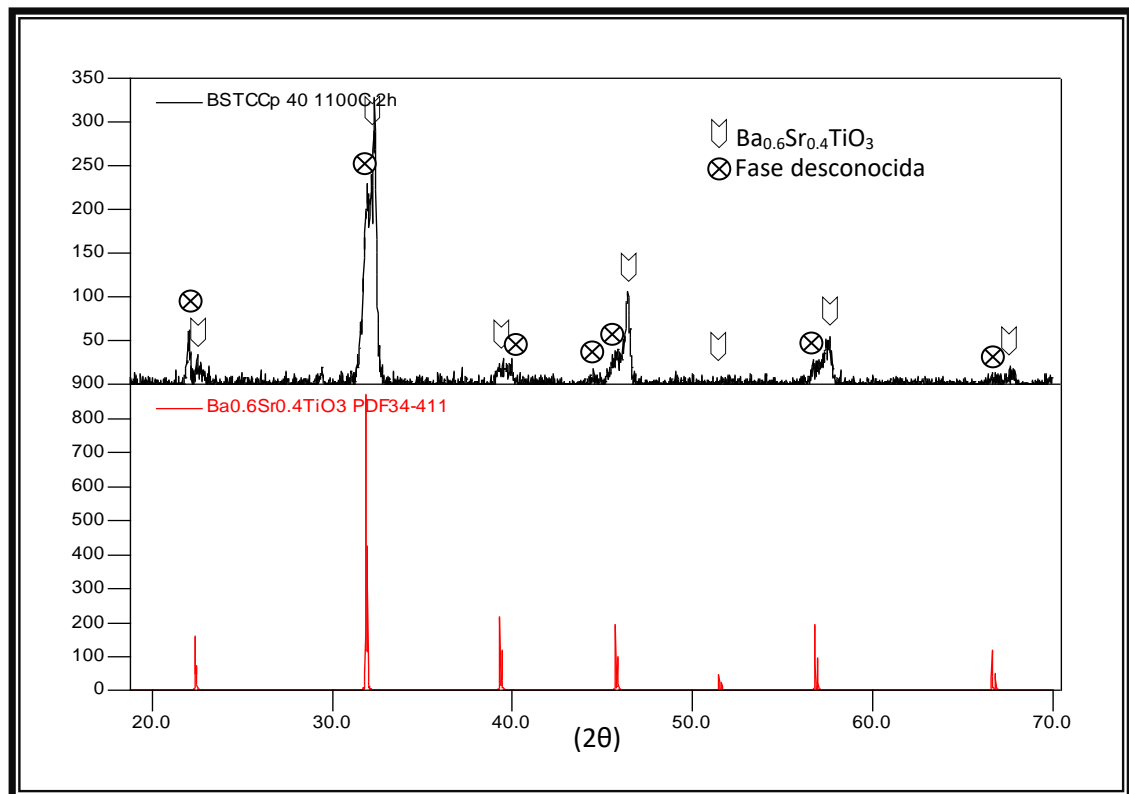


Figura 2.110. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(Ba,Sr)TiO_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Conociendo las estructuras cristalinas presentes en los sólidos se debe verificar si ocurren o no las transiciones de fase que estos puedan presentar frente a la acción de la temperatura. Teóricamente, el titanato de bario dopado con estroncio al 4 y 40% en moles, deberían presentar una transición de fase de tetragonal a cúbica, ó de ferroeléctrica a paraeléctrica, a una temperatura de ~ 110 y ~ 6 °C, respectivamente [39].

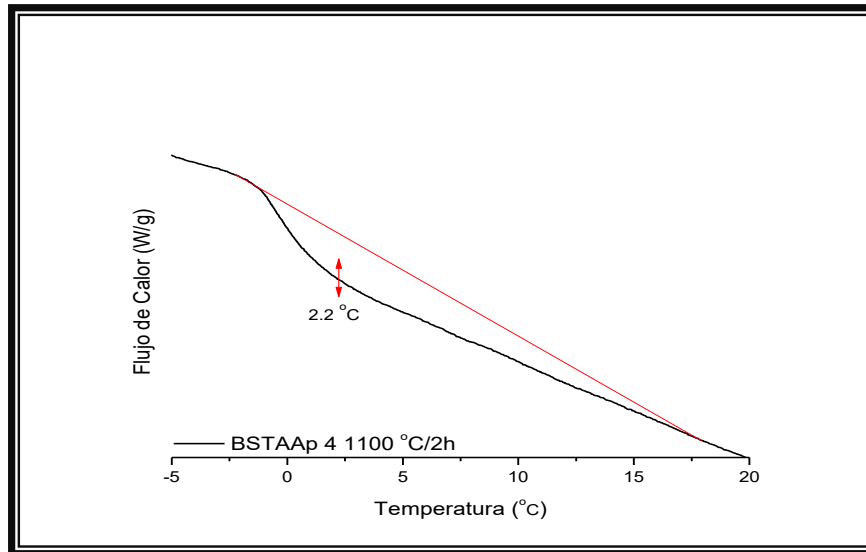


Figura 2.111. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenida por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr²⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

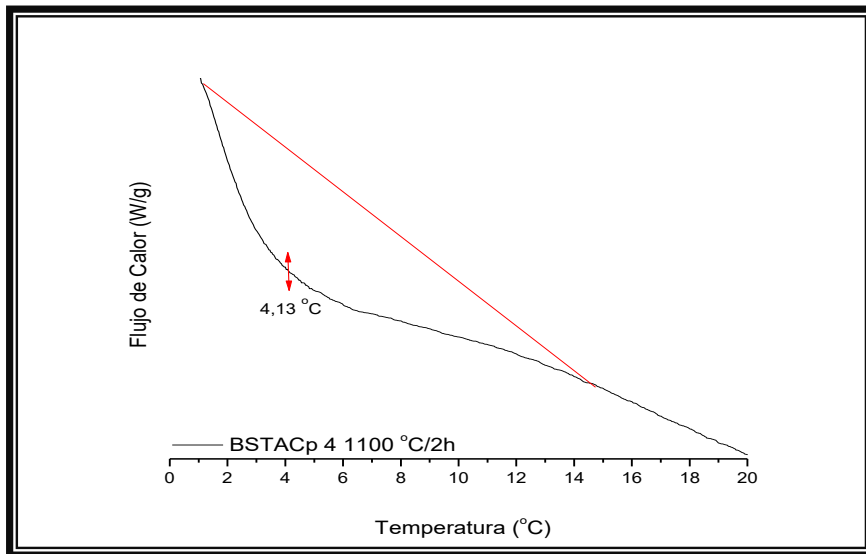


Figura 2.112. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr²⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

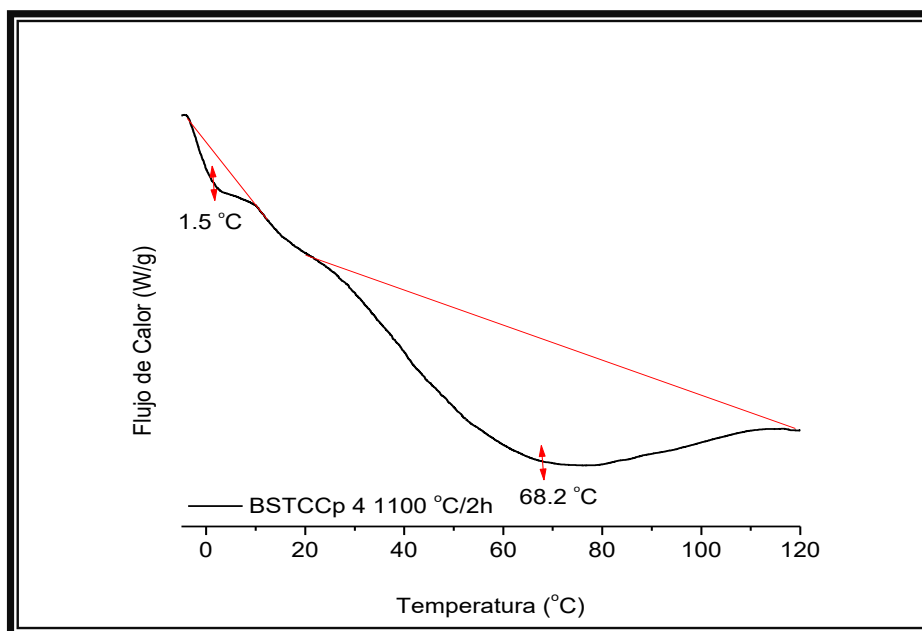


Figura 2.113. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema (Ba,Sr)TiO₃ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando carbonato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 4% en moles de Sr²⁺ y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

En las figuras 2.110 a 2.112 se presentan los termogramas de las muestras dopadas con 4% en moles de estroncio utilizando los diferentes precursores de bario y estroncio. Independiente de los precursores no se obtuvo la transición a la temperatura teórica debido a que no se obtuvo fases cristalinas únicas en las muestras tal como lo indicaron los difractogramas anteriores. Lo interesante de estos DSC es la aparición de un pico endotérmico, entre 1 y 4 °C, que podría asociarse al efecto de una fase cristalina, evento térmico que requiere de una investigación más cuidadosa.

El polvo sintetizado utilizando carbonatos de bario y estroncio presentó un pico endotérmico adicional a ~70 °C, que puede corresponder a la transformación de fase del titanato de estroncio, cúbica-tetragonal [40].

Por otro lado, las figuras 2.114 a 2.116 contienen la respuesta de las estructura de los polvos cerámicos dopados con 40% en moles de Sr, utilizando diferentes precursores, frente a cambios de temperatura. Estas curvas de DSC reiteran la existencia de una transformación de fase de tetragonal a cúbica, en un rango de temperaturas coherentes con el que teóricamente era de esperar para tal porcentaje utilizado en el dopaje.

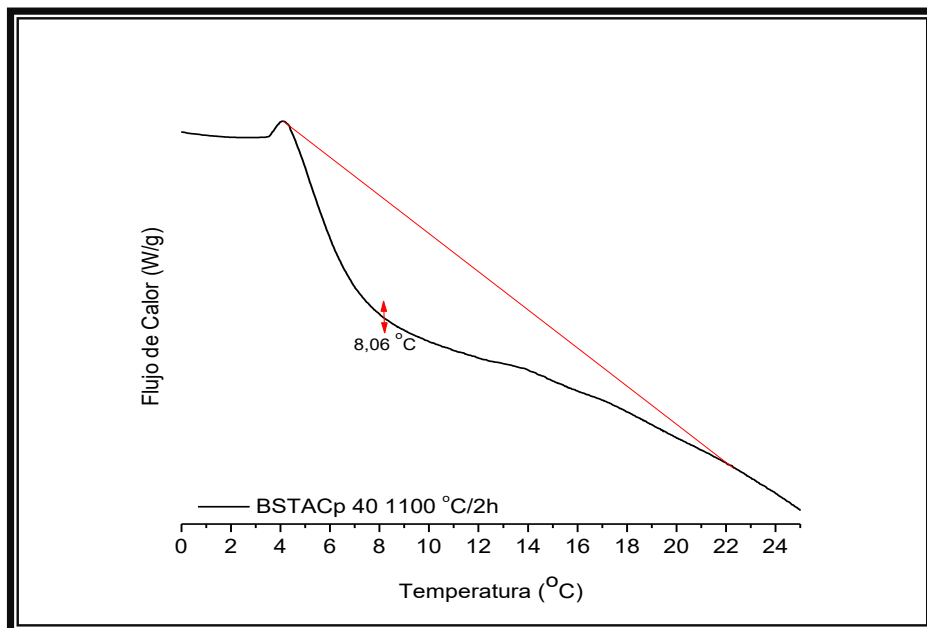


Figura 2.114. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

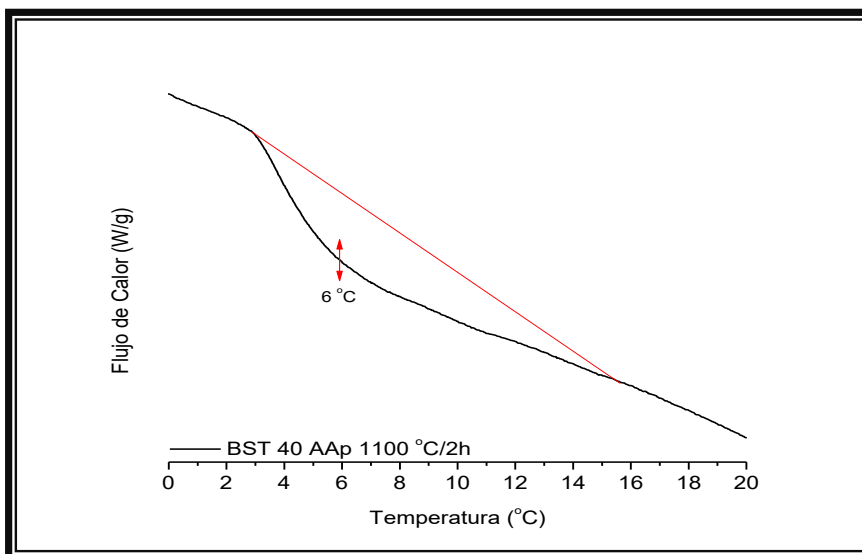


Figura 2.115. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

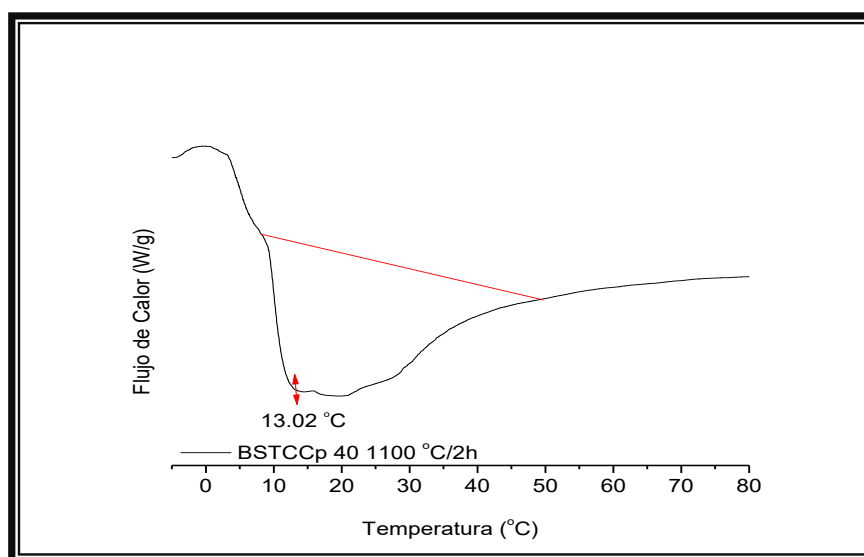
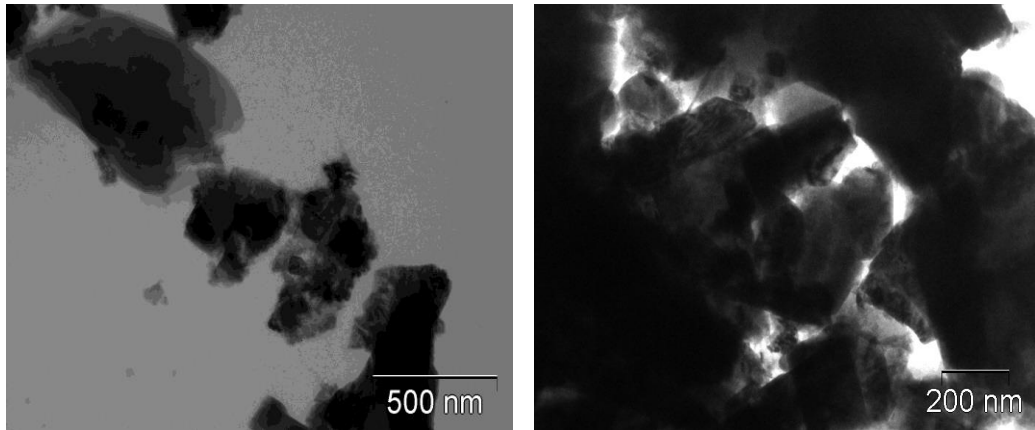


Figura 2.116. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y carbonato de estroncio, dopada con 40% en moles de Sr^{2+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Con el fin de conocer la morfología y tamaño de partícula de los polvos dopados con estroncio, se realizó microscopía electrónica de transmisión (MET), este análisis se hizo para la muestra BSTACp 40 sintetizada a 1100° C durante dos horas y sometida al proceso de lavado con una solución acuosa de HCl 0.25 N durante 6 horas. La figura 2.117 muestra las imágenes MET de campo oscuro. En ellas se puede observar que la muestra presenta una morfología irregular con presencia de aglomerados duros, cuyo tamaño de grano esta alrededor de los 600 nm,



(a)

(b)

Figura 2.117. Fotografías de MET de campo oscuro de los polvos cerámicos BSTACp_A tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas y con una barra de (a) 500nm y (b) 200nm.

En la figura 2.118 se muestran las imágenes de MET utilizando campo claro; en ellas se observan cristales del orden de 40 nm que conforman los granos (figuras 2.118 (a) y (b)). En las imágenes 2.118 (c) y (d) se aprecia el patrón de difracción de electrones de la figura 2.118 (a) obtenido concentrando el haz en la región de está; en ella se pueden observar los anillos típicos de un material policristalino y en el patrón de la figura 2.118 (d) obtenido concentrando el haz al máximo sobre

el cristal remarcado de la figura 2.118 (b), refleja un alto grado de cristalinidad en la muestra.

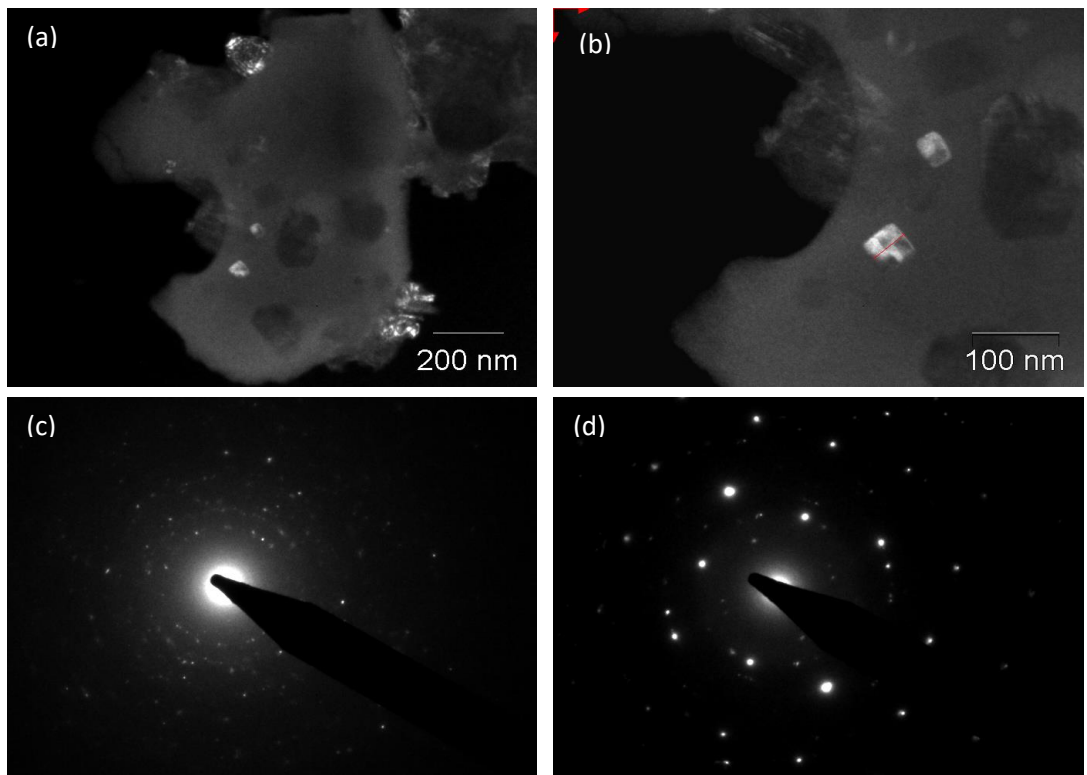


Figura 2.118. Fotografías de MET de campo claro de los polvos cerámicos BSTACp tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas. La barra representa 200 nm en (a) y 100 nm en (b), (c) y (d) patrones de difracción de electrones correspondientes a (a) y (b) respectivamente.

Finalmente se puede afirmar, basándose en las diferentes técnicas de caracterización aquí realizadas, que los polvos cerámicos con mayor posibilidad de tener una repuesta eléctrica aceptable son: BSTAAp 40%, BSTACp 40% y BSTCCp 40%, todas sintetizadas a 1100 °C durante dos horas y sometidas a un proceso de lavado con una solución acuosa de HCl 0.25 N, no menor a seis horas.

2.4.3.2. SISTEMA (Ba, La)TiO₃

El dopado de BaTiO₃ con lantano se realizó utilizando las mismas condiciones de síntesis empleadas para obtener muestras dopadas con estroncio, cuando se usó como precursor acetato de bario, la síntesis se realizó a un valor de pH de 9 mientras que al utilizar el carbonato de bario, el proceso se realizó en medio ácido. En los dos procesos, los polvos cerámicos se trataron térmicamente a 650 °C ó 1100 °C durante 2 horas.

Con el fin de estudiar el efecto de la concentración del dopante sobre las propiedades eléctricas y microestructurales de los polvos cerámicos sintetizados, se utilizaron dos concentraciones de lantano: 0.3 y 1% molar ^[41]. El procedimiento experimental utilizado para obtener polvos cerámicos de titanato de bario dopado con lantano, por medio del método de precursor polimérico, es similar al indicado en la figura 2.72. Después de conformar la solución de Ba-Ti siguiendo las etapas del procedimiento indicadas en el numeral 2.4.1, se adicionó la solución que contenía el lantano, que se obtuvo disolviendo la sal de lantano en 100 mL de agua acidulada con 0.5 N de ácido nítrico, en continua agitación a 600 r.p.m. La solución del precursor de La se adicionó lentamente a la solución inicial y la mezcla total se dejó en agitación durante 5 min. En este proceso se utilizaron dos precursores de bario: carbonato de bario y acetato de bario; la solución obtenida utilizando acetato de bario se llevó a pH 9, adicionándole 2 mL de hidróxido de amonio cada 20 s, y la preparada con carbonato se mantuvo en condiciones ácidas. La solución se calentó a una temperatura entre 120 °C y 140 °C en una plancha calefactora, para evaporar los solventes orgánicos de la muestra y favorecer las reacciones de poliesterificación. Al final del proceso se obtuvo una resina que se pre-calcinó en una estufa a 250 °C, por 24 horas. El material sólido obtenido, tanto en condiciones ácidas como básicas de acuerdo al precursor de

bario utilizado, se sometió a tratamientos térmicos de 650 y 1100 °C durante dos horas.

En la tabla 2.19, se indican las muestras de titanato de bario dopadas con lantano que fueron sintetizadas por el método de precursor polimérico, y sus respectivas nomenclaturas; estas referencian tanto el precursor de bario, la concentración del dopante, la temperatura y el tiempo de síntesis de la siguiente manera: BLTXXp-Z tal que XX representan los precursores de bario y lantano respectivamente, Carbonato (C) y acetato (A), p es el método de síntesis, para este caso Pechini y Z la concentración molar de lantano.

Tabla 2.19. Nomenclatura de las muestras de (Ba,La)TiO₃ sintetizadas por Pechini

NOMENCLATURA	PRECURSOR DE Ba	PRECURSOR DE La	CONCENTRACION (% MOLAR)	TEMPERATURA (°C)	pH
BLTAAp_0.3 650 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Lantano	0.3	650	Básico
BLTAAp_0.3 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Lantano	0.3	1100	Básico
BLTAAp_1 650 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Lantano	1	650	Básico
BLTAAp_1 1100 °C/2h	Acetato de Bario	Acetato de Lantano	1	1100	Básico
BLTCAp_0.3 650 °C/2h	Carbonato de Bario	Acetato de Lantano	0.3	650	Ácido
BLTCAp_0.3 1100 °C/2h	Carbonato de Bario	Acetato de Lantano	0.3	1100	Ácido
BLTCAp_1 650 °C/2h	Carbonato de Bario	Acetato de Lantano	1	650	Ácido
BLTCAp_1 1100 °C/2h	Carbonato de Bario	Acetato de Lantano	1	1100	Ácido

Con el fin de determinar las condiciones más apropiadas para la síntesis del (Ba,La)TiO₃, se decidió utilizar inicialmente espectroscopia IR para identificar el mejor precursor de bario y el pH más adecuado para el proceso. La caracterización con espectroscopia infrarroja (FTIR) se realizó a sólidos pre-

calcinados y a los polvos cerámicos obtenidos luego de tratarlos térmicamente y de someterlos a un proceso de lavado con ácido. A continuación se enuncia el resultado del análisis efectuado para cada espectro IR.

La figura 2.119, muestra los espectros IR del sólido precalcinado a 250 °C, durante 24 horas, obtenido utilizando acetato de lantano como precursor, y acetato y carbonato de bario como precursores de este catión; las muestras fueron dopadas con 0.3 % molar de lantano, en un ambiente ácido (BTCAp_0.3) y básico (BTAAp_0.3).

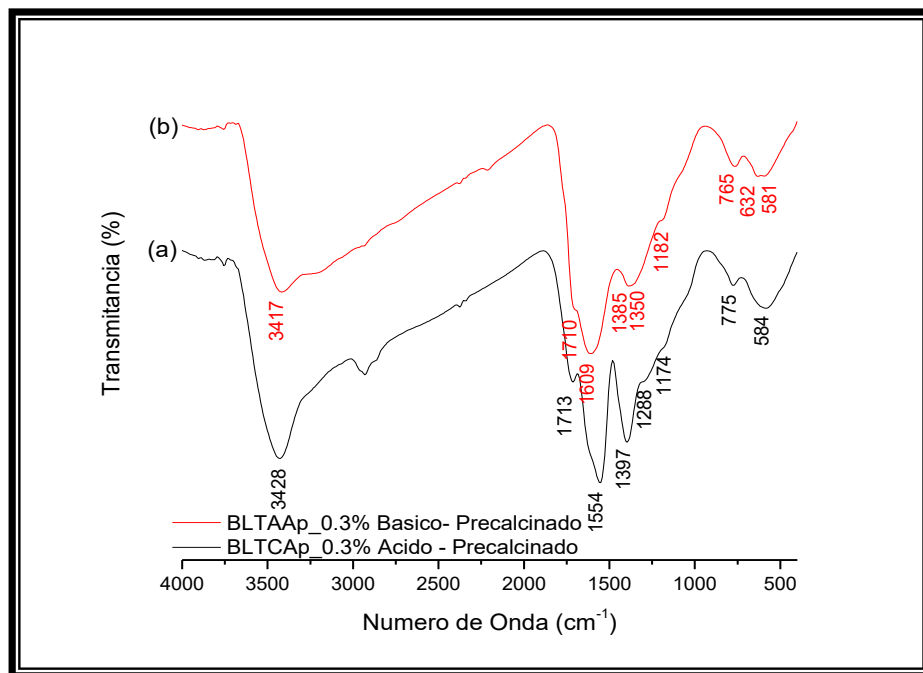


Figura 2.119. Espectros IR correspondiente a muestras del sistema $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$ dopadas con 0.3% en moles de lantano, utilizando: (a) carbonato de bario a pH ácido, y (b) acetato de bario a pH 9. Obtenidas por el método Pechini y precalcinadas a 250 °C durante 24 horas.

Los espectros IR de la figura 2.119 muestran bandas alrededor de 3420 y 1600 cm^{-1} que corresponden a modos vibracionales del agua ^[17], las bandas ~1380,

~ 1720 , cm^{-1} pertenece a modos vibracionales del grupo carboxilo [36], la banda ubicada a ~ 1260 cm^{-1} a la flexión del grupo C=O del COO-Ba [36], y las bandas a ~ 760 , ~ 630 y ~ 580 cm^{-1} se pueden asociar a las vibraciones del Ti-O [19].

Los espectros IR de las muestras dopadas con 1% en moles de lantano, utilizando para la síntesis acetato de bario o carbonato de bario a diferentes valores de pH y pre-calcinándolas a 250 °C durante 24 horas, se muestran en la figura 2.120. En ellos se observan las mismas bandas que presentaban los espectros de las figura 2.119, lo que lleva a concluir que la adición de los dopantes no altera de manera apreciable los grupos funcionales presentes en la muestra.

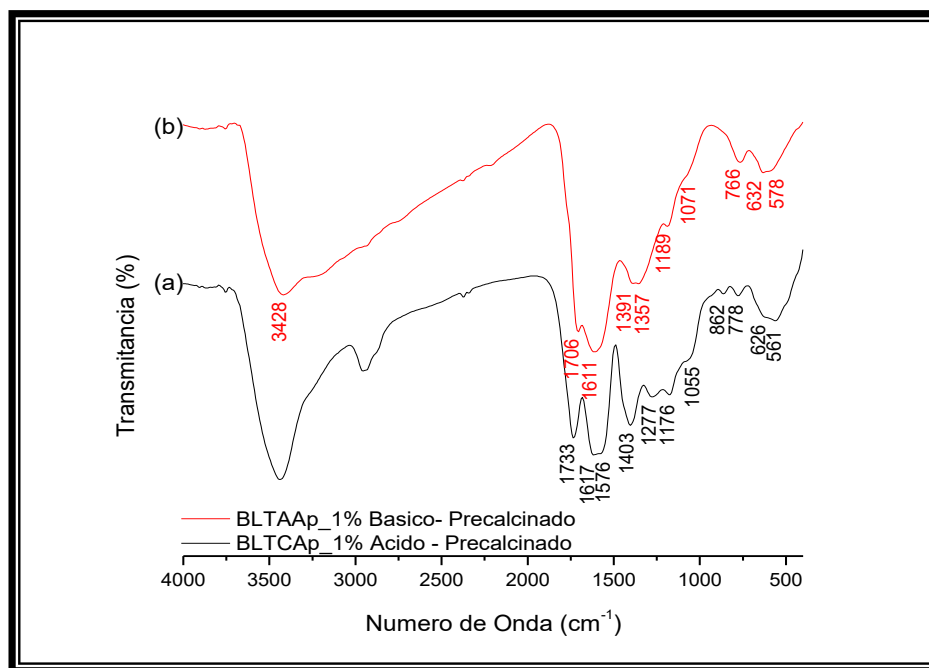


Figura 2.120. Espectros IR correspondiente a muestras del sistema (Ba,La)TiO₃ dopadas con 1% en moles de lantano, utilizando: (a) carbonato de bario a pH ácido, y (b) acetato de bario a pH 9. Obtenidas por el método Pechini y precalcínadas a 250 °C durante 24 horas.

Las muestras precalcinadas se trataron térmicamente a 650 °C durante 2 horas, obteniéndose los espectros de la figura 2.121.

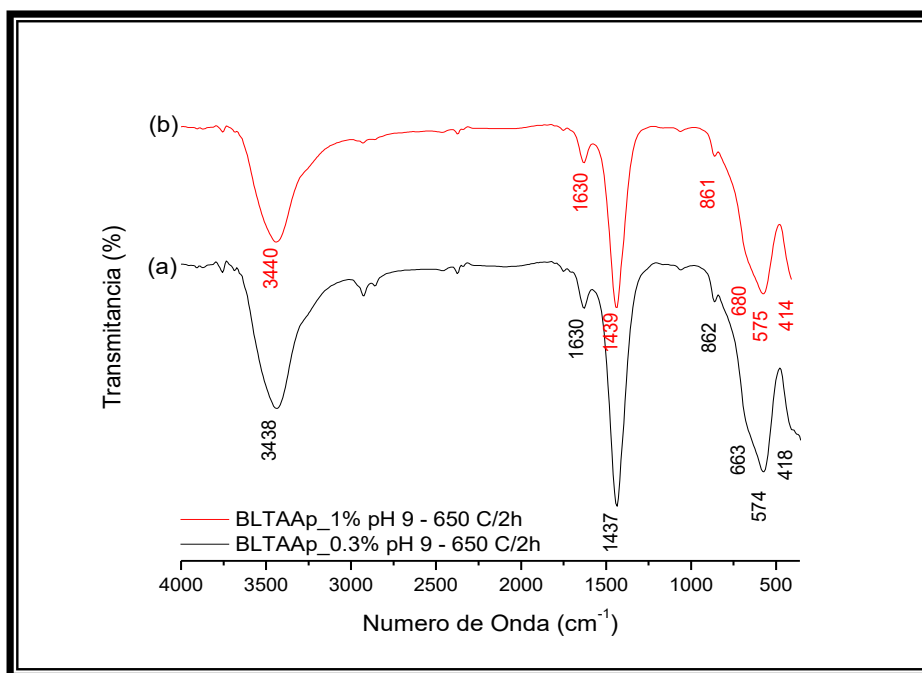


Figura 2.121. Espectros IR correspondientes a las muestras: (a) BTAAp_0.3 y (b) BTAAp_1, tratadas térmicamente a 650 °C durante dos horas.

En los dos espectros mostrados en la figura 2.121 sobresalen dos bandas de gran intensidad; una a $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$ que se puede asociar a la vibración del octaedro de titanio $[\text{TiO}_6]$ [19] y otra ubicada a $\sim 1438 \text{ cm}^{-1}$ que se puede asignar al modo vibracional de tensión asimétrico del ion carbonato simple CO_3^{2-} [19]. Cerca a la banda de $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$ son perceptibles dos hombros a ~ 663 y $\sim 862 \text{ cm}^{-1}$ el primero se puede atribuir al ion carbonato posiblemente del BaCO_3 , y el segundo relacionado con la vibración del Ti-O [36].

Como se indicó cuando se analizó la síntesis del BaTiO_3 la banda a $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ da información sobre el modo vibracional del enlace que forma el ligando carbonato,

sin la posibilidad de determinar si este es un carbonato superficial ó estructural. Dado que el carbonato es una especie química que afecta tanto las propiedades eléctricas como microestructurales del material, fue necesario eliminarlo, utilizando para ello un ataque químico, ó “lavado”, con ácido clorhídrico (numeral 2.3.2.5).

Las muestras sintetizadas a 1100 °C durante dos horas, dopadas con 0.3 y 1% molar de lantano, se caracterizaron con espectroscopia infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes en estos polvos cerámicos; en las figuras 2.120, y 2.123, se muestran los espectros IR pertenecientes a los sólidos BLTAAp_0.3% y BLTAAp_1%, que además de ser tratados a 1100 °C, durante 2 horas, fueron lavados con una solución de ácido clorhídrico durante 6 horas.

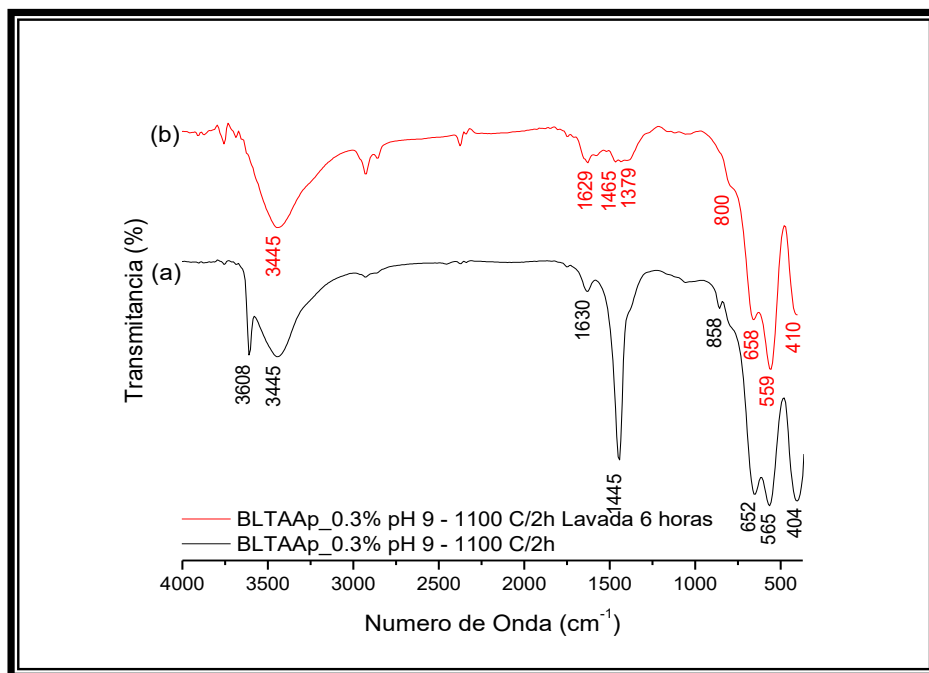


Figura 2.122. Espectros IR correspondientes a la muestra BLTAAp dopada con 0.3% en moles de lantano, tratada térmicamente a 1100 °C durante 2 horas; Sin lavar (a) y lavada durante 6 horas con una solución 0.25 N de HCl (b)

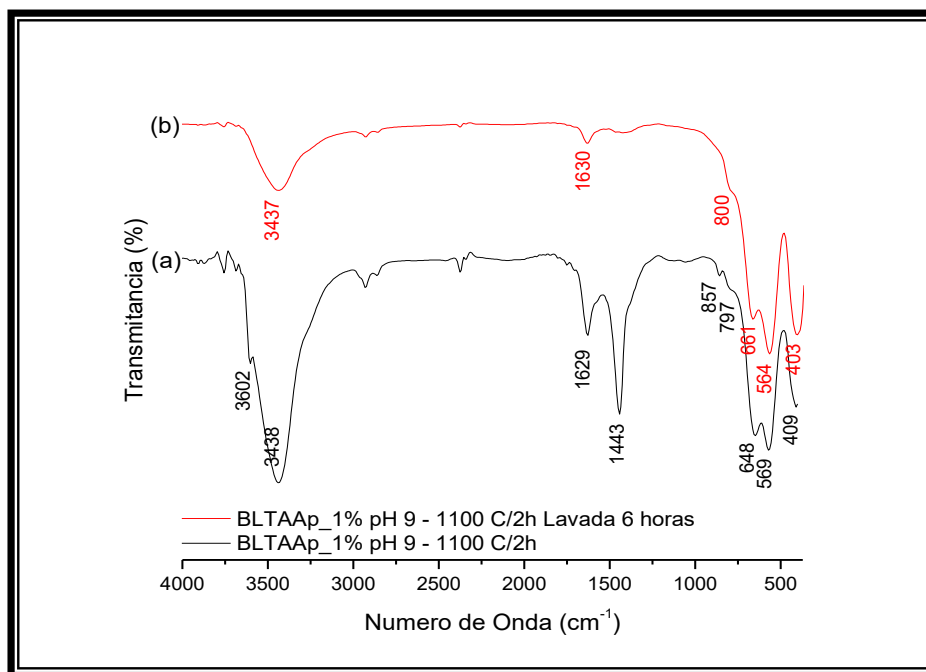


Figura 2.123. Espectros IR correspondientes a la muestra BLTAAp dopada con 1% en moles de lantano, tratada térmicamente a 1100 °C durante 2 horas; Sin lavar (a) y lavada durante 6 horas con una solución 0.25 N de HCl (b)

En los espectros de infrarrojo de la figura 2.122 (a), y 2.123 (a), correspondientes a sólidos que no tienen ningún lavado, sobresalen las bandas a ~ 3600 cm⁻¹, ~ 1440 y ~ 645 cm⁻¹, estas últimas correspondientes al modo de tensión asimétrico del ion carbonato simple, respectivamente, destacándose por su gran intensidad relativa en cada espectro. A bajos números de onda se encuentran las bandas a ~ 855 , y ~ 589 cm⁻¹ pertenecientes a los modos vibracionales del Ti-O. Es interesante notar, que después de realizar el proceso de lavado, en la muestra BLTAAp_0.3%, la banda de ~ 1440 cm⁻¹ no desaparece por completo y además da lugar a la aparición de una nueva banda a ~ 1379 cm⁻¹. En cambio, para la muestra BLTAAp_1% se observa una mayor eficiencia del lavado porque se elimina casi

por completo la banda centrada en $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ y disminuye la intensidad relativa de la banda a $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes al carbonato.

Los espectros correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como precursor de bario el carbonato, BLTCAp_0.3% y BLTCAp_1%, bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico y lavado, fueron muy similares a los de las figuras 2.121 y 2.123 por lo que no se colocaron.

De la misma manera que sucedió con las muestras dopadas con estroncio, la caracterización con espectroscopia IR, necesita de otros análisis para permitir seleccionar las muestras más adecuadas para obtener polvos cerámicos funcionales que permitan alcanzar los objetivos de este trabajo.

Por medio de difracción de rayos X se analizaron las muestras BLTAAp_0.3 y BLTAAp_1 sintetizadas a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas (figuras 2.124 y 2.125), utilizando como precursores acetatos de bario y lantano, dando como resultado en los difractogramas la presencia de una única fase cristalina en los sólidos; estos patrones de difracción pueden ser asociados a una estructura cristalina tipo perovskita $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$, en donde se puede asumir esta presente las fase correspondiente a cada dopaje. Así mismo, el difractograma de la figura 2.124 de la muestra BLTCAp_0.3, sintetizada a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas, utilizando como precursor carbonato de bario y lantano, presentó el mismo comportamiento de las anteriores. Las muestras analizadas con DRX fueron previamente lavadas en la solución de HCl 0.25N.

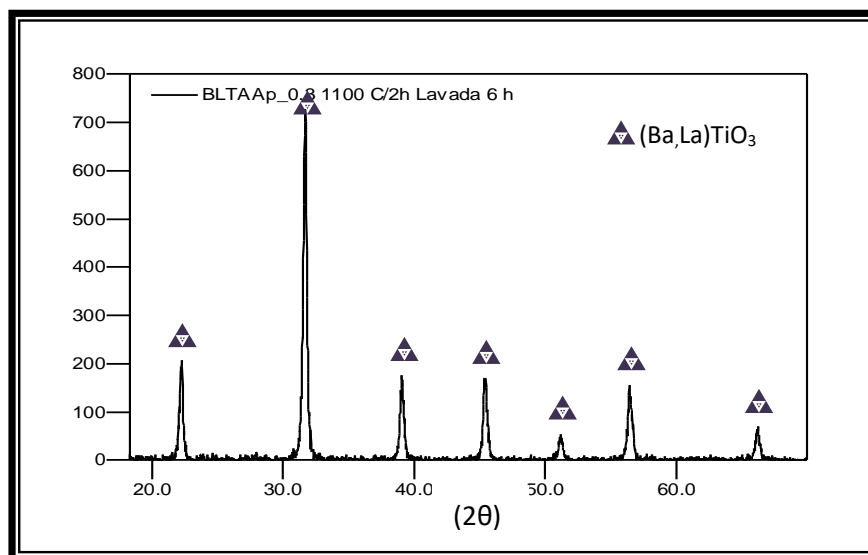


Figura 2.124. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Lu})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 0.3% en moles de La^{3+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

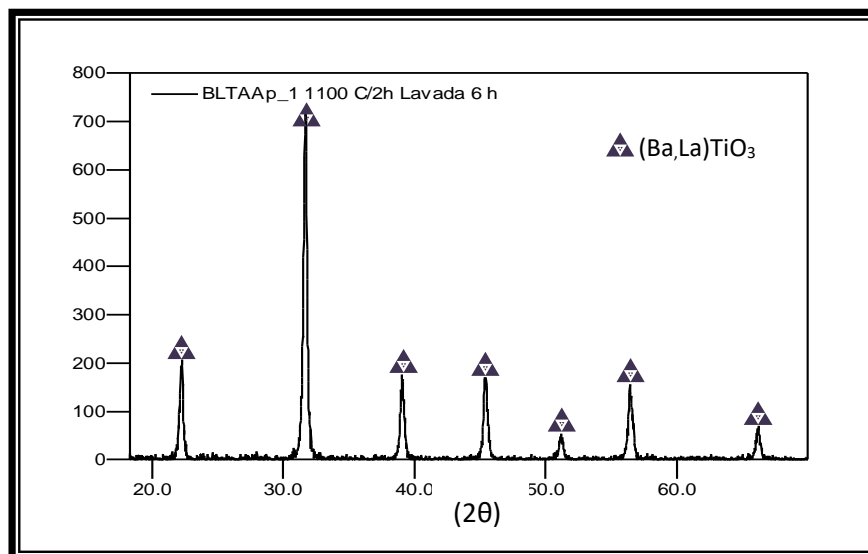


Figura 2.125. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,Lu})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 1% en moles de La^{3+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

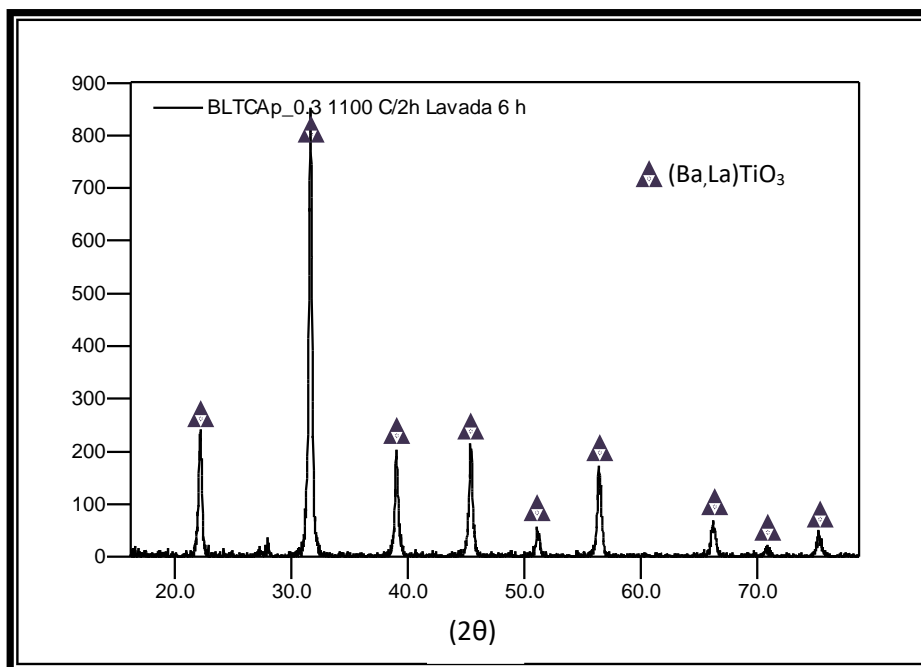


Figura 2.126. Difractograma correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$ obtenidas por el método Pechini sintetizada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando carbonato de bario y acetato de lantano, dopada con 0.3% en moles de La^{3+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Conociendo la estructura cristalina presente en los polvos cerámicos, se verificó la presencia o no de las transiciones de fase que estos puedan presentar frente a la acción de la temperatura. Teóricamente, el titanato de bario dopado con lantano con 0.3% en moles, no altera en gran manera la temperatura de Curie del BaTiO_3 , por lo cual esta transición se tendría que dar en $\sim 123\text{ }^\circ\text{C}$, para un dopaje de 1% en moles, no se debe presentar transición de fase de tetragonal a cúbica [42].

En las figuras 2.127 y 2.128 se presentan los termogramas de las muestras dopadas con 0.3 y 1% en moles de lantano respectivamente, utilizando como precursores carbonato de bario y acetato de lantano. El termograma de la figura 2.125 presento un pico endotérmico a $\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual corrobora la transición de

fase del $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$ en un rango de temperatura como el que predice la teoría, adicionalmente la figura 2.128 deja claro que para este porcentaje de dopado (1%) de lantano, ya no es posible obtener transición de fase.

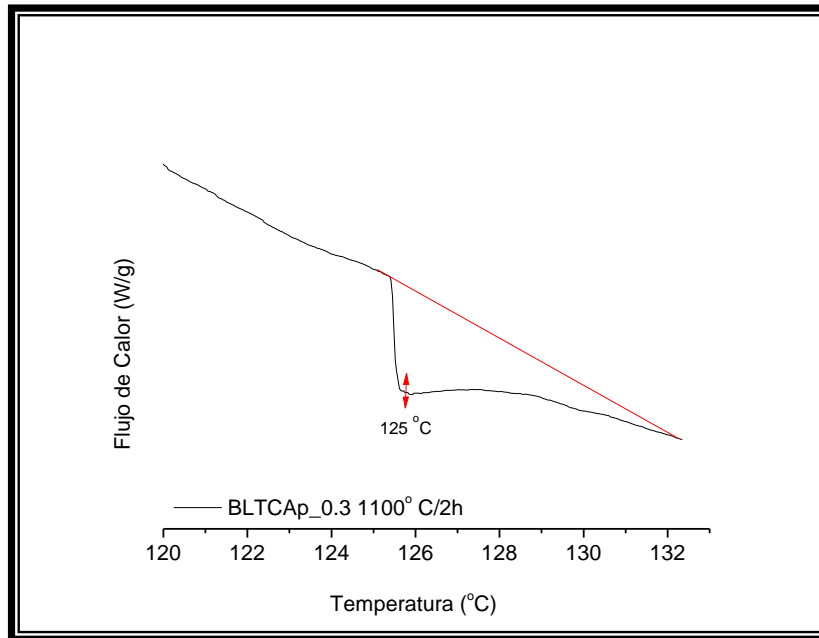


Figura 2.127. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$, (BLTCAp-0.3% 1100°C-2h) obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 0.3% en moles de La^{3+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

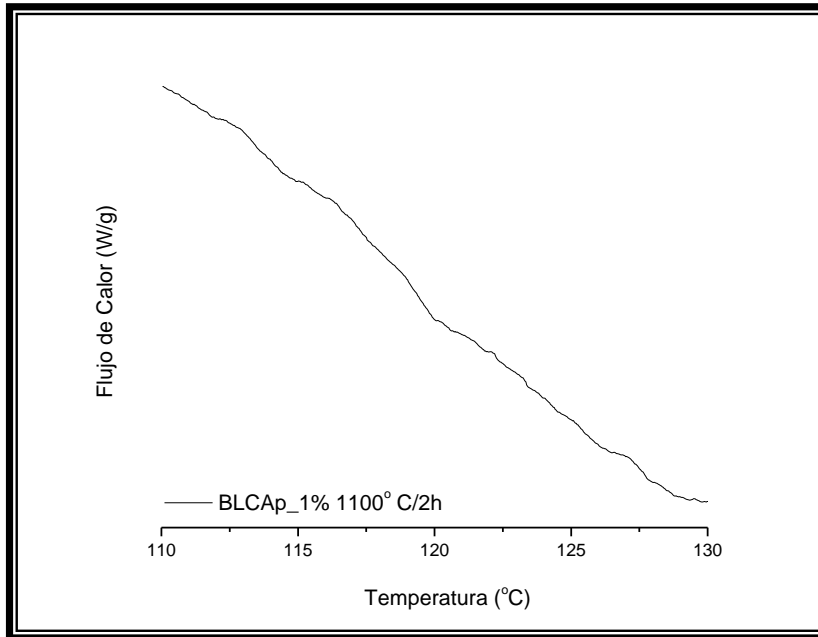


Figura 2.128. Termograma de DSC correspondiente a una muestra del sistema $(\text{Ba,L a})\text{TiO}_3$, (BLTCap-1% 1100°C-2h) obtenidas por el método Pechini sintetizada a 1100 °C durante 2 horas utilizando acetato de bario y acetato de lantano, dopada con 1% en moles de La^{3+} y lavada con una solución de HCl al 0.25 N por 6 horas.

Por medio de la microscopía electrónica de transmisión, TEM, de campo oscuro, se analizó la morfología de la muestra sintetizada por Pechini dopada con 0.3% en moles de lantano, BLTCAp 0.3, tratada térmicamente a 1100°C durante 2 horas y posteriormente lavada con una solución acuosa de HCl al 0.25 N durante 6 horas. En la figura 2.129 (a) y (b) se puede observar que la muestra presenta una morfología homogénea tipo tablón, del orden de los 30nm. Los patrones de difracción de electrones obtenidos concentrando el haz en cada una de las regiones indicadas en las figuras 2.129 (c) y (d), son típicos de un policristal.

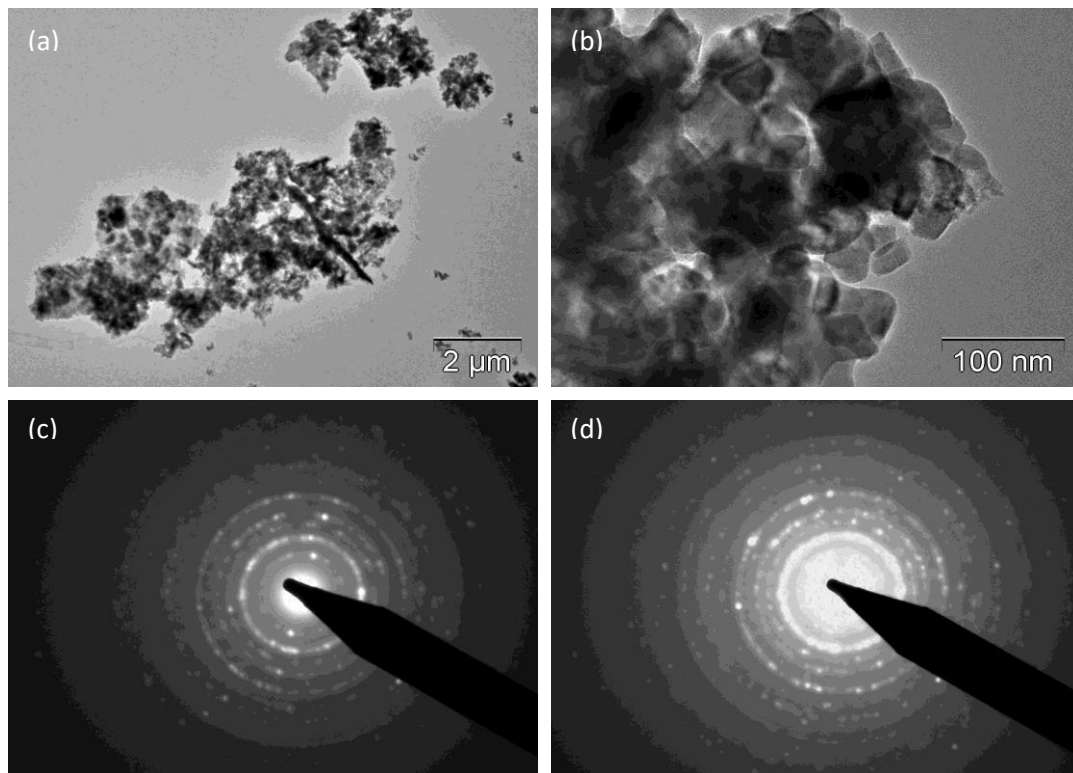
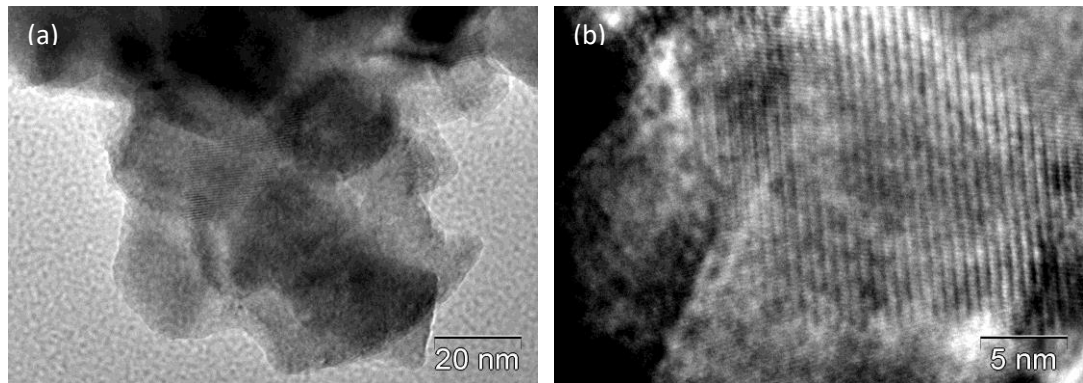


Figura 2.129. Fotografías de MET de campo oscuro de los polvos cerámicos BLTCAp 0.3% tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas. La barra representa 2 μm en (a) y 100 nm en (b), (c) y (d) patrones de difracción de electrones correspondientes a (a) y (b) respectivamente.

Un estudio con MET de alta resolución para la muestra BLTCap 0.3% reflejo una muy buena cristalinidad el el polvo cerámico (figuras 2.130 (a) y (b)).



(a)

(b)

Figura 2.130. Fotografías de MET de alta resolución de los polvos cerámicos BLTCap dopados con 0.3% en moles de lantano y tratados térmicamente a 1100 °C durante 2 horas. La barra de (a) 20 nm y (b) 5 nm.

Finalmente son de interés los polvos dopados al 0.3% en moles de lantano, usando tanto para la síntesis de los polvos carbonato de bario y acetato de lantano, BLTCap_0.3, para continuar con su estudio de conformado cerámico y posteriores caracterizaciones eléctricas.

2.5. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos en esta parte del trabajo, se puede concluir lo siguiente:

Aunque se parte del $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, la presencia de NO_3^- en la solución inicial favoreció el intercambio de ligandos y la formación del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. La descomposición de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, durante el proceso de síntesis, ligeramente fue afectada por la fase de óxido de titanio utilizado como precursor.

Analizando la formación del titanato de bario, los resultados de espectroscopia IR y rayos X indican que la fase anatasa reacciona más rápidamente que la fase rutilo, a valores de pH altos.

El estudio de la evolución y formación de BaTiO_3 indica que este óxido mixto comienza a formarse a temperaturas relativamente bajas, $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, y que está acompañado de BaCO_3 como impureza. El lavado del polvo cerámico obtenido, utilizando una solución de HCl al 0.25 N, permitió la eliminación del carbonato y la obtención del BaTiO_3 cúbico como única fase cristalina a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Las condiciones más adecuadas para sintetizar por coprecipitación BaTiO_3 son: **pH 9**, una solución acuosa con una concentración **0,06 M de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0,5N de HNO_3** , utilizar titania en fase **anatasa** y **lavar** el sólido obtenido, a $650\text{ }^\circ\text{C}$, con HCl al 2.5%, durante 6h. El BaTiO_3 obtenido es cubico con un tamaño de partícula nanométrico y con morfología tipo aguja.

El emplear BaCO_3 , como precursor de bario, no favoreció un aumento significativo en la tetragonalidad del BaTiO_3 obtenido, objetivo que motivó a utilizar este precursor. Aunque cabe notar que, empleando este precursor, la reducción de carbonato de bario en las muestras tratadas térmicamente, es bastante significativo.

Utilizando el método de coprecipitación se obtuvo BaTiO₃, con una buena cristalización, a partir de los 650°C. Dependiendo de la temperatura a la que se trate el sólido se puede obtener menos presencia de fase tetragonal (<1000°C) o que prevalezca la fase tetragonal (>1000°C). En general, en el rango de temperatura analizado, se debe presentar una mezcla de fases cúbica-tetragonal. El hecho que predomine la fase cúbica del BaTiO₃, a bajas temperaturas, se puede justificar considerando que el pequeño tamaño de partícula la estabiliza, tal como se observa en otros sistemas.

El uso de **Sr(CH₃COO)₂**, como precursor de estroncio, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (x= 0.04 y 0.4), favoreció la formación de las fases de interés, para esta etapa del trabajo.

La etapa de lavado implementada en la síntesis de BaTiO₃, para eliminar impurezas de carbonato, favoreció la síntesis de sistemas de Ba-Ti-O dopado con estroncio y lantano, obtenidos por coprecipitación.

Los polvos cerámicos obtenidos por coprecipitación y dopados con estroncio presentaron una morfología muy irregular, con aglomerados duros. Al emplear SrCO₃, como precursor de estroncio, se favoreció la presencia de carbonato en el producto final, no se logró aumentar la tetragonalidad en la muestra, y por el contrario se redujo la presencia de esta fase con relación a los sólidos obtenidos con acetato.

Debido a que el La⁺³ posee un radio iónico aproximado al del Ba⁺², el La⁺³ reemplazaría al Ba⁺² observándose una reducción en la tetragonalidad de la muestra y el desplazamiento de los picos asociados al BaTiO₃ en los difractogramas de rayos x.

La síntesis de BaTiO₃ por el método de Pechini utilizando como precursor Acetato de Bario, se debe realizar a un pH básico, para evitar la presencia de carbonato de bario en la muestra. Por otro lado, al utilizar el carbonato de bario como precursor, es más adecuado sintetizar el BaTiO₃ a pH ácido (BTCp_A),

de esta manera la presencia de BaCO_3 es muy baja en muestras tratadas térmicamente a temperaturas mayores de $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

A $650\text{ }^\circ\text{C}$ las muestras sintetizadas por Pechini usando como precursores acetato y carbonato de bario, permite obtener polvos cerámicos de titanato de bario con fase cristalina cúbica, estable a temperatura ambiente.

Se obtuvieron muestras con alto grado de tetragonalidad, BTAp_B y BTCp_A, sintetizadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas; lo cual permitió que las muestras presentaran transición de fase en $\sim 123\text{ }^\circ\text{C}$.

Debido a las interacciones fisicoquímicas presentes el proceso Pechini, a la reactividad de las partículas sintetizadas por este método y a los altos porcentajes de Sr para el dopado, se generaron gradientes del mismo por lo cual se favoreció la formación de otros compuestos, por ende no fue posible obtener como fase cristalina única, la fase de interés, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Los polvos cerámicos dopados con lantano tanto al 0.3 como al 1% en moles, presentaron como única fase cristalina $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ después de realizar el proceso de la lavado con la solución acuosa de HCl, además la muestra BLTCap_0.3 presentó una transición de fase en $\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$, reiterando junto con las imágenes de MET de alta resolución la buena cristalización del mismo.

2.6. REFERENCIAS

- [1] Hozer, L. Semiconductor Ceramics, Grain boundary effects. Ellis Horwood. Poland, pp. 109 – 143. 1994.
- [2] Brzozowski, E. Desarrollo de Cerámicos Basados en BaTiO₃ para su Aplicación en la Industria Electrónica, Tesis doctoral, universidad de mar del plata, argentina, 2000.
- [3] Rodríguez M, S. Síntesis y caracterización de nanoparticulas de titanato de bario, BaTiO₃, tesis de grado, universidad del cauca, colombia, 2004
- [4] Ming X., Yi-nong L., Shu-Zhe, Tong-sheng Q., Dou-You L., “Sonochemical synthesis of monosized sperical BaTiO₃ particles”, Powder Technology, 2005.
- [5] Fernandez-L J.F., Duran P., Moure C., “Reaction Kinetics in the BaTiO₃ Synthesis: influence of the TiO crystalline structure and morphology”, Ceramics today-tomorrow's, p.p. 1973-1982, 1991.
- [6] Pradeep P.P., Subas H.R., Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO₂.
- [7] G. H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, J. Am. Ceram. Soc., 82, 4, pp. 797-818, 1999.
- [8] Hilton A.D., Frost R., Recent developments in the manufacture of barium titanate powders. Key Eng.Mat. (66 y 67), Trans. Tech. Pub., Switzerland, (1992), 145-184.
- [9] Vinothini.V , Singh.P , Balasubramanian. M, “Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method”, Ceram Int. 32, 99–103, 2006.

- [10] H. J. Fecht, Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. pp. 89-110, UK 1996.
- [11] Rodriguez-Paez. J.E, Diaz. F, Villaquiran Raigoza. C. F, “ Sintesis de polvos de BaTiO₃ por mecanoquímica”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 41, 177-181, 2002.
- [12] Pfaff, G., Sol-gel synthesis of barium titanate powders of various compositions. J. Mater. Chem., 1992, 2(6), 591–594.
- [13] Grammatico J.P. Preparación de titanatos de bario y plomo por el proceso sol – gel. Tesis de Magister.
- [14] Chung-Hsin. Lu, Po-Chi. Wu, “Hydrothermal preparation y characterization of Barium Titanate powders”, Key Engineering Materials. 317, p.p 53-56, 2006.
- [15] Flaschen, S. S., “An aqueous synthesis of barium titanate”. J. Am. Chem. Soc., 1955, 77(12), 6194.
- [16] Jolivet J., Metal oxide chemistry and synthesis, Jhon. Wiley & Sons, LTD.2000.
- [17] Socrates, G., Infrared characteristics group frecuencies, Jhon. Wiley & Sons, LTD.1994.
- [18] Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B. 5th edition , 1997.
- [19] Blanco, L.M., Fournalis, G.,Rand F., Riley, L. F., Characterization of barium titanate powders: barium carbonate identification., J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82, 1777-1786.

- [20] Cullity B.D., Elements of X – Ray Diffraction. Addison – Wesley Publ.Co. 1978.
- [21] Arlt G., Hennings D., de With G. Dielectric Properties of fine – grained, barium titanate ceramics. J.Appl.Phys 56 (4) 1985, 1619-1625.
- [22] Hamano A., Atake T. and Saito Y., Succesive phase transitions of BaTiO₃ ceramics synthesized by powder calcination. Int. J .High Tech.Ceram. (4),1988, 41-50.
- [23] M. H. Frey and D. A. Payne Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate, , The American Physical Society, physical review , volume 54, number 5 1, 1996
- [24] Size Effect for Barium Titanate Nano-particles, Tomoya Ohno, Daisuke Suzuki, and Hisao Suzuki, Takashi Ida, kona no.22 (2004) 195
- [25] Ipohorski, M. Microscopia electrónica de laminas delgadas, 1993,Universidad general de San Martín, Argentina.
- [26] Mackenzie r., Differential Termal Analysis, Academic Press, 1970.
- [27] Conejero L. F, López M. O. y Sadqi M. “Estudio termodinámico de los estados parcialmente plegados del dominio sh₃ de α -espectrina”, Tesis de doctorado, Departamento de Química Física. Universidad de Granada.2000
- [28] Grundy. J.P, Jones A.G, Electron Microscopy in the study of materials, Edward Arnold, 1975
- [29] Castellano G., Caracterización de materiales mediante fotones y electrones Apuntes de clase, curso de verano microscopias avanzadas, Instituto balseiro, argentina 2008

- [30] Fernández L.J, Influencia del procesamiento cerámico en las relaciones microestructurales y propiedades del BaTiO₃. Tesis doctoral, Universidad autónoma de Madrid, 1990
- [31] Tostoy V. P, Chernyshova I.V, Skryshesvky . V.A, Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films, John Wiley & Sons, Inc. 2003.
- [32] Yatsenko A.F, Espectros infrarrojos de absorción de cristales ferroeléctricos de tipo perovskita, 1958.
- [33] Yatsenko A. F. Particularidades de los espectros infrarrojos de los ferroeléctricos tipo BaTiO₃, 1958.
- [34] Brzozowski R. E., Castro M.S. Estudio del mecanismo de compensación de BaTiO₃ dopado con La₂O₃ . Bol Soc. Esp. Ceram. V, 43 [3] 691-694 (2004)).
- [35] Pechini, M.P. Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some, U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, 1966.
- [36] Duran, P., Capel, F., Tartaj, J., Gutierrez, D., and Moure, C. Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors, solid state ionics, Vol. 141, pp. 529–539. 2001.
- [37] Mandal, T.K. Characterization of tetragonal BaTiO₃ nanopowders prepared with a new soft chemistry route. Mater. Lett. Vol. 61, pp. 850–854. 2007.
- [38] Baeten, F., Derks, B., Coppens, W., Kleef E. Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry. J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 26, pp. 589–592, 2006.
- [39] Abdelkefi, H., Khemakhem, H., V´elu, G., Carru, J.C., R´egnault Von der M´uhll. Dielectric properties and ferroelectric phase transitions in

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ solid solution. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 399, pp. 1 – 6. 2005.

- [40] Patil, D.R., Lokare, S.A., Devan, R.S., Chougule, S.S., Kanamadi, C.M., Kolekar, Y.D., Chougule B.K. Studies on electrical and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Materials Chemistry and Physics. Vol. 104, pp. 254–257. 2007.
- [41] Pu Yongping, Yang Wenhui, Chen Shoutian. Influence of rare earths on electric properties and microstructure of barium titanate Ceramics. Journal of Rare Earths, Vol. 25, pp. 154 – 157. 2007.
- [42] Yun-Sung Jung, Eun-Sang Na, Ungyu Paik, Jinha Lee, Jonghee Him. A study on the phase transition and characteristics of rare earth elements doped BaTiO_3 . Material Research bulletin. Vol. 37, pp. 1633 – 1640. 2002.

3. PROCESAMIENTO CERÁMICO

3.1. ASPECTOS GENERALES

Las propiedades de un material se pueden relacionar con las características microscópicas y/o macroscópicas del mismo, las cuales son determinadas por la estructura sub-atómica, atómica y microestructural del material. Durante el procesamiento cerámico, para obtener las piezas cerámicas, se determinan principalmente la estructura microscópica y macroscópica de las piezas conformadas. El proceso de fabricación de un cerámico funcional comprende las siguientes etapas ^[1]:

- Conformado
- Sinterización
- Caracterización de las propiedades del cerámico

Por otro lado, la obtención de dispositivos cerámicos de titanato de bario requiere de un estricto control y la optimización del procesamiento cerámico. La diversidad y complejidad de las variables involucradas en el procesamiento; presión, densidad, temperatura y tiempo de sinterización, entre otras, hacen que el estudio del sistema bajo condiciones globales no sea fácil, por lo cual, para obtener materiales cerámicos reproducibles y con alto índice de tolerancia, se debe estudiar la respuesta de los mismos, y optimizar su comportamiento en cada etapa del procesamiento, ya que existe una inter-relación muy íntima entre ellos y los pasos siguientes quedarían afectados por los precedentes.

A continuación se analizan los principales parámetros involucrados en el procesamiento cerámico y su optimización.

3.2. CONFORMADO CERÁMICO

Considera la obtención de una pieza en “verde” que pueda ser manipulada, para ello debe darse consistencia y conformar piezas con los polvos cerámicos utilizando para ello diversas técnicas, entre las que se destacan:

- La compactación por prensado; unidireccional (uniaxial) y isostático
- El conformado por extrusión
- El procedimiento coloidal

En el caso específico de materiales basados en BaTiO_3 suele utilizarse prensado isostático o uniaxial para la preparación de los dispositivos más comunes; capacitores multicapa y termistores PTCR.

3.2.1. PRENSADO UNIAXIAL

El prensado uniaxial se basa en aplicar presión en una dirección determinada sobre material en polvo, confinado en un porta muestra o troquel (figura 3.1), con el fin de obtener una pieza compacta. Es el método más utilizado para obtener polvos cerámicos compactos ya que es rápido y fácilmente automatizable; además, permite obtener materiales densos. En la figura 3.2 se muestra un esquema que ilustra las etapas que deben seguirse para realizar un prensado unidireccional [2,3].

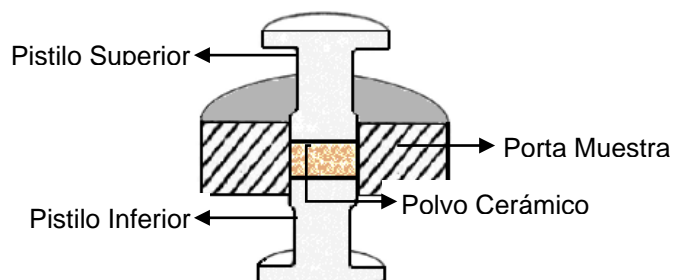


Figura 3.1. Troquel de prensado uniaxial

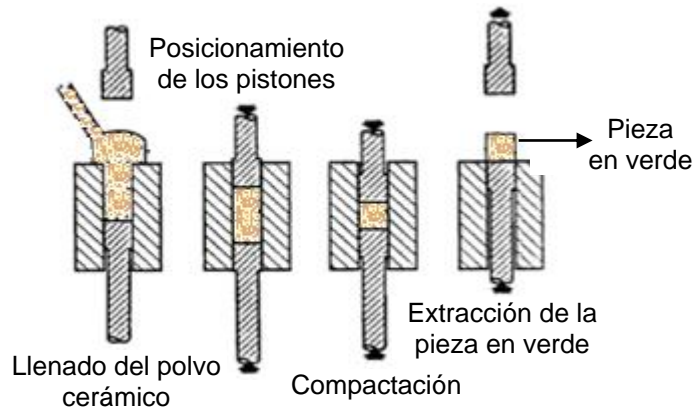


Figura 3.2 Secuencia para realizar el prensado unidireccional de un material en polvo

El defecto más común de las piezas compactadas producidas por prensado unidireccional, es la de laminación de la parte superior (end-capping) y que se presenta durante la extracción de la muestra. Las condiciones a las que se da el "end-capping" varían con el tipo y la cantidad de aditivos utilizados durante el proceso. También es diferente la profundidad a la que aparecen las grietas como función de la presión de compactación: a mayor presión mayor profundidad de la grieta. Por lo tanto, la obtención de cerámicos compactos con alta densidad se favorece si se determina el valor de presión más adecuado al que no ocurre "end-capping", se usan velocidades de carga lentas, distribuyendo el polvo en el porta muestra lo más uniforme posible (mediante vacío), estimando una relación de altura - diámetro baja, utilizando lubricantes y finalmente extrayendo las muestras a contra-presión [4].

Una vez obtenido el material cerámico en polvo, tanto por el método de co-precipitación controlada como por el método Pechini garantizando que luego del tratamiento térmico y del lavado la fase cristalina presente en la muestra corresponde a $(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ ó $(\text{La},\text{Ba})\text{TiO}_3$, se procedió a realizar el conformado del dispositivo. Para ello se utilizó prensado uniaxial, a una presión de

aproximadamente 170 MPa (valor determinado experimentalmente), empleando para ello una prensa hidráulica marca Carver 4350.L y un troquel de 13 mm de diámetro en forma de cilindro. Para favorecer la compactación del material en verde se adicionó alcohol polivinílico (PVA, Aldrich 99%) como aglomerante, tomando un equivalente al 1% del peso total de la muestra a prensar.

Con el fin de determinar las condiciones para obtener una óptima densidad de la muestra “en verde”, se obtuvieron las curvas que registraban el cambio de la densidad de la pieza con la presión aplicada. Dado que una alta densidad de la muestra en verde, favorece una alta densidad del cerámico final, se debe garantizar esta condición. En la figura 3.3 se muestran las curvas de densidad en función de la presión, para los sólidos obtenidos por coprecipitación, figura 3.3 (a), y Pechini, figura 3.3 (b) respectivamente, utilizando los polvos con mejores características de síntesis, (BTAc y BTCp), que se determinaron en el capítulo 2.

La densidad de las muestras en “verde” se calculó a partir del valor de la masa por el peso de la muestra en la balanza analítica adventurer de la línea ohaus y el volumen de la pieza, considerando la geometría de la muestra, o sea, el volumen de un cilindro

$$V = \pi Dh/4 \quad (3.1)$$

donde, D: diámetro de la pastilla y h: es la altura de la misma; El dato registrado se obtuvo al realizar el cálculo de la media aritmética de por lo menos 10 medidas las cuales se obtuvieron con un pie de rey digital. Los datos obtenidos utilizando la metodología indicada, se muestran en la figura 3.3.

Como se puede observar de las curvas de la figura 3.3, independiente del polvo prensado, la densidad se incrementa al aumentar la presión, alcanzándose una presión de aproximadamente 11 toneladas fuerza (~170 MPa),

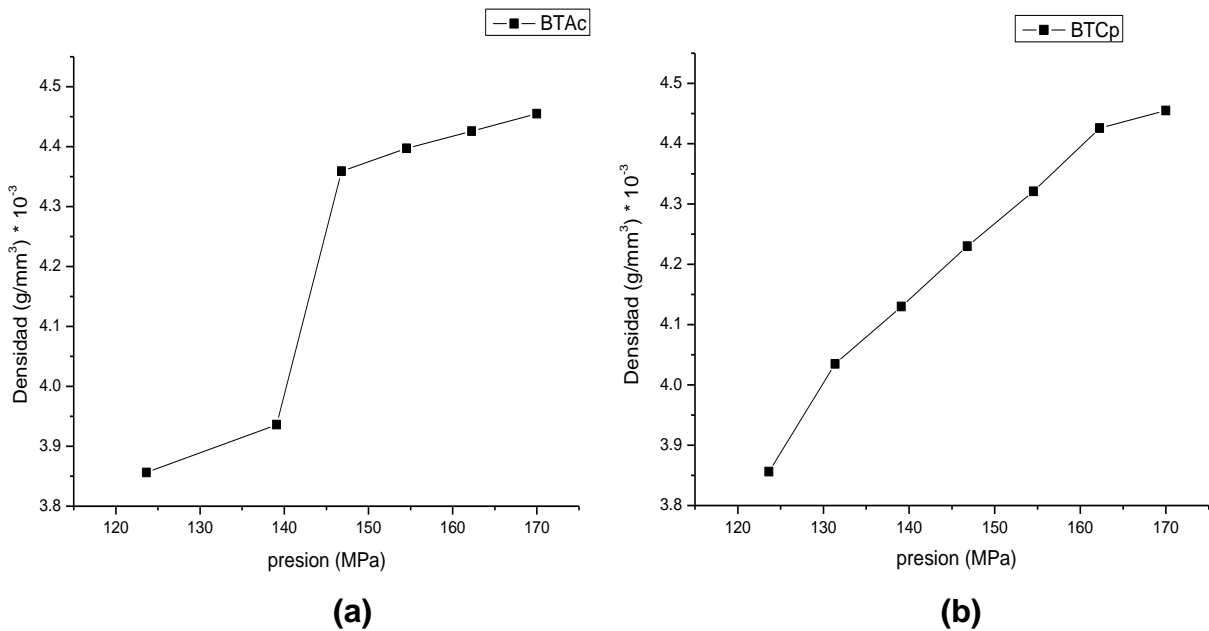


Figura 3.3. Curvas de densidad en función de la presión obtenidas para los sólidos sintetizados por el método de coprecipitación, BTAc, (a) y precursor polimérico (Pechini), BTCp, (b).

valor máximo que puede aplicarse en la prensa empleada para esta etapa. Se nota, además, que no se alcanza una condición de saturación, donde la densidad no varía con la presión, que permitiera determinar la presión para una máxima densidad en verde del material. Pero, debido a las limitaciones del equipo, los polvos cerámicos se prensaron uniaxialmente a una presión de ~170 MPa.

3.3. SINTERIZACIÓN

La sinterización es el proceso por medio del cual el material cerámico consolidado de polvos cerámicos se somete a la acción de la temperatura. El proceso consiste en someter el material consolidado a una temperatura dada, usualmente entre $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de la temperatura de fusión del material, durante un intervalo de tiempo determinado. Durante este tratamiento las partículas se unen, dando origen a cuellos entre ellas, la pieza se contrae y se elimina la mayor parte del volumen

vacio, porosidad, que resulta del empaquetamiento físico inicial de las partículas de polvo. La sinterización habitualmente concluye antes de que toda la porosidad se elimine y por lo tanto antes de que se alcance el valor de densidad teórico. Una adecuada sinterización no sólo es garantía de una mayor densificación de la pieza sino de una microestructura adecuada [5,6].

3.3.1. FUNDAMENTOS DE LA SINTERIZACIÓN

Durante el sinterizado tienen lugar varios procesos, que se describen brevemente a continuación:

- Remoción de residuos orgánicos: este proceso tiene lugar a bajas temperaturas (<500°C). Los residuos orgánicos provienen del ligante y/o de las fuentes orgánicas de los dopantes utilizados. Este proceso requiere de bajas velocidades de calentamiento para que ocurra la eliminación completa del residuo en forma de CO₂. Si el calentamiento se realiza a gran velocidad, pueden superponerse los procesos de remoción de CO₂ con el de sinterizado dando lugar a la formación de poros en el material; incluso es posible la permanencia de restos carbonosos en el producto final.
- Formación de una fase líquida: este fenómeno puede ocurrir en forma paralela al sinterizado de los granos. La formación de una fase líquida se produce a temperaturas cercanas a 1250°C – 1300°C y cuando esto ocurre, la densificación del material procede rápidamente. La concentración de dopantes determinarán el crecimiento de grano y el comportamiento de la pieza durante el sinterizado. Para el material de interés en este trabajo, la formación de una fase líquida facilitaría la remoción de poros y la incorporación de los dopantes en la red del BaTiO₃ [7].
- Crecimiento de los granos de BaTiO₃: el proceso de crecimiento de los granos, la disminución en el contenido y tamaño de los poros se produce

ante la necesidad de disminuir la energía libre superficial del sistema. En este proceso se aumenta la densidad del material. Un fenómeno que puede ocurrir es el crecimiento anormal de grano que se caracteriza por la existencia de unos pocos granos que crecen a expensas de los granos pequeños, fenómeno que habitualmente ocurre durante el sinterizado en presencia de fase líquida ^[8]. Las partículas más pequeñas poseen mayor solubilidad en la fase líquida, por lo que existe un gradiente de concentración dentro del líquido; mientras las partículas más pequeñas se disuelven, se produce el crecimiento de los granos.

- Oxidación de los granos de BaTiO_3 y congelado de la estructura de defectos: estos fenómenos se producen durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterizado tal que la oxidación de los bordes de grano, del BaTiO_3 , se completa alrededor de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Mayores enfriamientos no afectan sus propiedades eléctricas, hasta que se alcanza la temperatura de Curie ^[7].

Ya conformado el material en verde, se procedió a la sinterización de los mismos teniendo en cuenta los procesos anteriormente mencionados. Los materiales conformados en verde, independiente del método de obtención de los polvos cerámicos, (BTAc y BTCp), fueron sometidos a tratamientos térmicos entre 1000 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, para favorecer su densificación. El programa de calentamiento contiene una parada en 150°C durante $\frac{1}{2}$ hora, para favorecer la eliminación de agua adsorbida por la muestra, y por último una parada en 400°C , para garantizar la remoción de residuos orgánicos del aglomerante empleado en la conformación del dispositivo, una mejor ilustración de la rampa de calentamiento empleada se indica en la figura 3.4. Para la temperatura de sinterización, máximo valor de temperatura en el programa de calentamiento, la muestra se mantuvo en esta condición durante un tiempo constante de 2 horas, independiente del método utilizado para sintetizar los polvos. Todo el proceso

térmico se realizó a una velocidad de 3°C/min utilizando para ello un horno carbolite RHF 1600.

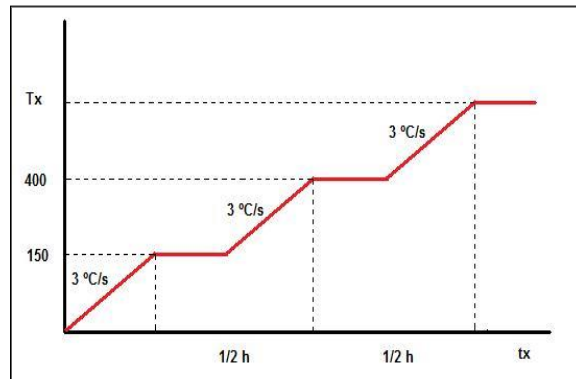


Figura 3.4. Programa de calentamiento empleado durante el proceso de sinterización de las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados en este trabajo

Al final de cada tratamiento térmico se evaluó y promedió la densidad de cada muestra, utilizando la misma metodología que se usó para calcular la densidad de los sólidos conformados en verde, y con los datos obtenidos se graficó la curva de densidad en función de la temperatura.

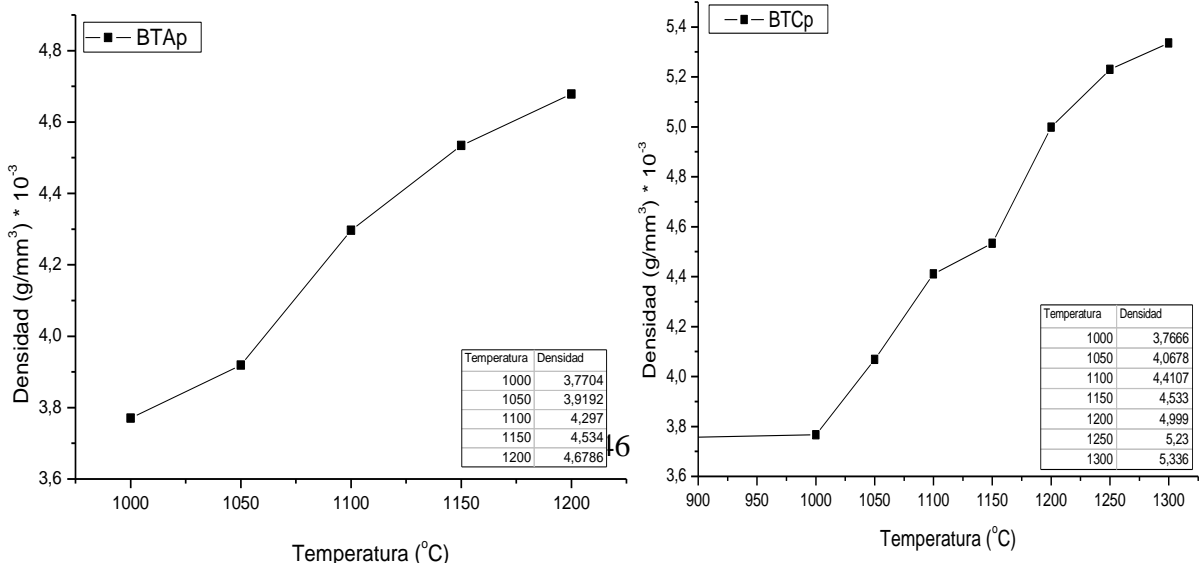
En la figura 3.5 se muestran las curvas de densificación para las muestras sinterizadas de piezas conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación, figura 3.5(a), y pechini, figura 3.5(b), utilizando dos precursores de bario.

Cabe notar que las piezas conformadas con sólidos obtenidos por coprecipitación y sometidos a temperaturas de 1300°C, fundieron, por lo que la máxima temperatura utilizada para estudiar estas muestras fue 1250°C. De acuerdo a las curvas de densidad en función de la temperatura, figura 3.5(a), se pudo establecer que la temperatura más adecuada para sinterizar las piezas constituidas con polvos sintetizados por coprecipitación es de 1200°C, mientras que para los sólidos obtenidos por Pechini, la temperatura más adecuada para sinterizarlas fue

de 1300°C, aunque observando la figura 3.5(b) con esta temperatura no se alcanza la máxima densidad para el sólido compactado.

Antes de realizar el estudio para determinar el tiempo óptimo de sinterización, se sometieron a prueba los sólidos dopados con estroncio y lantano, los cuales fueron previamente prensados uniaxialmente bajo la presión establecida anteriormente. Los polvos cerámicos sintetizados por el método de coprecipitación correspondientes a los sistemas $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ y $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, y obtenidos bajo los mejores parámetros de síntesis, tal como se reportó en el capítulo 2, fueron sometidos a la temperatura de sinterización establecida con base a la figura 3.5(c), obteniéndose valores de densidad de 2.8 g/cm³, para la muestra BSTAAc4%, 3.01 g/cm³, BSTAAc 40% y 3.15 g/cm³, BLTAAc 0.3%. Los valores indicados son bajos lo que hace prever un alto grado de porosidad.

De manera similar se sometieron a la temperatura establecida, con base a la figura 3.5 (b), piezas conformadas con polvos sintetizados por el método Pechini de los sistemas de titanato de bario dopado con estroncio y lantano, (BST AAc y BLT CAp). Con sorpresa se encontró que estos sólidos se fundieron a la temperatura de 1300°C (2h), por lo que fue necesario re-evaluar la curva de densificación de los sólidos de BaTiO₃ obtenidos por Pechini utilizando precursor acetato de bario, figura 3.5(a), para tomarla como referencia a la hora de sinterizar los sólidos dopados mediante este método y utilizando este precursor.



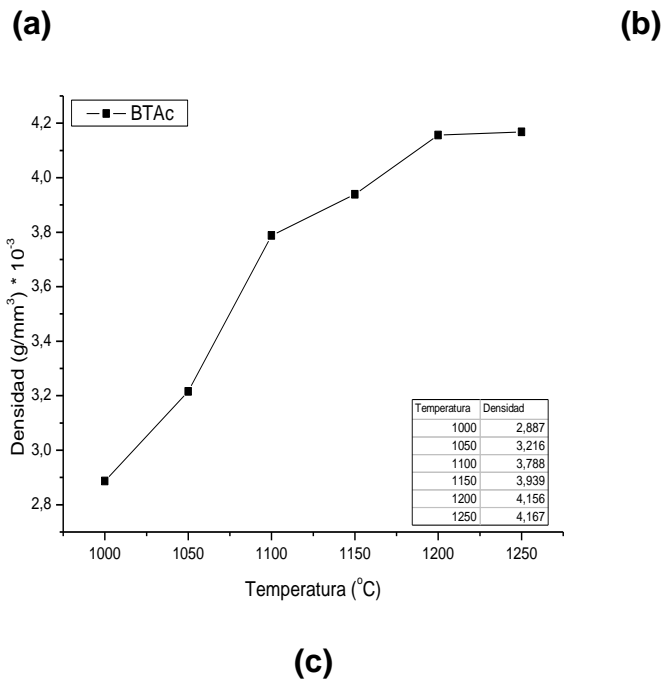


Figura 3.5 Curvas de densidad en función de la temperatura correspondiente a sólidos conformados utilizando polvos obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini), tanto con precursor carbonato de bario BTCp (a), como acetato BTAp (b) y coprecipitación BTAc (c).

Los sólidos de BaTiO_3 conformados con polvos obtenidos por el método Pechini, utilizando precursor acetato (BTAp), fueron sometidos a temperaturas entre 1000 y 1250°C durante dos horas; estos se fundieron a 1250°C, por lo tanto la máxima temperatura que se utilizó para sinterizar las piezas sin que ellas se fundieran fue de 1200°C, tal como se observa en la figura 3.5 (a).

Una vez determinada la temperatura más adecuada de sinterización, 1200°C, para conformados utilizando polvos obtenidos tanto por coprecipitación como por

pechini, se procedió a establecer el tiempo del tratamiento térmico. Para ello se eligieron tiempos de duración del tratamiento térmico desde 1 hora hasta 5 horas, manteniendo el programa de calentamiento antes mencionado (figura 3.4).

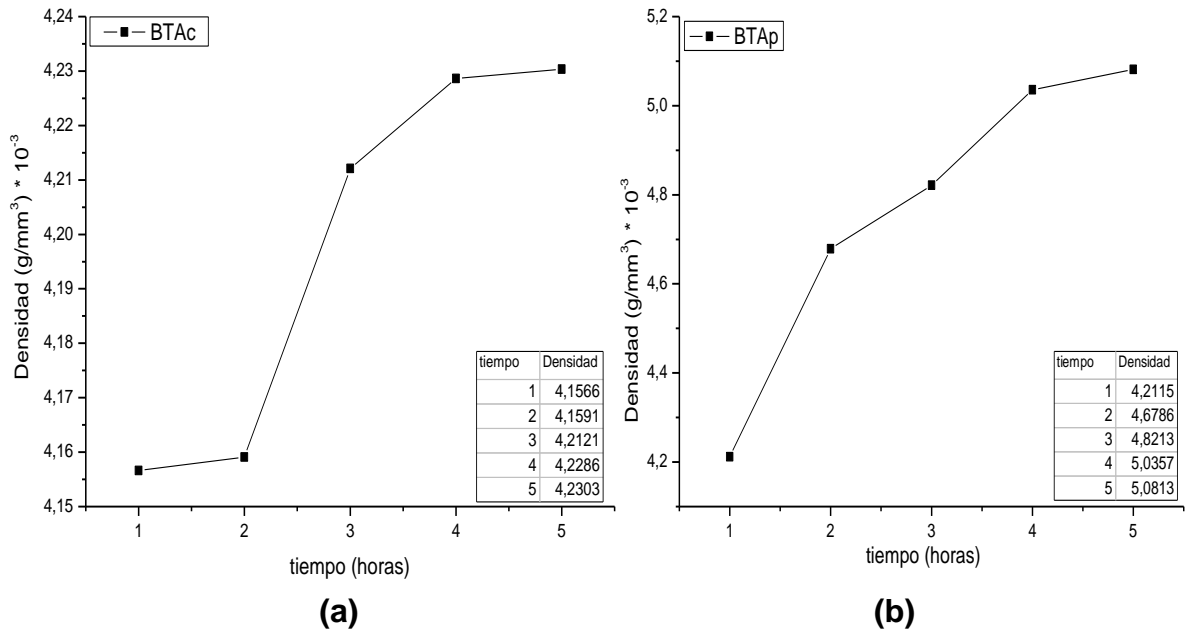


Figura 3.6. Curvas de densidad en función el tiempo, a temperatura constante $T=1200^{\circ}\text{C}$, de piezas conformadas con polvos obtenidos por el método de coprecipitación, BTAc, (a) y precursor polimérico (Pechini), BTAp (b).

Al finalizar el tratamiento térmico se evaluó y promedió, la densidad de cada muestra del modo descrito anteriormente, obteniéndose las curvas de la figura 3.6; de ellas se determinó el tiempo más adecuado de sinterización para los sólidos conformados con polvos obtenidos por coprecipitación (BTAc) y Pechini (BTAp).

Se puede notar de la figura 3.6 que tanto para los sólidos obtenidos por coprecipitación, 3.6(a), como para los obtenidos por Pechini, 3,6 (b), con precursor

acetato de bario, el tiempo más adecuado de sinterización es cuatro (4) horas a la temperatura de 1200°C.

Con base en los resultados anteriores se puede concluir que para realizar la etapa de sinterización se tendrán en cuenta las condiciones dadas en la tabla 3.1 para los diferentes sistemas de polvos cerámicos estudiados.

Tabla 3.1 parámetros de sinterización para los diferentes sistemas estudiados

Sólido	Temperatura (°C)	tiempo (horas)
BTAc	1200	4
BTCp	1300	2
BST AAc 4, 40%	1200	4
BST AAp 4, 40%	1200	4
BLT AAc 0.3%	1200	4
BLT CAp 0.3%	1200	4

Para reiterar, y corroborar, los datos de densidad indicados anteriormente se empleo el método de arquímedes para medir la densidad de estos sólidos. El método de arquímedes consiste en medir el peso de la muestra en aire (P_a), el peso de la muestra sumergida en agua (P_{sm}) y el peso saturado luego de secarla superficialmente (P_{st}). La densidad aparente del material se puede expresar, con relación a la del agua, a partir de la siguiente fórmula ^[1]:

$$\delta_r = P_a / V \quad (3.2)$$

de la cual $V = [(P_{st} - P_{sm}) / \delta_{H_2O}]$ y δ_{H_2O} es la densidad del agua a la temperatura de trabajo. Este método de determinación de la densidad requiere que los materiales se encuentren lo suficientemente compactados y densos de modo que no sufran

roturas al sumergirlos en el líquido de referencia. Por tal motivo, no es un método recomendable para la determinación de densidad de materiales en verde.

La tabla 3.2 muestra la comparación de densidades calculadas por el método convencional y por el método de arquímedes. Se puede notar que las densidades calculadas por el método convencional no están tan alejadas de las calculadas por el método de arquímedes, es por ello que se puede considerar los datos de densidad utilizados anteriormente, confiables.

Por otro lado, se puede observar que con la incorporación del estroncio y del lantano, ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ y $Ba_{1-x}La_xTiO_3$), se redujo la densidad con respecto al $BaTiO_3$.

Si se comparan las densidades del $BaTiO_3$ obtenidas por el método de arquímedes con su densidad teórica, 6.15 g/cm^3 , se puede concluir que las densidades son relativamente bajas. Estas bajas densidades del material sinterizado se pueden justificar considerando una alta porosidad en el mismo, probablemente debido a que la presión no fue suficiente a la hora de conformar el material en verde.

También se podría justificar considerando la naturaleza de los precursores empleados así como el método de síntesis; como se puede observar, las curvas de densificación del material sintetizado empleando como precursor de bario, el acetato, registraron una menor densidad que los sintetizados con carbonato de bario, como precursor de bario, tanto para el método de coprecipitación como para el método Pechini. Además cabe notar que los sólidos conformados con polvos obtenidos por el método Pechini presentaron mayor densidad que los obtenidos por el método de coprecipitación.

Tabla 3.2. Valores de densidad calculadas por el método convencional y por el método de arquímedes para cada uno de los sistemas estudiados.

Sólidos	Densidad (g/cm ³)		% densidad respecto a la teórica
	Método convencional	Método de arquímedes	
BTAc 1200°C/4h	4.16	4.67	75.94
BTCp 1300°C/2h	5.34	5.49	89.27
BST AAc 4% 1200°C/4h	3.4	4.34	70.57
BST AAc 40% 1200°C/4h	3.6	4.52	73.50
BST AAp 4% 1200°C/4h	4.24	4.39	71.38
BST AAp 40% 1200°C/4h	3.28	3.8	62.80
BLT AAc 0.3% 1200°C/4h	3.58	5.31	86.34
BLT CAp 0.3% 1200°C/4h	4.17	5.43	88.30

3.4. CONCLUSIONES

Los parámetros óptimos de sinterización para el BaTiO₃ sintetizado fueron: 170MPa de presión. Un tratamiento térmico de 1250°C durante 4 horas para los sólidos obtenidos por el método de coprecipitación; 1300°C durante 2 horas para los obtenidos por pechini y 1200 °C durante 4 horas para los sistemas dopados con estroncio y lantano Ba_{1-x}Sr_xTiO₃, Ba_{1-x}La_xTiO₃.

Mediante las curvas de densidad en función de la temperatura, se pudo observar que al emplear precursores como el acetato de bario y acetato de estroncio se reduce la temperatura de fusión del material.

Las densidades obtenidas son relativamente bajas respecto a la teórica, debido a la baja densidad en verde que se obtuvo. Por otro lado, los sólidos conformados con polvos obtenidos por el método Pechini presentaron mayor densidad que los obtenidos por el método de coprecipitación.

La presión de 170 MPa, no fue suficiente para garantizar una buena densidad en verde, debido al pequeño tamaño de partícula de los polvos sintetizados tanto por el método de coprecipitación como por Pechini.

3.5. REFERENCIAS

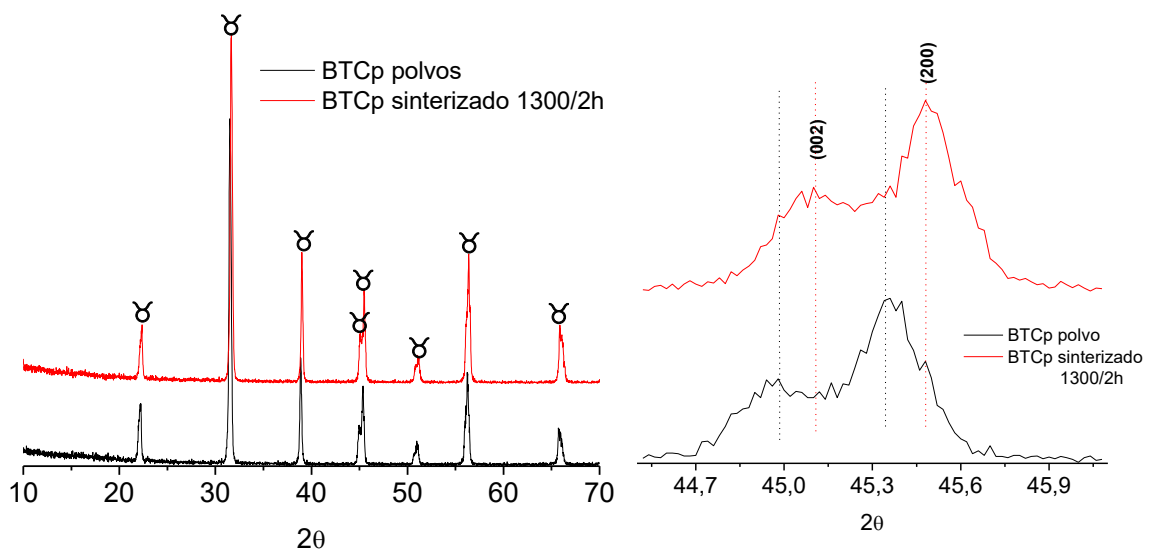
- [1] Brzozowski, E. Desarrollo de Cerámicos Basados en BaTiO₃ para su Aplicación en la Industria Electrónica, Tesis doctoral, universidad de mar del plata, argentina, 2000.
- [2] Ordoñez, S. M. Materiales Cerámicos, presentación, Departamento de Ingeniería Metalúrgica Universidad de Santiago de Chile.
- [3] Sánchez M. M, tema 6. Conformado y compactación, tecnun
- [4] Terpstra R.A, Pex P.P.A.C, Vries H.A., Ceramic Processing, Champman and Hall, 1995.
- [5] Cuesta C.A. Diseño de materiales basados en BaTiO₃, con microestructura controlada aplicables como condensadores cerámicos multicapa. Tesis doctoral., Universidad Autónoma de Madrid., 1994.
- [6] Fernández L.J, Influencia del procesamiento cerámico en las relaciones microestructurales y propiedades del BaTiO₃. Tesis doctoral, Universidad autónoma de Madrid, 1990
- [7] Hill D.C, H.L. Tuller, Ceramic Sensors: Theory and Practice. En Ceramic Materials for electronics, Ed. R.C. Buchanan, Marcel Dekker, Inc., New York, (1986), 265.
- [8] Goodman G., Ceramic Capacitor Materials. En Ceramic Materials for electronics: Processing, Properties and Applications. Ed. R.Buchanan, M.Dekker Inc., NY y Basel, 1986. 79 – 138.

4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

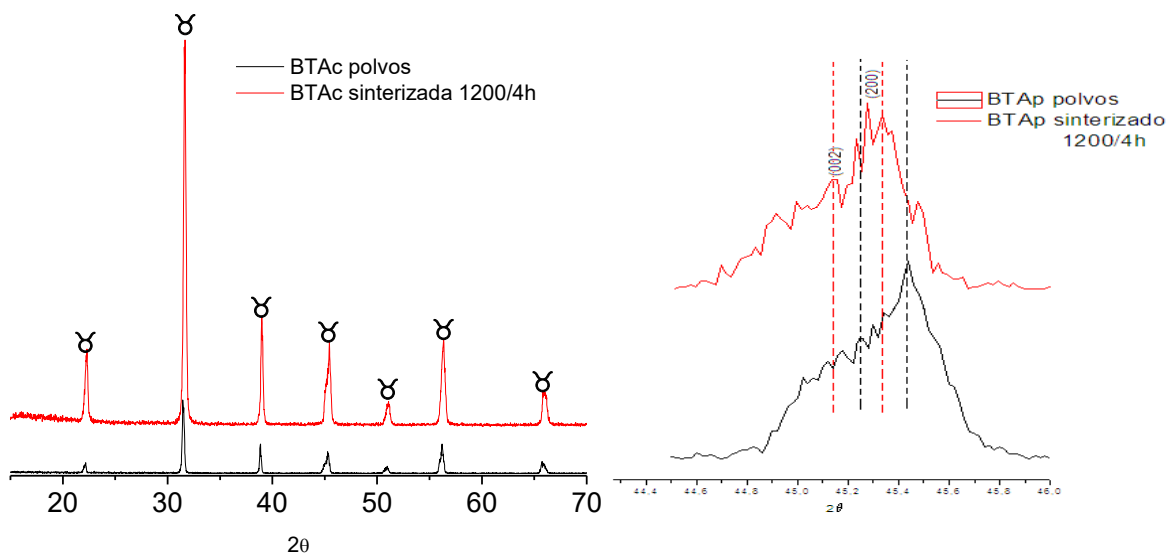
4.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

4.1.1. FASES CRISTALINAS

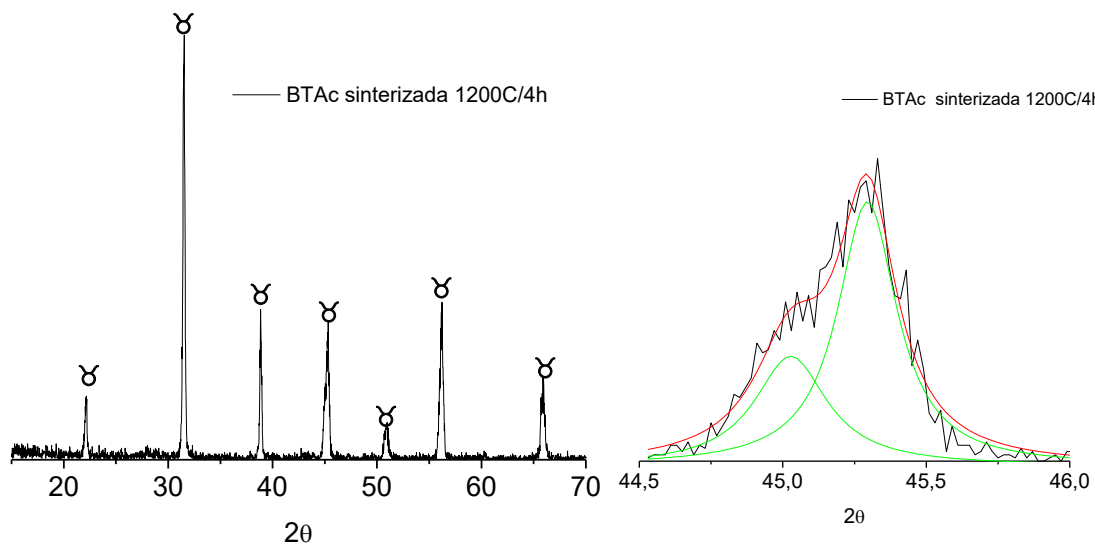
Las muestras conformadas, y posteriormente sinterizadas a las condiciones definidas previamente, se analizaron utilizando difracción de rayos X para determinar el efecto de la temperatura de sinterización sobre la fase cristalina presente en la muestra.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1. Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos conformados con polvos sintetizados por el método Pechini, BTCp (a), BTAp (b) y coprecipitación (c), destacando los utilizando para determinar el grado de tetragonalidad de la muestra (picos (002) y (200)).

Como se observa en los difractogramas de la figura 4.1, para las muestras conformadas con polvos obtenidos por Pechini empleando como precursor carbonato de bario, la fase tetragonal se preserva aunque hay un leve corrimiento de los picos (002) y (200), empleados para el análisis cualitativo de esta fase, figura 4.1 (a). Algo similar ocurre con los sólidos obtenidos por el método de coprecipitación BTAc y posteriormente sinterizados, figura 4.1(c). Para la muestra obtenida por Pechini, empleando como precursor acetato de bario, se pudo observar un favorecimiento en la separación de estos dos picos, lo que indicaría un beneficio de la fase tetragonal con la sinterización.

De acuerdo con los resultados anteriores, el titanato de bario fase pura, independiente del método de síntesis, no presentaría cambios significativos en la tetragonalidad de la muestra, respecto a la de partida.

4.1.2. MICROESTRUCTURA

En el presente trabajo, el análisis por MEB se realizó sobre las muestras sinterizadas. El material sinterizado se fracturó y se analizó en fresco las superficies obtenidas, para conocer el tamaño promedio de los granos, así como su morfología, y la presencia de porosidad; también se examinaron superficialmente, para determinar el estado del conformado.

La microestructura típica del BaTiO₃ obtenido por el método de coprecipitación (figura 4.2 (b)), después del sinterizado, consiste en una matriz de granos pequeños que rodea a granos de gran tamaño que han crecido exageradamente, esto puede explicar teniendo en cuenta que el polvo cerámico de partida no presentó una distribución homogénea de tamaños de partícula, La presencia de aglomerados duros en el polvo cerámico genera un crecimiento exagerado debido a la tendencia que tienen las partículas que componen el aglomerado a densificar entre sí, sinterización intra-granular, este tipo de microestructura resulta poco

conveniente debido a la dificultad de garantizar la reproducibilidad de las propiedades eléctricas del material. Por el contrario de la fotografía de la muestra sintetizada por el método Pechini, y posteriormente sinterizada figura 4.2 (b), se puede observar una distribución de tamaño grano homogénea, sin presencia de granos con tamaño exagerado como en el caso anterior, figura 4.2 (a). Por otro lado se puede observar un alto grado de porosidad, en ambas muestras, lo que estaría reiterando la baja densidad que reportaron estas, tal como se indicó en el capítulo 3.

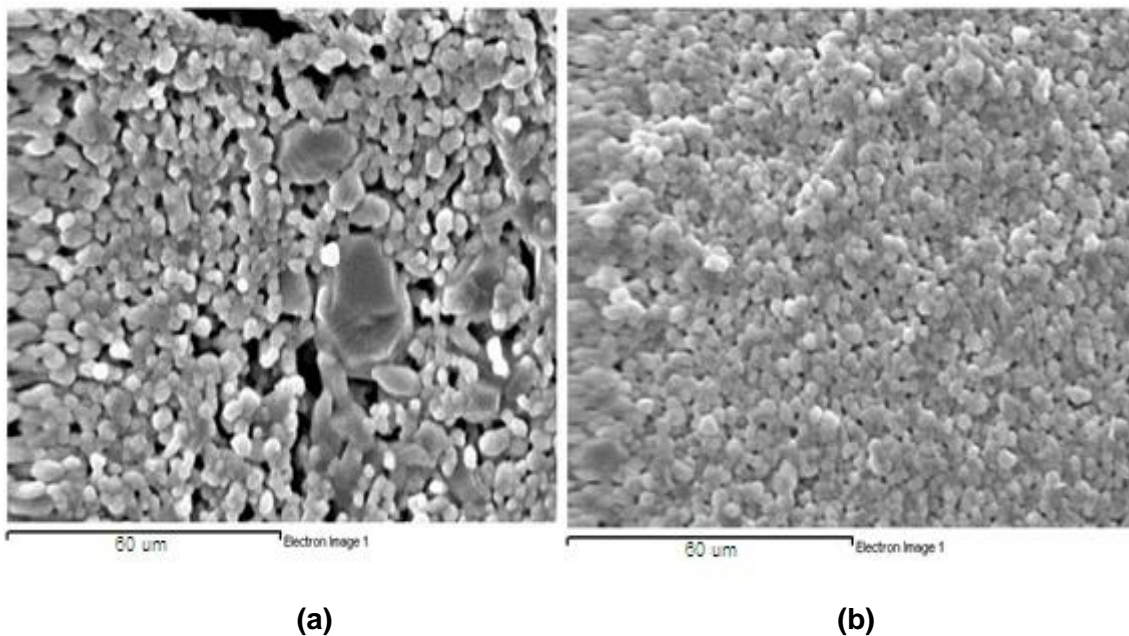


Figura 4.2. Micrografías MEB de los sólidos obtenidos por el método Pechini, BTCp (a) y por el método de coprecipitación, BTAc (b), después de la etapa de sinterizado.

El tamaño de grano promedio que registra la muestra obtenida por Pechini es de aproximadamente $3.0679 \mu\text{m}$, mientras que la obtenida por el método de coprecipitación fue de $5.1222 \mu\text{m}$. Los valores indicados de tamaño de grano se obtuvieron mediante un promedio realizado a 50 datos, utilizando la herramienta software DMP 1000 del programa de análisis ZView.

De acuerdo a lo anterior, por sus características microestructurales la muestra más adecuada para caracterizar eléctricamente fue la obtenida por el método Pechini, denominada BTCp, sinterizada a 1300°C durante 2 horas.

Si se analizan las muestras de BaTiO₃ dopadas con estroncio y lantano, sintetizadas por el método de coprecipitación y Pechini, con base en una vista general de la muestra alrededor de 60 μm, se puede notar un crecimiento anormal de los granos en todas las muestras obtenidas por coprecipitación, independiente del porcentaje y naturaleza del dopante (figuras 4.3 (a), (b) y (f)). De igual forma, como se observó en la fase pura sinterizada por este método, se puede observar un alto grado de porosidad.

Por otro lado, las muestras obtenidas por Pechini presentaron mayor homogeneidad microestructural, figuras 4.3 (c) y (d). En estas muestras se observaron pocos granos anormales con baja porosidad intragranular y separados entre sí por una matriz de granos pequeños. En la muestra dopada con 4% de estroncio, figura 4.3 (c), existen aglomerados de gran tamaño con una porosidad menor. Por otro lado, la muestra dopada con lantano, obtenida por este método, presentó una gran homogeneidad, con una microestructura muy diferente a la observada en el resto de los sólidos, figura 4.3 (e).

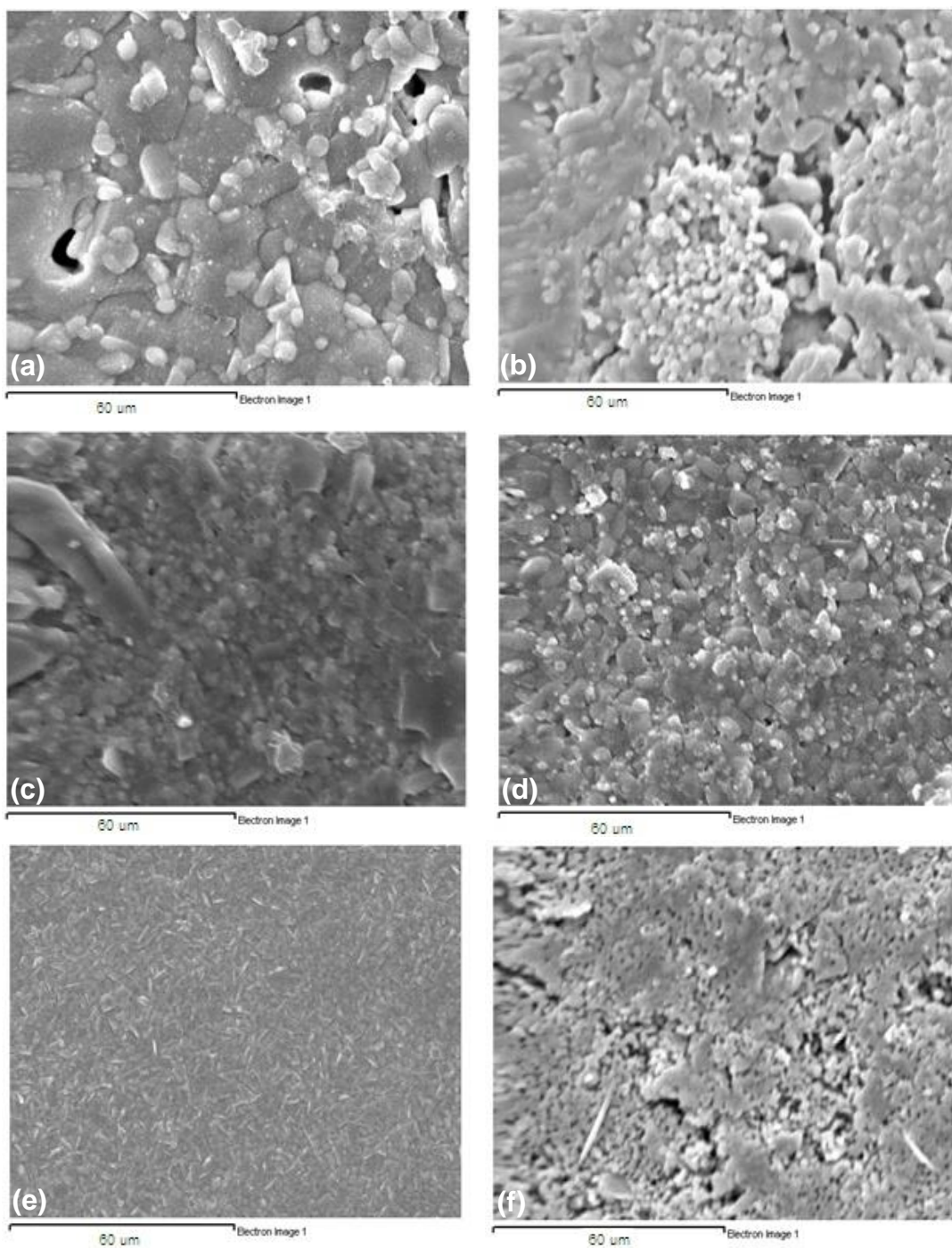


Figura 4.3. Fotografías de MEB correspondientes a sólidos sinterizados de los sistemas denominados (ver tablas 2.9 , 2.18 y 2.19): BSTAAc 4% (a), BSTAAc 40% (b), BST AAp 4% (c), BSTAAp 40% (d), BLT CAp 0.3% (e), BLTAAc 0.3% (f)

Tabla 4.1 tamaños promedio de grano de las muestras dopadas y sinterizadas

MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO (μm)
BSTAAc 4%	entre 30 y 5.4
BSTAAc 40%	entre 14.5 y 3.3
BSTAAp 4%	entre 15.1 y 3.8
BSTAAp 40%	entre 7.1 y 2.2
BLTAAc 0.3%	3.8
BLTCAp 0.3%	3.8 (largo de las laminas)

Con el fin de conocer más sobre la microestructura de estas muestras, se seleccionaron sólidos tanto de los conformados con polvos sintetizados por coprecipitación como por Pechini, de las dopadas con 40% en moles de estroncio y de las dopadas con 0.3% en moles de Lantano, para analizarlas con un microscopio, que tiene más alta resolución; los resultados obtenidos se muestran a continuación.

En las fotografías obtenidas con MEB que constituyen las figuras 4.3 a 4.6, se aprecian los cambios microestructurales del BaTiO_3 dopado con estroncio al 40% y con lantano al 0.3%, independiente del método de síntesis, para una temperatura de sinterización de 1200°C durante 4 horas. En cada serie de fotografías, a) corresponde a una vista general de la superficie de la pieza sinterizada. b), a una vista general de la superficie fracturada en fresco, y las fotos c), d), a una ampliación de b).

En las fotografías de las figuras 4.4 y 4.6 se puede observar la existencia de una gran diversidad de tamaños de grano en las muestras dopadas tanto con estroncio como con lantano, cuyos polvos fueron sintetizados por coprecipitación. El

crecimiento anormal de grano también se observó en el BaTiO₃, no dopado, conformado con polvos sintetizados por el mismo método, figura 4.2 (a).

Estas muestras dopadas presentaron granos de tamaño entre 5.87 y 15 μm inmersos en una matriz de granos finos, cuyo tamaño es inferior a los 0.5 μm. Además, es notable la porosidad entre los granos de mayor tamaño. En cuanto a la superficie de estos sólidos se puede observar una gran cantidad de fisuras y porosidad.

Las fotografías de las figuras 4.5 y 4.7, correspondientes a los sólidos dopados con estroncio y lantano, respectivamente, conformados con polvos sintetizados por el método de Pechini, presentaron mejor homogeneidad microestructural aunque también exhibieron porosidad.

En la figura 4.5, correspondiente a la muestra BSTAAp 40%, se nota una alta densificación, aunque no es posible apreciar los granos a esta magnificación, es muy probable que a esta muestra sea necesario realizarle un procedimiento previo, ataque térmico o químico para resaltar los bordes de grano; su superficie, es muy regular y no se observa mucha porosidad.

En cuanto a la muestra dopada con 0.3% en moles de lantano (figura 4.7), conformada a partir de polvos sintetizados por Pechini, presentó una morfología de grano particular: es posible que durante la etapa de sinterización, se hubiera favorecido el crecimiento de los granos en una dirección particular, característica que no se observó en las otras muestras, ya que la morfología que presentaron estos granos es laminar, distinta a la de otras muestras que son del tipo esferoidal. Como se puede apreciar, esta muestra también presenta alta porosidad.

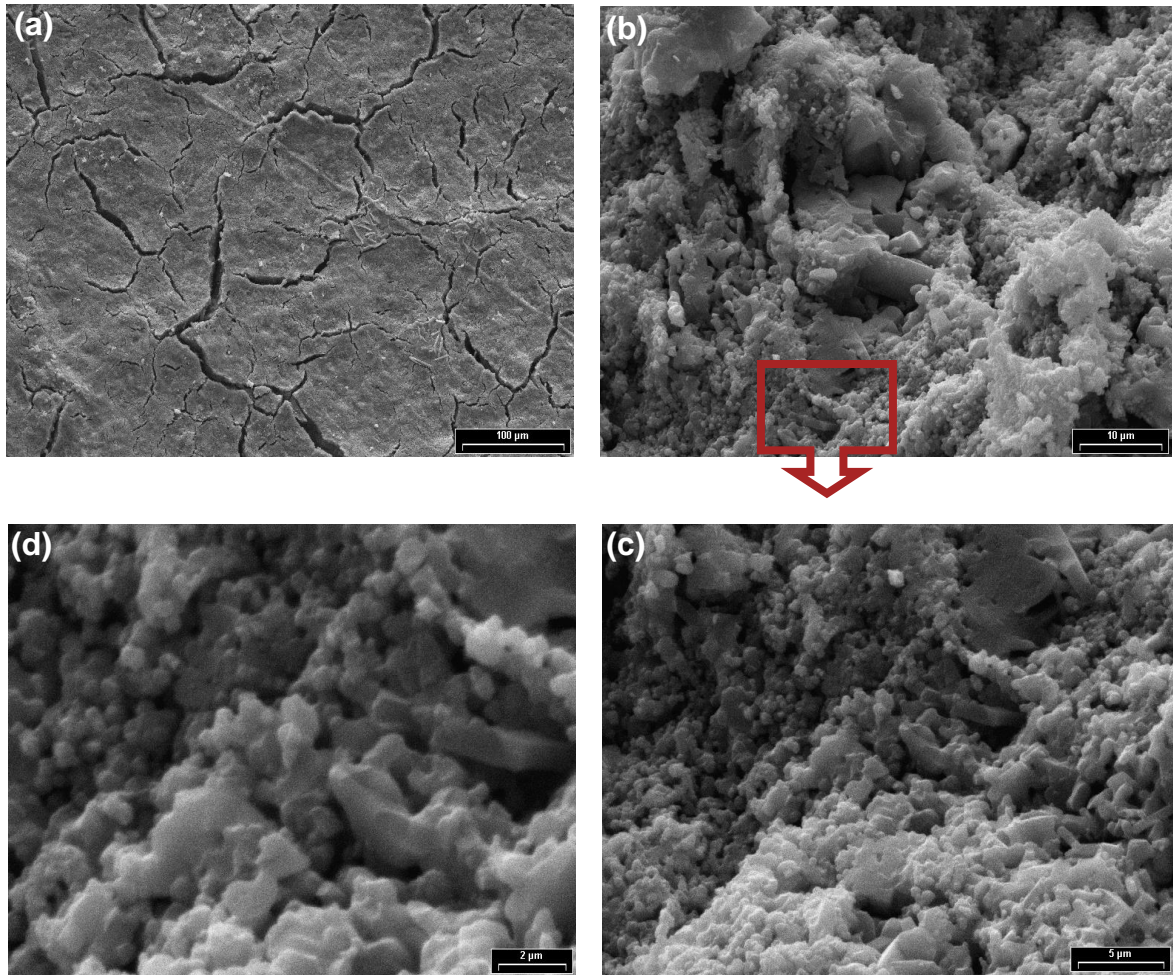


Figura 4.4. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BSTAAc 40%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 100 μm), (b) superficie de fractura en fresco(10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada en fresco con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente)

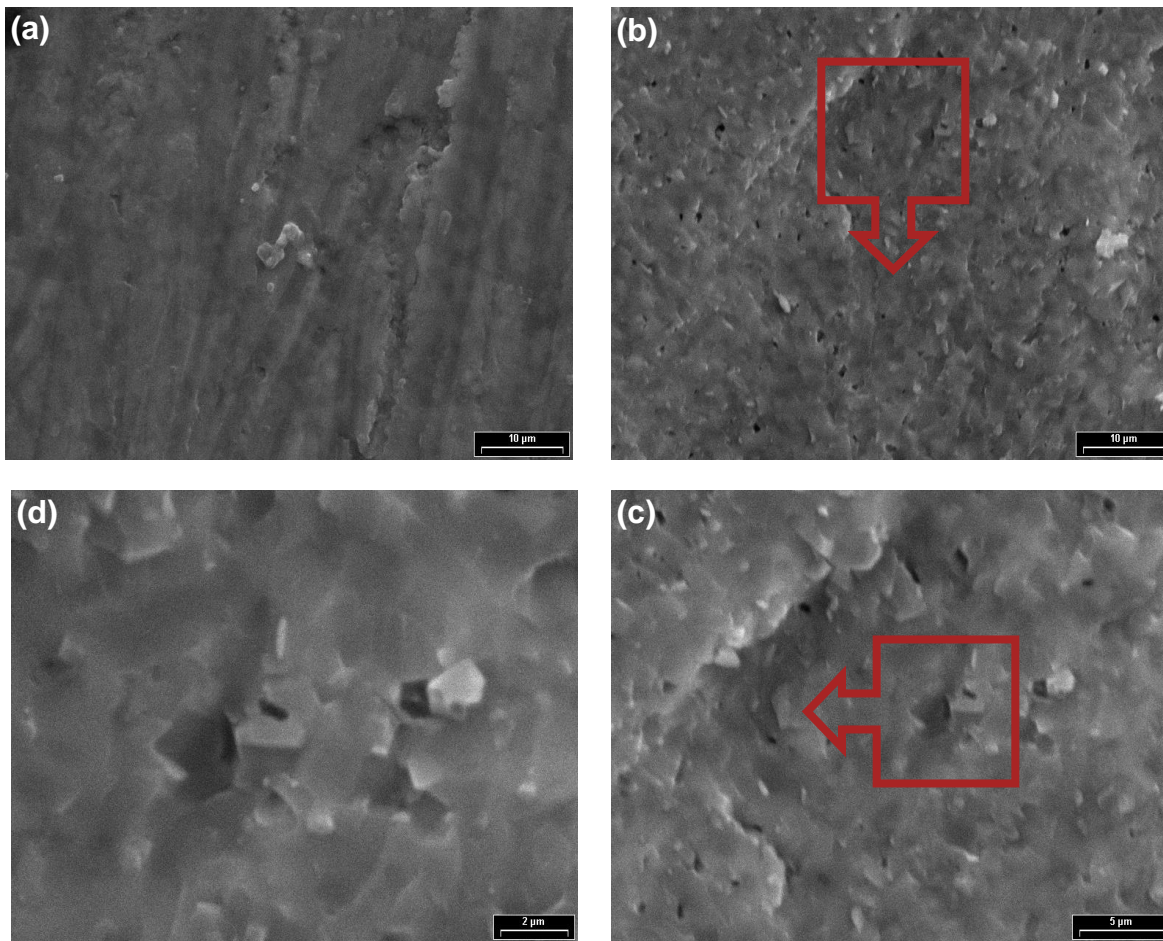


Figura 4.5. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BSTAp 40%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 10 µm), (b) superficie de fractura en fresco (10 µm) y (c) y (d) superficie fracturada en fresco con diferente magnificación (barra de 5 y 2 µm respectivamente)

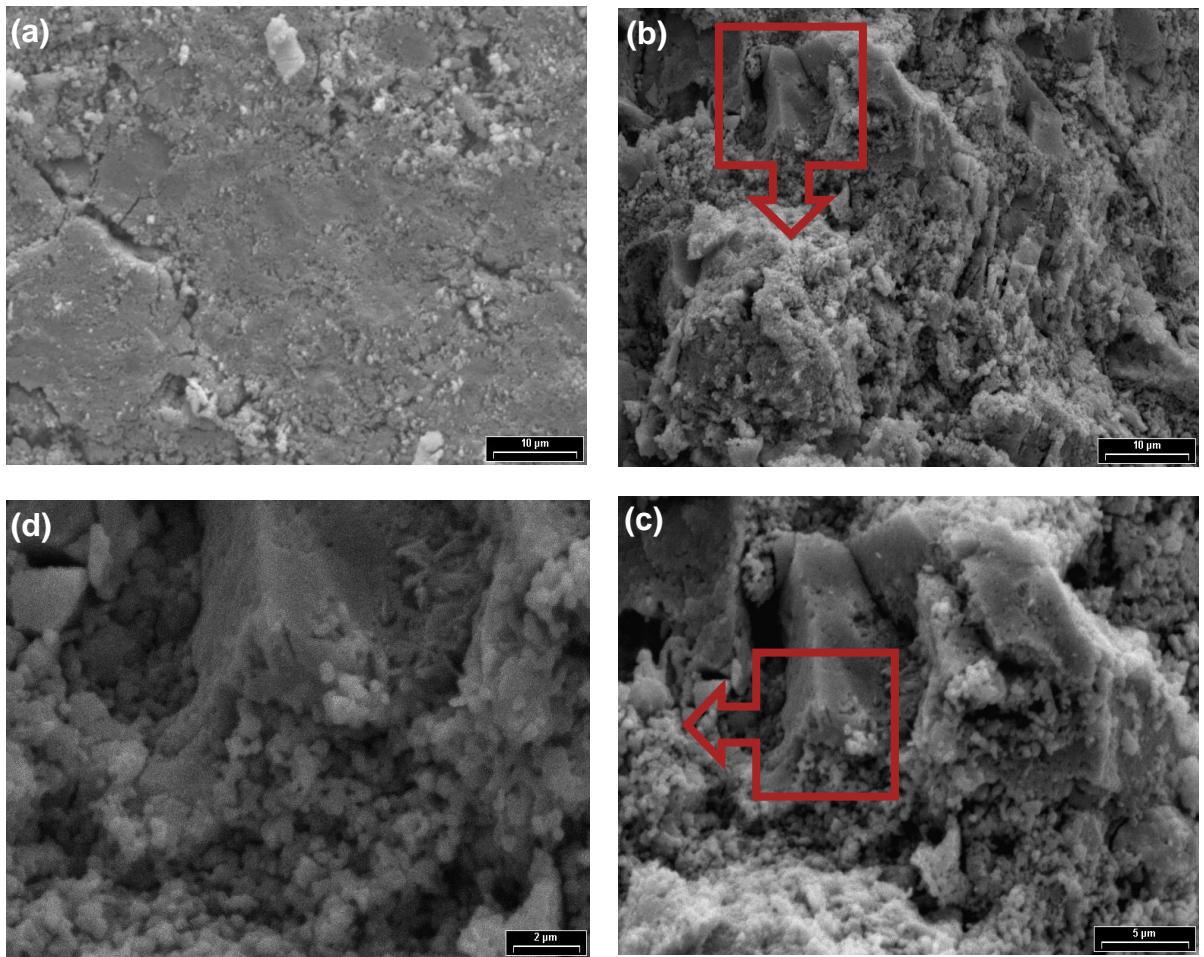


Figura 4.6. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BLTAAc 0.3%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 10 μm), (b) superficie de fractura en fresco (10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada en fresco con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente)

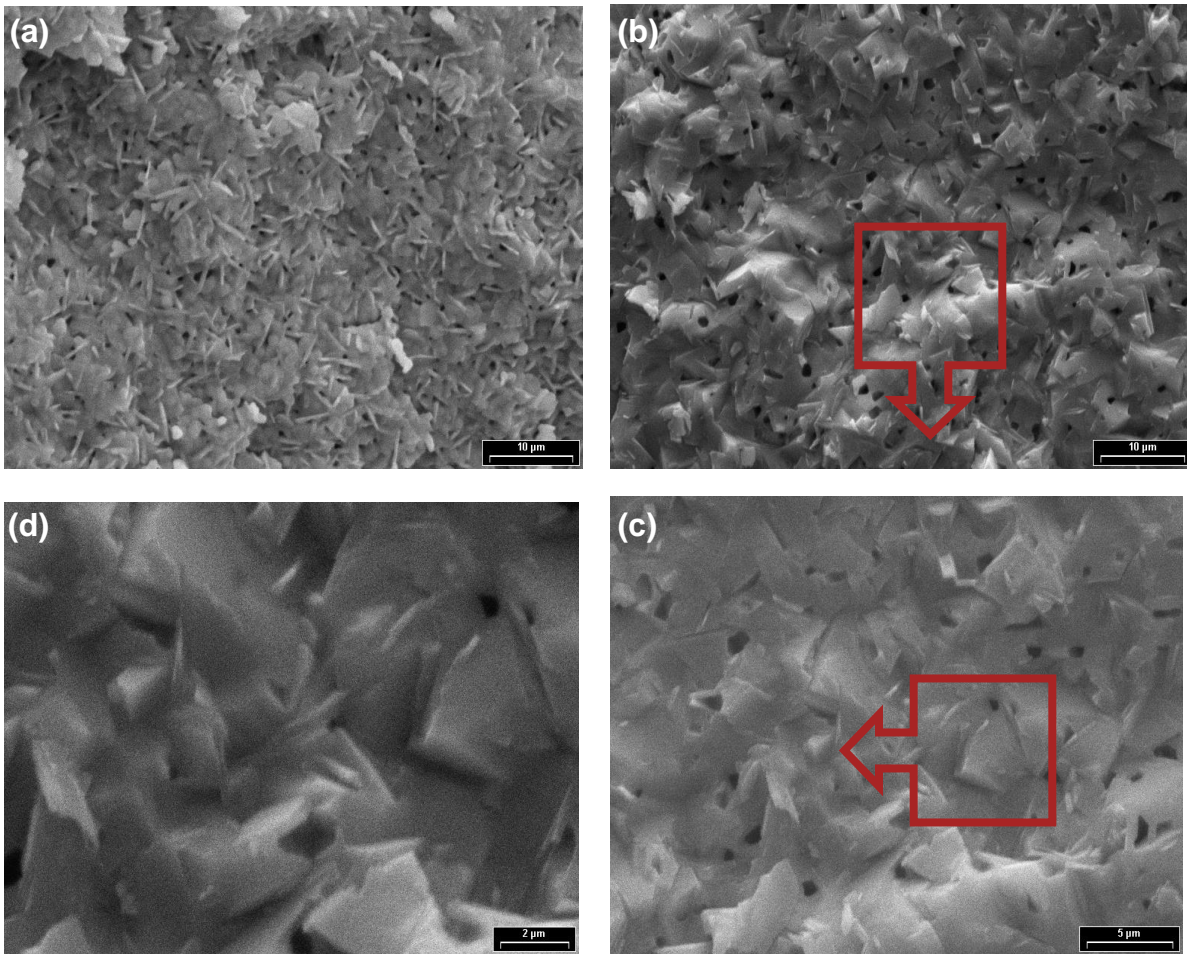


Figura 4.7. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a la muestra , BLTCap 0.3%: (a) superficie de la muestra sinterizada (barra 10 μm), (b) superficie de fractura en fresco (10 μm) y (c) y (d) superficie fracturada en fresco con diferente magnificación (barra de 5 y 2 μm respectivamente).

4.2. PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DEL BaTiO₃

4.2.1. ASPECTOS GENERALES

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921 por J.Valasek ^[1] durante investigaciones sobre la sal de Rochelle (NaKC₄H₄O₆.4H₂O). La siguiente sustancia ferroeléctrica descubierta fue KH₂PO₄, en 1935. Pocos años más tarde (en 1944), se descubrió que el BaTiO₃ también presentaba propiedades ferroeléctricas. Este descubrimiento marcó un profundo avance en lo que respecta al desarrollo de materiales para aplicación en electrónica

La ferroelectricidad del BaTiO₃ tiene su origen en su estructura de baja simetría. Como los iones Ti⁴⁺ disponen de un espacio relativamente grande dentro del octaedro de oxígeno, la acción de un campo eléctrico puede desplazarlos de su posición de equilibrio (figura 4.8), lo que ocasiona que, el octaedro formado por el TiO₆⁸⁻ presente alta polarizabilidad. En el BaTiO₃ esta gran polarizabilidad da lugar a la aparición de una polarización espontánea tal que el ion Ti⁴⁺ puede desplazarse de su centro de simetría original aún sin la acción de un campo eléctrico. Sin embargo no debe olvidarse que estas propiedades también se observan en BaTiO₃ policristalino, lo que indica que, en todo el material, el desplazamiento promedio de todos los iones Ti⁴⁺ ocurre en una sola dirección. Si este efecto se reproduce en el policristal, el resultado es una “columna” de iones Ti⁴⁺ desplazados en la misma dirección. Cuando esto sucede, los octaedros TiO₆⁸⁻ se orientan en forma paralela dentro de regiones locales, tal que a estas regiones formadas por los dipolos de TiO₆⁸⁻ se denominan dominios. Cuando la orientación de los dipolos dentro de un dominio se varían con la aplicación de un campo eléctrico el material adquiere su carácter ferroeléctrico, tal como sucede en el caso del BaTiO₃ ^[2].

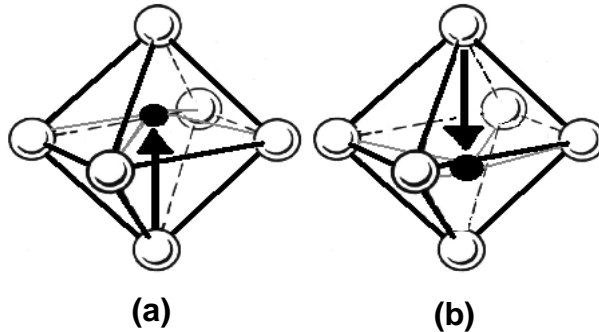


Figura 4.8. Movimiento del ion Ti^{4+} dependiendo de la dirección del campo eléctrico (a) hacia arriba o (b) hacia abajo.

4.2.2. DOMINIOS FERROELÉCTRICOS EN EL $BaTiO_3$

Una consecuencia inmediata del fenómeno de polarización espontánea, en un material, es la aparición de una densidad de carga superficial acompañada de un campo depolarizante E_D (figura 4.9). La energía asociada con la polarización en este campo se minimiza por un proceso en el cual el cristal se divide en muchas regiones polarizadas en distintas direcciones. Estas regiones se denominan “dominios” y el límite entre dichas zonas se denominan “paredes de dominios”. Las paredes de dominios tienen un espesor aproximado de 10 nm, que varía con la temperatura y la pureza del cristal. La energía asociada a una pared de dominios es el orden de 10 mJ m^{-2} . Así, la superficie del material se asemeja a un mosaico, con regiones bien diferenciadas que llevan cargas de signo opuesto entre sí. Esto resulta en una disminución de E_D y de la energía electrostática. Las paredes de dominios que separan regiones con ejes polares de orientación opuesta, se denominan paredes de 180° . El movimiento de las paredes de 180° no se encuentra acompañado por un cambio dimensional, sino que solo se invierte el eje polar. Si las paredes separan regiones cuyos ejes de polarización son perpendiculares entre sí se denominan paredes de 90° y su movimiento requiere

de la conversión de un eje polar a uno no polar y está acompañado por un cambio dimensional, figura 4.9 [3].

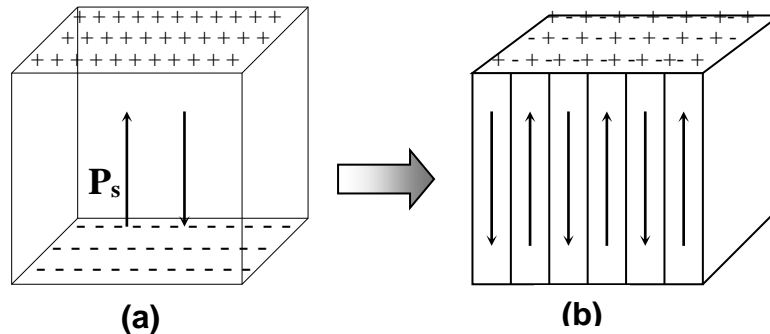


Figura 4.9 Cargas asociadas con la polarización espontanea (a), formación de dominios de 180°(b).

El material con un estado de multi-dominios puede ser transformado en un material mono-dominio mediante la aplicación de un campo eléctrico paralelo a la dirección del eje polar. Los dominios con un determinado momento polar, orientado en la dirección del campo, crecen a expensas de aquellos que están orientados en dirección opuesta, hasta que se obtiene una configuración única de dominios, figura 4.10 (b). La presencia de tensiones mecánicas en los cristales influye induciendo el desarrollo de dominios de 90° [4]; con esta configuración se relajan dichas tensiones. Este efecto resulta de particular importancia durante la transformación cúbica a tetragonal del $BaTiO_3$, cuando se enfría el material y pasa por la temperatura de Curie. En esta transición, los pequeños cristales están sujetos a fuertes tensiones mecánicas y como consecuencia de ello, en el estado tetragonal, se forman dominios configurados con orientación de 90° .

La estructura de dominios en un material policristalino es afectada por el tamaño de los granos, por la presencia de impurezas y poros. Estos factores pueden

limitar el movimiento de las paredes de dominios, ya sea por las tensiones inducidas por granos vecinos, por la naturaleza de los bordes de grano o por inclusiones. Como resultado de esto, la microestructura del cerámico tiene un importante efecto sobre las propiedades eléctricas del material.

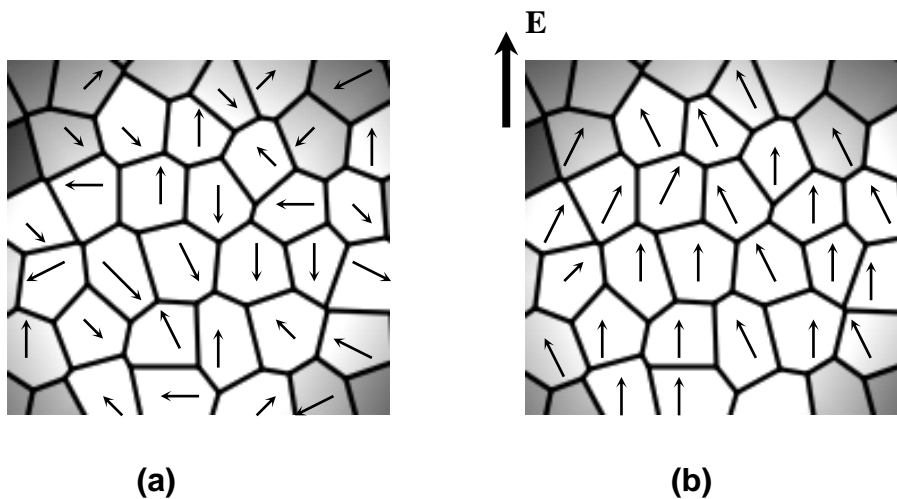


Figura 4.10 Polarización en un cerámico. Material con dominios desorientados (a), y otro con dominios orientados por acción de un campo eléctrico de módulo E (b) [4].

La existencia de una estructura de dominios en el BaTiO_3 resulta en una dependencia no lineal entre la polarizabilidad (P) y el campo eléctrico aplicado (E). Por esta razón, el BaTiO_3 es un material dieléctrico no lineal. La representación de la polarizabilidad (P) en función del campo aplicado (E) da origen a una curva de histéresis, como la de la figura 4.11.

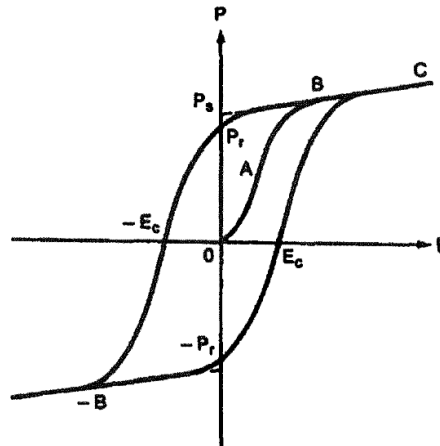


Figura 4.11 Curva de histéresis para un cerámico de BaTiO₃ [6].

Durante el ciclo de histéresis, se produce el movimiento de los dominios que está limitado por defectos estructurales y tensiones internas en los cristalitas. En analogía con los materiales ferromagnéticos, los ferroeléctricos, como el BaTiO₃, exhiben una polarización espontánea (P_s) que puede ser removida mediante la aplicación de un campo coercitivo (E_c) [5]. En particular, el BaTiO₃ puede mantener su polarizabilidad durante varios años luego de la aplicación de un campo eléctrico.

4.2.3. PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL BaTiO₃

Debido a los cambios en el parámetro de red de la estructura, y al cambio espontáneo de la polarización, se presenta un cambio en la constante dieléctrica (ϵ) del titanato de bario. La transformación cúbica a tetragonal, que ocurre cerca a la temperatura de 120 °C, ocasiona un cambio anisotrópico de la constante dieléctrica; si la temperatura decrece el valor de esta constante también decrece y entonces la polarización perpendicular (ϵ_{\perp}) empieza a incrementarse [7].

A la temperatura de Curie, los cambios de la constante dieléctrica (ϵ) están descritos por la ley de Weiss – Curie [7].

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (4.1)$$

donde C es la constante de Curie y T_c la temperatura de Curie.

Se puede observar que, después de superar la temperatura de Curie, el valor de la constante dieléctrica decrece rápidamente.

4.2.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL BaTiO₃

Se pueden observar diferencias significativas en las propiedades eléctricas del titanato de bario a temperatura ambiente al considerar su estado de pureza. El material a temperatura ambiente se puede considerar como un buen aislante debido a su alto valor de resistividad que oscila entre $10^9 - 10^{12} \Omega\text{-cm}$, con un “gap” de energía de 3eV [8].

Variando el estado de valencia del titanio de Ti^{+4} a Ti^{+3} se puede generar conducción tipo n a temperatura ambiente. Esta reducción del titanio se puede lograr calentando el material en una atmósfera reductora, favoreciéndose la producción de vacancias de oxígeno, ó por sustitución con dopantes apropiados, iones de Ba^{+2} y Ti^{+4} por iones de valencia superior.

Los procesos que ocurren a temperaturas relativamente altas afectan la microestructura del BaTiO₃ y determinan la concentración y distribución, de defectos cristalinos e impurezas que condicionan las propiedades eléctricas del material final.

4.2.5. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN LOS BORDES DE GRANO DEL BaTiO₃

La gran mayoría de las propiedades de los cerámicos presentan una fuerte dependencia con las características de los bordes de grano del material. Los bordes de grano por lo general, poseen una composición química y una estructura de defectos diferentes al interior de grano. La influencia de los bordes de grano aumenta cuando decrece el tamaño de grano, esto debido a que se incrementa la densidad de bordes de grano en el material. En este sentido, el BaTiO₃ no es una excepción y sus propiedades pueden ser reguladas mediante el control del tamaño de los granos.

La deformación tetragonal espontánea del BaTiO₃ (a temperatura ambiente) disminuye para tamaños de grano inferiores a $\approx 1 \mu\text{m}$ ^[9]. Este valor crítico se relaciona con la estructura que adopta la superficie de los granos y su contribución efectiva a las propiedades del material.

En efecto, en un material real existe un gradiente de tetragonalidad que puede ser considerado como una función de la distancia desde el borde de grano. La Figura 4.12 ilustra la continua transición que existe entre la simetría cúbica que predomina en el borde de grano y la estructura tetragonal en el interior. Esta transición estructural dentro de un grano de BaTiO₃ se denomina habitualmente gradiente de tetragonalidad y se encuentra relacionada con un exceso de energía interfacial. En este caso, la energía interfacial involucra la formación de una estructura cúbica en la región de borde de grano, pero dicha estructura no es termodinámicamente estable en el interior de grano por debajo de la temperatura de Curie. El efecto del tamaño de grano suele ser tan importante que, en algunas ocasiones, al enfriar el material hasta temperaturas inferiores a la temperatura de

Curie no se produce la transición cúbica – tetragonal. Así, la disminución del tamaño de los granos resulta en un engrosamiento de la región cúbica y en consecuencia decrece la tetragonalidad del volumen del material [9].

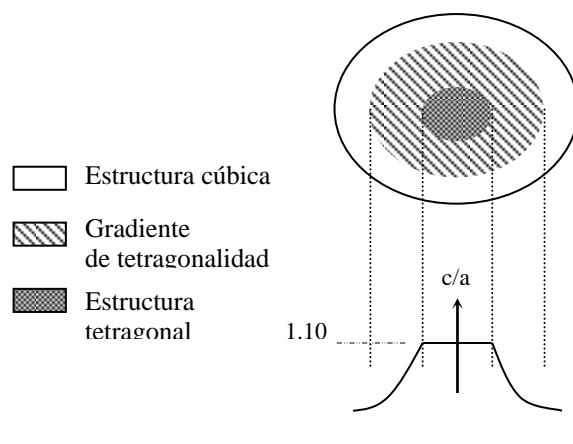


Figura 4.12 Representación esquemática del gradiente estructural dentro de un grano de BaTiO₃ [9].

Puesto que la deformación tetragonal se relaciona con la polarizabilidad, el tamaño de grano también ejerce un efecto significativo sobre la constante dieléctrica relativa (ϵ_r). La figura 4.13 ilustra la relación que existe entre constante dieléctrica (ϵ) y tamaño de grano del BaTiO₃.

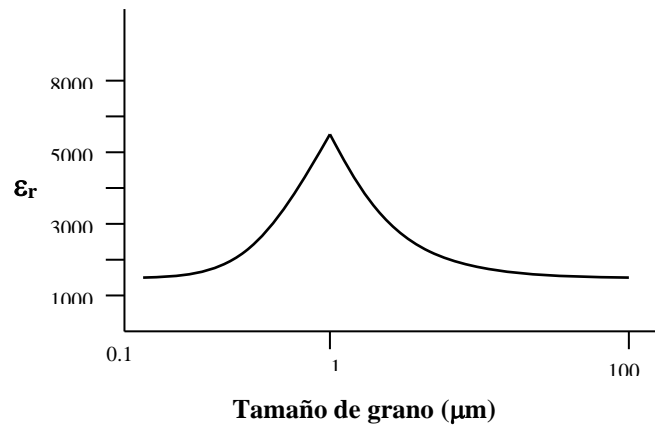


Figura 4.13 Constante dieléctrica relativa (ϵ_r) en función del tamaño de grano del BaTiO_3 [10].

Como se observa en la Figura 4.13, el BaTiO_3 policristalino presenta una constante dieléctrica máxima para granos cercanos a $0.8 - 1\mu\text{m}$, que luego disminuye conforme decrece el tamaño de grano.

Arlt y col^[10] han racionalizado este comportamiento en términos del tamaño crítico de las paredes de dominios de 90° . La energía total del sistema es una combinación de la energía mecánica de deformación y de la energía correspondiente a las paredes de dominios; en un estado de equilibrio, la energía total debe ser mínima. A partir de este concepto, dichos autores obtuvieron una relación entre el tamaño crítico de las paredes de 90° y el tamaño de grano del BaTiO_3 [10]:

$$d_e = [128 \pi \sigma g / (C_{11} S_3^2)]^{1/2} \quad (4.2)$$

donde σ es la energía de la pared de dominios ($3 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$), C_{11} es la constante elástica longitudinal promedio ($1.7 \times 10^{11} \text{ Pa}$) y S_3 es la deformación tetragonal de la celda unidad ($\approx 10^{-2}$). Al sustituir los valores correspondientes para el BaTiO_3 , se obtuvo [10]:

$$d_e \approx (2 \times 10^{-4} \times g)^{1/2} \quad (4.3)$$

La ecuación anterior coincide con los datos experimentales para tamaños de grano entre 0.8 y 1 μ m. Para tamaños menores, las tensiones inducidas en los granos son tan elevadas que reducen la tetragonalidad de la celda unidad y este modelo deja de responder.

Tanto el efecto directo de las tensiones internas de los granos como el número de paredes de dominios contribuyen a los cambios de ϵ_r con el tamaño de grano. Los dominios resultan fuertemente afectados por los dopantes y en consecuencia el tamaño de grano crítico, para el cual ϵ_r presenta un valor máximo, varía en un determinado rango de valores. No cabe duda de la importante influencia que el tamaño de grano ejerce sobre las propiedades dieléctricas pero el valor óptimo para cada composición debe ser determinado empíricamente.

4.3. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE MUESTRAS SINTERIZADAS DEL SISTEMA Ba-Ti

Una vez sinterizado el material en polvo obtenido, se procedió a evaluar su respuesta eléctrica frente a cambios de temperatura y frecuencia.

4.3.1. CURVAS DE CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA (ϵ Vs T)

Para determinar la respuesta eléctrica con la temperatura, se midió el cambio de la constante dieléctrica en un rango entre 25 y 160°C, calentando la muestra a una velocidad de 1°C/minuto. Las medidas de constante dieléctrica se realizaron con un impedancímetro Hewlett Packard LCR 4284A, a una frecuencia de 1 kHz (salvo excepciones especificadas convenientemente) y a una tensión de 1V.

En la Figura 4.14 se presentan las curvas de constante dieléctrica (ϵ) en función de la temperatura, para muestras conformadas con polvos obtenidos por el método de coprecipitación y pechini, denominadas BTAc y BTCp respectivamente, que contenían BaTiO₃ fase tetragonal y libre de fases secundarias. Para estas muestras, los valores de ϵ medidos a temperatura ambiente (1421 y 1196) corresponderían a los de un material de microestructura muy fina. Según los estudios realizados por Arl ^[10], el BaTiO₃ con tamaño de promedio de grano cercanos a 4 – 9 μm presentan una $\epsilon \approx 1200 - 2000$, los cuales corresponden a los valores de tamaño de grano obtenidos en estas muestras, figura 4.14.

Por otra parte, las curvas de las muestras BTAc y BTCp presentan una respuesta Curie – Weiss, con una temperatura de Curie bien definida. En primer lugar, se obtuvo un valor de $T_c=116^\circ\text{C}$ para el caso de la muestra obtenida por coprecipitación (BTAc), mientras que para la muestra obtenida por pechini (BTCp), la temperatura de Curie no superó los 98° , resultado que pone en evidencia el efecto del método de síntesis de la materia prima sobre las propiedades finales del producto.

En ambas muestras, la temperatura de la transición ferroeléctrica – paraeléctrica es inferior a la del BaTiO₃ policristalino puro (125°C). Cabe notar además, que para la muestra BTAc, ϵ no decae abruptamente alcanzando valores máximos de ϵ de 1978, a diferencia de lo que se observa para la muestra BTCp, con un valor máximo de ϵ igual a 4026. Como se pudo observar, en el numeral referente a la caracterización microestructural, las mismas son diferentes al comparar la muestra BTAc con la muestra BTCp. Esto se refleja también en el comportamiento eléctrico del dispositivo.

En materiales ferroeléctricos con microestructura fina, la polarización debida a la formación de dominios está impedida o limitada por el tamaño de grano. Esto resulta en la estabilización de un estado paraeléctrico a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie habitual. Este fenómeno es de particular importancia en materiales con microestructura muy fina, donde la influencia que ejerce el área ocupada por la región de carga espacial se hace más importante a medida que disminuye el tamaño de grano.

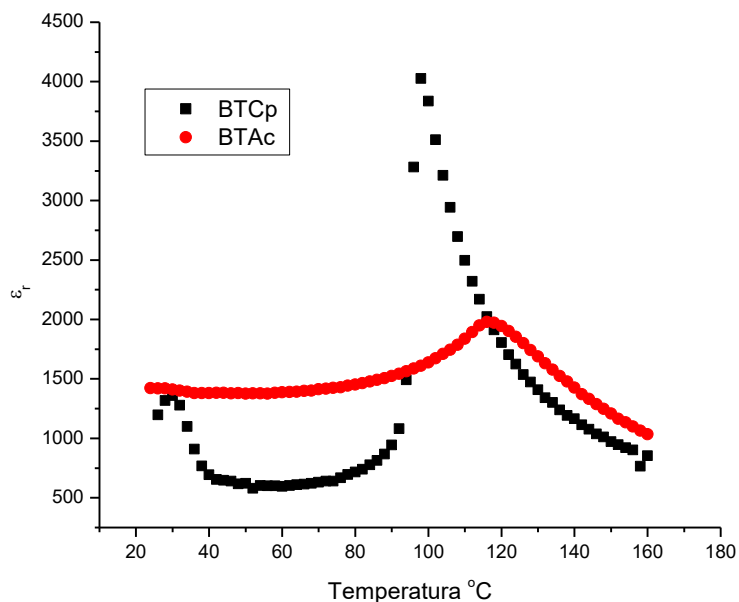


Figura 4.14 Curvas ϵ_r en función de la temperatura para muestras obtenidas por coprecipitación BTAc y por pechini (BTCp).

La disminución de la temperatura de Curie se podría relacionar con las tensiones internas generadas en los granos muy pequeños ^[11]. Al enfriar el material desde

temperaturas superiores a la de Curie, se produce la transformación cúbica – tetragonal. En estas circunstancias, se originan tensiones mecánicas, en cada grano, debido al cambio dimensional que supone dicha transformación. El material intenta relajar las tensiones a través de la formación de dominios ferroeléctricos pero debido a que la formación de dominios se encuentra limitada por un tamaño de grano muy pequeño, el material tiende a volver a la simetría cúbica. Por lo tanto, la disminución de la temperatura de Curie se debe fundamentalmente a la existencia de una fuerte componente pseudo-cúbica en los granos finos^[12].

En la Figura 4.15 se presentan las curvas de constante dieléctrica (ϵ) en función de la temperatura para muestras obtenidas por el método de coprecipitación y pechini, dopadas con estroncio al 40%, figura 4.15 (a) y lantano al 0.3%, figura 4.15 (b) denominadas BSTAAc, BSTACp, BLTAAc y BLTCAp, respectivamente.

El valor de constante dieléctrica medida a temperatura ambiente, de las muestras dopadas con Sr y conformadas con polvos obtenidos tanto por el método de coprecipitación como por pechini, está alrededor de 56 mientras que para las muestras dopadas con La el valor de ϵ es de 140, para la conformada con polvos obtenidos por coprecipitación, y 240, para la conformada con polvos sintetizados por Pechini.

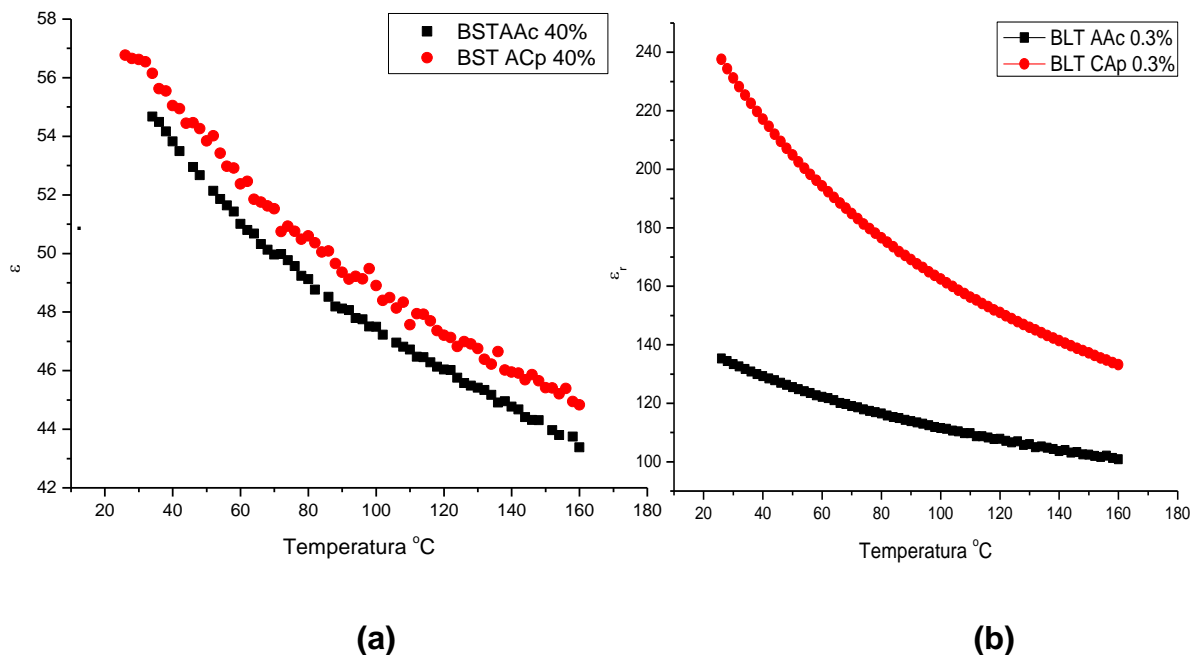


Figura 4.15 Curvas ϵ vs T para muestras dopadas con Sr obtenidas por el método de coprecipitación y pechini BSTAAc y BSTACp (a) y muestras dopadas con La obtenidas por coprecipitación y pechini, BLTAAc 0.3 y BLTCAp 0.3 (b).

Ninguna de las muestra dopadas, estudiadas en este trabajo, presentaron bajo las condiciones del ensayo una respuesta Curie – Weiss. Esto se podría justificar de la siguiente manera:

1. Las muestras conformas con polvos sintetizados por el método de coprecipitación, tanto para las dopadas con estroncio como con lantano, presentaron una microestructura muy heterogénea, con presencia de aglomerados rodeados de granos del orden de los 0.5 μm . Además, estas muestras presentaron muy baja densidad, respecto a la teórica del BaTiO_3 , debida a la gran porosidad presente en la muestra, tabla 3.3, y figura 4.2.

2. Las muestras conformadas por polvos sintetizados por pechini presentaron granos que favorecerían la transición ferro-para. La no evidencia de esta transición mediante la curva de ϵ_r en función de T se puede atribuir a la gran porosidad de los conformados.
3. Es preciso indicar, además, que la temperatura a la que ocurre normalmente la respuesta Curie-Weiss, para una muestra dopada con estroncio al 40%, está alrededor de 6°C ^[13], lo que debido a las limitaciones del equipo no se pudo verificar este comportamiento del material alrededor de esta temperatura, por lo cual no se puede asegurar que estas muestras no presenten la transición ferroelectrica-paraelectrica esperada.

4.3.2. IMPEDANCIA COMPLEJA

La técnica de espectroscopía de impedancia compleja busca como primera aproximación asociar la estructura del material a un circuito sencillo. De este modo, es posible separar la respuesta eléctrica del interior y del borde de los granos ^[14]. La impedancia es una medida de la “resistencia total del circuito” adoptado y se representa por un parte real y otra compleja:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (4.4)$$

La parte real de la impedancia está asociada a la componente netamente resistiva del circuito mientras que la parte imaginaria corresponde a la componente capacitiva. Los datos de impedancia Z representados en el plano complejo se denominan Diagramas de Nyquist. En el caso de materiales ferroeléctricos cerámicos, basados en BaTiO₃, la respuesta puede modelarse a partir de una conexión en serie de tres circuitos RC en paralelo.

En la Figura 4.16 se muestra un modelo esquemático para un material policristalino de BaTiO_3 y su circuito equivalente ^[12]. La malla de la izquierda, en el circuito de la Figura 4.16 (b), representa la conductividad del grano, que se determina a partir de los parámetros R_b y C_b ; la respuesta del grano corresponde, por lo general, al arco observado a mayores frecuencias.

Cuando la frecuencia disminuye, a la respuesta del interior de grano se le suma la del borde de grano cuya conductividad está dada por R_{bg} y C_{bg} . A veces es posible registrar un tercer arco de impedancias a frecuencias muy bajas, que se asocia con la interfase electrodo – cerámico y cuyo comportamiento está dado por R_{el} y C_{el} . Como se observa en las figuras 4.17 y 4.18, la muestra obtenida tanto por coprecipitación como por pechini, BTAc y BTCp respectivamente, un arco que aparece a altas frecuencias, interior de grano, se encuentra enmascarado por el comienzo de otro arco mucho mayor, borde de grano.

Este fenómeno dificulta la discriminación de cada una de las contribuciones. Sin embargo algunos investigadores dicen que, un efecto de tales características indica que existe una transición estructural y/o composicional gradual conforme se avanza desde el borde hacia el interior del grano ^[15]. Se puede visualizar en las curvas del modulo de la impedancia respecto a la temperatura para la muestra BTAc, figura 4.17 (c) y para muestra BTCp, figura 4.18 (c), en las cuales se observa que a cierta temperatura el modulo de la impedancia aumenta, parámetro relacionado directamente con la resistencia, es decir que al aumentar la temperatura aumenta la resistencia, comportamiento que es el que caracteriza a los termistores. En el caso de BTAc, el modulo de la impedancia disminuye hasta 120°C y a partir de este punto empieza nuevamente a aumentar, figura 4.17(c). Por otro lado, para la muestra BTCp el cambio es muy suave, alcanzando un

mínimo en el módulo de impedancia alrededor de los 90°C, donde empieza a aumentar de manera suave, figura 4.18 (c).

En cambio, las curvas de impedancia de las muestras dopadas con estroncio al 40%, tanto la muestra conformada con polvos obtenidos por el método de coprecipitación así como con polvos sintetizados por pechini, presenta resultados muy significativos tal como lo ilustran las figuras 4.19 (a) y 4.19 (c), en esta muestra es posible distinguir las contribuciones de interior de grano y de borde de grano. Este comportamiento puede justificarse considerando que para esta composición, las regiones “core” y “shell” del grano se encuentran favorablemente diferenciadas.

Para la muestra dopada con estroncio, conformada con polvos sintetizados por coprecipitación denominada BSTAAc 40, la temperatura a la que se obtuvieron las curvas de impedancia compleja fue, aproximadamente, a 110°C, mientras que para la muestra conformada con polvos obtenidos por pechini, BSTACp 40%, la temperatura fue de 100°C.

Para la muestra dopada con lantano al 0.3%, conformada con polvos sintetizados por el método de pechini BLTCAp 0.3, al igual que en las dopadas con estroncio, es posible distinguir las contribuciones de interior de grano de las del borde de grano (figura 4.20) (a).

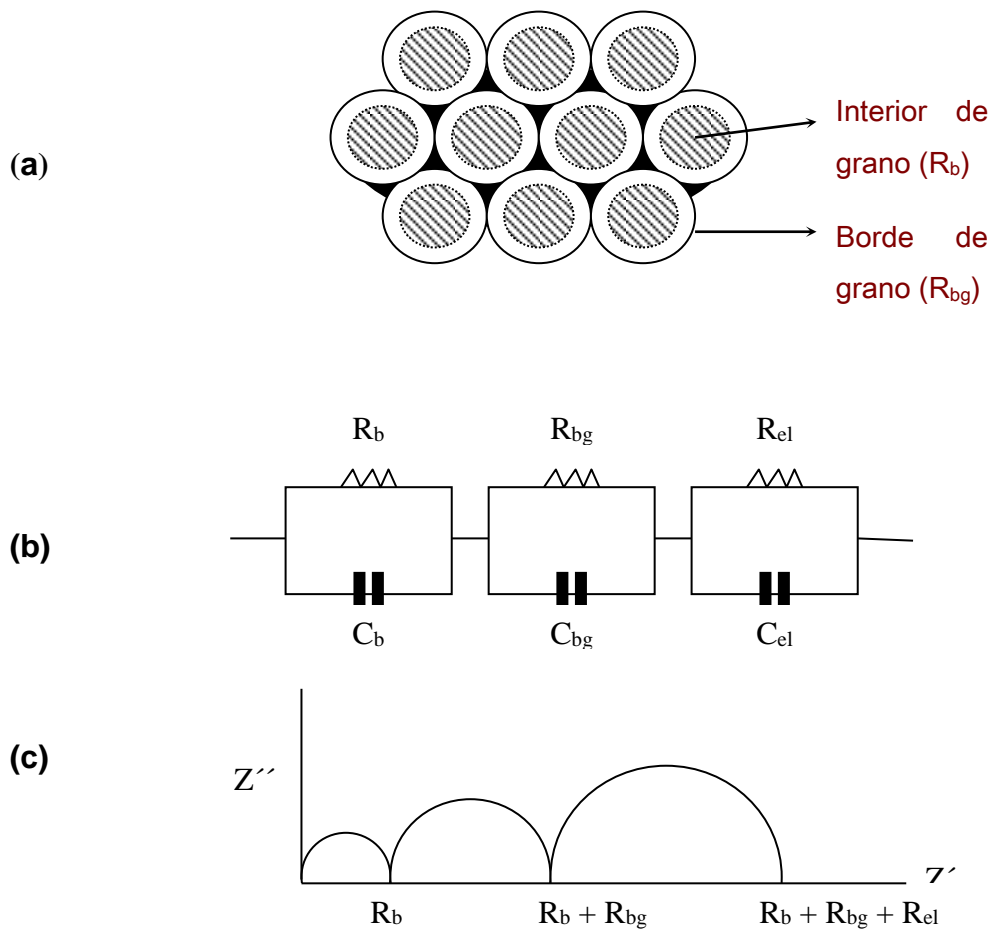


Figura 4.16 Esquemas que indican la estructura del $BaTiO_3$ policristalino, (a), el circuito eléctrico equivalente (b) y el diagrama de impedancias (c).

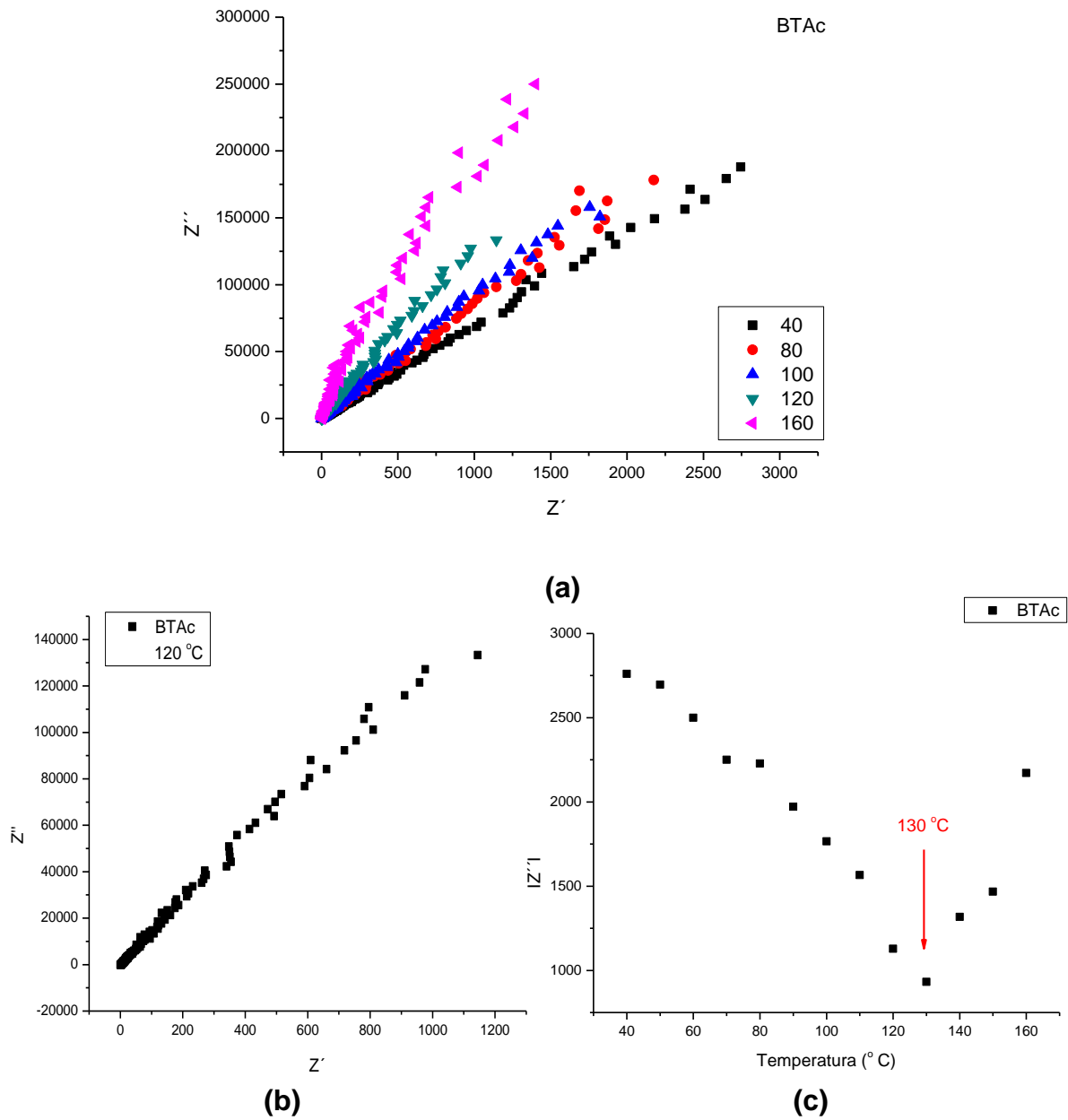
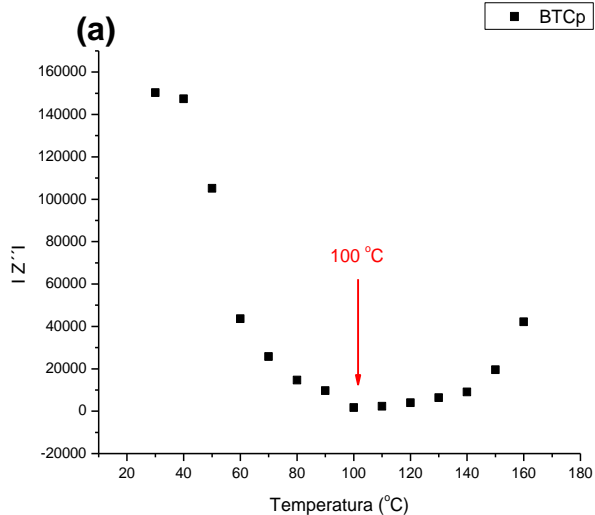
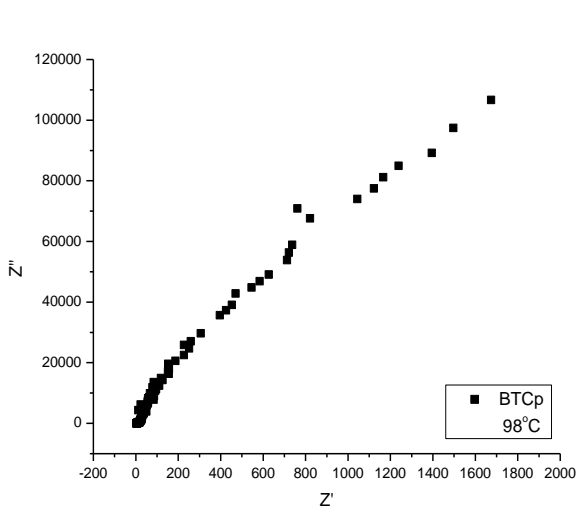
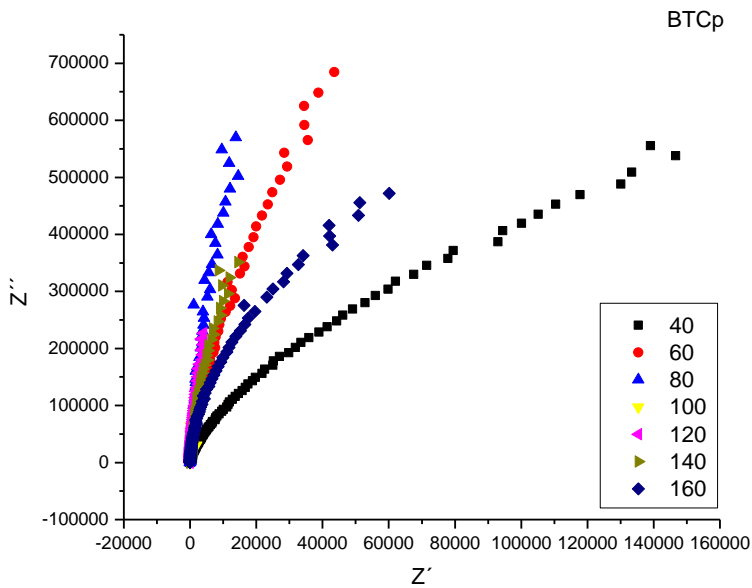


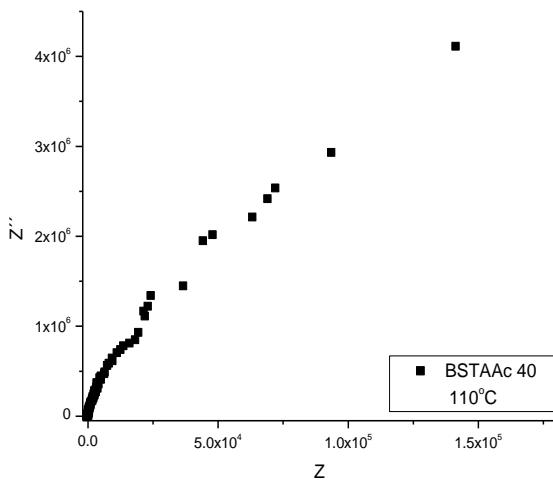
Figura 4.17 Curvas de impedancia correspondientes a muestras conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación, BTAc, para varias temperaturas (a), curva característica del sistema (b) y curva del módulo de la impedancia en función de la temperatura (c).



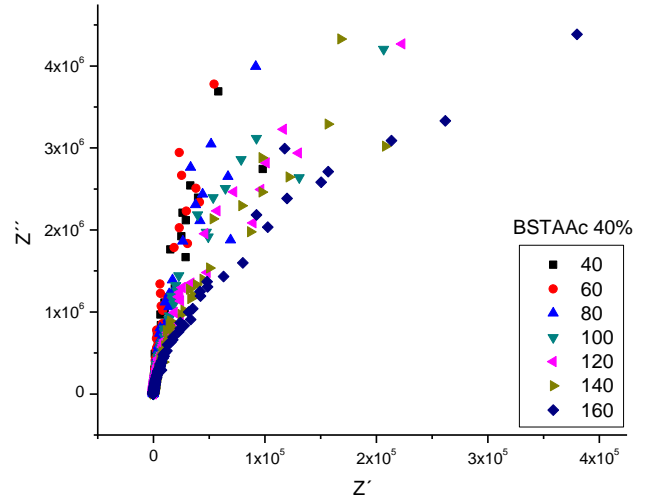
(b)

(c)

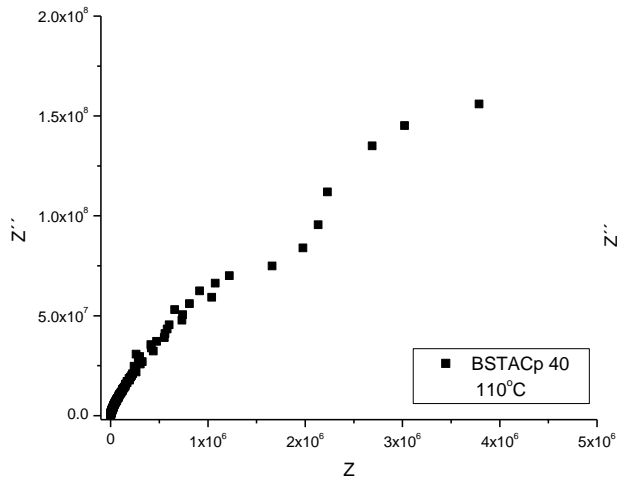
Figura 4.18 Curvas de impedancia correspondiente a muestra, conformada con polvos sintetizados por pechini, BTCp, para varias temperaturas (a), Curva característica del sistema (b) y curva del modulo de la impedancia en función temperatura (c).



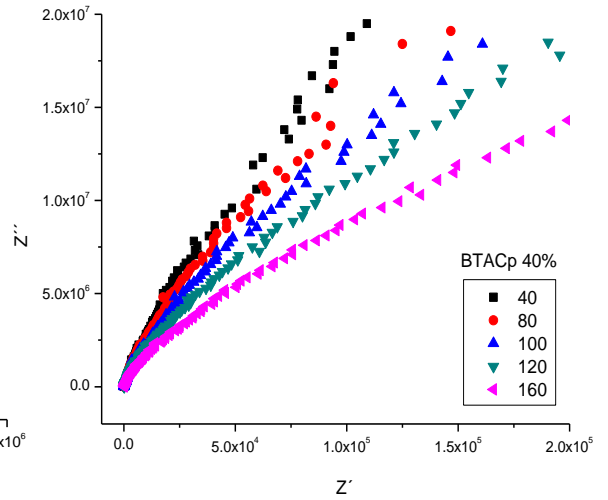
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.19 Curvas de impedancia compleja correspondientes a muestras conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación BSTAAc 40 (a), para varias temperaturas (b), y obtenida por pechini BSTACp 40 (c), para varias temperaturas (d).

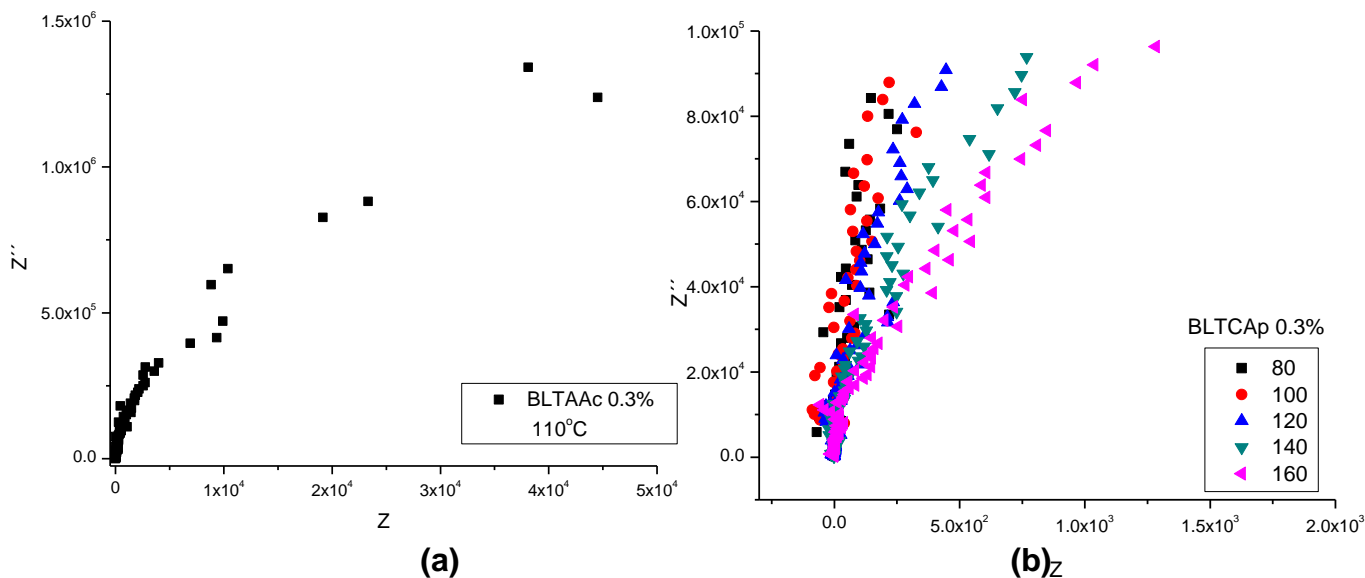
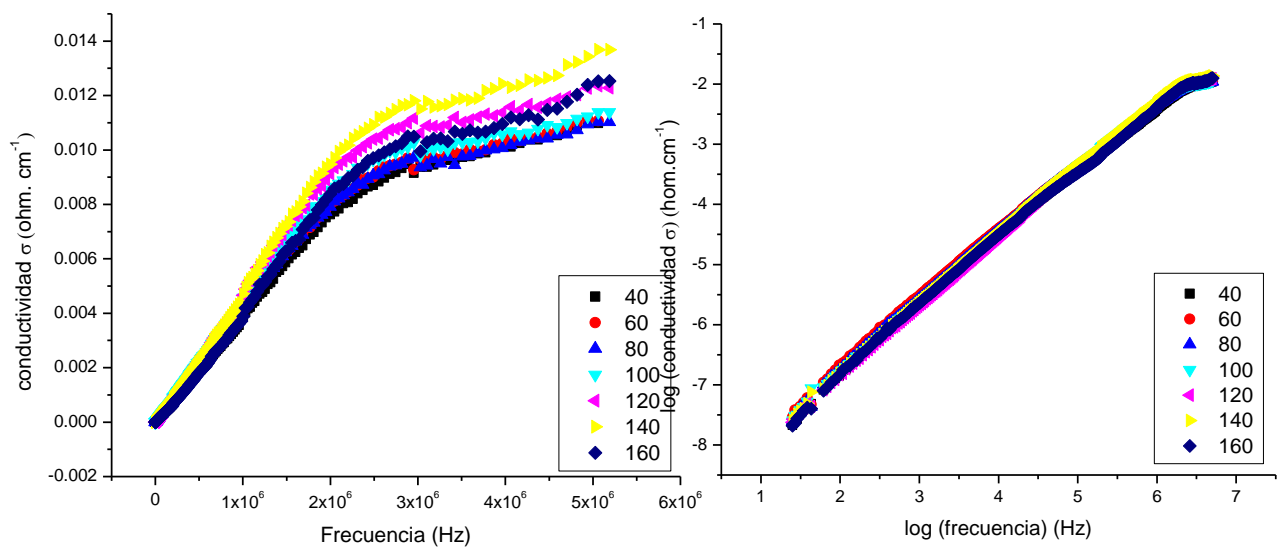


Figura 4.20 Curvas de impedancia correspondientes a muestra conformada con polvos sintetizados por pechini BLTCAp 40 (a), y considerando varias temperaturas (b).

Utilizando los valores de la parte real de la impedancia (Z') y de la imaginaria (Z''), se determinó la conductividad eléctrica mediante la expresión (4.5) [14], siendo $f.g$ el factor geométrico de las cerámicas (área/espesor).

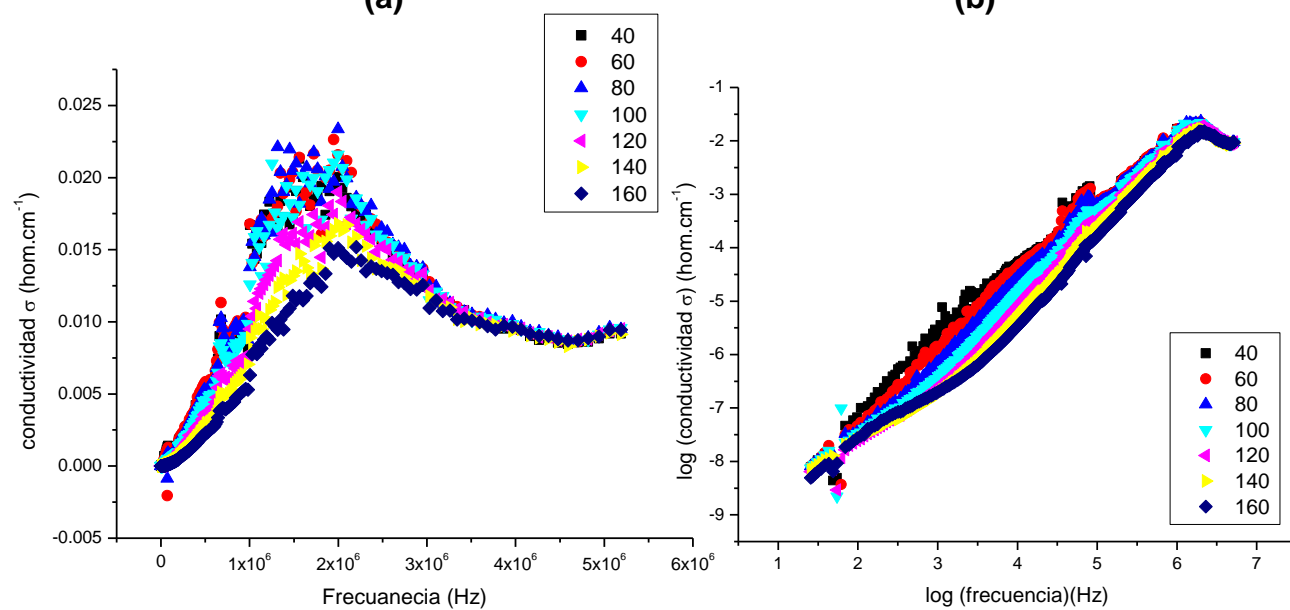
$$\sigma(\omega) = f.g \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (4.5)$$

La Figura 4.21 muestra la dependencia de la conductividad eléctrica de las muestras de interés con la frecuencia, para diferentes temperaturas, tanto para el estado ferroeléctrico como para el estado paraeléctrico de los sistemas BTAc y BTCp.



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 4.21 Curvas de conductividad en función de la frecuencia para la muestra conformada con polvos obtenidos por coprecipitación y pechini BTAc y BTCp (a), (c) y curvas $\log \sigma$ en función de $\log f$, para BTAc y BTCp,(b) y (d).

Como se puede observar, independiente de la temperatura, las curvas experimentales exhibieron un comportamiento “ac”, a bajas frecuencias, y una pequeña componente “dc” para altas frecuencias. Se nota, además, que el BaTiO₃ conformado con polvos obtenidos por coprecipitación, BTAc, presenta un cambio muy suave, a la hora de pasar de la región “ac” a la “dc”, figura 4.20 (a), mientras que el BaTiO₃, conformado con polvos sintetizados por pechini, BTCp, figura 4.21 (c), muestra un cambio muy brusco, para pasar de una región a otra. De esta manera la respuesta del material conformado con polvos obtenidos por diferentes métodos de síntesis, muestran un comportamiento distinto cuando se varía la frecuencia; en el caso de la muestra BTCp, figura 4.21 (d), en escala log-log, se observan variaciones en las pendientes de las líneas aproximadamente rectas, y cambios bruscos en las regiones de la curva de conductividad en función de la frecuencia, figura 4.21(c), puede estar asociado a mecanismos de relajación en el material.

Es conocido que las respuestas experimentales observadas para los materiales de interés, en el rango de frecuencia de los materiales dieléctricos, son gobernadas por leyes de potencia ^[16].

Una de las más importantes es la ley de potencia para la conductividad eléctrica (σ) dada por la expresión (4.6):

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A \omega^s \quad (4.6)$$

donde A, ω y s son, respectivamente, el factor pre-exponencial, la frecuencia y el exponente de la potencia. Esta es la conocida ley de potencia universal de Jonscher ^[16], donde $\sigma(0)$ es la conductividad “dc” ^[17]. Por su parte, el término $A\omega^s$ es debido a los fenómenos de relajación y es dependiente de la frecuencia; s varía en el intervalo $0 < s < 1$, y es un parámetro dependiente de la temperatura.

En los sistemas ferroeléctricos, generalmente, se determina la temperatura de transición de fase ferro-para, con base en el estudio de la variación de la permitividad dieléctrica con la temperatura. Sin embargo, mediante el estudio de la conductividad eléctrica y su dependencia con potencias de la frecuencia, se puede determinar el parámetro s que está asociado a las interacciones que se presentan en el compuesto y por ello debe ofrecer información acerca de los cambios de las mismas, principalmente, alrededor de la temperatura de transición.

A partir de la dependencia obtenida, considerando la ley de potencia (ecuación 4.6), se determinó el exponente s para cada temperatura y se graficó la relación entre estos dos parámetros, figura 4.22. Puede apreciarse claramente el incremento de s con la temperatura hasta un valor máximo a partir del cual comienza su disminución. El valor máximo del exponente de la ley potencia, (ecuación 4.6), coincide con la temperatura de transición ferro-paraeléctrica del BaTiO_3 sintetizado y conformado en este trabajo, figura 4.14.

La muestra obtenida por coprecipitación, BTAc, mostró un máximo alrededor de 130°C , mientras que la obtenida por Pechini, BTCp, el máximo se ubicó alrededor de 110°C .

La literatura ^[18-19] indica que este exponente s tiende a mostrar un comportamiento constante o monótonamente decreciente o creciente, con la temperatura pero no es común que presente el comportamiento de la figura 4.22, ya que en el estado de transición del material ferroeléctrico, se requiere energía térmica para eliminar, o reducir el fenómeno cooperativo responsable de la ferroelectricidad o la barrera de potencial que se opone al movimiento de portadores de cargas (efecto configuracional y electrostático), es muy probable que esto afecte la dependencia de s con la temperatura. Es por esto que se requiere un análisis más cuidadoso

del sistema ferroeléctrico para poder justificar el comportamiento de “s” con la temperatura.

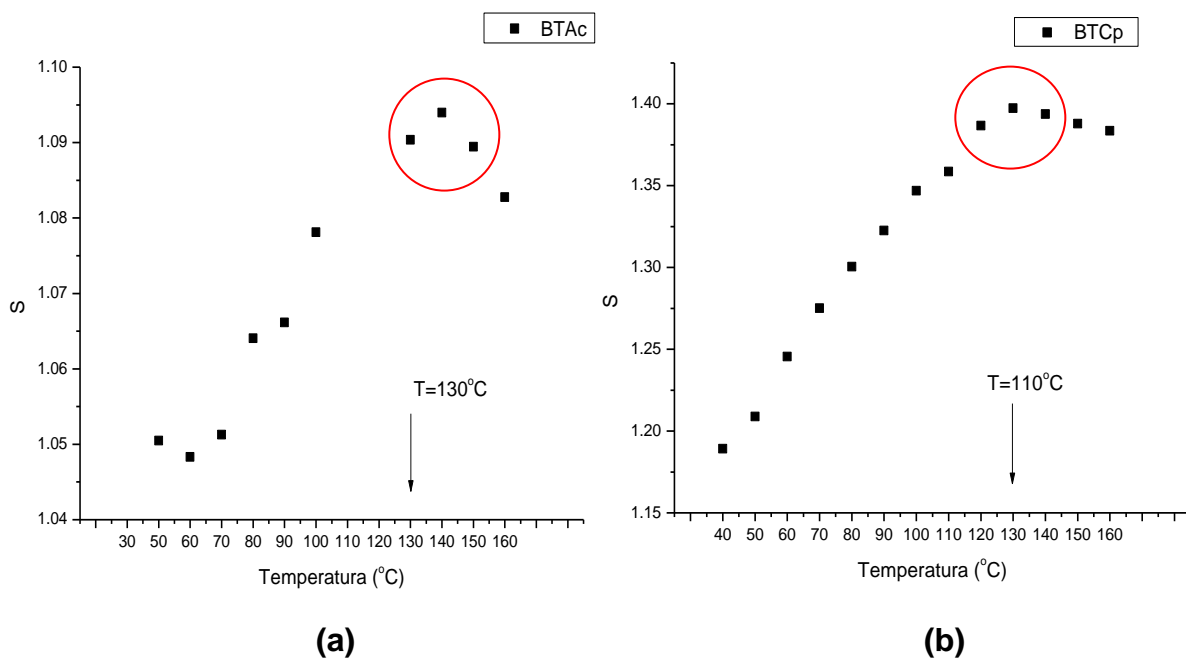


Figura 4.22 Dependencia con la temperatura del exponente s , de la ecuación de potencia de Jhonser, en el sistema BTAc (coprecipitación) (a), y BTCp (Pechini) (b).

Para realizar este análisis es necesario tomar como fundamento teórico el modelo de Debye ^[14].

(a) Modelo de Debye

De acuerdo a este modelo, la permitividad dieléctrica puede expresarse como una función de la frecuencia, para una temperatura dada de la siguiente manera:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + f(\omega) \tag{4.7}$$

Tal que en la región de altas frecuencias $\epsilon^*(\omega) \sim \epsilon_\infty$ y en la de bajas frecuencias $\epsilon^*(\omega) \sim \epsilon_s$, con $f(\omega = 0) = \epsilon_s - \epsilon_\infty$.

Cuando la muestra se somete a la acción de un campo eléctrico, y este deja de actuar, la polarización decaerá exponencialmente, según Debye, de la forma:

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4.8)$$

Con base en la cual se puede obtener la respuesta del material con la frecuencia utilizando la transformada de Laplace de la polarización, teniéndose:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.9)$$

de donde:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.10)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (4.11)$$

Este modelo asume dipolos no interactuantes (los dipolos sólo interactúan con el campo aplicado y no entre sí), es decir un único tiempo de relajación:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{U}{kT}} \quad (4.12)$$

donde U es la energía necesaria para orientar los dipolos.

Por otra parte, ϵ_s varía con la temperatura y ϵ_∞ no. Asumiendo materiales ferroeléctricos que cumplan la ley de Curie-Weiss, o sea, trabajando con transiciones de fase normales, se tiene:

$$\epsilon_s = \frac{C}{T-T_m} + 1 \quad (4.13)$$

donde C es la constante de Curie-Weiss. Por lo tanto, para la componente de pérdidas se tendría que:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau\left(\frac{C}{T-T_m}+1-\epsilon_\infty\right)}{1+(\omega\tau)^2} \quad (4.14)$$

Obteniéndose para la región cercana a la transición, donde se cumple la condición $\omega\tau \sim 1$, que ϵ'' presenta un máximo a la temperatura de transición T_m . Analizando el fenómeno en términos de la conductividad, combinando adecuadamente (4.6) y (4.7), se obtiene que ^[14]:

$$\epsilon'' \omega \epsilon_0 = \sigma_0 + A\omega^S \quad (4.15)$$

$$S = \frac{\ln\left(\frac{\omega\epsilon_0\epsilon'' - \sigma_0}{A}\right)}{\ln \omega} \quad (4.16)$$

Para sistemas ferroeléctricos, buenos aislantes por naturaleza, la componente “dc” de la conductividad se puede despreciar frente a $\omega\epsilon_0\epsilon''$ ^[14], ya que esta componente comienza a tener importancia para $T \gg T_m$, por lo tanto, en el análisis alrededor de la transición, el término σ_0 en (4.16) puede despreciarse.

$$S = \frac{\ln\left(\frac{\omega\epsilon_0\epsilon''}{A}\right)}{\ln \omega} = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\epsilon_0\epsilon''}{A}\right)}{\ln \omega} \quad (4.17)$$

Derivando
$$\frac{ds}{dT} \sim \frac{\frac{d\epsilon''}{dT}}{\epsilon'' \ln \omega} \quad (4.18)$$

Por lo que s presentará un máximo donde lo tenga ϵ'' , o sea que, para los ferroeléctricos, esto ocurre a la temperatura de transición (T_m). Sustituyendo (4.16) en (4.17) se obtiene una expresión para s dado por:

$$S = \frac{1 + \ln\left(\frac{\omega\tau\epsilon_0}{A(1+(\omega\tau)^2)}\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \epsilon_0\right)\right)}{\ln \omega} \quad (4.19)$$

que permitiría evaluar la dependencia teórica de s alrededor de la transición, donde $\omega\tau \sim 1$, por lo que para un único tiempo de relajación τ , dado por la ecuación (4.12), se obtendría:

$$S = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\epsilon_0}{2A}\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \epsilon_\infty\right)\right)}{-\ln \tau} = 1 - \frac{\ln\left(\frac{\epsilon_0}{2A}\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \epsilon_\infty\right)\right)}{\frac{U}{kT} - \ln\tau_0} \quad (4.20)$$

De esta forma se tendría, con base en el modelo de Debye, una expresión para el parámetro S que nos permitiría evaluar la correspondencia de su dependencia teórica y los resultados experimentales obtenidos con la temperatura. En la tabla 4.2 se indican las temperaturas de transición obtenidas con base en la variación de la constante dieléctrica, figura 4.14, y de la variación del parámetro S , con la temperatura. Los valores son similares y la diferencia se puede justificar considerando las constantes involucradas en el modelo teórico de Debye.

Tabla 4.2 Temperaturas de transición obtenidas de las variaciones de la constante dieléctrica y del parámetro S con la temperatura, para las muestras de BaTiO_3 , fase tetragonal libre de fases secundarias, conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y Pechini.

muestra	ϵ	S
BTAc	116 °C	130 °C
BTCp	98 °C	110 °C

Para el caso de las muestras dopadas con estroncio al 40%, conformadas con polvos sintetizados tanto por el método de coprecipitación, BSTAAc 40 como por

pechini, BSTACp 40, el comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia, al ir aumentando la temperatura, es muy similar a la obtenida para la muestra BTCp, figura 4.21 (c) tal como lo muestra la figura 4.23; se observa un leve incremento en el valor de la conductividad de las muestras dopadas.

El análisis del parámetro S de estas muestras no se realizó, ya que en el análisis de constante dieléctrica, figura 4.15, no se observó ningún máximo de este parámetro.

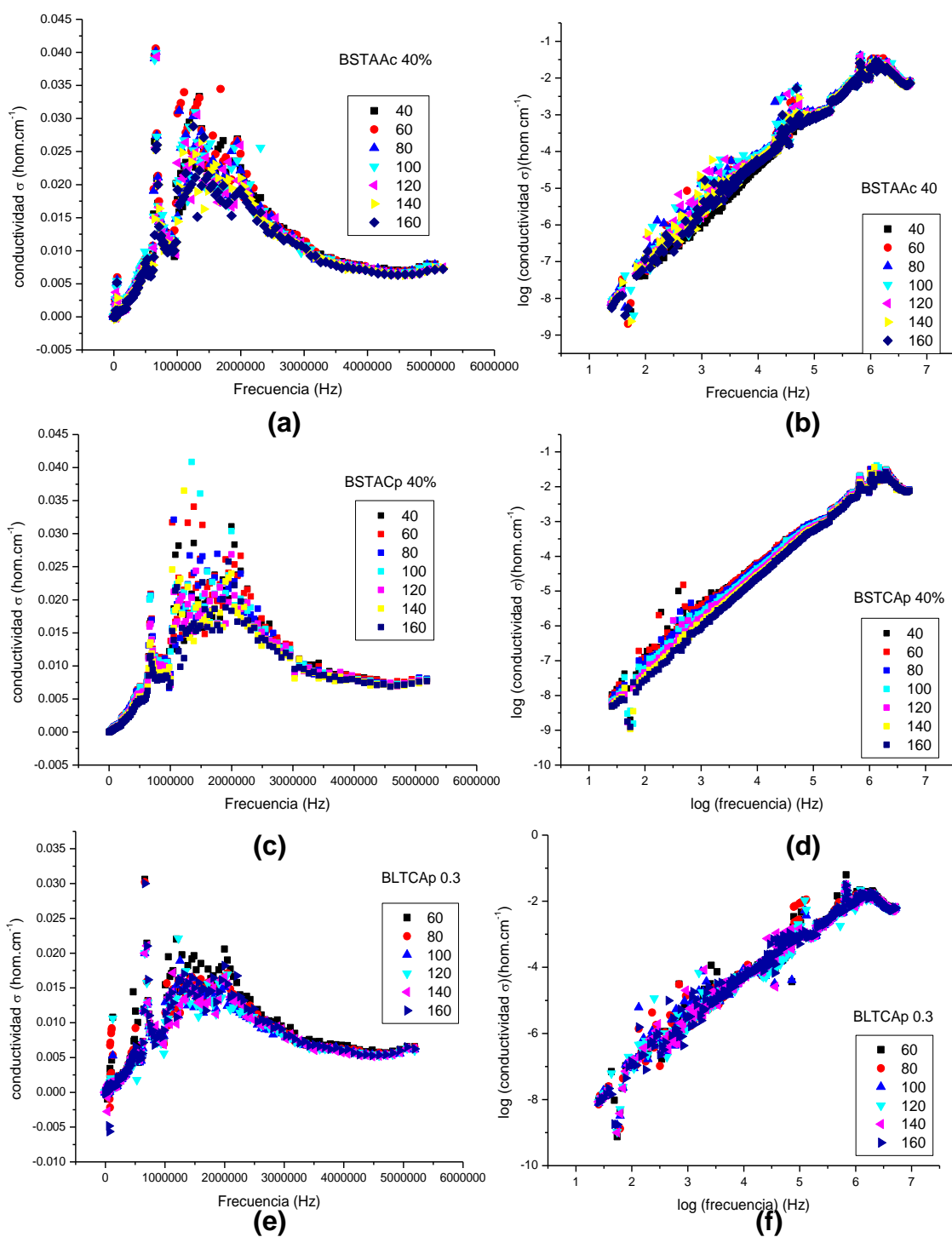
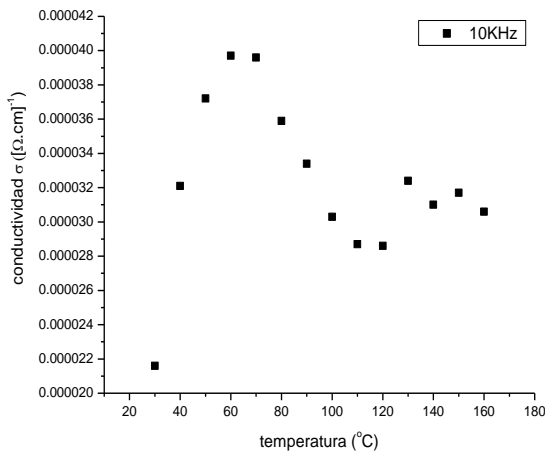


Figura 4.23 Curvas de conductividad en función de la frecuencia para muestras dopadas con estroncio y lantano, conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y pechini: BSTAAc 40 (a), BCTACp 40 (c) y BLTCAp 0.3(e), y curvas log-log para BSTAAc 40 (b) , BSTACp 40 (d) y BLTCAp 0.3 (f).

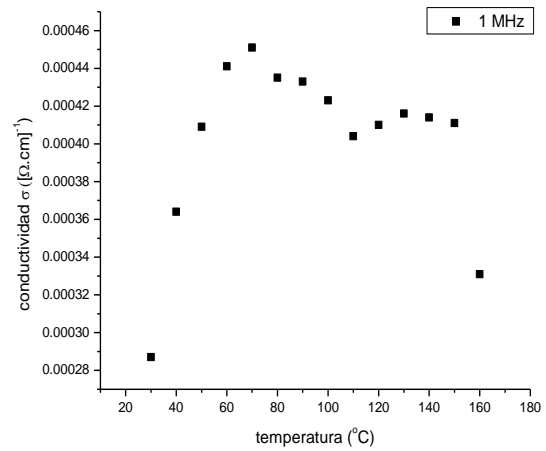
Determinado el comportamiento de la conductividad del material frente a la frecuencia, se decidió analizar también el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura a una frecuencia constante, figura 4.24. Se observa como la conductividad se va incrementando con la temperatura tal que por encima de los 60 °C se invierte este comportamiento. El decrecimiento de la conductividad es abrupta por encima de los 60°C, tanto para la muestra BTAc como para la BTCp. Nótese, también, que el comportamiento de la conductividad depende del intervalo de frecuencia estudiado, esto debido a que el análisis se realizó en la región “ac”, donde la conductividad depende de la frecuencia, tal como se observó en la figura 4.21.

Para la muestras BTAc, para una frecuencia del orden de los kilo Hertz, figura 4.24(a), el aumento de la conductividad y su posterior disminución es brusco, comportamiento que no se presentó para el caso de frecuencias del orden de los Mega Hertz, figura 4.24 (b). por otro lado, la muestra BTCp, presenta un cambio no tan brusco de la conductividad, independiente del intervalo de frecuencia, figuras 4.24 (c) y 4.24 (d); la temperatura a la que se presentó el “máximo” de conductividad no se modificó apreciablemente, con respecto a la frecuencia, en el conjunto de muestras analizadas.

BTAc

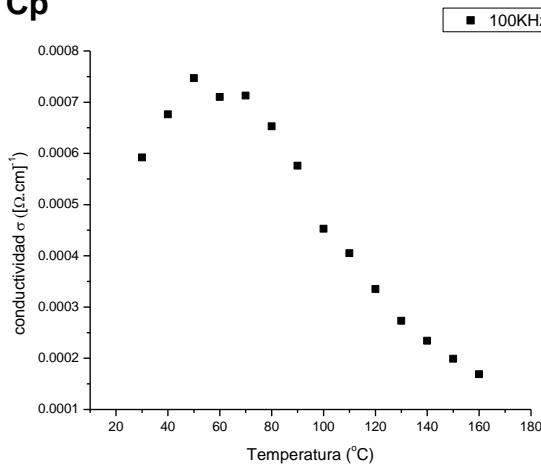


(a)

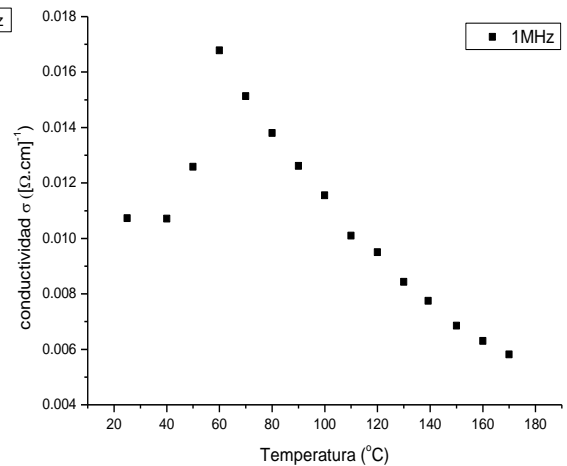


(b)

BTCp



(c)



(d)

Figura 4.24 Dependencia de la conductividad con la temperatura en los sistemas BTAc (coprecipitación) para las frecuencias de: 100KHz (a), 1MHz (b) y BTCp (pechini), 100KHz (c) y 1MHz (d).

Además de las diferencias en el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura, para los diferentes intervalos de frecuencia estudiados, se nota que

el valor máximo de conductividad en cada una de las muestras aumenta al incrementarse la frecuencia, tal como lo indican los datos de la tabla 4.3.

Tabla 4.3 valores de conductividad máxima obtenidas para las muestra BTAc y BTCp a diferentes frecuencias.

Frecuencia	Conductividad σ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	
	BTAc	BTCp
1KHz	3.08×10^{-6}	1.89×10^{-6}
10KHz	3.97×10^{-5}	7.37×10^{-5}
100KHz	4.51×10^{-4}	7.47×10^{-4}
1MHz	4.7×10^{-3}	1.6×10^{-2}

Realizando un estudio similar para las muestras dopadas con estroncio al 40%, conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y pechini, BSTAAc y BSTACp respectivamente, se observa claramente el aumento de los valores de conductividad al incrementar la frecuencia, manteniéndose el mismo comportamiento observado en las muestras anteriores donde al aumentar la temperatura, por encima de los 60°C, disminuye la conductividad (aumenta la resistencia eléctrica), comportamiento de interés para este trabajo, figura 4.25.

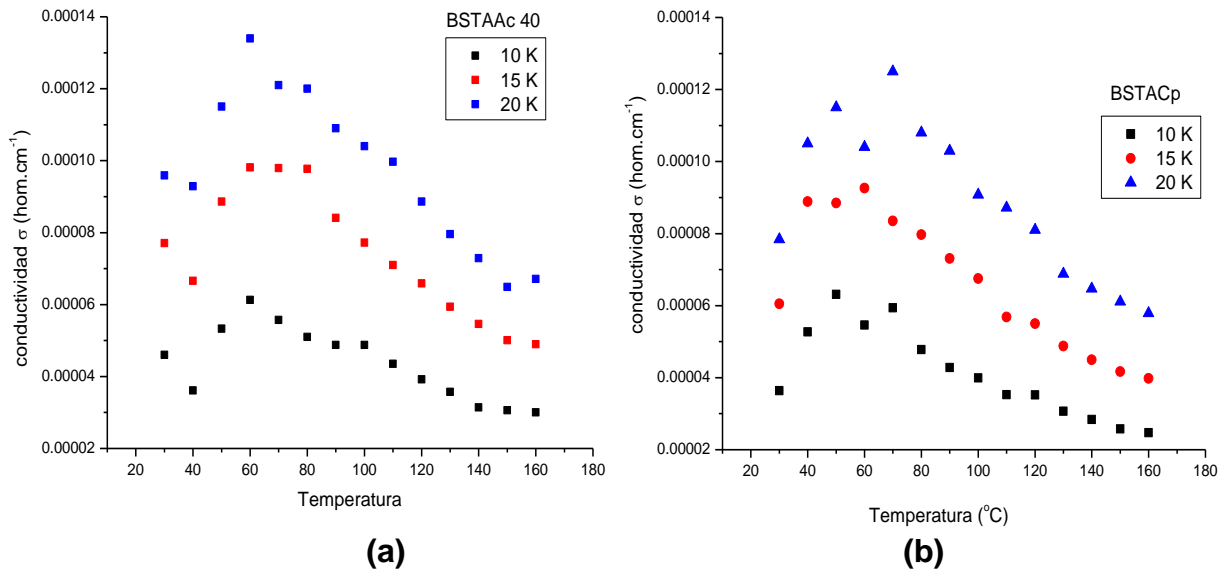


Figura 4.25 Dependencia de la conductividad con la temperatura para los sistemas dopados con 40% de Sr, BSTAAc (coprecipitación) (a) y BSTACp (pechini) (b) para frecuencias de 10, 15 y 20 KHz

4.4. BaTiO_3 EN LA OBTENCIÓN DE TERMISTORES (PTCR)

Uno de los fenómenos más interesantes de los materiales basados en BaTiO_3 es su respuesta resistiva no lineal con la temperatura, con un coeficiente positivo de temperatura. En la figura 4.26 se observa una curva resistencia (Ω) en función de la temperatura, para un BaTiO_3 que exhibe efecto PTCR.

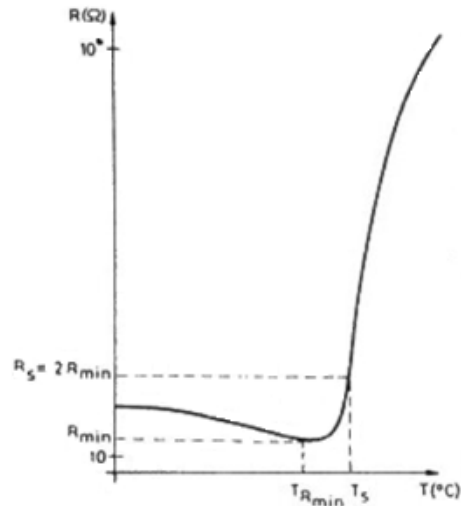


Figura 4.26. Comportamiento del dispositivo PTCR en función de la temperatura [20]

Desde el punto de vista de la explotación de las propiedades eléctricas, el BaTiO_3 ha encontrado una amplia variedad de aplicaciones en la fabricación de dispositivos termistores generando una gran cantidad de investigaciones tendientes a dilucidar los mecanismos responsables del mencionado efecto. A continuación, se detalla una lista de observaciones experimentales [21]:

- Los monocristales de BaTiO_3 dopados con donadores no exhiben el efecto PTCR.
- Los materiales policristalinos basados en BaTiO_3 sólo presentan efecto PTCR si son tratados a altas temperaturas (superiores a 900°C) en atmósfera de oxígeno.
- Los dopantes donadores aumentan la magnitud del efecto PTCR.
- Los dopantes aceptores afectan la resistividad a temperatura ambiente pero no ejercen un efecto notable sobre el efecto PTCR.

- Existen diferencias importantes entre las conductividades eléctricas de borde de grano y de interior de grano.

4.4.1. CLASIFICACIÓN DE LOS TERMISTORES

Los dispositivos denominados termistores, se pueden clasificar en dos tipos; termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR) y termistores con coeficiente negativo de temperatura (NTCR).

Los termistores PTCR son materiales en los cuales con un aumento de temperatura generan un aumento de su resistividad. Los PTCR presentan dos tipos de comportamiento que dependen de su composición y su dopado:

- Tipo cerámico denominados positivos.
- Los basados en silicio dopado y denominados silistores.

Los PTCR cerámicos presentan un cambio brusco de resistencia cuando se alcanza la temperatura de Curie, de la forma indicada en la figura 4.26. Su coeficiente de temperatura es positivo sólo en un margen concreto de temperaturas, fuera de él es negativo o casi nulo. La temperatura de conmutación especificada, T_s , corresponde a aquella en la que el PTCR tiene una resistencia doble del valor mínimo.

Los termistores NTCR sin embargo presentan una disminución en su resistividad al aumentar la temperatura.

En resumen, el coeficiente de temperatura de un termistor PTC es único entre unos determinados márgenes de temperaturas. Fuera de estos márgenes, el coeficiente de temperatura es cero o negativo y el valor absoluto del coeficiente de

temperatura de los termistores PTC es mucho más alto que el de los termistores NTC.

4.4.2. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES PTCR

Las propiedades de los materiales PTCR están, definidas, principalmente por las condiciones que se establecen durante el proceso de sinterización; la atmósfera a la cual se realiza el proceso debe ser seleccionada de acuerdo a los requerimientos de la cinética de difusión de los defectos puntuales [22].

4.4.3. MICROESTRUCTURA IDEAL DE LOS MATERIALES PTCR

Los materiales PTCR deben presentar una única fase, una distribución uniforme de los granos de BaTiO₃, contener impurezas donadoras disueltas, tamaño de grano de algunas décimas de micrómetro y pequeña distribución de tamaño de grano. Los aditivos que se incorporan al BaTiO₃ no deben formar precipitados en los bordes ni en el interior de los granos.

4.4.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES PTCR

Las características de corriente – voltaje (I - V) de un material PTCR pueden ser considerados como una combinación de las características de dos componentes conectados en paralelo: un resistor ideal, que tienen una característica lineal; y un varistor [9]. Como estas dos características pueden ser combinadas, tal como se muestra en la figura 4.27, no se tiene en cuenta el calentamiento que ocurre en el material PTCR debido al flujo de la corriente eléctrica a través de él; al incrementarse la temperatura aumenta la resistencia del

material y la corriente decrece. Si el voltaje admisible no es excedido, la corriente y la temperatura pueden llegar a valores estables.

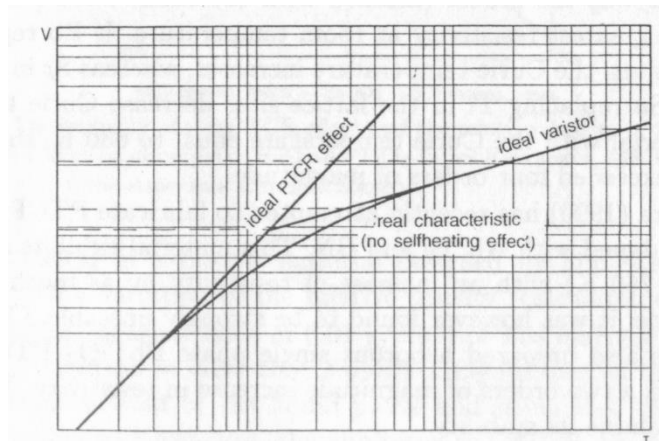


Figura 4.27 Característica corriente – voltaje de un resistor PTCR mostrando la superposición de la característica de un PTCR ideal y un varistor ideal [7].

La característica I-V de un termistor es mostrado en la figura 4.28 tal que, por encima de un cierto valor de voltaje característico, el dispositivo cumple con la ley de Ohm. Al incrementar el voltaje, la temperatura del termistor aumenta y de este modo la resistencia se incrementa. Como resultado de lo anterior, la corriente decrece hasta un valor constante dependiendo de la temperatura.

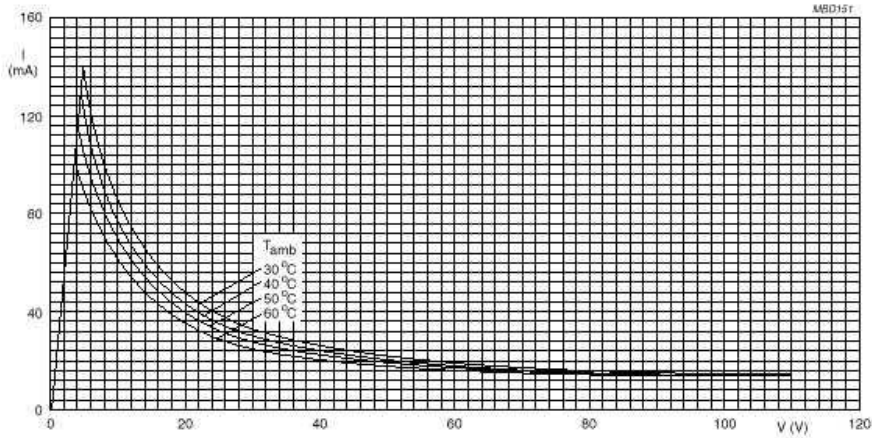


Figura 4.28 Característica I-V de un PTCR real a diferentes ambientes de temperaturas [23].

4.4.5. MECANISMO DE OPERACIÓN DE LOS MATERIALES PTCR

El mecanismo de operación de los materiales PTCR tiene como base el modelo propuesto por Heywang en 1961 [7], el cual continúa vigente.

Poco después de que los materiales PTCR fueron descubiertos por Heywang, se estructuró un modelo para describir su comportamiento; el modelo representa la estructura de bandas de energía en los bordes de grano del BaTiO₃, que es el responsable del rápido incremento de la resistencia eléctrica que se observa en el material a ciertas temperatura, tal como se representa en la figura 4.29.

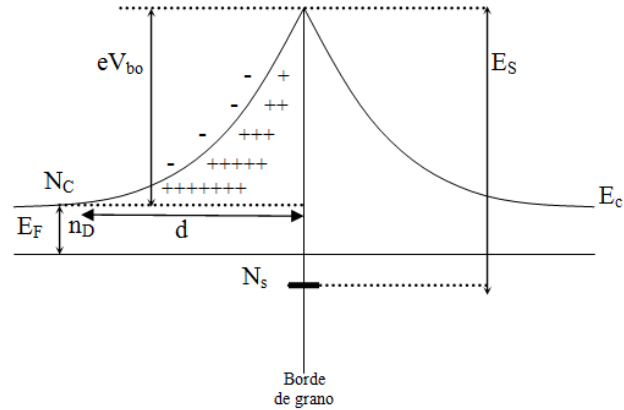


Figura 4.29 Barrera de potencial de un borde de grano en el BaTiO₃ [7].

En el borde de grano se forman estados superficiales aceptores debido, por ejemplo, a la adsorción de oxígeno en la interfase. Por encima de la temperatura de Curie, la presencia de estos estados genera un aumento de barreras de potencial en los bordes. La altura V_b de la barrera es inversamente proporcional al valor de la constante dieléctrica ϵ del BaTiO₃ y esta dada por [7]:

$$V_b = \frac{eN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0N_D} \quad (4.21)$$

donde N_s es la concentración de los estados superficiales y N_D la concentración de niveles donadores.

La presencia de una barrera de potencial, con una altura $E_b = eV_b$, ocasiona el incremento de la resistividad del material en un factor $\exp(E_b/KT)$. La altura de la barrera, como indico Heywang (1964), se calculó con base en las medidas de conductividad eléctrica del material a la temperatura de Curie, obteniéndose un valor de altura de barrera de $E_b = 0.5$ eV. El comportamiento de los resistores PTCR se ha explicado en términos de la transición paraeléctrica - ferroeléctrica que ocurre a la temperatura de Curie. De acuerdo a la relación Weiss - Curie,

ecuación (4.1), la constante dieléctrica decrece con el incremento de la temperatura por lo que, de acuerdo con la ecuación (4.19), la altura de la barrera de potencial se incrementa.

En 1964 Jonker consideró que la concentración n_s de electrones atrapados en la interfase variaba con la temperatura de acuerdo a la ecuación [24]:

$$n_s = \frac{N_s}{1 + \exp[(E_F + eV_{b0} - E_s) / kT]} \quad (4.22)$$

donde $E_F = kT * \ln\left(\frac{N_D}{n_D}\right)$ es el nivel de Fermi, E_s es la posición de los niveles “trampa” y eV_{b0} es la altura de la barrera de potencial. Usando esta ecuación y asumiendo que la movilidad del electrón es baja, que la corriente es eléctrica pequeña, se puede calcular la resistencia de la barrera a través de [25]:

$$R = \frac{d}{n_D e \mu} * \frac{kT}{eV_{b0}} * \exp\left(\frac{eV_{b0}}{kT}\right) \quad (4.23)$$

donde d es el ancho de la barrera y el área de la superficie de la barrera se toma igual a 1 cm^2 . De la ecuación 4.21 se puede ver que la resistividad sólo depende de la temperatura.

Para obtener una barrera de potencial lo suficientemente alta, debe existir una elevada concentración de estados superficiales. Las ecuaciones (4.20) y (4.21) indican que a altas concentraciones de estados superficiales, N_s , la resistividad alcanza un máximo a la temperatura de Curie y luego decrece lentamente. A bajos valores de N_s , la resistividad se incrementa continuamente con la temperatura dentro de un rango de temperatura de unos cientos de grados Celsius.

Resumiendo, se puede decir que el rápido incremento de la resistividad de los materiales PTCR, que ocurre por encima de la temperatura de Curie, es debido a la variación de la constante dieléctrica, la concentración de estados superficiales y a la transición de fase paraeléctrica - ferroeléctrica que tiene lugar cuando se supera esta temperatura.

La ausencia de barreras de potencial en los bordes de grano generaría un camino de conducción a través del cerámico. El intervalo de temperatura próximo a la temperatura de Curie corresponde al rango de operación de los resistores PTCR. Idealmente se busca tener un material que por debajo de la temperatura de Curie se comporte como metal y por encima como aislante.

De acuerdo a Kulwickle y Purdes (1970) [7], la altura de la barrera de potencial, por debajo de la temperatura de Curie, estaría dada por:

$$eV_0 = \frac{e^2(N_s - 2P_n)^2}{8\epsilon\epsilon_0N_D} \quad (4.24)$$

donde P_n es una componente de polarización perpendicular a la superficie del borde grano. Se puede observar que los estados superficiales pueden ser compensados por la polarización.

El conocimiento de los mecanismos que actúan en el PTCR, ha permitido planear el proceso de manufactura de los mismos, así como controlar las propiedades de los materiales PTCR ajustando elementos de su estructura así como: el interior de los granos de BaTiO_3 , la superficie de las muestras y los borde de grano del BaTiO_3 .

Analizando las características corriente – voltaje de los dispositivos PTCR, figuras 4.27, 4.28 y 4.29, se plantea un mecanismo de conducción válido para estos

materiales, cuando se encuentran por encima de la temperatura de Curie. La figura 4.30 muestra las características corriente – voltaje, a diferentes temperaturas, obtenidas por Kuwabara [7], curvas que sugieren que la corriente se genera por un proceso térmicamente activado (corriente de difusión) y que estaría descrita por la expresión [7];

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \quad (4.25)$$

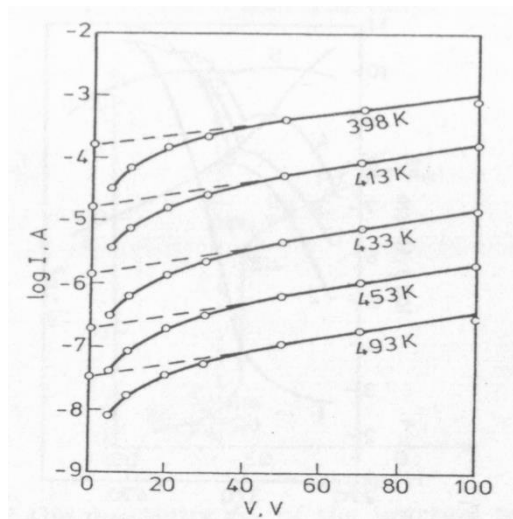


Figura 4.30 Curvas características de corriente – voltaje de un resistor PTCR a varias temperaturas [7].

4.4.6. USO DE LOS DISPOSITIVOS PTCR

Los termistores PTCR se utilizan en una gran variedad de aplicaciones [26], entre las que se destacan los limitadores de corrientes, sensores de temperatura, desmagnetización y protección contra el recalentamiento de equipos tales como motores eléctricos. También se utilizan como indicadores de nivel, para ocasionar retardo en circuitos, como termostatos, y resistencias de compensación, además

se pueden utilizar como sensores de monóxido de carbono (CO) ^[25] y de humedad ^[27].

4.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SISTEMAS CON BASE EN BaTiO₃ CONFORMADOS EN ESTE TRABAJO.

En la figura 4.31 (a), se muestran las curvas que representan la variación de la resistencia en función de la temperatura (curvas R-T), de un dispositivo PTCR, entre 100 y 170°C. Como se observa, el sólido presenta un comportamiento termistor PTCR, incremento de la resistencia con la temperatura con una temperatura de transición a ~115°C, temperatura muy similar a la obtenida del análisis de constante dieléctrica, figura 4.14, para el material de interés; el aumento de la resistencia es bastante significativo, de aproximadamente seis (6) órdenes de magnitud.

La figura 4.31 (b) muestra las curvas R-T obtenidas tanto calentando como enfriando la muestra, destacándose la histéresis de los valores de resistencia que ellas presentan al variar la temperatura, a condiciones ambientales y vacío. Como se puede observar, la muestra presenta mayor histéresis al disminuir la presión en la cámara de análisis. Además, la temperatura de transición se desplaza a temperaturas mayores si se reduce la presión de la cámara, comportamiento que confirma las excelentes propiedades del BaTiO₃, como sensor de humedad.

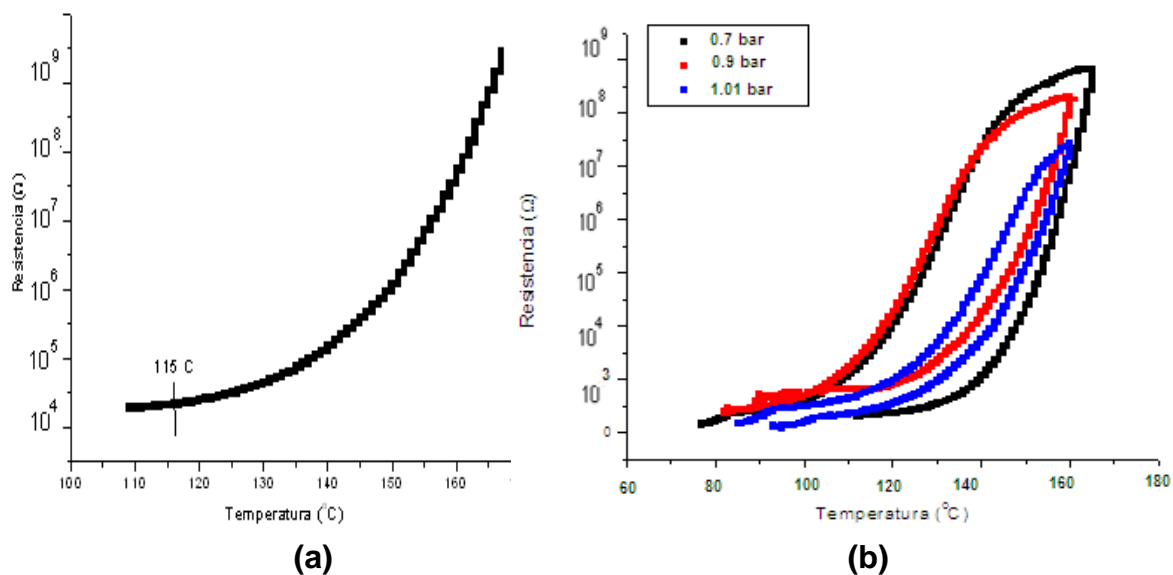


Figura 4.31 Curva R-T, obtenida a condiciones ambientales (a), y Curva de histéresis, correspondientes a la muestra BTCp, a condiciones ambientales, a presiones de 0,9 y 0,7 bar (b).

En la tabla 4.4 se indican los valores de temperatura de transición y resistencia máxima lograda a 170°C, para cada una de las condiciones consideradas durante el ensayo, evidenciándose el aumento de la resistencia (a 170°C) y el desplazamiento hacia altos valores de la temperatura de transición al disminuir la presión.

Tabla 4.4 Valores de temperatura de transición obtenidos para I muestra BTCp a diferentes condiciones de medida.

Condición de medida (bar)	Temperatura de transición (°C)	Resistencia máxima a 170°C (Ω)
1,01 (ambiente)	127	$2,7 \times 10^7$
0,9	140	$3,1 \times 10^8$
0,7	142	$3,4 \times 10^9$

En la figura 4.32 se muestran las curvas, corriente contra voltaje, curvas I-V, para ciertas temperaturas. Se nota que al aumentar la temperatura la pendiente de las curvas es mayor, es decir se incrementa la resistencia. Estas curvas, aun indican valores de resistencia del material en el rango óhmico, debido principalmente a limitaciones del equipo de medida. Sin embargo, la muestra presenta el comportamiento eléctrico esperado como dispositivo PTCR. En la tabla 4.5, se indican los valores de resistencia obtenidos de las curvas de I-V, correspondientes a la muestra BTCp, al aumentar la temperatura.

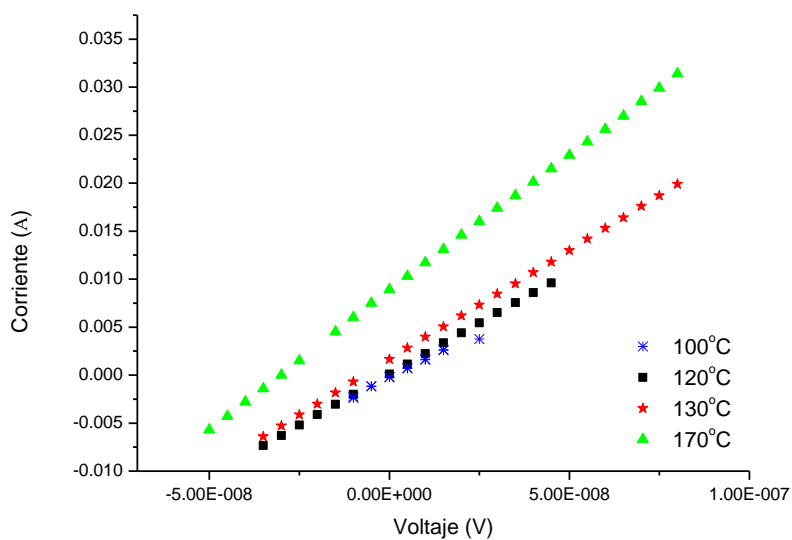


Figura 4.32 Curvas I-V del sistema BTCp para diferentes temperaturas.

Tabla 4.5 Valores de resistencia (pendiente) obtenidos de las curvas de I-V correspondientes a la muestra BTCp.

Temperatura °C	Resistencia $\Omega \times 10^7$
100	1,8
120	2,12
130	2,28
170	2,85

4.6. CONCLUSIONES

Los sólidos pertenecientes a los sistemas Ba-Ti-O , sintetizados por pechini y posteriormente sinterizados, presentaron una microestructura homogénea mientras que los obtenidos por coprecipitación presentaron aglomerados duros lo cual generó un crecimiento anormal debido a la tendencia que tienen las partículas que componen el aglomerado a densificar entre sí.

Las variaciones en densidad pueden explicarse en función del desarrollo microestructural observado ya que las muestras dopadas tanto con estroncio como con lantano las cuales registraron muy baja densidad respecto a la teórica, presentaron mucha porosidad .

Los conformados obtenidos de polvos cerámicos sintetizados por el método de coprecipitación presentaron muchas irregularidades microestructurales, tanto en la superficie del densificado como en su interior, mientras que para los obtenidos por pechini su microestructura es mucho más homogénea.

La muestra de BaTiO₃ dopada con lantano, y sintetizada por pechini, presentó una morfología de grano particular, en forma laminar. Probablemente en la etapa de sinterización se favoreció el crecimiento de los granos de dicha forma, característica que no se observó en las otras muestras.

La muestra correspondiente a BaTiO₃ conformada con polvos obtenidos por pechini alcanzó una densidad de 89.27% respecto a la teórica, presentando una microestructura uniforme con un tamaño promedio de grano de 3µm, baja

porosidad y ausencia de fases secundarias. Esta muestra presentó una constante dieléctrica de 4000.

Se establecieron las relaciones entre microestructura y propiedades eléctricas. Los valores más elevados de constante dieléctrica se dan en materiales cerámicos que presentan un estado de densificación elevado.

El titanato de bario sintetizado por coprecipitación presenta un comportamiento tipo aislante a temperatura ambiente. Asimismo, debido a la existencia de una fuerte componente pseudocúbica en bordes de grano y de un gradiente de tetragonalidad que aumenta hacia el centro de los granos; no se observó una transición de fase bien definida a la temperatura de Curie. Por lo tanto, estos materiales no presentaron un efecto PTCR apreciable a esta temperatura y su aplicación se orienta preferencialmente a la fabricación de dispositivos dieléctricos tipo GBBL.

Al sinterizar a 1300°C compactos de los polvos sintetizados por el método Pechini, y tratados a 1100°C, ellos presentaron comportamiento PTCR. Las curvas R-T de estos materiales presentaron histéresis debido a la presencia de un mayor o menor contenido de aire en la cámara de medida, ocasionando desplazamiento de la temperatura de transición (temperaturas mayores para más alto vacío) lo que indicaría que las vacancias de oxígeno presentes en el material afectan considerablemente su comportamiento.

En el material correspondiente a los sistemas $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ y $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ no fue evidente la transición de fase mediante el método convencional (constante dieléctrica) debido, principalmente, a la gran porosidad que presentada en estas muestras.

En este trabajo se han presentado resultados para el sistema ferroeléctrico Ba-Ti-O que muestran como el parámetro s , correspondiente a la ley de potencia que rige la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia, exhibe un máximo alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica, lo que lleva a considerar el comportamiento de este parámetro, con la temperatura, como un buen indicador de la transición.

4.7. REFERENCIAS

- [1] Mahajan S., Kimerling L.C., Concise Encyclopedia of Semiconducting Materials and Related Technologies. Pergamon Press. Oxford – NY –Seoul –Tokio. 1992.
- [2] G. H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, J. Am. Ceram. Soc., 82, 4, pp. 797-818, 1999.
- [3] Ota T., Takahshi J., Yamai L., Effecto of microstructure on the dielectric properties of ceramics. En Key Eng.Mat., Trans. Tech. Pub. ,vol 66 y 67, 1992, 185 - 246.
- [4] Moulson, A. J., Herbert, J. M. Electroceramics: Materials, Properties and Applications. Chapman and Hall, London, 1997.
- [5] Newhmann, Electroceramics, Rep.Prog. Phys. (52) 1989, 123-156.
- [6] Gao, W., Sammes, N. An introduction to electronic and ionic materials. World scientific, pp. 1- 2 and 191. 1999.
- [7] Hozer, L. Semiconductor Ceramics, Grain boundary effects. Ellis Horwood. Poland, pp. 109 – 143. 1994.
- [8] R. C. Casella Y. S. Keller. “Polarized Light Transmission of BaTiO₃ Single Crystal”. Phys. Rev. 116, pp. 1469 – 73, 1959.
- [9] Nowotny J., Rekas M., Defect chemistry of BaTiO₃. Solid State Ionics 49 (12), 1991, 135-154.
- [10] Arlt G., Hennings D., de With G. Dielectric Properties of fine – grained, barium titanate ceramics. J.Appl.Phys 56 (4) 1985, 1619-1625.
- [11] Begg B., Vance D., Cassidy D., Nowotny J., Blairs S. Particle size effect on the room temperature structure of barium titanate. Grain Boundaries and interfacial phenomena in electronic ceramics. pp 169-176. Ed. Levinson y Hirano. Ceramic Transactions, Vol 41(1994).

- [12] Vergés M.A., Gallego M.M., West A.R., Caracterización de termistores (BaTiO_3) y varistores (ZnO) por impedancia espectroscópica, Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidrio., 34, 5-6, 1995,486-488.
- [13] D.C Hill y H.L Tuller., Ceramic sensors: Theory and practice, Ceramic material for electronic, Edit. P.C. Buchanan. Marcel Dekker Inc. N.Y.1986
- [14] R. López Noda, A. Peláiz Barranco y F. Calderón Piñar, Conductividad y transiciones de fase en sistemas ferroelectricos, revista cubana de física vol. 19, no. 2, 2002.
- [15] Brzozowski, E. Desarrollo de Cerámicos Basados en BaTiO_3 para su Aplicación en la Industria Electrónica, Tesis doctoral, universidad de mar del plata, argentina, 2000.
- [16] Jonscher, A.K. (1983): "Dielectric Relaxation in Solids" (Chelsea Dielectrics Press, London).
- [17] Almond, a.p.; a.r. West and r.j. grant (1982): sol. sta. comm. 44, 1277.
- [18] Elliott, S.R. (1994): Sol. Sta. Ionics 70/71, 27.
- [19] Jain, H. and J. N. MUNDY (1987): J. Non-Crystall. Sol. 91, 315.
- [20] Kanzig, W. History of Ferroelectricity 1938 - 1955. Ferroelectrics, 74, pp. 285 - 291. 1999.
- [21] Desu S.B. Interfacial effects in perovskites. En Key Eng.Mat., Trans. Tech. Pub., vol 66 y 67, 1992, 375 - 420.
- [22] Levinson M. L, Hill. C.D, Grain boundary phenomena in electronic ceramics, The ameriacn ceramic society, Columbus, vol1, 139,1980, ohio.
- [23] <http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/sensores/Tutorial/TECNO2.pdf>.
- [24] Shirane, J. Ferroelectric Crystals, Dover Edition, pp. 109-210. 1993.
- [25] Zhou, Z. G., Tang, Z. L., and Zhang, Z. T. Studies on grain boundary chemistry of perovskite ceramics as CO gas sensors. Sensors and Actuators B 93. pp. 356–361. 2003.

- [26] Sauer A.H., Flaschen S.S., Positive temperature coefficient of resistance thermistor materials for electronic applications., pp.41-46 in Proceedings of the 7th electronic components symposium, Washington, D.C, may 1956.
- [27] Yuk J., and Troczynski, T. Sol-gel BaTiO₃ thin film for humidity sensors. Sensors and Actuators B 94. pp. 290–293. 2003.

ANEXOS

A. EFECTO DE LAS MICROONDAS SOBRE LA SÍNTESIS DE BaTiO₃ POR EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

Actualmente ha surgido un gran interés por determinar el efecto que tiene el someter el sistema a un tratamiento con microondas, sobre las características del polvo sintetizado.

Para analizar el efecto de las microondas sobre el método de síntesis, se prepararon muestras siguiendo las diferentes etapas ya antes mencionadas en el capítulo 2 para el método de coprecipitación controlada, empleado los mejores parámetros de síntesis, tales como pH, naturaleza del precursor y temperatura de obtención, e incorporando la etapa de microondas después de llevar el sistema a un pH de 9.

Se estudiaron muestras obtenidas bajo potencias de 300 y 1000 W durante 15 minutos. En la Tabla A.1 se presenta la nomenclatura de las mezclas estudiadas.

Tabla A1. Nomenclatura y características de las muestras estudiadas con microondas

Nomenclatura	Precursor de bario	Precursor de TiO ₂	pH	Potencia	Tiempo
BTA3c-micro	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	TiO ₂ fase anatasa	9	300W	15min
BTA10c-micro	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	TiO ₂ fase anatasa	9	1000W	15min

La solución después del tratamiento en microondas, no sufrió cambios físicos apreciables, aparte de la evaporación de una pequeña parte de solvente.

La figura A.1 muestra los espectros de IR de las muestras solidas, sometidas a un tratamiento con microondas a 300 y 1000W de potencia durante 15 minutos, previo a la evaporación, justo después de adicionar el precipitante. Se puede observar que las bandas ubicadas a bajo número de onda los cuales son importantes a la hora de la formación del compuesto de interés, no sufren cambios apreciables, en cuanto a su ubicación, respecto al espectro IR del sólido que no ha sido sometido al tratamiento con microondas, figura A.1(a).

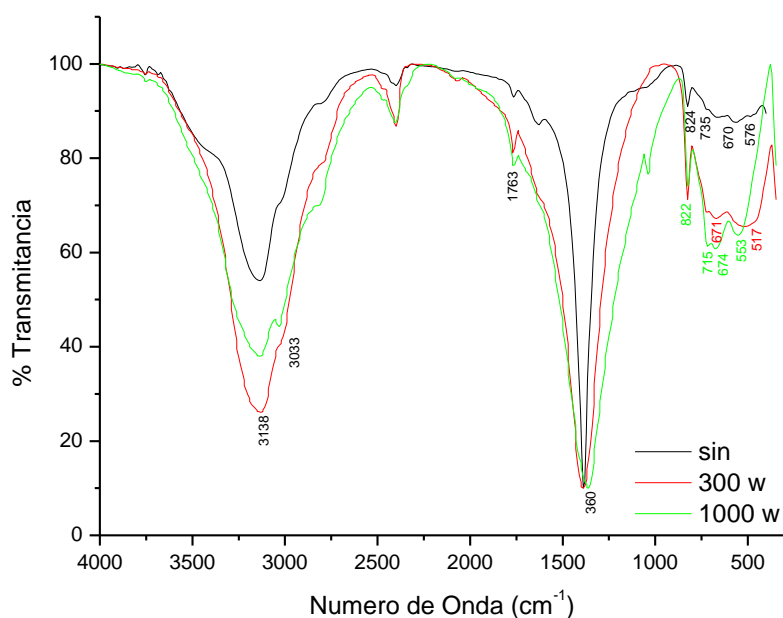


Figura A1. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema Ba-Ti-O sin tratamiento térmico, sin microondas (a), 300W (b) y 1000W (c).

en la figura A.2 tanto en los espectros IR de la muestra sometida al tratamiento con microondas con una potencia de 300W (figura A.2 (a)) como los de 1000W (figura A.2 (b)), a los cuales se les realizó un tratamiento térmico de 650 y 1100°C durante dos horas, se observan, dos bandas principales a bajas frecuencias,

centradas en 532 y 540 cm^{-1} , característica del BaTiO_3 [19], y que, tal como se observa en la figura A.2 (b), esta banda no se modifica apreciablemente al incrementar la temperatura, además, aún para las muestras tratadas a altas temperaturas, es evidente la presencia del grupo carbonato (banda a $\sim 1430\text{cm}^{-1}$), independiente de la potencia empleada, por ello se decidió lavarla con una solución de ácido clorhídrico, durante 6 horas, considerando los resultados de este proceso y que se ilustra en la figura A.3, tal como se observa los grupos funcionales pertenecientes al carbonato son completamente eliminados, independiente de la potencia empleada y del tratamiento termico.

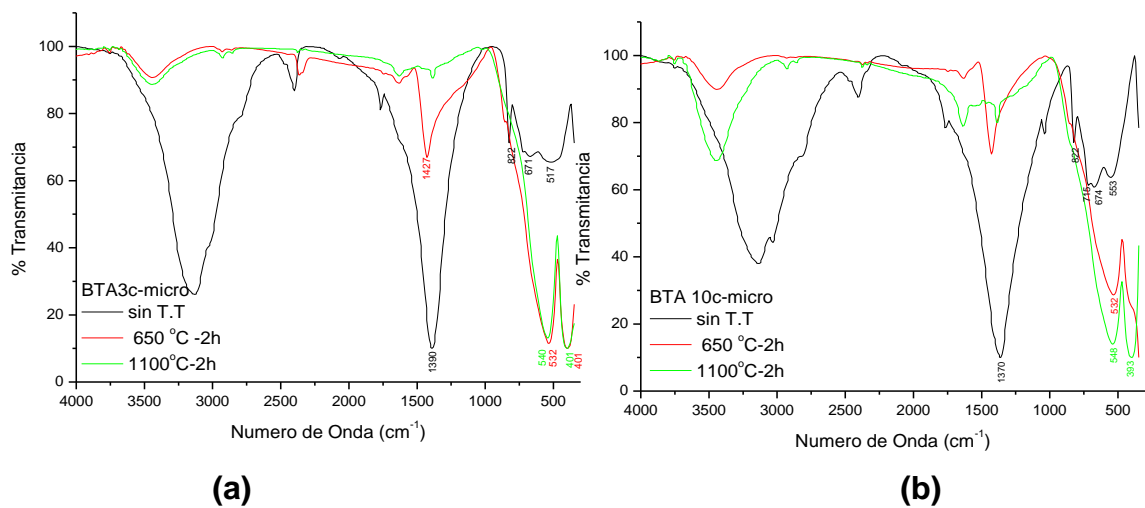


Figura A2. Espectros IR de la muestra solida emplendo 300W de potencia, BTA3c-micro (a) y tratada a 1000W de potencia, BTA10c-micro (b), tratadas térmicamente a 650 y 1100°C durante dos horas

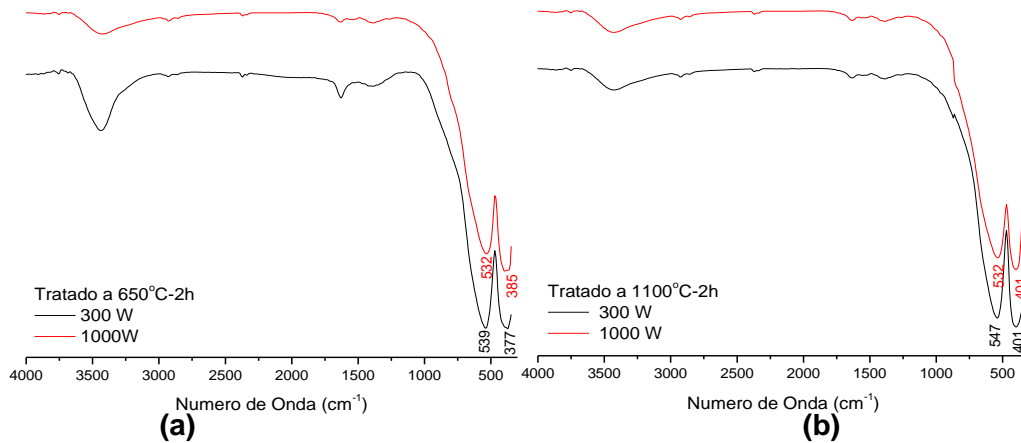


Figura A.3 Espectros IR de la muestra solida empleando 300W y 1000W de potencia, Tratada a 650°C (a) y 1100°C durante dos horas (b), previamente lavados con una solución acidificada.

En la figura A.4 se muestran los difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema BTA 10c-micro que contenía 0.06 M del precursor de bario y 0.5 N de HNO₃, sintetizadas a pH 9, Ellos indican que las principales fases cristalinas presentes en los sólidos secos son: Ba (NO₃)₂ (PDF 76-1376), NH₄NO₃ (PDF 83-0524), y TiO₂ fase anatasa (PDF 84-1286). Se puede apreciar que esta muestra presenta mayor presencia de nitrato de amonio que la obtenida sin incluir la etapa de microondas figura 2.14.

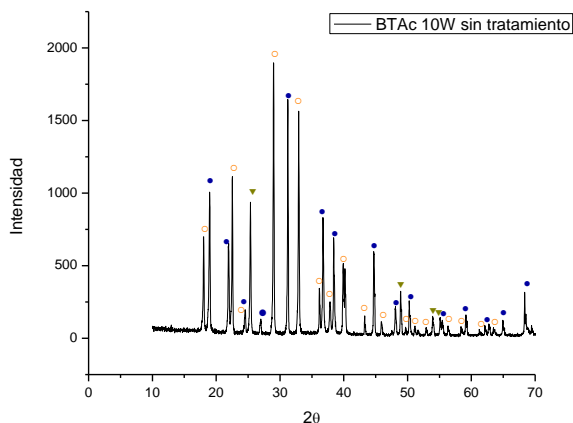


Figura A4. Difractograma de rayos x correspondiente al sólido seco obtenido empleando una potencia de 1000W de potencia [● Ba (NO₃)₂, ○ NH₄NO₃, ▼ TiO₂ anatasa].

En la figura A.5 se muestran los difractogramas de rayos x correspondientes a la muestra sólida del sistema BTA 10c-micro. Ellos indican que la principal fase cristalina presente en las muestras es BaTiO_3 (PDF 75-0212) y que, además, existe una pequeña cantidad de BaCO_3 (fase Witherite PDF 71-2394). De acuerdo a la deconvolución lorentziana de los picos ubicados en $2\theta=45^\circ$, se observa que la muestra obtenida a 650°C es BaTiO_3 fase cúbica, mientras que la obtenida a 1100°C es BaTiO_3 fase tetragonal, de forma similar como se obtuvo en el capítulo 2, concluyéndose entonces que la etapa de microondas implementada antes de evaporar el solvente, empleando 300 y 1000 W de potencia durante 15 minutos no afectó las características del producto final.

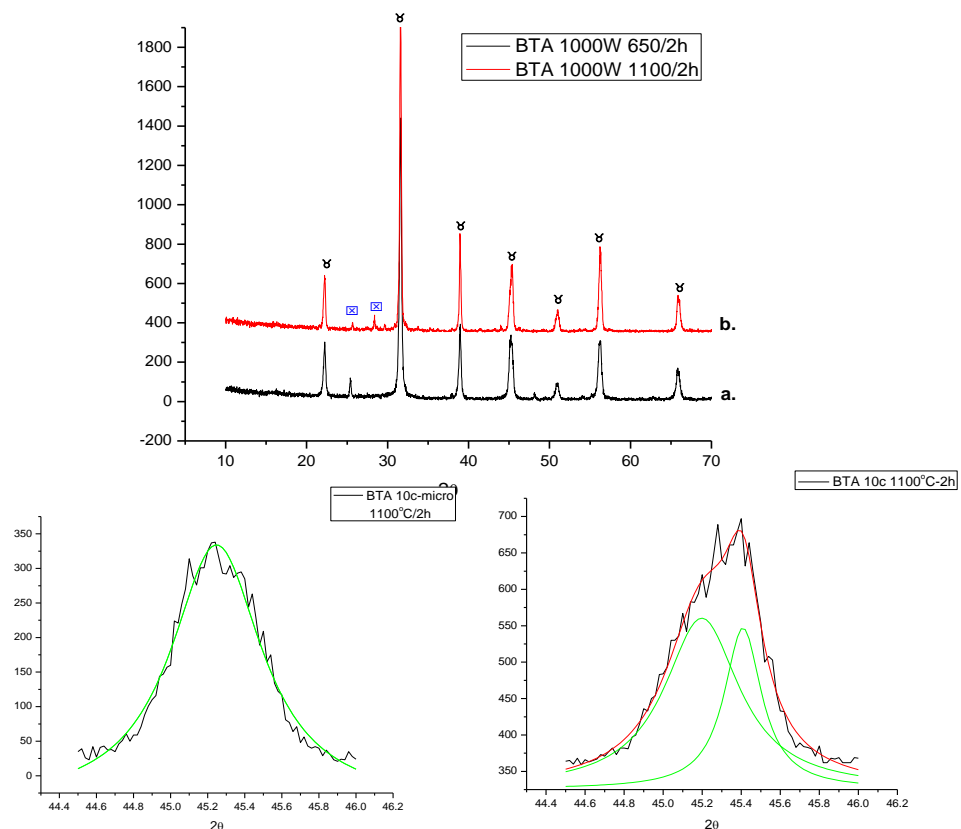


Figura A.5 Difractogramas de rayos x correspondientes a los sólidos secos obtenidos empleando una potencia de 1000W, tratados térmicamente a 650°C (a) y a 1100°C durante dos horas (b). Las fases observadas fueron [γ BaTiO_3 , \times BaCO_3]

B. EFECTO DE LAS MICROONDAS SOBRE LA SÍNTESIS DE BaTiO₃ POR EL MÉTODO DE PECHINI

La tabla B1 hace referencia a la potencia y nomenclatura trabajada en el proyecto para las muestras sintetizadas por el método Pechini.

Tabla B1. Variables tomadas en el estudio de las microondas en la síntesis de BaTiO₃

NOMENCLATURA	PRECURSOR	pH	POTENCIA (Watts)
BTA3p_B-micro	Acetato de Bario	9	300
BTA7p_B-micro	Acetato de Bario	9	700
BTA10p_B-micro	Acetato de Bario	9	1000
BTC3p_A-micro	Carbonato de Bario	0.5	300
BTC7p_A-micro	Carbonato de Bario	0.5	700
BTC10p_A-micro	Carbonato de Bario	0.5	1000

Al tratar con microondas a la solución de la muestra BTAp_B utilizando diferentes potencias (300, 700 y 1000 W) y caracterizar los polvos obtenidos al evaporar el solvente con espectroscopia infrarroja, no se observan diferencias apreciables en los espectros de las muestras pre-calcinadas BTA3p_B-micro, BTA7p_B-micro y BTA10p_B-micro, al variar la potencia del horno (figura B1). Las bandas que aparecen en los espectros de la figura B1 son semejantes a las que presenta el espectro IR de la figura 2.72 del numeral 2.4.2.2; existen algunas sutiles diferencias entre estos espectros que no son tan relevantes como para concluir que el tratamiento con microondas afecta fuertemente el proceso de síntesis.

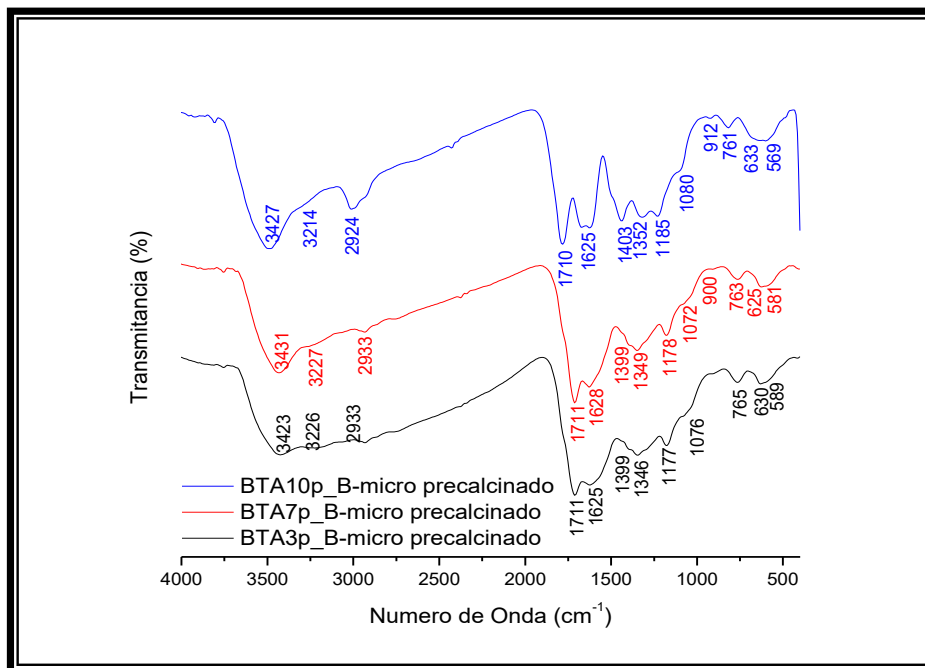


Figura B1. Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, precalcinadas a 250 °C, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

Para las muestras del sistema BTAp_B-micro tratadas a 1100° C durante dos horas, sus espectros IR (figura B2) presentan una banda intensa centrada en ~550 cm⁻¹, correspondiente a las vibraciones de tensión (Ti-O) de los grupos de TiO₆ y otra en aproximadamente 400 cm⁻¹ debida a la vibración flexión del (Ti-O). Las dos bandas adicionales; ~3440 y ~1630 cm⁻¹ se asocian a los modos de vibracionales del agua.

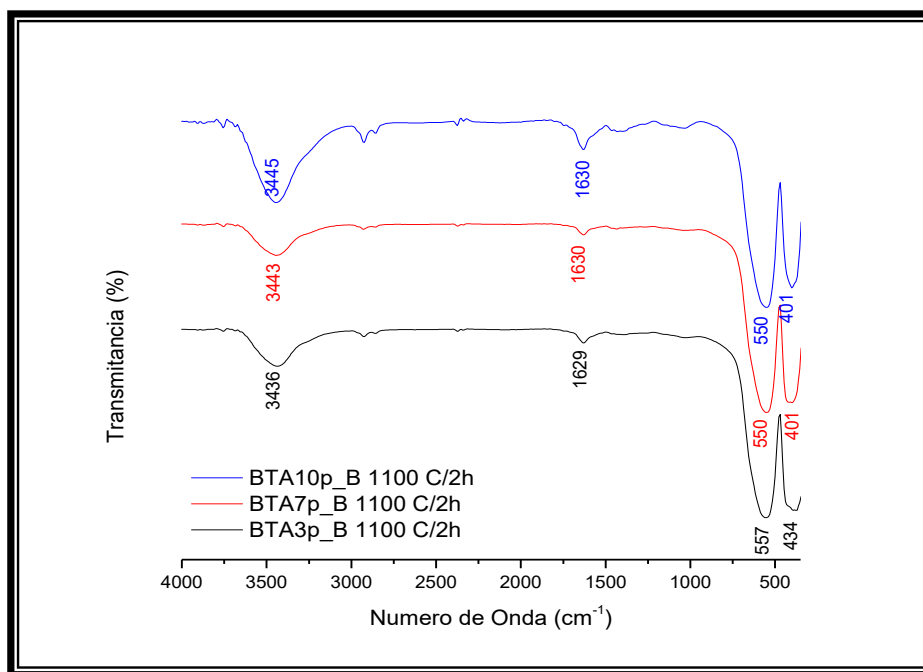


Figura B2. Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

Algo similar ocurrió con las muestras BTC3p_A-micro, BTC7p_A-micro y BTC10p_A-micro, sintetizadas utilizando BaCO_3 como precursor y precalcinadas a 250 °C, las cuales no mostraron ningún cambio notable al variar la potencia de la fuente de microondas, tal como se puede apreciar en la figura B3; las bandas mantienen su posición en los espectros indicando que no ocurren reacciones que ocasionen la “aparición” de otros grupos funcionales.

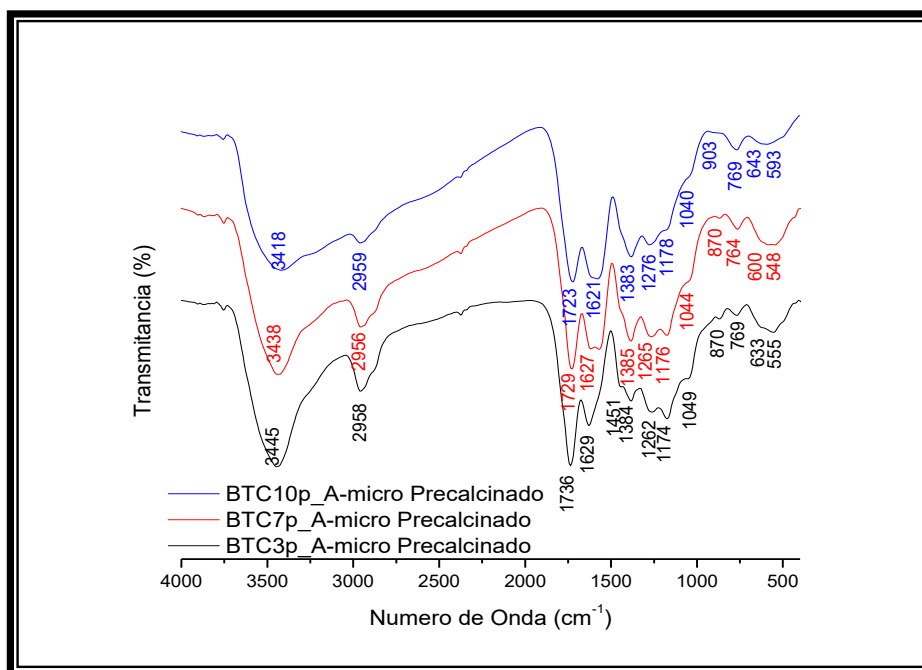


Figura B3. Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, precalcinadas a 250 °C, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

En los espectros de la figura B4 se destacan las bandas correspondientes a los modos vibracionales del grupo TiO₆, ~550 y ~400 cm⁻¹, y a al agua ~3440 y ~1630 cm⁻¹; esos espectros corresponden a sólidos que se obtuvieron al tratar térmicamente el material precalcinado a 1100 °C durante dos horas.

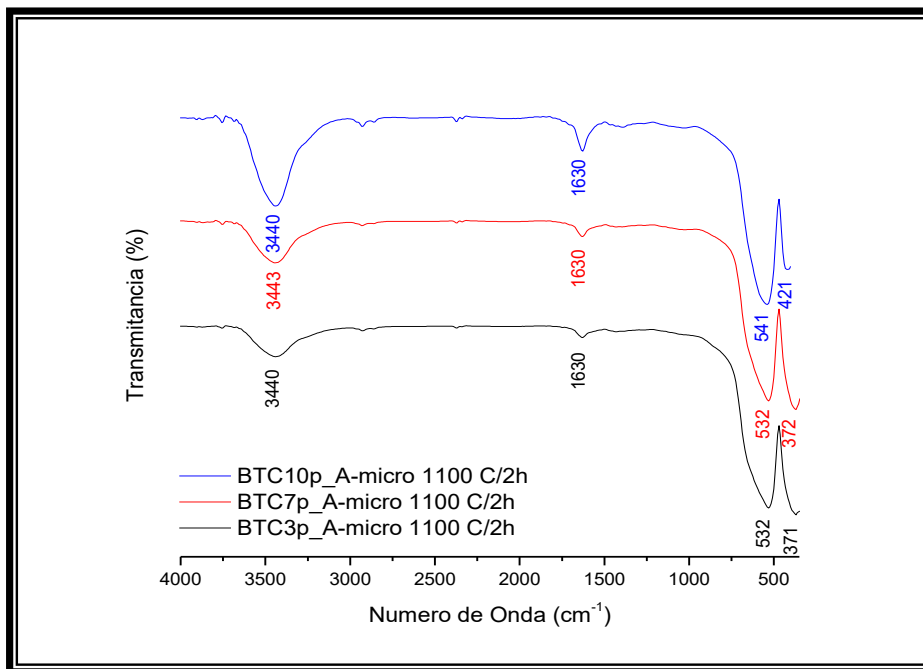


Figura B4. Espectros IR correspondientes a las muestras del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a diferentes potencias de la fuente: (a) 300 W (b) 700 W y (c) 1000 W.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras BTA3p_B-micro, BTA10p_B-micro, BTC3p_A-micro y BTC10p_A-micro tratadas térmicamente a 1100° C durante 2 horas, son mostrados en las figuras B5 a B8 respectivamente. En estos se aprecia una fase cristalina correspondiente al titanato de bario, los patrones utilizados para el reconocimiento de la estructura cristalina son: PDF 75-462, 79-2265 y 85-1792.

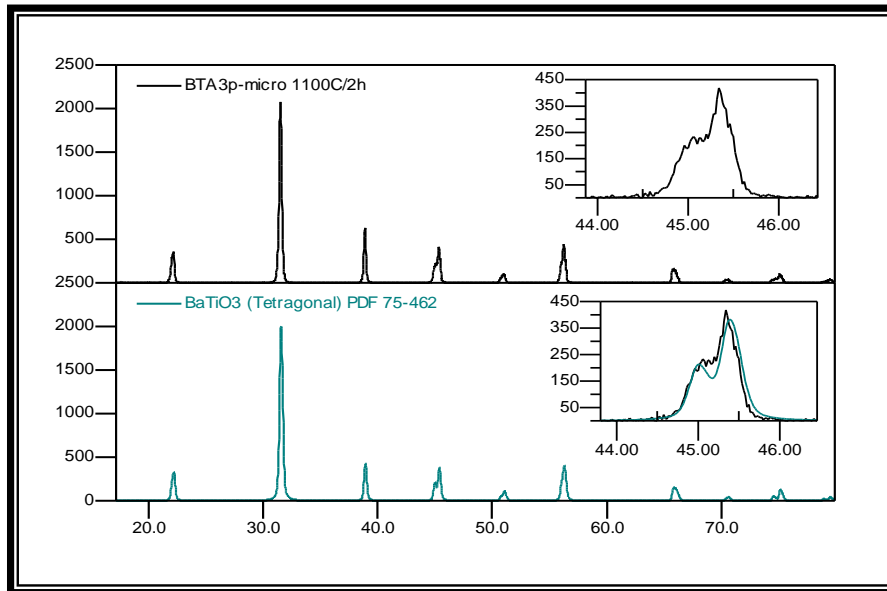


Figura B5. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 300 W

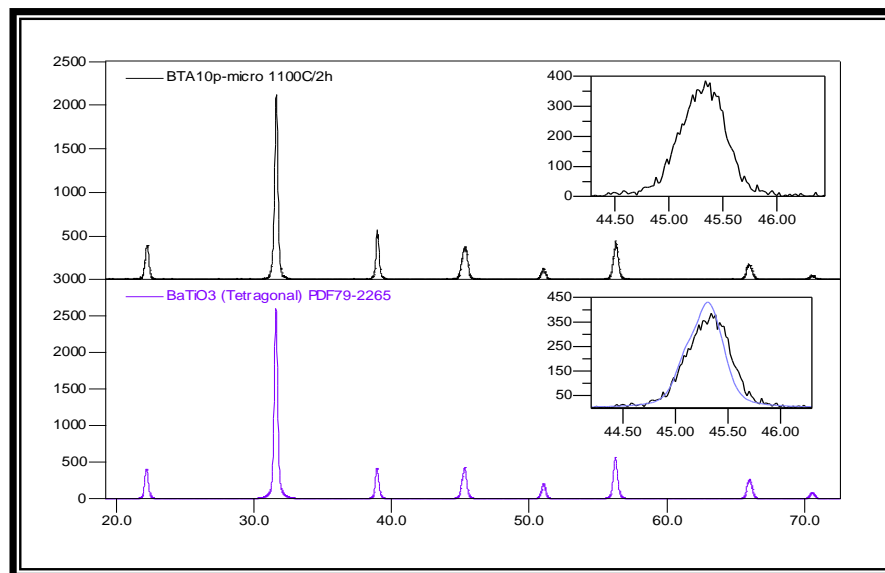


Figura B6. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando acetato de bario como precursor y en un medio básico, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 1000 W

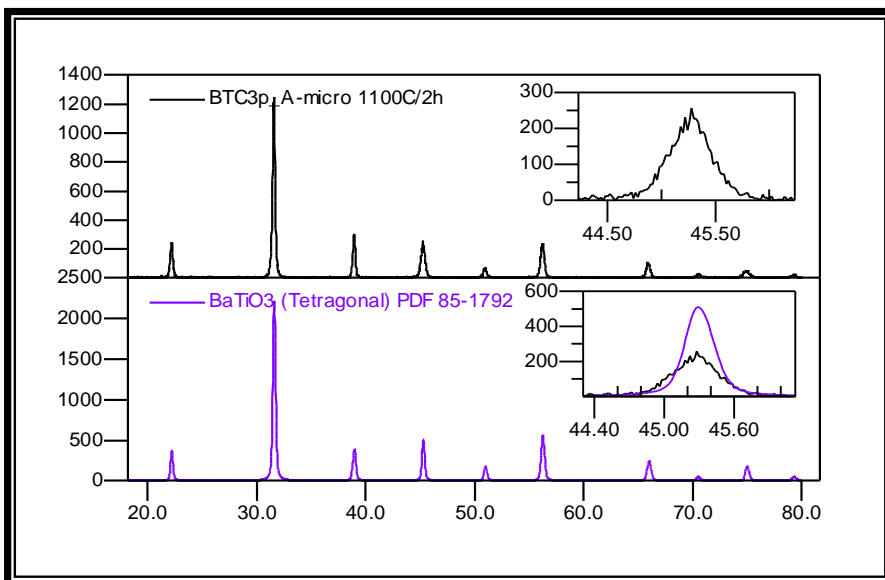


Figura B7. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 300 W

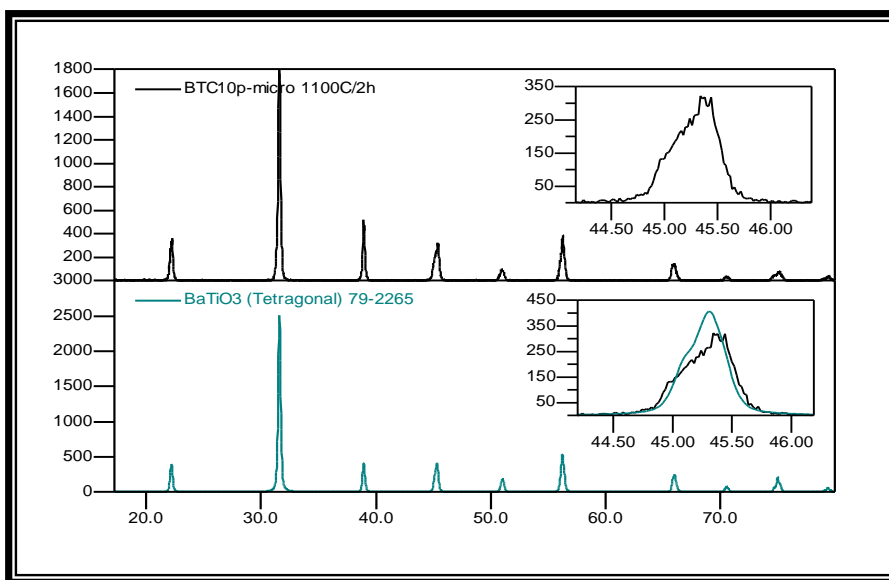


Figura B8. Difractograma correspondiente a la muestra del sistema bario-titanio utilizando carbonato de bario como precursor y en un medio ácido, sintetizadas a 1100 °C durante 2 horas, expuestas a la acción de microondas a una potencia de fuente de 1000 W

Realizando el cálculo que permite determinar el grado de tetragonalidad de las muestras, utilizando el pico ubicado entre 43° y 46° en 2θ , se encontró que la muestra BTA3p_B-micro presentó el mayor valor de la relación c/a , tal como se indica en la tabla B2, este análisis se realizó de igual forma que la explicada en el capítulo 2, numeral 2.4.2.3. La figura B9 muestra el análisis Lorentziano realizado las muestras aquí estudiadas con DRX.

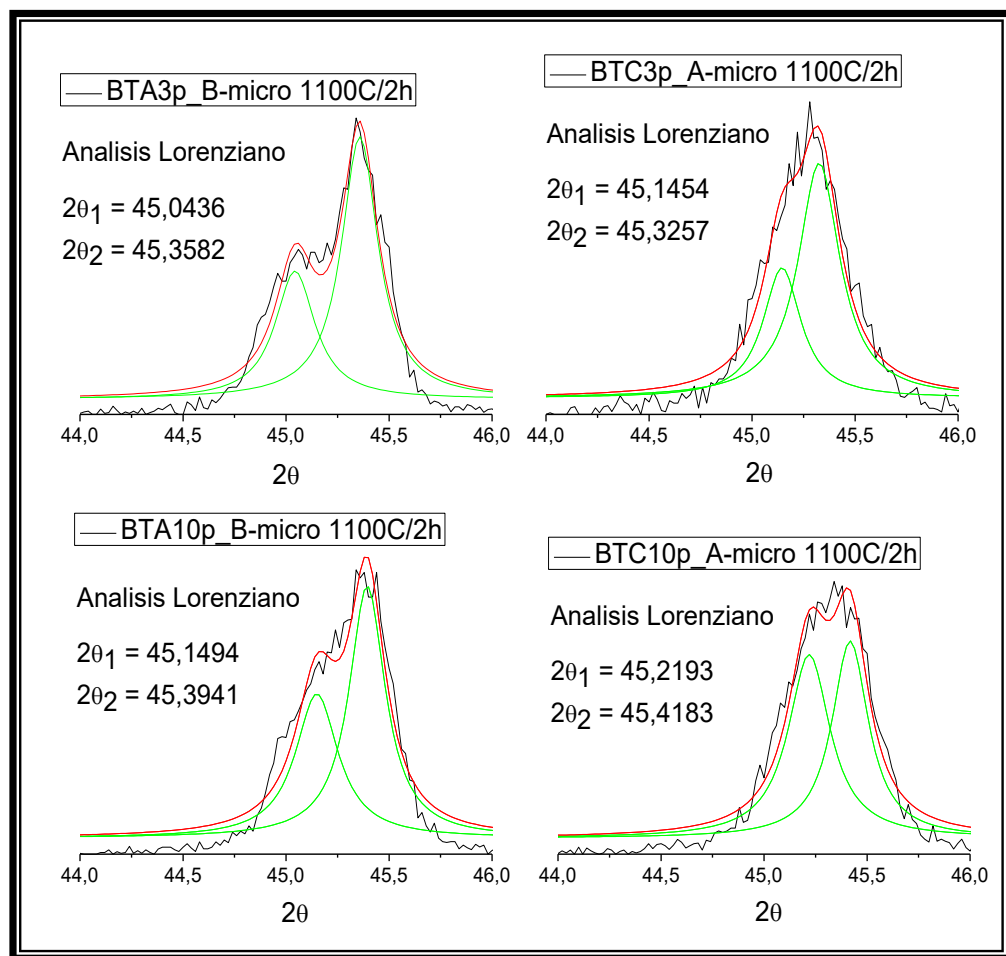


Figura B9. Análisis Lorentziano de los picos (2 0 0) y (0 0 2) correspondientes a las muestras BTA3p_B-micro, BTA10p_B-micro, BTC3p_A-micro y BTC10p_A-micro, tratadas entre 1100 °C durante 2 horas.

Tabla B2. Valores de tamaño de cristalito y relación c/a, de las muestras sintetizadas y sometidas a la acción de las microondas, obtenidas utilizando análisis Lorenziano.

Muestra	Temperatura de Síntesis	c/a (Obtenido)
BTA3p_B-micro	1100 C/2h	1.006617
BTA10p_B-micro	1100 C/2h	1.005134
BTC3p_A-micro	1100 C/2h	1.003784
BTC10p_A-micro	1100 C/2h	1,004168

Con base en los resultados indicados en esta sección, se puede concluir que para las condiciones de síntesis indicados, el tratamiento de la suspensión con microondas no tiene un efecto apreciable sobre las características del polvo sintetizado.

C. DIVULGACION DE RESULTADOS

Este trabajo de investigación ha sido presentado en eventos de carácter investigativo como:

- **Evento:** IV Congreso internacional de Materiales.

Lugar y Fecha: Pereira, Septiembre 10 - 14 de 2007.

Título: BaTiO₃ obtenido por medio de coprecitacion. . C. P. Fernández, E. Rivera, J. E. Rodríguez-Paéz.

Modalidad: Ponencia.

- **Evento:** I Congreso en nuevas tendencias de ingeniería.

Lugar y Fecha: Popayán, Octubre de 2007.

Titulo: BaTiO₃ fase cúbica. E. Rivera, C. P. Fernández, J. E. Rodríguez-Paéz.

Modalidad: Poster.

- **Evento:** XI Simposio y IX Congreso de la Sociedad Cubana de Física

Lugar y Fecha: Habana (Cuba), Julio 7 - 11 de 2008.

Titulo: Obtención de BaTiO₃ fase tetragonal por el método de precursor polimérico (Pechini). E. Rivera, C. P. Fernández, J. E. Rodríguez-Paéz.

Modalidad: Poster.

- **Evento:** XLVII Congreso anual de la Sociedad Española de cerámica y vidrio

Lugar y Fecha: Oviedo (España), Noviembre 2008.

Titulo: Caracterización eléctrica y microestructural de cerámicas densificadas de BaTiO₃ obtenido por Pechini. C. P. Fernández, E. Rivera, J. E. Rodríguez-Paéz.

Modalidad: Poster.

Además se presentaron a evaluación cuatro artículos en revistas tanto nacionales como internacionales.

- Fernández, C.P., Rivera, E., Rodríguez-Paéz, J.E., BaTiO₃ obtenido por el método de coprecipitación. Revista DYNA, Vol. 156, pp. 223-230. 2008.

- Rivera, E., Fernández, C.P., Rodríguez-Páez, J.E., Efecto de los parámetros de síntesis sobre las características del BaTiO₃ obtenido por coprecipitación. Revista ASSEFIN. (EN REVISION).
- Rivera, E., Fernández, C.P., Rodríguez-Páez, J.E., Obtención de BaTiO₃ fase tetragonal por el método de precursor polimérico (Pechini). Revista Cubana de Física. (EN REVISION).
- Fernández, C.P., Rivera, E., Rodríguez-Páez, J.E., Caracterización eléctrica y microestructural de cerámicas densificadas de BaTiO₃ obtenido por Pechini. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. (EN REVISION).