

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



**JOSÉ RODRIGO MUÑOZ HOYOS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2009**

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

**JOSÉ RODRIGO MUÑOZ HOYOS**

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

**Directora  
Dra. SONIA GAONA JURADO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
POPAYÁN  
2009**

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

SONIA GAONA JURADO, Dra  
Directora

---

Jurado

---

Jurado

Fecha de sustentación: Popayán, 15 de Abril del 2009

## NOTA DE AGRADECIMIENTO

**A Dios**, por darme la vida.

**A la Dra. Sonia Gaona**, por todas sus enseñanzas y consejos que me brindo durante la carrera y durante el desarrollo del trabajo de grado. Por su amistad y por la confianza que me dio.

**A la Dra. Claudia Villaquiran**. Por todo sus aportes al trabajo, en cuanto a conocimientos, implementos (Precursor Oxalato Amoniacal de Niobio y Caracterización Eléctrica). Por su amistad y por la confianza que me dio.

**Al Dr. Alfonso Ramirez**. Por su incondicional apoyo durante el desarrollo del trabajo.

**Al Dr. Jorge Rodríguez**. Por sus orientaciones y su disponibilidad en cuanto a consejos y elementos del laboratorio.

**Al Dr. Alberto Canerio. (Bariloche-Argentina)** Por su colaboración en el préstamo del equipo para DRX y SEM. A **Alejandra** y **Jesús Vega** quienes se encargaron de los tomar los difractogramas DRX.

A la unidad de microscopia de la Universidad del Cauca, quien hizo posible la realización de una de las etapas de este proyecto, en especial a la señorita **Patricia Mosquera** por su incondicional atención.

**A mi Abuela Lilia**. Quien ha sido como otra madre durante toda mi vida.

**A mi familia** padre **José Rodrigo Muñoz Noguera**, madre **Mariela Hoyos Imbachí**, Por todo su apoyo durante todas las etapas de mi vida.

**A mi tía Lucila**. A quien le toco soportarme durante casi toda la carrera.

**A mi tío Rigoberto Hoyos (Fallecido).** Quien mi fue mi inspiración y me inició en el camino de los estudios relacionados con las matemáticas.

A mis hermanos, tíos, primos (Rosmeri, Luis Eduardo, Mónica, Nayi, Luis, Eduar, Adriana, Fernando, Harold.....) con quienes hasta el momento he logrado vivir muy buenos momentos.

**Miembros del Grupo de investigación CYTEMAC** (Diego, Edison, Claudia, Sandra, Monica,.....). Con quienes compartí conocimientos y situaciones durante el trabajo en el grupo.

A los de los parches, ya saben.....

## CONTENIDO

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO I. El Niobato de Estroncio-Bario – SBN- .....</b>	<b>5</b>
1.1 El sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN)	
1.2 La Ferroelectricidad en el SBN	
1.3 Aplicaciones del SBN	
<b>CAPÍTULO II. Métodos de Síntesis y Técnicas de Caracterización .....</b>	<b>11</b>
2.1 Métodos de Síntesis	
2.1.1 Reacción en Estado Sólido	
2.1.2 Método Citrato Gel	
2.1.3 Método Precipitación Controlada	
2.1.4 Método Pechini	
2.2 Técnicas de Caracterización	
2.2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT)	
2.2.2 Difracción de Rayos – X (DRX)	
2.2.3 Microscopia Electrónica	
<b>CAPÍTULO III. Materiales y Cálculos Estequiométricos .....</b>	<b>32</b>
3.1 Reactivos y Materiales	
3.1.1 Reactivos	
3.1.2 Materiales	
3.2 Cálculos Estequiométricos	
<b>CAPÍTULO IV: Síntesis del Sistema <math>Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6</math> por el Método Coprecipitación Controlada.....</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO V: Síntesis del Sistema <math>Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6</math> por el Método Pechini ..</b>	<b>59</b>
<b>CAPÍTULO VI: Análisis Comparativo.....</b>	<b>76</b>
<b>CAPÍTULO VII: Caracterización Eléctrica .....</b>	<b>81</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>84</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>90</b>

## NDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b>	Reactivos utilizados durante el desarrollo del trabajo.....	33
<b>Tabla 3.2.</b>	Masa molecular para el SBN con diferentes valores x.....	38
<b>Tabla 3.3.</b>	Cantidad de cada precursor necesaria para obtener 1 g del sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ con diferentes valores x.....	39

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	(a) Estructura del compuesto (Sr, Ba) $Nb_2O_6$ en la proyección en el plano ab. Los octaedros oscuro y blanco corresponden al polihedro $[Nb(1)O_6]$ y al $[Nb(2)O_6]$ , respectivamente. Las esferas oscuras y las claras indican la posición de los átomos de Ba y Sr, respectivamente. (b) Una cadena consistente de octaedros de $[NbO_6]$ en la estructura del cristal $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ con la distancia interatómica (en Å) promediada sobre los octaedros Nb(1) y Nb(2). Chernaya et al.....	6
<b>Figura 1.2.</b>	Ciclo de histéresis ferroeléctrica.....	8
<b>Figura 1.3.</b>	Desplazamiento catiónico a lo largo del eje c con respecto al centro de cargas negativas de los iones oxígeno, explicando el origen de la polarización en la estructura tetragonal bronce tungsteno.....	8
<b>Figura 1.4.</b>	Ciclo de histéresis ferroeléctrica para SBN50 sintetizado por reacción de estado sólido y sinterizados a 1250°C, con diferentes frecuencias.....	9
<b>Figura 2.1.</b>	Curva de valoración potenciométrica para el método Coprecipitación Controlada.....	16
<b>Figura 2.2.</b>	Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un complejo metal ácido cítrico y etilenglicol.....	18
<b>Figura 2.3</b>	FTIR del titanato de bario, tratamiento térmico a 800° C .....	21
<b>Figura 2.4.</b>	Estructura de un espectrómetro de IR .....	22
<b>Figura 2.5.</b>	Mortero de ágata .....	23
<b>Figura 2.6.</b>	Sistema Tornillos-Tambor .....	23
<b>Figura 2.7.</b>	Espectrómetro grupo CYTEMAC .....	24
<b>Figura 2.8.</b>	Equipo completo para espectroscopía FT-IR .....	24
<b>Figura 2.9.</b>	Estructura de un equipo de difracción de rayos X .....	25
<b>Figura 2.10.</b>	Difractograma (a) $x=0,5$ : $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ , (b) $x=0,33$ : $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_2O_6$ y (c) $x=0,73$ : $Sr_{0.73}Ba_{0.27}Nb_2O_6$ .....	27

<b>Figura 2.11.</b>	Estructura de un Microscopio Electrónico de Transmisión .....	29
<b>Figura 2.12.</b>	Microscopio Electrónico de Transmisión de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca.....	29
<b>Figura 2.13.</b>	Representación de rejilla de cobre o níquel, que se usa como portamuestra en microscopía electrónica de transmisión .....	30
<b>Figura 2.14.</b>	Rejillas con membrana sobre un trozo de parafilm .....	31
<b>Figura 2.15.</b>	Brazo metálico en el que se depositan las rejillas para introducirlas en el microscopio electrónico de transmisión .....	31
<b>Figura 3.1.</b>	Estación de trabajo.....	34
<b>Figura 3.2.</b>	Dosimat.....	35
<b>Figura 3.3.</b>	Electrodo.....	35
<b>Figura 3.4.</b>	pH-metro.....	36
<b>Figura 3.5.</b>	Plancha con agitación magnética.....	37
<b>Figura 3.6.</b>	Agitador.....	37
<b>Figura 3.7.</b>	Ultrasonido.....	37
<b>Figura 3.8.</b>	Horno.....	37
<b>Figura 3.9.</b>	Horno.....	37
<b>Figura 3.10.</b>	Balanza Analítica.....	38
<b>Figura 4.1.</b>	Esquema del método coprecipitación controlada.....	42
<b>Figura 4.2.</b>	(a)Curva de valoración para proceso de síntesis de $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ por coprecipitación controlada a partir de pentóxido de niobio. (b) Derivada de la curva de valoración .....	43
<b>Figura 4.3.</b>	Material obtenido luego de secado a 100 °C.....	44
<b>Figura 4.4.</b>	Difractograma DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada. pH=9,7 , T=1050° C por 2 horas ...	45
<b>Figura 4.5.</b>	Esquema del método coprecipitación controlada con modificaciones. .....	46
<b>Figura 4.6.</b>	Difractograma DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado. pH 9,7, T=1200 °C por 2 horas.....	47

<b>Figura 4.7.</b>	Difractograma DRX de SBN50 obtenido por método coprecipitación controlada modificado. pH 7,8 a T=1200 °C por 2 horas .....	48
<b>Figura 4.8.</b>	Comparación de difractogramas DRX de SBN50 obtenido por método coprecipitación controlada modificado para dos pH de mezcla. T=1200°C por 2 horas. (a) pH 9,7 y (b) pH 7,8 .....	49
<b>Figura 4.9.</b>	Comparación de microfotografías MEB (en tres diferentes resoluciones) de polvos de SBN50 obtenidos por el método coprecipitación controlada modificado. T=1200°C por 2 horas. (a) pH 9,7 y (b) pH 7,8 .....	50
<b>Figura 4.10.</b>	DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado. pH= 9,7, T=1100 °C por 6 horas...	51
<b>Figura 4.11</b>	Curva de valoración para proceso de síntesis de $Sr_{0.73}Ba_{0.27}Nb_2O_6$ para coprecipitación controlada modificado .....	52
<b>Figura 4.12.</b>	DRX de polvos de SBN73 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH 9,7 a T=1300 °C por 2 horas .....	53
<b>Figura 4.13.</b>	Difractograma DRX de polvos de SBN73 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado. pH 7,3 a T=1300 °C por 2 horas.....	53
<b>Figura 4.14.</b>	Comparación de los Difractogramas de polvos de SBN73 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado a T=1300 °C por 2 horas. (a) pH=7,8 (b) pH=9,7.....	54
<b>Figura 4.15.</b>	Microfotografías MEB de SBN73 obtenidas por el método coprecipitación controlada a T=1300 °C por 2 horas. (a) pH 9,7 y (b) pH 7,8.....	55
<b>Figura 4.16.</b>	Difractograma DRX de polvos de SBN33 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH 7,8 a T=1100 °C por 6 horas.....	56
<b>Figura 4.17.</b>	Difractograma DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada. pH= 7,8; T=1100 °C por 6 horas y oxalato de amonio-niobio como precursor de niobio .....	58

<b>Figura 5.1</b>	Esquema del método Pechini .....	62
<b>Figura 5.2.</b>	DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini. pH=7,8 a T=1100 °C por 2 horas .....	63
<b>Figura 5.3.</b>	DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 9,7 a T=1100 °C por 2 horas .....	63
<b>Figura 5.4.</b>	Comparación DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini a T=1100°C por 2 horas. (a) pH 7,8, (b) pH 9,7.....	64
<b>Figura 5.5.</b>	Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 7,8 a T=1100 °C por 2 horas .....	65
<b>Figura 5.6.</b>	Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 9,7 a T=1100 °C por 2 horas .....	65
<b>Figura 5.7.</b>	DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 7,8 a T=1100 °C por 6 horas .....	66
<b>Figura 5.8.</b>	DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 9,7 a T=1100 °C por 6 horas .....	66
<b>Figura 5.9.</b>	Comparación de DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini T=1100 °C por 6 horas: (a) pH 9,7, (b) 7,8 .....	67
<b>Figura 5.10.</b>	Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 7,8 a T=1100 °C por 6 horas .....	68
<b>Figura 5.11.</b>	Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 9,8 a T=1100 °C por 6 horas .....	68
<b>Figura 5.12.</b>	Comparación difractogramas DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini. pH 7,8. T=1100 °C. Tiempo de exposición (a) 6 horas y (b) 2 horas .....	69
<b>Figura 5.13.</b>	Comparación difractogramas DRX de SBN50 obtenido por el proceso Pechini. pH=9,7. T=1100 °C. Tiempo de exposición (a) 6 horas y (b) 2 horas .....	70
<b>Figura 5.14.</b>	Comparación difractogramas DRX de SBN50 obtenido por el proceso Pechini. pH=7,8. (a) T=800° C, (b) T=900° C, (c) T=1000° C, (d) T=1100° C. Tiempo de exposición 6 horas .....	71
<b>Figura 5.15.</b>	Difractograma DRX de SBN73 obtenido por el Método Pechini pH 7,8 a T=1100 °C por 6 horas .....	72

<b>Figura 5.16.</b> Difractograma DRX de SBN33 obtenido por el Método Pechini pH 7,8 a T=1100 °C por 6 horas .....	73
<b>Figura 5.17.</b> Difractograma DRX de SBN33 obtenido por el Método Pechini pH 9,7 a T=1100 °C por 6 horas .....	74
<b>Figura 5.18.</b> Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método pechini pH 7,8 a T=1100 °C por 6 horas .....	74
<b>Figura 5.19.</b> Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método pechini pH 9,7 a T=1100 °C por 6 horas .....	75
<b>Figura 6.1.</b> Comparación de difractogramas DRX de polvos obtenidos por el método Pechini tratadas a 1100° C por 6 horas. (a) SBN33, pH 9,7, (b) SBN50, pH 7,8, (c) SBN73, pH 7,8 .....	77
<b>Figura 6.2.</b> Comparación de DRX de SBN50 obtenido por (a) el método Pechini a pH 7,8 (b) método coprecipitación controlada modificado pH 9,7. T=1100 °C por 6 horas .....	79
<b>Figura 6.3.</b> Comparación de DRX de SBN33 obtenido por (a) el método Pechini a pH 9,7 (b) método coprecipitación controlada modificado pH 7,8. T=1100 °C por 6 horas .....	80
<b>Figura 6.4.</b> Grafica Polarización vs. Campo Aplicado de SBN27 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH 7,8. T=1100 °C por 2 horas y sinterizadas a 1300° C por 3 horas .....	83
<b>Figura 6.5.</b> Grafica Polarización vs. Campo Aplicado de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH 7,8. T=1100 °C por 2 horas y sinterizadas a 1300° C por 3 horas .....	83

## RESUMEN

El  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) es un material de gran interés debido a sus características como ferroeléctrico, piroeléctrico y la potencialidad de sus aplicaciones siendo que, además de lo mencionado, en forma de monocristal puede ser utilizado en dispositivos electroópticos.

Existen diversos métodos de síntesis para la obtención de polvos de SBN reportados por la literatura. En esta investigación se utilizaron dos métodos químicos: coprecipitación controlada y precursor polimérico (Pechini) para la obtención de polvos de  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  para 3 valores de  $x$ , 0.33, 0.50, 0.73. En los dos procesos se consideraron variables tales como pH, temperatura de síntesis y precursor del catión Nb.

Las muestras cerámicas obtenidas fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos-x (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Con estas técnicas se determinó el efecto de las variables mencionadas tanto en la obtención de la fase deseada como en la morfología de las muestras obtenidas.

Como trabajo adicional se sinterizaron dos pastillas con dos estequiometrias del sistema SBN, y se les realizó la caracterización eléctrica mostrando que efectivamente estas muestras presentan ferroelectricidad.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los laboratorios de investigación en materiales priorizan la obtención de productos con características determinadas, por lo que cada vez dedican más tiempo y esfuerzo al estudio de los métodos de síntesis que permiten obtener materiales, no solo con características apropiadas, sino que sean de bajo costo y con alta reproducibilidad.

Desde el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad en 1921, en un material cristalino simple (sal de Rochelle), se ha reportado una enorme gama de nuevos materiales ferroeléctricos <sup>[1]</sup>, lo que ha posibilitado su respectivo desarrollo tecnológico, llevando a un número significativo de aplicaciones, tanto comerciales como industriales, que pueden ser directamente atribuidas a este inusual fenómeno.

El sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) con  $0,25 < x < 0,75$  es un material ferroeléctrico que en forma de monocristal puede ser aplicado en detectores piroeléctricos, dispositivos electro-ópticos y fotorefractivos, guías de onda, entre otros <sup>[2-5]</sup>. En la actualidad hay un creciente interés en obtener cerámicas (materiales policristalinos) de este sistema debido a la facilidad de controlar la forma y el tamaño de partícula en el proceso de síntesis, unido al hecho del bajo costo de producción de estos polvos cerámicos frente a los monocristales (dadas las condiciones de obtención de estos últimos). Por otro lado, existen ciertas dificultades para obtener cerámicas de SBN de buena calidad, entre ellas el crecimiento anormal de granos (generando macro y micro fisuras), presencia de fases espurias y bajas tasas de densificación en las muestras <sup>[6-9]</sup>. Por otro lado, aun si todos estos problemas fueran solucionados, la pérdida de la fuerte anisotropía de las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas en las cerámicas de SBN por causa del patrón de granos, coloca las cerámicas en desventaja con relación a los monocristales.

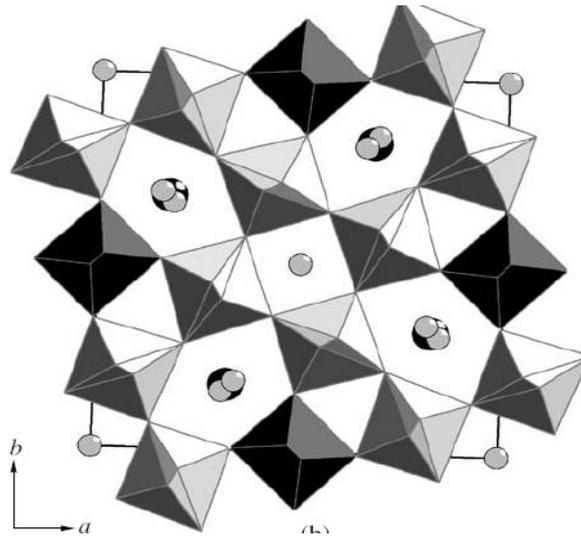
Las dificultades mencionadas se reportan para el material sinterizado. No obstante, en el proceso de sinterización no se ha tenido en cuenta el efecto del proceso de obtención del material en polvo, ya que lo usual es obtener las piezas sinterizadas mezclando los óxidos de los cationes de interés y tratándolos a altas temperaturas (método conocido como reacción en estado sólido). La pregunta alrededor de la cual gira la investigación reportada en este documento es si se pueden obtener polvos cerámicos de SBN sin presencia de fases espurias, con características específicas en morfología y distribución de tamaño de partícula. Además, determinar las condiciones de síntesis más adecuadas en la obtención de polvos de SBN para tres diferentes valores de  $x$  (0.3, 0.5, 0.73).

Para la síntesis se utilizaron dos rutas químicas, método Pechini y coprecipitación controlada, para la obtención de polvos cerámicos de SBN. Estas rutas permiten obtener polvos con partículas que presentan morfología y tamaño definido y en algunas situaciones, controlables. Además, se buscó analizar la influencia de parámetros de síntesis tales como pH de solución, precursor de niobio, tiempo y temperatura de calcinación.

La estructura de este documento se determinó de acuerdo con la evolución de cada paso de la investigación, partiendo de las bases teóricas requeridas para su desarrollo. Por tal razón el **capítulo I** está dedicado al material en estudio, esto es, el SBN, haciendo una revisión sobre la estructura cristalina, sus propiedades ferroeléctricas y sus aplicaciones. En el **capítulo II** se discuten los métodos de síntesis y técnicas de caracterización, haciendo énfasis en los utilizados durante la investigación y algunas características propias de los instrumentos de caracterización utilizados. En el **capítulo III** se listan los materiales y equipos utilizados durante la investigación, así como los cálculos estequiométricos respectivos. Aun si estos cálculos son muy simples, se consignaron en el documento con el interés de que sirva de material bibliográfico para las futuras

generaciones de estudiantes que trabajen en el grupo CYTEMAC. En el **capítulo IV** se exponen los procesos, resultados de aplicar el método coprecipitación controlada como método de síntesis en la obtención de polvos de SBN para tres diferentes estequiometrías y los respectivos análisis. Lo mismo se consigna en el **capítulo V** para la aplicación del método Pechini. En el **capítulo VI**, que se denominó “Análisis Comparativo”, se detallan los resultados más relevantes obtenidos por ambos métodos de síntesis, haciendo una comparación entre ellos que permite concluir sobre las ventajas/desventajas tanto del método como de los diferentes parámetros de interés investigados (pH, precursor de niobio, tiempo y temperatura de máxima exposición). Como anexo al trabajo realizado se verificó la respuesta ferroeléctrica de algunos de los polvos obtenidos; en el capítulo **VII** se expone el proceso utilizado para determinar el comportamiento de la polarización en función del campo eléctrico aplicado de una muestra y el resultado para dos muestras obtenidas en esta investigación. Finalmente se presentan las conclusiones, involucrando tanto las respuestas a las preguntas que motivaron el trabajo como aquellas que fueron surgiendo en el transcurso de la investigación.

Como anexos del documento, se presentan resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo pero que, por el tipo de información obtenida, no fueron incluidos en el documento, tal como los DRX obtenidos de los polvos correspondientes a la estequiometría del SBN27 y la secuencia de FT-IR que se hizo a todos los polvos, se incluyen también como anexos las preguntas que surgieron durante la investigación y que dan origen a nuevas investigaciones y las publicaciones que surgieron a partir de los diferentes resultados.



## CAPÍTULO I: El Niobato de Estroncio-Bario – SBN-

## 1.1 El sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)

El sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) está conformado por cuatro diferentes elementos químicos: dos metales ligeros, el *estroncio* cuyo símbolo químico es **Sr** -número atómico 38- y el *bario* cuyo símbolo químico es **Ba** -número atómico 56-; un elemento de transición, el *niobio* cuyo símbolo químico es **Nb** -número atómico 41- y un no metal, el *oxígeno* cuyo símbolo químico es **O** -número atómico 16-. Hasta hoy, este sistema ha sido ampliamente estudiado, tanto en la forma de monocristal como en la de cerámica [2-9].

La celda elemental del SBN con  $0.25 < x < 0.75$ , presenta estructura tetragonal bronce tungsteno (TBT) a temperatura ambiente, de acuerdo con la forma  $[(A_1)_2(A_2)_4C_4][(B_1)_2(B_2)_8]O_{30}$  conformada por 10 octaedros de oxígeno ordenados de tal manera que forman tres tipos de sitios intersticiales  $A_1$  y  $A_2$ , ocupados por los cationes Sr y Ba [10, 11]. Los sitios  $B_1$  y  $B_2$ , ocupados por el Nb, se encuentran en el interior de los octaedros, como se puede observar en la figura 1.1 [11].

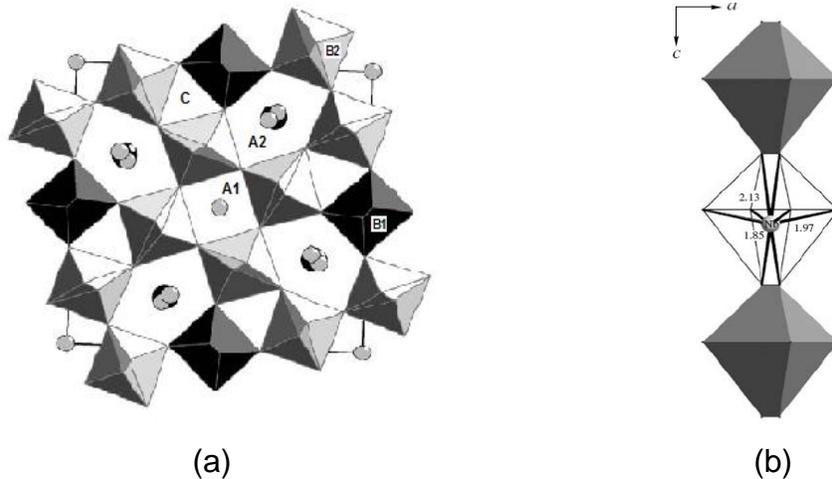


Figura 1.1. (a) Estructura del compuesto  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  en la proyección en el plano  $ab$ . Los octaedros oscuro y blanco corresponden al poliedro  $[\text{Nb}(1)\text{O}_6]$  y al  $[\text{Nb}(2)\text{O}_6]$ , respectivamente. Las esferas oscuras y las claras indican la posición de los átomos de Ba y Sr, respectivamente. (b) Una

*cadena consistente de octaedros de  $[NbO_6]$  en la estructura del cristal  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  con la distancia interatómica (en Å) promediada sobre los octaedros Nb(1) y Nb(2). Chernaya et al. [12].*

## **1.2 La Ferroelectricidad en el SBN**

En el año 1960, Francombe [13] presentó el sistema SBN como un material ferroeléctrico, mostrando que en solución sólida con  $0.25 < x < 0.75$ , presenta una apreciable respuesta ferroeléctrica.

La ferroelectricidad es una propiedad de los materiales dieléctricos no centro simétricos, que poseen al menos dos estados de polarización termodinámicamente estables, siendo que tienen la posibilidad de revertir la dirección de polarización cuando se encuentran en la presencia de un campo eléctrico externo. La figura 1.2 muestra el ciclo de histéresis ferroeléctrico asociado a la presencia de dominios ferroeléctricos, análogos al efecto de la presencia de dominios magnéticos en materiales ferromagnéticos. En la figura, la extrapolación de la línea AB define la polarización de saturación  $P_s$ . En esta región el material actúa como un único dominio. La intersección de la curva con el eje y define la remanencia  $P_r$ , es decir, la polarización resultante en el material como efecto de la aplicación del campo eléctrico externo, y la intersección con el eje x la coercitividad  $E_c$ , que se refiere al campo eléctrico que debe aplicarse al material para anular la polarización [14].

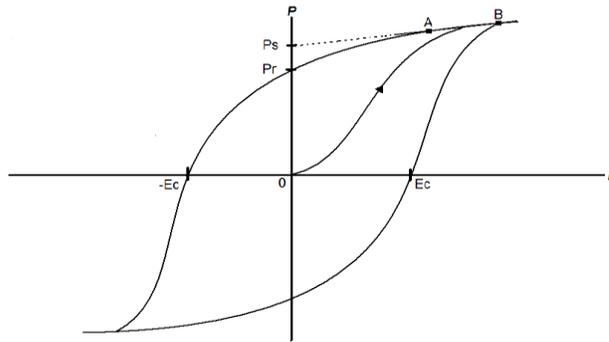


Figura 1.2. Ciclo de histéresis ferroeléctrica.

El origen de la ferroelectricidad en el SBN se debe al desplazamiento de los cationes que ocupan los sitios A y B con relación al centro de carga negativa de los iones oxígeno, formando de esta manera un dipolo eléctrico. Los cationes se desplazan solamente a lo largo del eje c, por este motivo el dipolo se forma en esta dirección (ver figura 1.3), por lo tanto la polarización espontánea aparece a lo largo de la dirección [001] <sup>[10]</sup>.

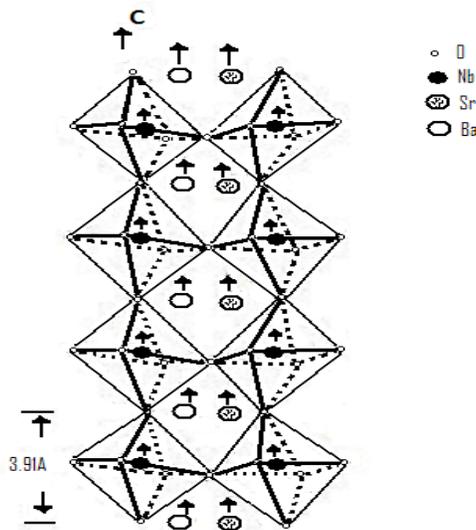


Figura 1.3. Desplazamiento catiónico a lo largo del eje c con respecto al centro de cargas negativas de los iones oxígeno, explicando el origen de la polarización en la estructura tetragonal bronce tungsteno.

Autores como Patro et al reportan la obtención de cerámicos del sistema SBN50 con propiedades ferroeléctricas [15]. En la figura 1.4 se muestra un resultado de histéresis eléctrica obtenido por este autor.

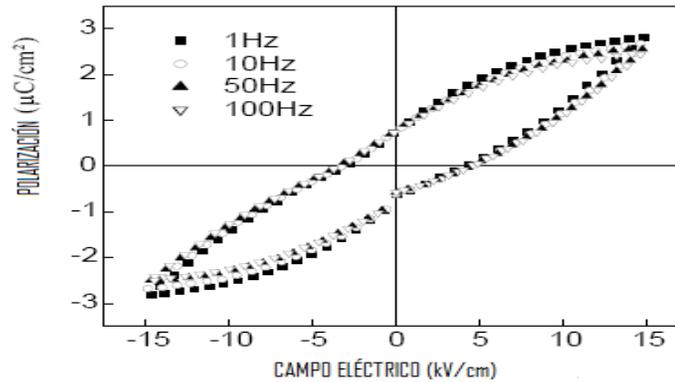


Figura 1.4. Ciclo de histéresis ferroeléctrica para SBN50 sintetizado por reacción de estado sólido y sinterizados a 1250°C, con diferentes frecuencias [15].

### 1.3 Aplicaciones del SBN

Como fue mencionado en la introducción de este documento, los monocristales de SBN han sido crecidos y ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones en detectores piroeléctricos, dispositivos electro-ópticos y fotorrefractivos, guías de ondas, entre otras [2-5]. Varios trabajos mostraron la ventaja de su utilización como detector de radiación infrarroja a la temperatura ambiente, pues pueden presentar tiempo de respuesta menor que 30 nanosegundos [2]. Otra de las ventajas del SBN es el hecho de que posee altos coeficientes piroeléctricos.

- **Efecto Piroeléctrico**

Un material piroeléctrico es aquel que tiene la propiedad de cambiar su momento dipolar total cuando se expone a cambios de temperatura. Este

efecto es usado por los detectores piroeléctricos, los cuales tienen un amplio espectro de aplicaciones. La aplicación más desarrollada es la detección de radiación infrarroja. Además, detectores piroeléctricos también pueden ser usados para medir la energía generada por una fuente de radiación, o la temperatura de un cuerpo caliente a distancia.

- **Efecto Fotorrefractivo**

El efecto fotorrefractivo es un efecto óptico no lineal visto en algunos cristales y otros materiales que responden a la luz modificando su índice de refracción. El efecto puede ser usado para hologramas borrables y es útil para el almacenamiento de datos holográficos.



## **CAPITULO II: Métodos de Síntesis y Técnicas de Caracterización**

Los investigadores del laboratorio CYTEMAC de la Universidad del Cauca han adquirido experiencia en la implementación de diferentes métodos de síntesis, tanto químicos como físicos, para la obtención de distintos materiales de interés, siendo uno de los resultados relevantes en la experiencia adquirida, que el método de síntesis juega un papel importante en las características finales del material obtenido [16-20].

Después de obtenido el material cerámico es necesario someterlo a un proceso de caracterización que proporcione información de interés tal como las fases cristalinas presentes, la distribución y forma de partículas, el tamaño de grano, la existencia o no de aglomerados, y si presenta la propiedad de interés (eléctrica, magnética, óptica, etc).

En este capítulo se presentan los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización utilizados en la obtención del SBN según reportes de la literatura. Se hará además un análisis más detallado de las generalidades tanto de los métodos de síntesis (***coprecipitación controlada*** y ***pechini***) como de las técnicas de caracterización que se utilizaron durante el desarrollo de esta investigación.

## **2.1 Métodos de Síntesis**

Dentro de la investigación realizada para la obtención y el procesamiento de cerámicas ferroeléctricas de SBN, se han propuesto algunos métodos de síntesis con miras a evitar dificultades tales como el crecimiento anormal de granos que genera macro y micro fisuras, la presencia de fases espurias y bajas tasas de densificación [15, 21-23], a continuación se mencionan algunos de estos métodos.

### **2.1.1 Reacción en Estado Sólido**

El método tradicional de preparación de polvos de SBN es el método de síntesis por reacción estado sólido. Esta reacción consiste en mezclar bien los óxidos generalmente en un medio húmedo, luego someterlos a secado y finalmente llevarlos a altas temperaturas. Algunos resultados de este método de síntesis son reportados por Patro et al <sup>[15]</sup> y Chen et al <sup>[21]</sup>, reportando la obtención de partículas esféricas, fuertemente agregadas y policristalinas.

### **2.1.2 Método Citrato Gel**

Consiste en usar una matriz polimérica para depositar en su interior los cationes del material deseado. Por este método es posible hacer síntesis multicomponente (más de un catión). Separadamente se diluyen las sales de interés en la proporción estequiométrica deseada, en la menor cantidad posible de agua. Para cada solución se adiciona una solución acuosa de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) mientras el sistema se calienta a  $45^\circ C$  en constante agitación. Al final se obtienen dos soluciones transparentes y a cada una se le lleva independientemente, por adición de hidróxido de amonio, hasta un pH igual a 7. Finalmente se unen las soluciones transparentes y se calienta a  $90^\circ C$  durante 30 minutos para evaporar el agua contenida. Para empezar el proceso de eliminación del carbono y liberar los cationes deseados, la resina es tratada a  $250^\circ C$  durante pocos minutos; al gel obtenido se le adiciona etanol, gota a gota, en constante agitación con el fin de separar por precipitación los complejos citrato que existan. Por último se lleva el sistema a  $450^\circ C$  en aire por una hora para eliminar los residuos de carbono. Una vez realizado el proceso se realizan los conformados necesarios o los tratamientos térmicos a temperaturas relativamente bajas para difundir los cationes dentro de las estructuras deseadas, logrando la fase correspondiente. Pasricha et al <sup>[22]</sup> reportan la obtención de polvos de SBN por éste método formando un gel con solución acuosa de  $BaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $NbF_5$  y ácido cítrico en la debida razón estequiométrica.

### 2.1.3 Método Precipitación Controlada

La precipitación de un sólido para formar una solución es una técnica común de síntesis de partículas finas.

El proceso general se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas (sal disuelta en solvente). Tales soluciones contienen los precursores (sales) elegidos en las cantidades estequiométricas preestablecidas. La elección de la sal depende, entre otros parámetros, del agente precipitante que se esté usando. Para dar un ejemplo, cuando se utilizan nitratos, el nitrógeno presente en la sal se une con los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) presentes en solución, formando grupos amonio que se evaporan muy rápido, evitando que el nitrógeno entre en la red elegida. Por el contrario, si se utiliza hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) como agente precipitante, el sodio, por ser un catión cuyo radio iónico es muy chico, entra a la estructura del precursor, lo que puede no ser deseado <sup>[24, 25]</sup>.

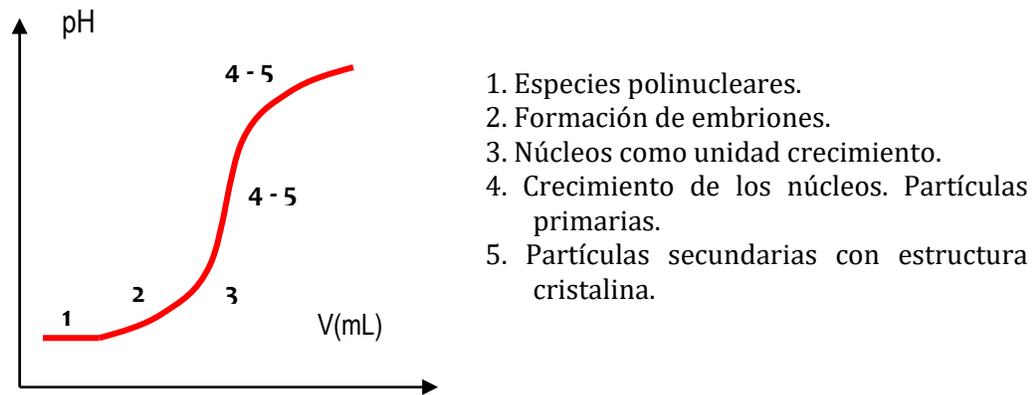
A la solución (sal + solvente) se le adiciona controladamente un agente precipitante (disolución básica). A medida que la solución se satura con el agente precipitante se pueden identificar dos etapas diferentes: **la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de los núcleos**. El proceso de nucleación puede dividirse en dos etapas y el crecimiento de núcleos en tres etapas <sup>[26]</sup>, Así:

- Al inicio de la precipitación la solución es ópticamente homogénea, transparente y muy sensible a cambios de concentración y de temperatura. Con pequeñas adiciones de precipitante se puede dar origen a especies polinucleares y polímeros pequeños.
- Una vez el sistema empieza a saturarse de dichas especies se crean embriones (agregados de especies químicas) cuya estructura interna no es estable y por tanto, muy compleja.
- Posteriormente se da lugar a la consolidación de los núcleos como unidad de crecimiento. Empezarán a crecer a medida que se adiciona más

precipitante y a partir de este punto el sistema no es reversible, aunque posee un equilibrio inestable.

- Después de que los núcleos son formados, su crecimiento se genera usualmente por difusión de especies químicas que se incorporan a la superficie de los núcleos <sup>[27]</sup>. Dando paso a la conformación de las partículas primarias.
- La última fase de la precipitación es la conformación de partículas secundarias, partículas suficientemente grandes y estables, aunque su crecimiento continua por proceso “Ostwald Ripening” (las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas). En este punto se observan precipitados que presentan micro y macro estructura <sup>[28]</sup> y es muy posible que existan agregados de partículas, los cuales podrían dificultar las aplicaciones en nanotecnología, pues las partículas tendrían gran tamaño (orden micrométrico).

Dentro del proceso de síntesis por coprecipitación es necesario obtener las *curvas de valoración potenciométrica*, que son curvas que miden la variación del pH de la solución versus el volumen del precipitante y permiten determinar los puntos de *equivalencia*. Tales curvas son de la forma siguiente:



1. Especies polinucleares.
2. Formación de embriones.
3. Núcleos como unidad crecimiento.
4. Crecimiento de los núcleos. Partículas primarias.
5. Partículas secundarias con estructura cristalina.

*Figura 2.1. Curva de valoración potenciométrica para el método Coprecipitación Controlada.*

Entre los valores de pH que marcan el inicio y final del comportamiento no lineal se encuentra el valor del pH conocido como *punto de equivalencia*. Este valor no es fácilmente obtenido a partir de la curva entre pH y V, por lo que se hace necesario tomar la derivada del gráfico. Como paso siguiente, se superponen ambos gráficos (pH vs V, derivada) y en el punto medio de los picos de la derivada se obtiene los puntos de equivalencia. El pH o punto de equivalencia marca el pH óptimo de nucleación y crecimiento de los núcleos hasta donde se ha de llevar el sistema para evitar procesos de redispersión de la fase sólida. Dentro de un mismo gráfico es posible obtener varios puntos de equivalencia. Para elegir el indicado se hace necesaria la realización de la caracterización correspondiente buscando en ella las fases indicadas según el producto final a obtener.

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

Una vez el producto ha precipitado, se filtra, se lava y se seca. Posteriormente puede ser redispersado en un equipo de alta cizalla para impedir la formación de aglomerados y disminuir el tamaño de partícula. El lavado se realiza a 75°C en etanol o a 100°C en agua. Esto es para observar su incidencia

en la morfología y el tamaño de las partículas. Finalmente, el polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento controlada.

Vadivel et al <sup>[23]</sup> sintetizaron polvos de SBN por el método de coprecipitación. En su trabajo el método fue modificado, siendo que se utilizó como agente precipitante una mezcla acuosa de oxalato de amonio e hidróxido de amonio, con esta mezcla se precipitaron los iones bario y estroncio como oxalatos y los iones niobio como hidróxidos, bajo condiciones básicas.

#### **2.1.4 Método Pechini**

El método *Pechini* requiere de un medio acuoso formado por un polialcohol y ácido cítrico. En esta solución son solubles un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea del polialcohol y de ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico en el sistema, facilita el proceso de poliesterificación. Así, esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos <sup>[29]</sup>.

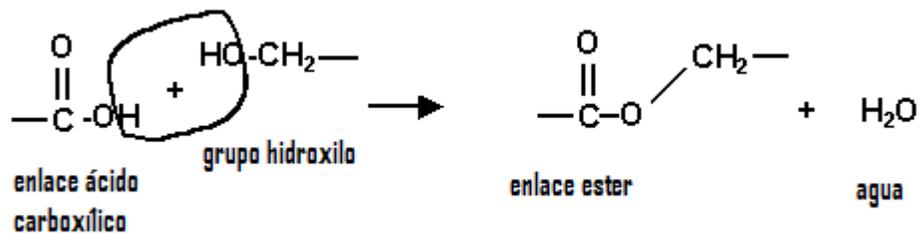
El proceso consiste en la adición de sales, en la proporción estequiométrica deseada, sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Posteriormente se mezclan con agitación continua, obteniéndose finalmente una disolución líquida transparente. Si en el sistema se encuentran presentes cationes,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

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

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

- ✓ una pureza tan alta como la de los materiales de partida.
- ✓ homogeneidad a escala atómica.
- ✓ tamaño de partícula muy pequeño, del orden de cientos de Å.

La idea general indicada por Pechini es la de obtener una resina poliéster comprendiendo cadenas macromoleculares en las cuales varios iones metálicos pueden ser uniformemente distribuidos, tal como se esquematiza en la figura 2.2. Muchos de los iones metálicos, excepto los cationes monovalentes forman complejos quelatos muy estables con el ácido cítrico, debido a que este tiene tres grupos ácido carboxílico y un grupo 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), siendo que el calentamiento prolongado de la solución promueve la poliesterificación conduciendo a una resina polimérica transparente precursora.



*Figura 2.2. Formación de un complejo polimérico precursor basado en una reacción de esterificación entre un complejo metal ácido cítrico y etilenglicol*

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

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

En el laboratorio CYTEMAC se ha utilizado ampliamente este método de síntesis en la obtención de diferentes materiales ferroeléctricos, en especial se ha obtenido titanato de bario tanto con estructura cúbica como tetragonal [16, 20] con excelentes resultados.

## **2.2 Técnicas de Caracterización**

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

Entre las técnicas que han sido utilizadas para caracterizar polvos cerámicos del sistema SBN se encuentran las siguientes: difracción de rayos - X

(DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT), análisis térmico diferencial (ATG y ATD) por citar algunas.

A continuación se hará una descripción general de las técnicas mencionadas, ya que entre ellas se encuentran las utilizadas para caracterizar las muestras de SBN obtenidas en el laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, CYTEMAC durante la realización de éste trabajo.

### **2.2.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT)**

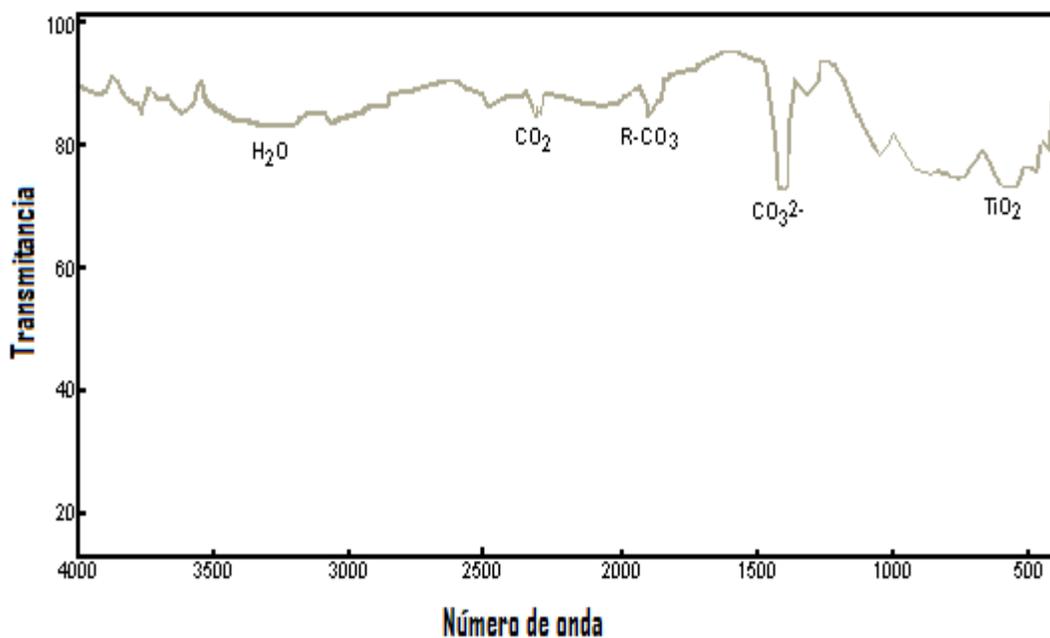
El espectrofotómetro Infrarrojo (IR) registra el espectro de absorción de una muestra cuando es irradiada con radiación IR.

En general las moléculas pueden experimentar 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 de los Infrarrojo aunque solo 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  $7 \times 10^{-7}$  m <sup>[16]</sup>.

Usando este hecho, la espectroscopia infrarroja es una técnica que utiliza la interacción de la radiación con la materia para determinar los grupos funcionales que existen en la muestra. Con base en los modos vibracionales de los mismos, los datos que se obtienen se representan en un espectro. 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 durante un corto periodo de tiempo. El espectro de absorción es obtenido aplicando un análisis matemático al patrón de energía resultante.

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, tal como se observa en la figura 2.3 [16]. Este espectro se puede utilizar para obtener información sobre los modos vibracionales de las moléculas, la geometría molecular, los enlaces químicos, las interacciones entre las moléculas y procesos relacionados. Por ejemplo, en el espectro mostrado en la figura, la banda a  $568\text{ cm}^{-1}$ , corresponde al grupo titanio con coordinación octaédrica.



*Figura 2.3. IR-FT del titanato de bario obtenido por el método Pechini, tratamiento térmico a 800°C.*

Los principales componentes de un espectrofotómetro IR (figura 2.4) son:

1. Fuente de radiación IR.
2. Monocromador que dispersa la energía radiante en diferentes frecuencias y, mediante unas rendijas, selecciona la banda estrecha de frecuencias incidentes sobre el detector.
3. El detector puede transformar la energía radiante en una señal eléctrica, que se amplifica suficientemente para ser registrada.

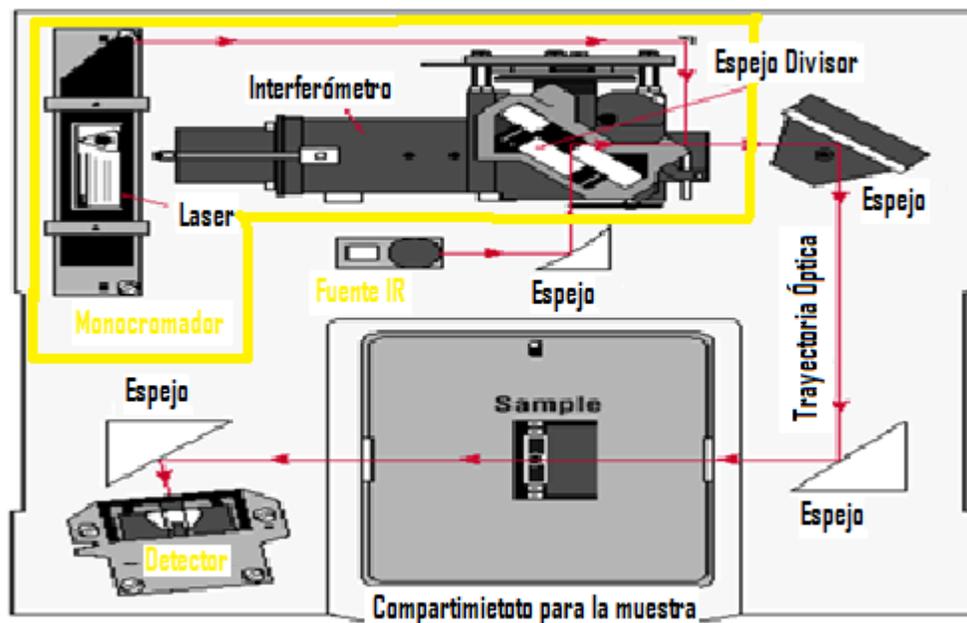


Figura 2.4. Estructura de un espectrómetro de IR.

El laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC) cuenta con un espectrómetro de FT-IR marca Thermo Nicolet IR2000 que se muestra en la figura 2.7.

Antes de someter la muestra a la caracterización por FTIR es necesario hacerle una preparación. A continuación se describen los instrumentos y procesos que conlleva a esta preparación.



Figura 2.5. Mortero de ágata.

**Mortero de Ágata:** utilizado para preparar una **solución sólida** con aproximadamente 10% de volumen de la muestra y 90% de bromuro de potasio (KBr). Se utiliza el KBr como disolvente de ésta solución ya que este compuesto no genera bandas en el infrarrojo cercano, lo cual permite que las bandas que aparecen en el IR-FT sean sólo las que pertenezcan a las muestras a analizar.

**Sistema Tornillos-Tambor:** En este accesorio se deposita la solución sólida de muestra en KBr, de tal manera que pueda ser presionada para dar lugar a la **formación de una pastilla** muy delgada en el interior del tambor, que será llevada al espectrómetro.



Figura 2.6. Sistema Tornillos-Tambor.



**Espectrómetro:** Finalmente la pastilla es introducida en el espectrómetro e irradia con luz infrarroja para determinar las longitudes que son absorbidas por la muestra debido a la presencia de enlaces moleculares.

*Figura 2.7. Espectrómetro grupo CYTEMAC*

Con el fin de disminuir al máximo la posibilidad de absorción de agua del medio por parte de la muestra a analizar es necesario contar con un deshumidificador en el área de trabajo. La figura 2.8 se muestra el equipo completo utilizado para llevar a cabo la toma y tratamiento de datos en la espectroscopía FT-IR (Espectrometro, Computador y Deshumidificador).



*Figura 2.8. Equipo completo para espectroscopía IR-FT.*

## 2.2.2 Difracción de Rayos – X (DRX)

Los rayos X corresponden a una radiación electromagnética cuya longitud de onda va desde 10 nm hasta  $10^{-4}$  nm. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción, desviando los rayos en imágenes regulares. Los rayos X difractados forman un patrón de interferencia que puede ser utilizado para determinar la distancia entre los átomos del cristal [30].

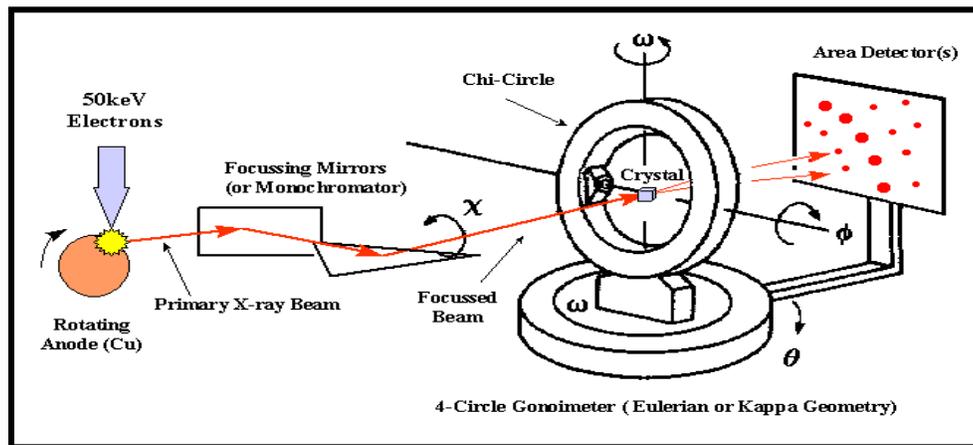
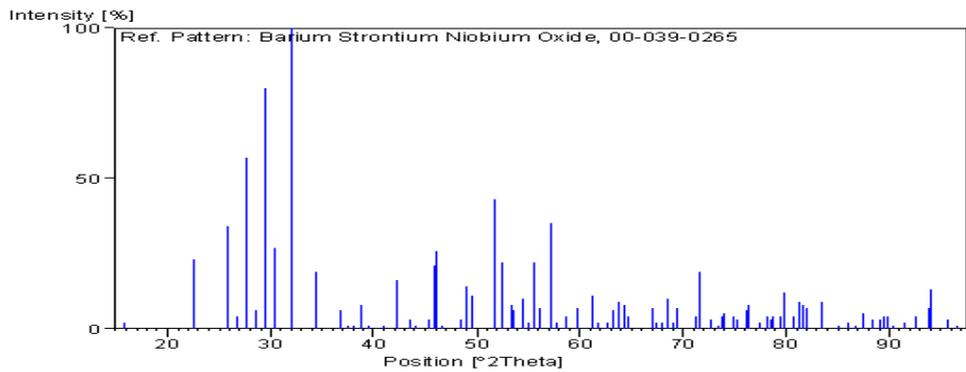


Figura 2.9. Estructura de un equipo de difracción de rayos X.

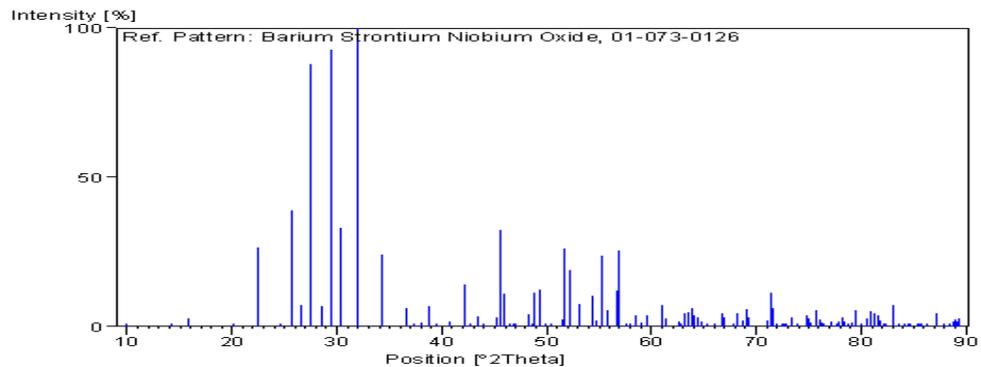
La intensidad del haz difractado depende del tipo de átomos presentes en el cristal y de la posición de estos mismos; no se encuentran dos sustancias que posean el mismo patrón de difracción, y ello facilita el análisis cualitativo de cristales por esta vía. Los registros fotográficos de esta difracción suministran a los científicos una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas presentes en la muestra.

Las muestras que se obtuvieron en esta investigación fueron caracterizadas estructuralmente usando el difractómetro de rayos X “Philips,

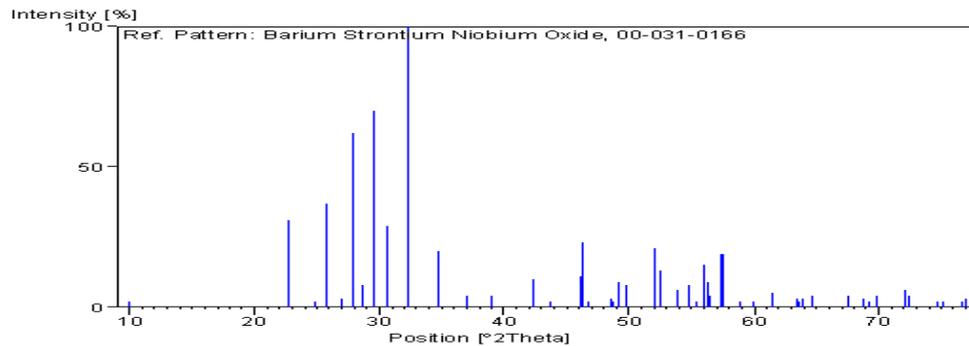
modelo PW3710 con radiación de Cu” del laboratorio de caracterización de materiales del Centro Atómico Bariloche Argentina dirigido por el Dr. Alberto Caneiro. Para el análisis de los difractogramas se cuenta en el laboratorio CYTEMAC con las bases de datos de tres programas (PCPDFWIN, P. EXPERT y CRYSTALLOGRAPHICA). En esta investigación se sintetizaron diferentes compuestos del sistema SBN en el rango  $0.25 < x < 0.75$ . Para la caracterización estructural se utilizaron los difractogramas de la base de datos del programa P. EXPERT <sup>[31]</sup>. En la figura 2.10 se observan los difractogramas DRX del SBN para tres de los valores de x de interés en este trabajo.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.10. Difractograma (a)  $x=0,5$ :  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ , (b)  $x=0,33$ :  $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_2O_6$  y (c)  $x=0,73$ :  $Sr_{0.73}Ba_{0.27}Nb_2O_6$

### 2.2.3 Microscopia Electrónica

El microscopio electrónico utiliza 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  $4.000 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}$  equivale a  $10^{-10} \text{ m}$ ). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de  $0,5 \text{ \AA}$  [32].

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

partículas pequeñas, además de brindar una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB).

Un MET dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un MET debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Å. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

La base de la técnica del MEB consiste en la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra sólida, registrándose el resultado de esta interacción mediante un detector apropiado. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en direcciones X y Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla. Para utilizar un MEB no es necesario cortar el objeto en capas, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto<sup>[33]</sup>.

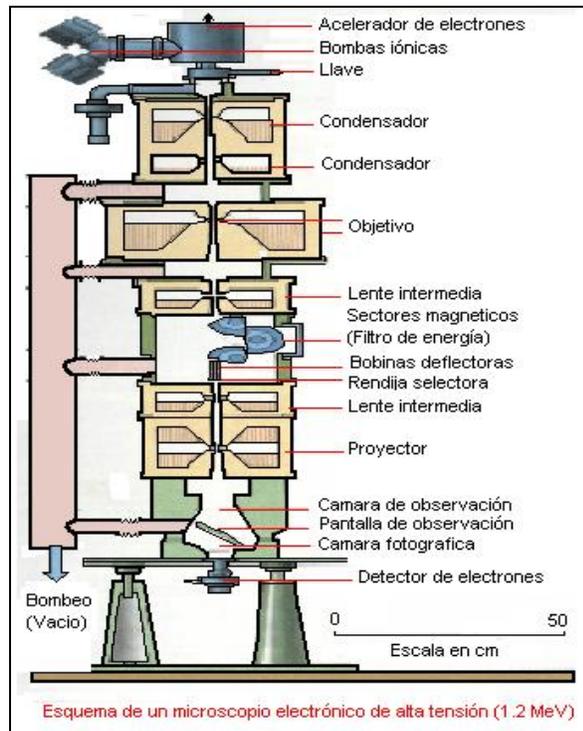


Figura 2.11. Estructura de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

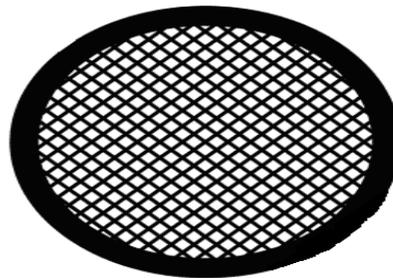
La unidad de microscopía de la Universidad del Cauca con un Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX que se muestra en la figura 2.12.



Figura 2.12. Microscopio Electrónico de Transmisión de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca.

Para poder analizar las muestras en un MET es necesario preparar un portamuestra que consiste en una rejilla de cobre o níquel cubierta por una membrana hecha de un líquido especial (FORMBAR). Par preparar la membrana se deposita el líquido en un pequeño vaso, luego se sumerge una lamina de vidrio y se retira lentamente de tal forma que el líquido quede depositado sobre el vidrio lográndose la formación de la membrana, luego se pasa un bisturí por los bordes del vidrio para que esta pueda ser fácilmente despegada del vidrio, introduciéndolo lentamente en un recipiente con agua de tal forma que la membrana quede flotando en el agua.

El siguiente paso es lograr que la membrana se pegue en una rejilla de 3 mm de diámetro como la que se muestra en la figura 2.13, esto se logra poniendo varias rejillas sobre la membrana que se encuentra flotando en el agua.



*Figura 2.13. Representación de la rejilla de cobre o níquel, que se usa como portamuestra en microscopía electrónica de transmisión.*

Para retirar las rejillas con la membrana se utiliza un trozo de parafilm (película semitransparente, autosellante que se le utiliza para tomar rejillas flotantes y películas a partir de superficies líquidas) que se pone sobre la membrana con las rejillas, de tal manera que todo queda pegado sobre el parafilm y luego puede ser retirado del agua obteniéndose las rejillas recubiertas por la membrana sobre parafilm como se observa en la figura 2.14. Finalmente las

rejillas pueden ser retiradas del parafilm quedando listas para su uso como portamuestra.



*Figura 2.14. Rejillas con membrana sobre un trozo de parafilm.*

Para depositar la muestra en polvo sobre las rejillas, este debe ser dispersado en etanol, posteriormente haciendo uso de una pinza la rejilla es sumergida en la mezcla y retirada rápidamente, luego se deja secar durante 6 horas aproximadamente. Seguido de esto las rejillas se depositan en un brazo metálico figura 2.15, que finalmente es introducido en el microscopio electrónico de transmisión.



*Figura 2.15. Brazo metálico en el que se depositan las rejillas para introducirlas en el microscopio electrónico de transmisión.*



## **CAPÍTULO III: Materiales y Cálculos Estequiométricos**

Como ya fue especificado, en esta investigación se usaron dos métodos de síntesis, coprecipitación controlada y pechini. A pesar de que ambos métodos siguen una estructura “patrón” tal como fue descrito en el capítulo II, cuando se van a implementar es necesario añadir o eliminar pasos dependiendo del tipo de reactivos que se estén utilizando. Por tal razón en este capítulo se describen los métodos específicos, así como los reactivos y materiales utilizados, y el tipo de cálculos preliminares requeridos en cada uno. También se presentan los resultados iniciales a partir de los cuales se plantearon las modificaciones y evolución del trabajo.

### 3.1 Reactivos y Materiales

#### 3.1.1 Reactivos

Con el fin de analizar el efecto del tipo de reactivo, se utilizaron dos precursores diferentes de Niobio, manteniendo constantes los de Sr y Ba, además cada uno de los métodos empleados requiere de reactivos específicos. En la tabla 3.1 se especifican los reactivos utilizados.

**Tabla 3.1. Reactivos utilizados durante el desarrollo del trabajo.**

Reactivo	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)	Masa Molecular (g/mol)
Carbonato de Bario	BaCO <sub>3</sub>	Mallinckrodt	99,9	147,63
Carbonato de estroncio	SrCO <sub>3</sub>	Aldrich	99,9	197,65

Pentóxido de Niobio	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Aldrich	99,9	265,81
Oxalato amoniacal de niobio	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_m$	CBMM	_____	320,10
Hidróxido de amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Mallinckrodt	30	35,04
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	Carlo Erba	65	63,01
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Mallinckrodt	99,8	62,07
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Carlo Erba	99,5	192,12

### 3.1.2 Materiales

Todas las muestras fueron obtenidas en el laboratorio del grupo CYTEMAC de la Universidad del Cauca. El equipo básico es una estación de trabajo compuesta por dosimat/electrodo/pH-metro/plancha, tal como se muestra en la figura 3.1, sin embargo dependiendo del tipo de precursor de niobio que se utilice, es necesario realizar variantes a ésta estación.



Figura 3.1. Estación de trabajo.

A seguir se hace una descripción de cada uno de los componentes utilizados.



Figura 3.2. Dosimat.

**Dosimat Metrohm 775.** Ref: 1.775.0010 No. 061995 Figura 3.2. Instrumento que tiene la función de inyectar una cantidad regulada de agente precipitante (para el caso, hidróxido de amonio) cada vez que se dé la orden (esto se puede hacer de forma manual o de forma automática). Antes de iniciar el proceso de adición del agente precipitante se debe verificar que este instrumento se encuentre en las condiciones óptimas para ser utilizado, por ejemplo, que las mangueras no contengan burbujas.

**Electrodo Metrohm.** Figura 3.3. Este instrumento funciona como transductor al convertir el pH que tiene la solución o mezcla en una señal eléctrica que es enviada al pH-metro. Este instrumento requiere de cierto cuidado cuando no es utilizado, tales como guardarse siempre en posición vertical y con la punta siempre sumergida en una solución de



Figura 3.3. Electrodo.



*Figura 3.4. pH-metro*

**pH-metro Metrohm 744.** Figura 3.4. Utiliza la señal que recibe del electrodo para mostrar en una pantalla digital el valor de pH que tiene una solución o mezcla a analizar. Requiere de una calibración previa, utilizando dos buffer de referencia, uno con pH 7 y el otro con pH 4. Para realizar esta calibración se enciende el pH-metro y luego se presiona el botón pHcal de tal forma que el instrumento quede en la función de calibración, luego se vuelve a presionar pHcal y en la pantalla

aparecerá el valor del pH del buffer en el que se debe introducir el electrodo, una vez introducido el electrodo se presiona nuevamente pHcal y luego se debe esperar a que el instrumento tome los datos requeridos para ese pH, una vez este termine en la pantalla aparecerá que se debe tomar los datos del otro buffer y se deberá presionar nuevamente pHcal y se repite el procedimiento realizado para el primer buffer. Terminado el proceso el instrumento dará el porcentaje que mide la calibración, que para una buena medida debe estar entre 99% y 101%. Si no se obtienen estos valores, se deberá repetir el proceso de calibración.

### **Plancha con agitación magnética**

**Corning PC-420D.** Figura 3.5. Se encarga de mantener en constante agitación la solución (velocidad controlable) o mezcla durante el proceso de adición del hidróxido de amonio. La agitación es indispensable tanto para el proceso de precipitación como para la correcta medición de pH de la mezcla. Además, en algunas ocasiones es necesario aumentar la temperatura de la mezcla durante la reacción.



*Figura 3.5. Plancha con agitación magnética.*



Figura 3.6. Agitador.

**Agitador IKA RW 20 Digital.** Figura 3.6. Su función es mantener en constante agitación una solución o mezcla. (Velocidad controlable). Este instrumento se utiliza cuando la plancha no proporciona la suficiente agitación a la mezcla.

**Ultrasonido Elmasonic E15H.** Figura 3.7. Envía ondas ultrasónicas que pueden eliminar aglomerados formados en los compuestos obtenidos.



Figura 3.7. Ultrasonido.



Figura 3.8. Horno.

**Horno Furnace Thermolyne 47900.** Figura 3.8. Usado para tratar térmicamente las muestras obtenidas por los diferentes métodos químicos a temperaturas inferiores a 1100 °C.

**Horno Carbolite RHF1600.** Figura 3.9. Por la poca disponibilidad de este horno debido a la cantidad de trabajos que se desarrollan simultáneamente en el laboratorio CYTEMAC, este es utilizado solo cuando se necesitan llevar las muestras a temperaturas superiores a 1100 °C. La máxima temperatura que alcanza este horno es 1600 °C.



Figura 3.9. Horno.



**Balanza analítica Adventurer OHAUS.**

Figura 3.10. Utilizada para pesar los precursores necesarios en la síntesis de SBN.

Figura 3.10. Balanza Analítica.

### 3.2 Cálculos Estequiométricos.

Como se deseaba obtener polvos de  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  para 4 diferentes valores de  $x$ , fue necesario calcular las cantidades requeridas de precursores en cada caso, tomando en cuenta además que se trabajó con dos precursores de niobio. En la tabla 3.2 se consignan las masas moleculares del sistema SBN para los diferentes valores de  $x$  analizados. Por facilidad en nomenclatura, en adelante se denominará el material con  $x=0,5$  como SBN50, el de 0,33 como SBN33, y el de 0,73 como SBN73.

Tabla 3.2. Masa molecular para el SBN con diferentes valores  $x$ .

$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	MASA MOLECULAR (g/mol)
$x = 0,5$ : SBN50	394,286
$x = 0,33$ : SBN33	402,738
$x = 0,73$ : SBN73	382,850

Para obtener la cantidad (en gramos) de cada precursor que se necesita para preparar una cantidad determinada de  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) con un valor determinado de  $x$  a partir de una cantidad del precursor que contiene el catión de interés se utiliza la ecuación 3.1.

$g$  de precursor =

$$g \text{ de SBN} \times \left( \frac{\text{moles del catión en el SBN}}{\text{masa molecular del SBN}} \right) \times \left( \frac{\text{masa molecular del precursor}}{\text{moles del catión en el precursor}} \right) \quad (3.1)$$

Como ejemplo, si se desea calcular la cantidad de SrCO<sub>3</sub> necesaria para obtener 1 gramo de Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> se tiene:

$$g \text{ de SrCO}_3 = 1_g \text{ de Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6 \times \left( \frac{0,5_{mol} \text{ de Sr en el Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6}{394,286_{g/mol} \text{ de Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6} \right) \\ \times \left( \frac{147,628_{g/mol} \text{ de SrCO}_3}{1_{mol} \text{ de Sr en SrCO}_3} \right) = 0,187g$$

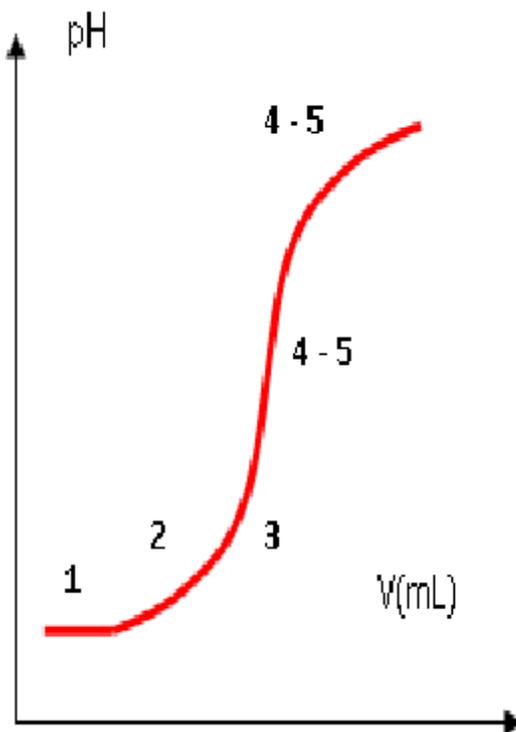
Entonces, para obtener 1 g de SBN50 se requiere de 0,187 g del precursor SrCO<sub>3</sub>.

El procedimiento es igual para calcular la cantidad de cada precursor para obtener un gramo de SBN con los diferentes valores de x. Estas cantidades están consignadas en la tabla 3.3.

*Tabla 3.3. Cantidad de cada precursor necesaria para obtener 1 g del sistema Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> con diferentes valores x.*

X	SrCO <sub>3</sub> (g)	BaCO <sub>3</sub> (g)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)](H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> (g)
0,33	0,121	0,328	0,660	1,594
0,5	0,187	0,25	0,674	1,628
0,73	0,281	0,139	0,695	1,677

Los datos consignados en la tabla 3.3 serán los utilizados en los dos métodos de síntesis.



**CAPÍTULO IV: Síntesis del Sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$   
por el Método Coprecipitación Controlada**

De acuerdo con lo reportado en la literatura <sup>[34]</sup> el  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) es ferroeléctrico para valores de  $x$  entre 0,25 y 0,75. Por tal razón se decidió sintetizar polvos de SBN con 3 estequiometrías diferentes, 0,27 (SBN27), 0,5 (SBN50) y 0,73 (SBN73). No obstante, en el momento de hacer el análisis de los difractogramas DRX tomados a las muestras correspondientes a la estequiometría para  $x=0,27$  no fue posible encontrar una base de datos correspondiente a esta estequiometría que permitiera determinar las fases presentes en las muestras. Por lo anterior se procedió a sintetizar polvos de SBN para  $x=0,33$  (SBN33). En este capítulo se reporta el proceso de obtención y caracterización de polvos de SBN73, SBN50, SBN33 por el método **coprecipitación controlada**.

El esquema general del método coprecipitación controlada se muestra en la figura 4.1. Los precursores utilizados fueron carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ), carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ ) y pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Como ya fue mencionado en el capítulo II, en el procedimiento estándar de este método todos los precursores se disuelven y luego se mezclan en una solución a la cual se le adiciona un agente precipitante con el fin de conseguir la precipitación de los cationes de interés. Ahora bien, el pentóxido de niobio es un precursor de difícil disolución, lo que obligó a introducir una variante en el método, que consistió en la adición del pentóxido de niobio sin disolución previa, esperando que los cationes estroncio y bario precipitaran sobre las partículas de pentóxido de niobio posibilitando la formación del compuesto deseado luego del tratamiento térmico adecuado.

A seguir, se presentan se presentan los procesos y resultados para cada una de las estequiometrías, iniciando con el SBN50.

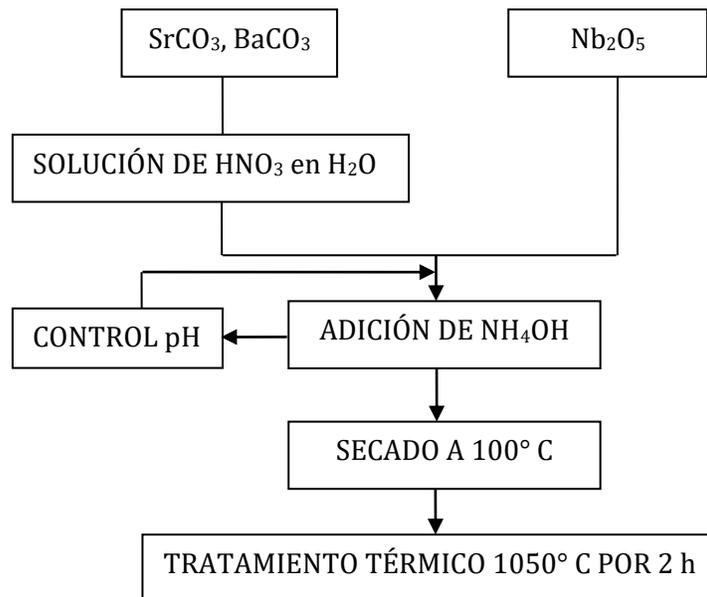
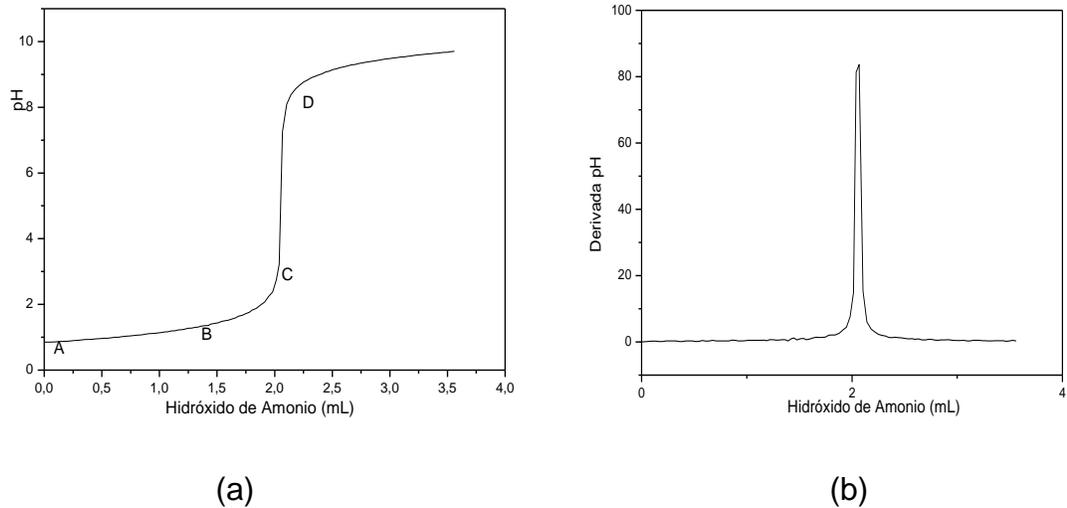


Figura 4.1. Esquema del método coprecipitación controlada.

#### ➤ SBN50

Como primer paso los carbonatos fueron disueltos en una solución 0,39 M de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>. El criterio de elección de esta molaridad fue utilizar la mínima cantidad de HNO<sub>3</sub> necesaria para la disolución de los carbonatos, ya que no se pretende hacer un análisis de la incidencia de la concentración de disolución de los precursores de interés. Una vez disueltos estos carbonatos se procedió a su mezcla y a la adición del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en continua agitación. Teniendo ya los tres precursores mezclados, se procedió a adicionar el hidróxido de amonio, NH<sub>4</sub>OH, obteniendo los datos de pH vs mL de NH<sub>4</sub>OH que permitieran construir la curva de valoración que se muestra en la figura 4.2. La adición del precipitante se hizo hasta obtener el pH de saturación, que para el caso (obtención de 3 gramos de SBN50) fue 9,7 para 3,56 mL de NH<sub>4</sub>OH.

Como se expuso en el capítulo II la curva de valoración permite detectar los fenómenos que ocurren en la solución a medida que se altera el pH por la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , además de proporcionar el pH de equivalencia. Como se observa en la figura 4.2 el comportamiento del pH de la solución se puede dividir en cuatro zonas diferentes.



*Figura 4.2. (a) Curva de valoración para proceso de síntesis de  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  por coprecipitación controlada a partir de pentóxido de niobio. (b) Derivada de la curva de valoración.*

En la zona AB el pH es casi constante evidenciando el proceso de formación de núcleos; en la zona BC se presenta un leve aumento lo que puede ser interpretado como el inicio del proceso de crecimiento de núcleos; en la zona CD hay un fuerte aumento del pH con muy poca adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; en esta etapa se debe estar dando el proceso de crecimiento de núcleos y la formación de partículas primarias. A partir de D el pH se estabiliza, el proceso ya no es reversible y se presenta el proceso de formación de partículas secundarias con estructura. El pH de equivalencia, que para este caso fue de 7,2, indica la no reversibilidad del proceso de formación y crecimiento de partículas. Dentro de los parámetros a monitorear en esta investigación estaba el pH de la solución. Para

tal fin se decidió trabajar con dos pH superiores al pH de equivalencia, 7,8 y 9,7 siendo este último el pH de saturación al cual se hizo el primer intento de obtener SBN50.

Después de la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se llevó la solución a  $100^\circ\text{C}$  para secado, obteniéndose una sustancia compacta como se muestra en la figura 4.3, siendo necesario macerarla en un mortero de ágata para obtener el material en polvo.



*Figura 4.3. Material obtenido luego de secado a  $100^\circ\text{C}$ .*

Finalmente el polvo obtenido fue tratado térmicamente a  $1050^\circ\text{C}$  por 2 horas, con rampas de  $500^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , con duración de 1 hora en cada una.

Para caracterizar el material obtenido se le hizo difracción de rayos X a esta muestra obteniéndose el difractograma de la figura 4.4.

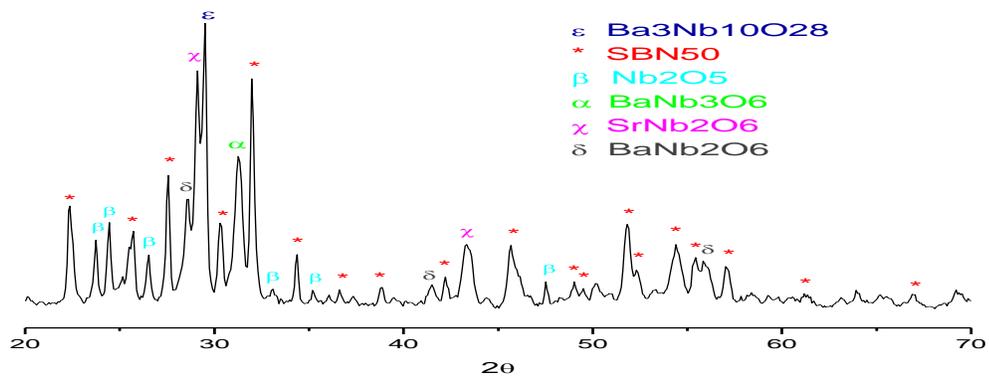
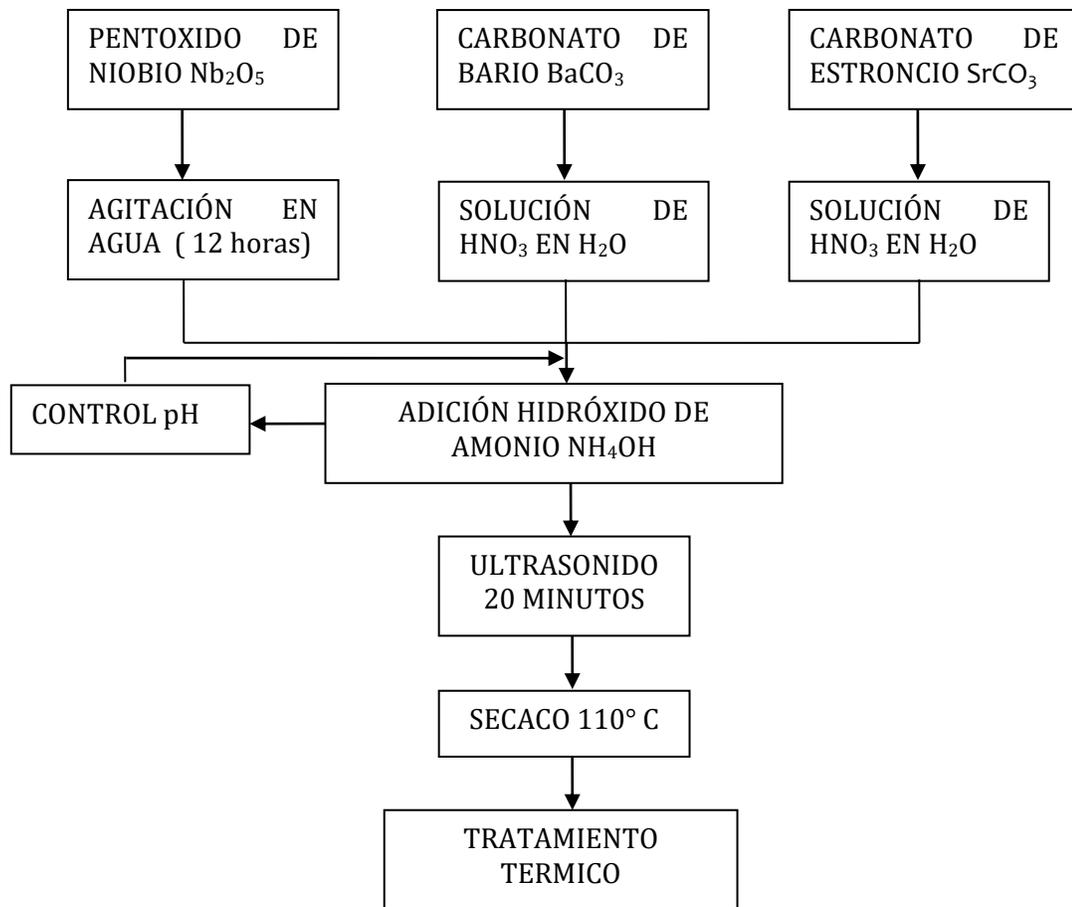


Figura 4.4. Difractograma DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada. pH=9,7 , T=1050° C por 2 horas.

Al analizar el difractograma se observa la presencia de la fase correspondiente al SBN50, no obstante se observa también la presencia de diferentes fases espurias (niobatos de bario y niobatos de estroncio), además de una marcada presencia del precursor de niobio. Esto último sugiere que la adición del pentóxido de niobio sin previa disolución no está permitiendo la total reacción del niobio con los cationes Sr y Ba. Por tal motivo se decidió modificar el procedimiento mostrado en la figura 4.1 haciéndole un tratamiento previo al pentóxido de niobio agitando en agua durante 12 horas, utilizando simultáneamente dos sistemas de agitación, la plancha con agitación magnética y el agitador IKA, proceso en el que se pretendía mejorar la distribución del pentóxido de niobio en la mezcla. Posteriormente se le adicionó los carbonatos previamente disueltos en la solución de ácido nítrico en agua. Durante todo el tiempo de adición del agente precipitante se mantuvieron los dos sistemas de agitación, en procura de lograr que los cationes estroncio y bario precipitaran sobre la totalidad de pentóxido de niobio. Una vez terminada la precipitación (pH de saturación de 9,7 para 3,5 ml de NH<sub>4</sub>OH -obtención de un gramo de SBN50-) la mezcla final fue llevada a ultrasonido durante 15 minutos con el fin de destruir

aglomerados que pudieran haberse formado, posteriormente fue secada a una temperatura de 100° C y macerada hasta obtener el material en polvo. Se decidió también alterar el tratamiento térmico utilizado en el ensayo anterior con el fin de eliminar las demás fases espurias. Así, se sometió el polvo a 1200 °C durante dos horas, haciendo rampas en 500° C y 900° C con duración de una hora cada una y con una velocidad de aumento de temperatura de 5° C/minuto entre cada rampa y la temperatura final. El esquema para el método con las modificaciones mencionadas se muestra en la figura 4. 5.



*Figura 4.5. Esquema del método coprecipitación controlada con modificaciones.*

Nuevamente se constató la efectividad de las modificaciones introducidas al método de síntesis, por medio de difracción de rayos X. El respectivo difractograma se presenta en la figura 4.6.

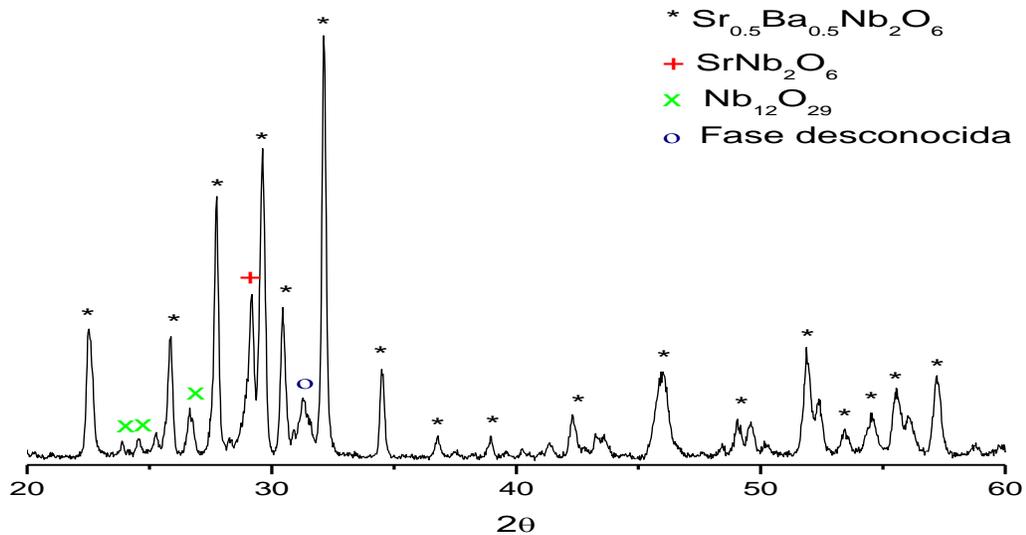
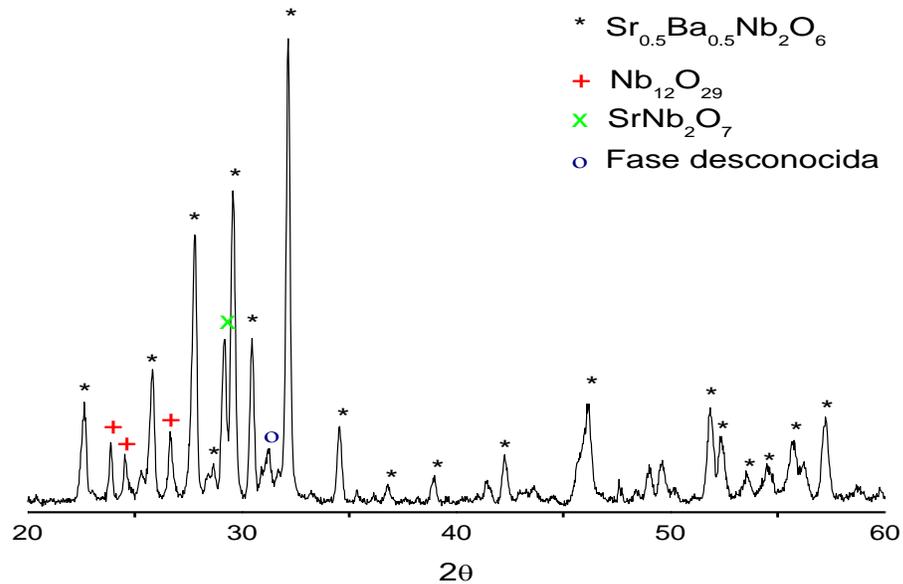


Figura 4.6. Difractograma DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado. **pH 9,7**,  $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

De una comparación directa del DRX reportado en la figura 4.4 y el reportado en la figura 4.6 se puede afirmar que el método coprecipitación controlada es más efectivo con las modificaciones realizadas. Como se observa en el difractograma de la figura 4.6 la fase mayoritaria corresponde al SBN50, con presencia de niobato de estroncio, un óxido de niobio y fases desconocidas. El resultado más relevante, a parte de la presencia predominante de SBN50, es la fuerte disminución de óxidos de niobio lo que indica que la continua agitación es un buen mecanismo para la reacción del pentóxido de niobio con los cationes de estroncio y bario.

Con base en el resultado obtenido por medio del método coprecipitación controlada modificado, se decidió mantener las modificaciones y variar los otros parámetros de interés, como el pH de la mezcla y el tratamiento térmico. Para ello, la siguiente muestra que se obtuvo se llevó a un pH de 7,8. El DRX correspondiente a esta muestra se presenta en la figura 4.7



*Figura 4.7. Difractograma DRX de SBN50 obtenido por método coprecipitación controlada modificado. pH 7,8 a T=1200 °C por 2 horas.*

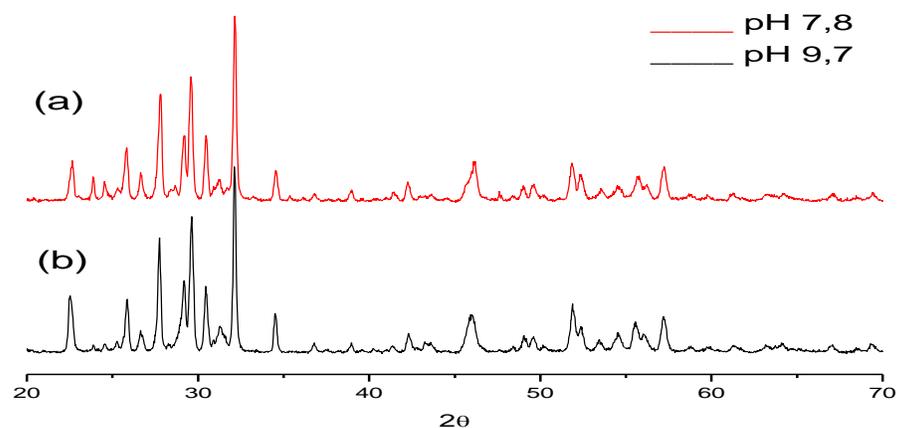
Como se observa, nuevamente se presentan el SBN50 como fase mayoritaria y las fases espurias correspondientes al niobato de estroncio y al óxido de niobio. De una comparación directa de los dos DRX, figura 4.8, no se observa efecto aparente del cambio de pH en las muestras obtenidas, aunque para pH=7,8 se percibe un leve aumento en la intensidad de los picos correspondientes al óxido de niobio.

Para afianzar las conclusiones respecto al efecto del pH en estas muestras, se caracterizaron estructuralmente por medio de microscopía electrónica de

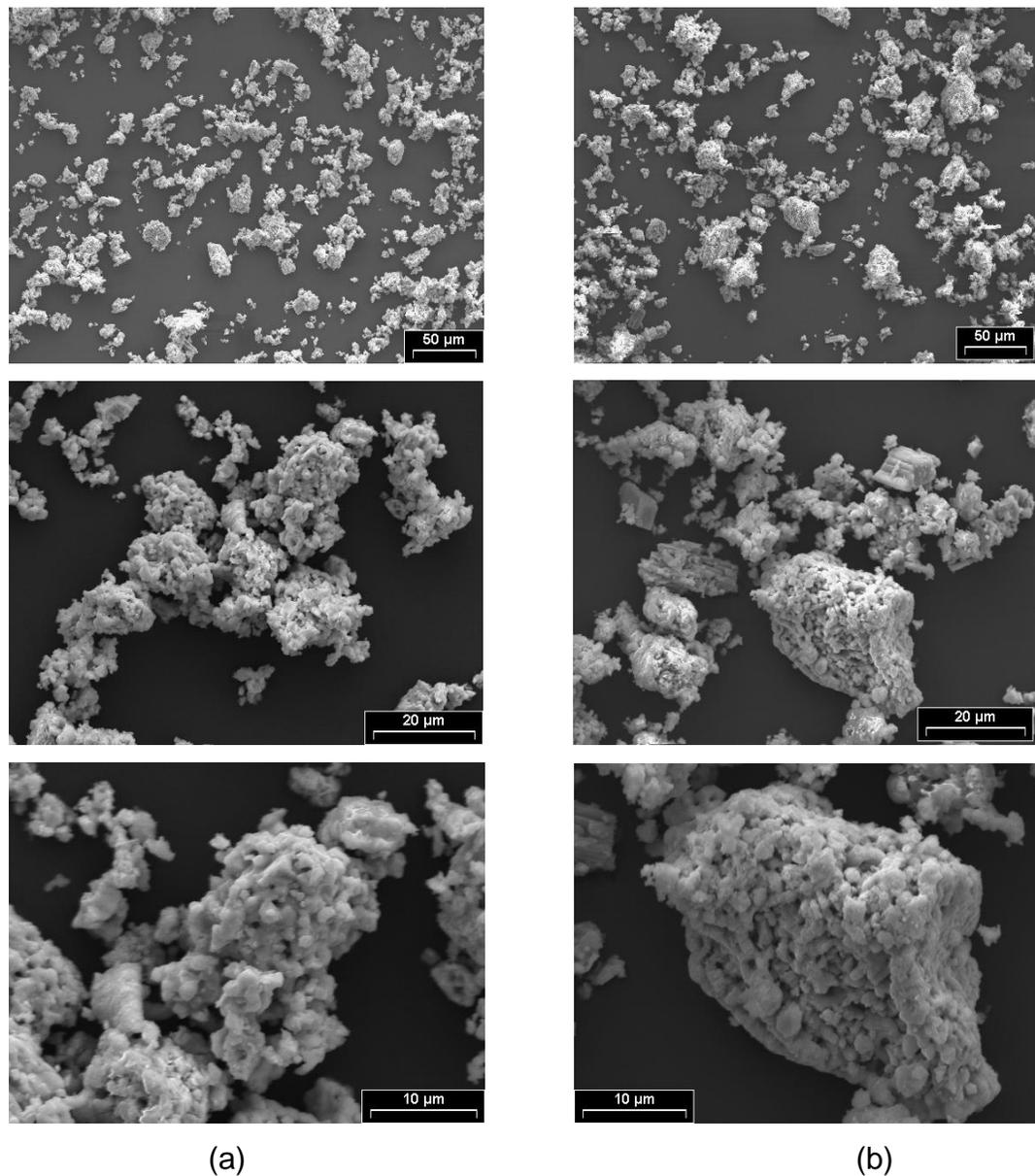
barrido, MEB. En las figuras 4.9 se observan las microfotografías MEB tomadas a los polvos obtenidos para los dos valores de pH de interés, las fotografías de la columna (a) corresponden al pH 9,7 y las de la columna (b) corresponden al pH 7,8. Para un mejor análisis se tomaron microfotografías con 3 diferentes resoluciones, 50  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

De la comparación directa de las diferentes microfotografías para cada resolución, se observa que para ambos valores de pH no se presenta una distribución morfológica uniforme. No obstante, comparando las microfotografías para 50  $\mu\text{m}$ , se observa que la correspondiente a pH 7,8 presenta menor uniformidad. Además, comparando las microfotografías correspondientes a 20  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$  se observa mayor presencia de aglomerados para pH 7,8 respecto a los presentados por pH 9,7. Hasta este punto de la investigación, y en la búsqueda de polvos nanométricos con uniformidad en la distribución de tamaño y forma de partícula, el pH 9,7 da un mejor resultado.

Para analizar el efecto del tratamiento térmico se continuó trabajando con el pH de 9,7.



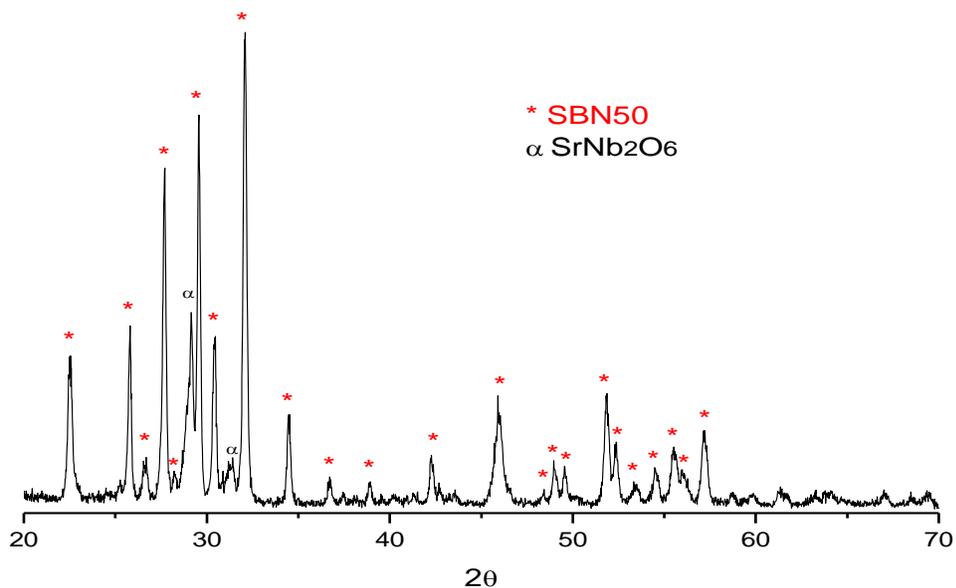
*Figura 4.8. Comparación de difractogramas DRX de SBN50 obtenido por método coprecipitación controlada modificado para dos pH de mezcla.  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. (a) pH 7,8 y (b) pH 9,7.*



*Figura 4.9. Comparación de microfotografías MEB (en tres diferentes resoluciones) de polvos de SBN50 obtenidos por el método coprecipitación controlada modificado.  $T=1200^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. (a) pH 9,7 y (b) pH 7,8.*

Con el fin de eliminar las fases espurias se analizó el efecto del tratamiento térmico. Se decidió disminuir la temperatura y aumentar el tiempo de exposición,

de acuerdo con lo reportado en la literatura [6]. Para lo anterior se obtuvieron muestras en polvo siguiendo los pasos descritos anteriormente (método de coprecipitación controlada modificado) para un pH de mezcla de 9,7 y se sometieron a 1100° C por 6 horas. Los polvos calcinados fueron caracterizados por DRX; el difractograma correspondiente se muestra en la figura 4.10.



*Figura 4.10. DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado. pH= 9,7, T=1100 °C por 6h.*

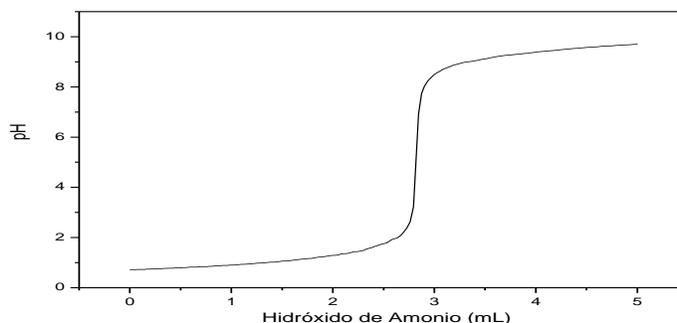
Como se observa en el DRX, en los polvos obtenidos con el nuevo tratamiento térmico además de SBN50 solo hay presencia de niobato de estroncio, habiendo desaparecido los picos correspondientes a óxidos de niobio.

A continuación se sintetizaron las muestras correspondientes a las estequiometrias para SBN73 y SBN33 siguiendo los pasos descritos en el método coprecipitación controlada modificado (esquema de la figura 4.5).

#### ➤ SBN73

La primera muestra de SBN73 se sintetizó utilizando el método coprecipitación controlada con las modificaciones que permitieron obtener los mejores resultados en la obtención del SBN50.

Como ya se mencionó, se deseaba analizar el efecto del pH de mezcla en las características estructurales y morfológicas de las muestras obtenidas. Además, en orden de comparar resultados se requería alterar el menor número de parámetros dentro del proceso de síntesis, por lo que se esperaba continuar manejando los dos pH (7,8 y 9,7) utilizados en la obtención del SBN50. No obstante, para verificar que pH era conveniente para las demás estequiometrias fue necesario analizar el comportamiento de la curva de valoración, esperando que no fuera sustancialmente diferente a la obtenida para SBN50. En la figura 4.11 se observa esta gráfica. De una comparación directa con la obtenida para el SBN50, figura 4.2, se verifica que, tienen un comportamiento similar permitiendo la elección de los mismos pH de interés.



*Figura 4.11 Curva de valoración para proceso de síntesis de  $Sr_{0.73}Ba_{0.27}Nb_2O_6$  para coprecipitación controlada.*

Por otro lado, según lo reportado en la literatura [6], para estequiometrias con valores mayores de x se requiere de mayores temperaturas de exposición. Por lo anterior, las muestras de SBN73 fueron llevadas a 1300° C por 2 horas. En la figuras 4.12 y 4.13 se observan los difractogramas correspondientes a las

muestras obtenidas para pH=9,7 y pH=7,8 respectivamente, en la figura 4.14 se muestra una comparación directa de ambos resultados.

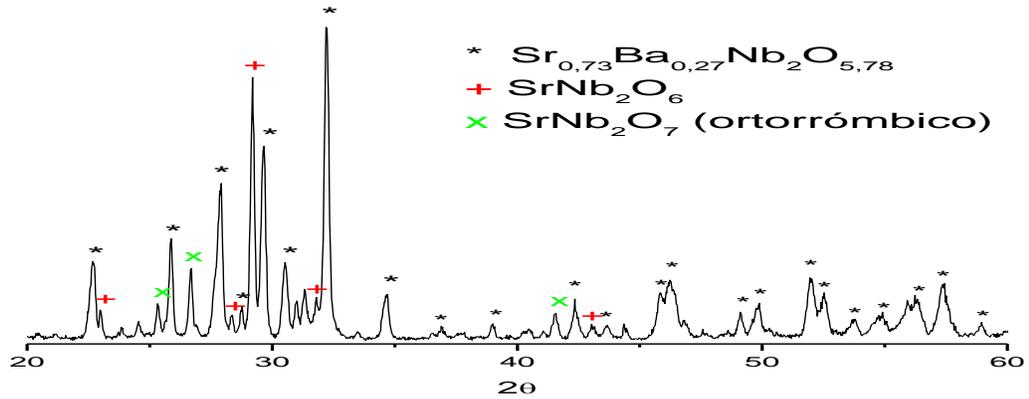


Figura 4.12. DRX de polvos de SBN73 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado **pH 9,7** a  $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

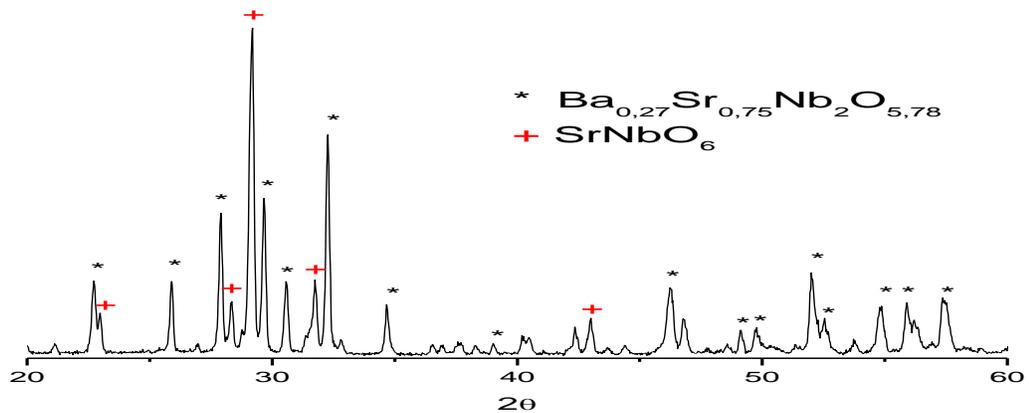
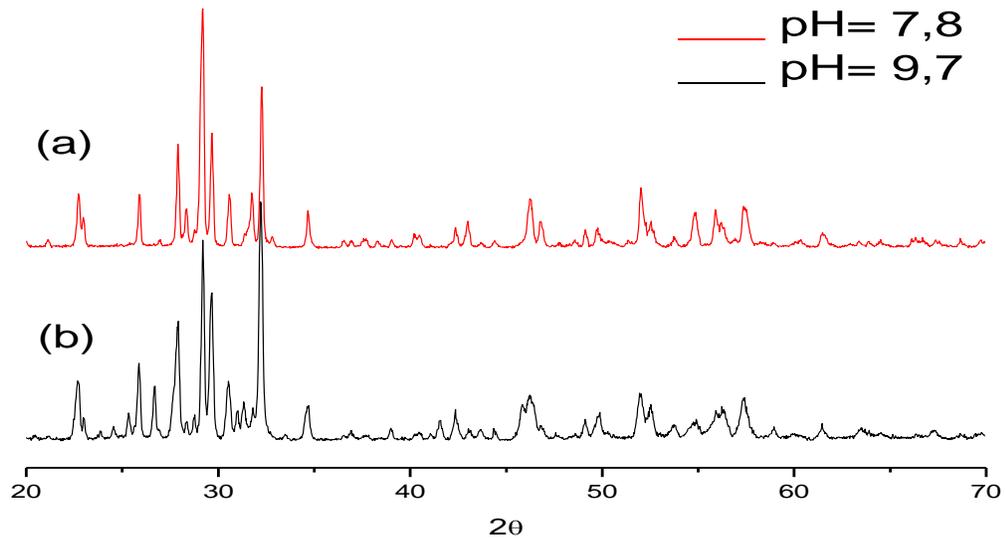


Figura 4.13. Difractograma DRX de polvos de SBN73 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado **pH 7,8** a  $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

El primer resultado interesante es que, al igual que para la estequiometría correspondiente al SBN50 obtenida a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas, ya no hay presencia de óxidos de niobio para la muestra sintetizada a pH 7,8. Para ambos pH hay

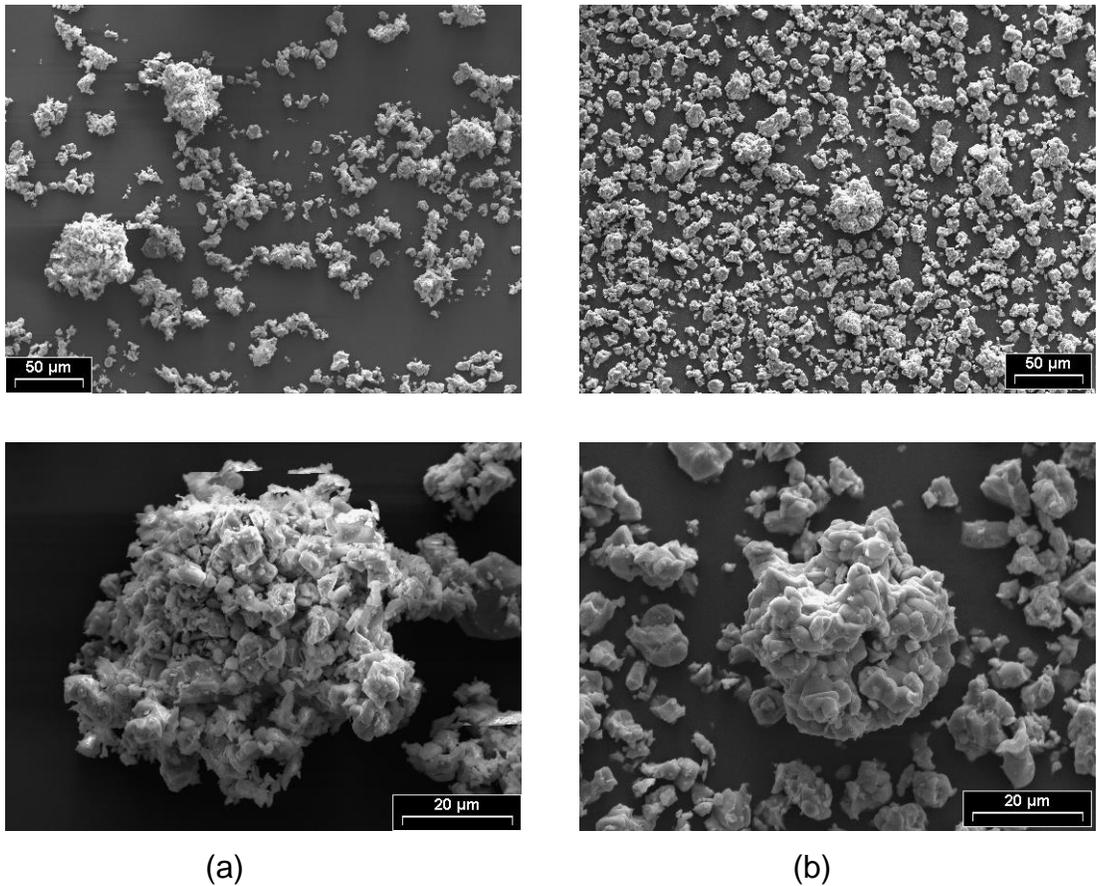
presencia de la fase correspondiente al SBN73 y presencia de niobatos de estroncio.



*Figura 4.14. Comparación de los Difractogramas de polvos de SBN73 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado a  $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. (a)  $\text{pH}=7,8$  (b)  $\text{pH}=9,7$ .*

Como se observa en la comparación, para 9,7 el pico de mayor intensidad corresponde a la fase SBN73, mientras que para 7,8 corresponde a un niobato de estroncio. Por otro lado, mientras que para pH 9,7 hay presencia de dos niobatos de estroncio, para pH 7,8 solo hay presencia de uno.

Nuevamente, para obtener más información sobre el efecto del pH en estas muestras, se acudió a la caracterización morfológica por MEB. En la figura 4.15 se observan las microfotografías correspondientes a las muestras obtenidas con pH 9,7 (columna izquierda, figura 4.15(a)) y las correspondientes a las obtenidas con pH 7,8 (columna derecha, figura 4.15(b)).



*Figura 4.15. Microfotografías MEB de SBN73 obtenidas por el método coprecipitación controlada a  $T=1300$  °C por 2 horas. (a) pH 9,7 y (b) pH 7,8.*

Como se observa, para 7,8 hay tanto una mejor distribución de forma y tamaño de partícula como menor presencia de aglomerados. Este resultado difiere del encontrado para SBN50, aunque los resultados para estas muestras en ambos pH no fueron muy diferentes.

### ➤ SBN33

Para la obtención de muestras con la estequiometría correspondiente al SBN33 ( $\text{Sr}_{33}\text{Ba}_{67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) se procedió de forma similar a lo hecho en la síntesis de SBN73, con la diferencia que se aumentó el tiempo de exposición a la temperatura máxima de 2 h a 6 h, de acuerdo con los buenos resultados obtenidos en la última muestra sintetizada para SBN50 (figura 4.10). En la figura 4.16 se observa el difractograma DRX de la muestra SBN33 obtenida con las características mencionadas.

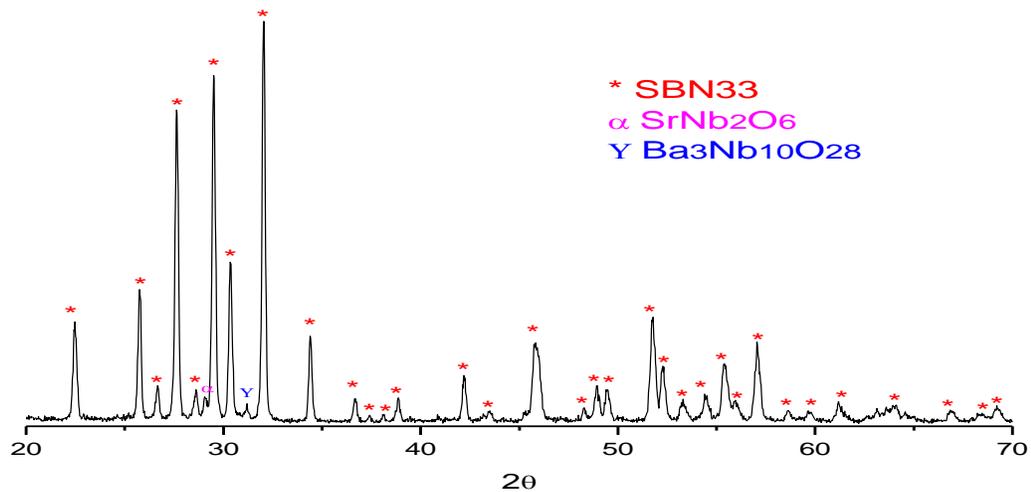


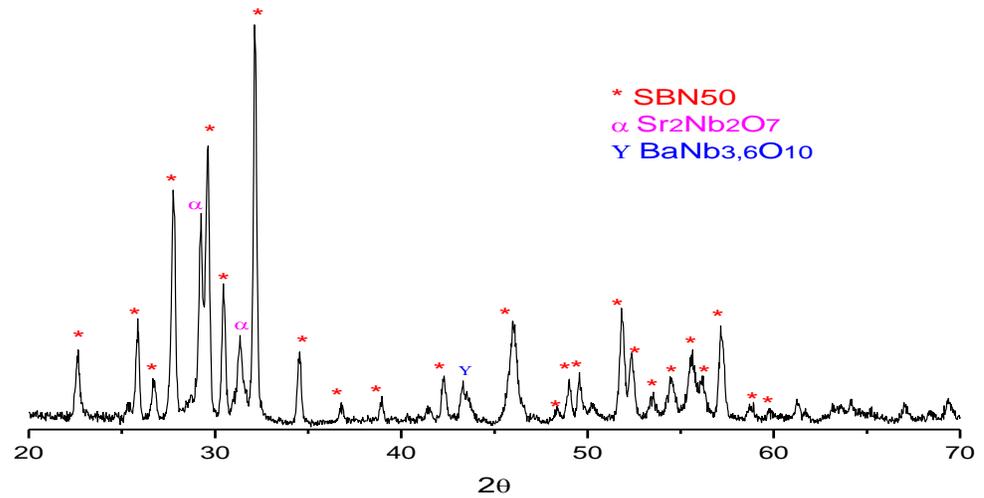
Figura 4.16. Difractograma DRX de polvos de SBN33 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado **pH 7,8** a  $T=1100$  °C por 6 horas.

Como se observa en el difractograma, esta muestra presenta sólo dos picos correspondientes a fases espurias, con una muy baja intensidad. El resultado es coherente con lo reportado en la literatura <sup>[6]</sup> respecto a que para mayores valores de x se requiere de mayores temperaturas de exposición de las muestras, por lo que se esperaba que, con el procedimiento seguido el mejor resultado se

obtuviera para SBN33. No obstante, al igual que para SBN50 y SBN73, no se obtuvo la fase pura. Además, debido a que para las otras dos estequiometrías probadas no se detectaron diferencias apreciables en los resultados obtenidos con uno u otro pH, se optó por no continuar el proceso y hacer cambios que permitieran obtener la fase única de interés.

El otro método de síntesis de interés en la investigación era el método Pechini. Este método requiere de la previa disolución de todos los precursores, por lo que no era posible trabajar con el pentóxido de niobio en las condiciones descritas en el método de coprecipitación controlada modificado. Por tal motivo se eligió como precursor del catión niobio al oxalato de amoniacal de niobio. Antes de pasar a evaluar el otro método de síntesis de interés en esta investigación, se pensó en la posibilidad de mejorar los resultados obtenidos con el método coprecipitación controlada haciendo uso del nuevo precursor del catión niobio. Con este fin y gracias a la fácil disolución del oxalato de niobio en agua, se procedió a sintetizar muestras de SBN50 siguiendo los pasos del proceso descrito por el esquema de la figura 4.1 (método coprecipitación controlada sin modificaciones).

En la figura 4.17 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra obtenida por el método de coprecipitación controlada sin modificaciones, para  $\text{pH}=7,8$  y  $T= 1100^\circ \text{C}$  por 6 horas.



*Figura 4.17. Difractograma DRX de polvos de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada. pH= 7,8 a T=1100°C por 6 horas y oxalato de amonio-niobio como precursor de niobio.*

Nuevamente, a la temperatura de exposición, 1100° C, no se obtuvo SBN50 como fase única. Por lo que se decidió no continuar con este método de síntesis e iniciar las pruebas con el método Pechini.



**CAPÍTULO V: Síntesis del Sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$   
por el Método Pechini.**

En el capítulo II se detalló el proceso general de la síntesis de materiales cerámicos por el método Pechini. En este capítulo se presentarán los procesos, resultados y análisis en la síntesis de SBN50, SBN73 y SBN33.

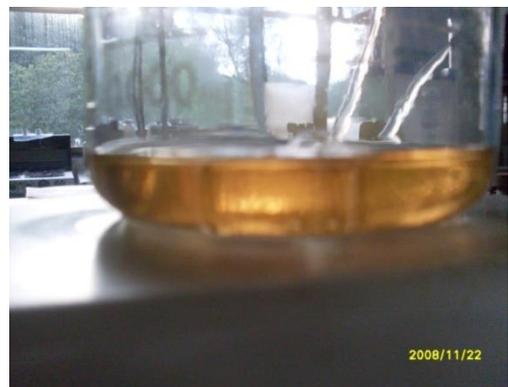
### ➤ SBN50

Inicialmente se mezclaron etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ) y ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) en una relación 4:1 molar. A esta solución en continua agitación y a una temperatura aproximada de  $70^\circ C$  se adicionó el carbonato de bario y el carbonato de estroncio, previamente disueltos en una solución 0,39 molar de ácido nítrico en agua, y se dejó en agitación hasta que se logró una homogenización de la solución. Luego se adicionó el oxalato de amoniacal de niobio previamente disuelto en agua y se dejó la solución en continua agitación.



Posteriormente se adicionó hidróxido de amonio para llevar la solución al pH utilizado en el método de coprecipitación (7,8 y 9,7) con el fin de comparar el efecto del método bajo las mismas condiciones de pH.

La solución resultante se calentó a una temperatura entre  $120^\circ C$  –  $140^\circ C$  para evaporar los solventes orgánicos de la muestra. Durante este proceso se observó un paulatino cambio de tonalidad, de transparente a oscuro.



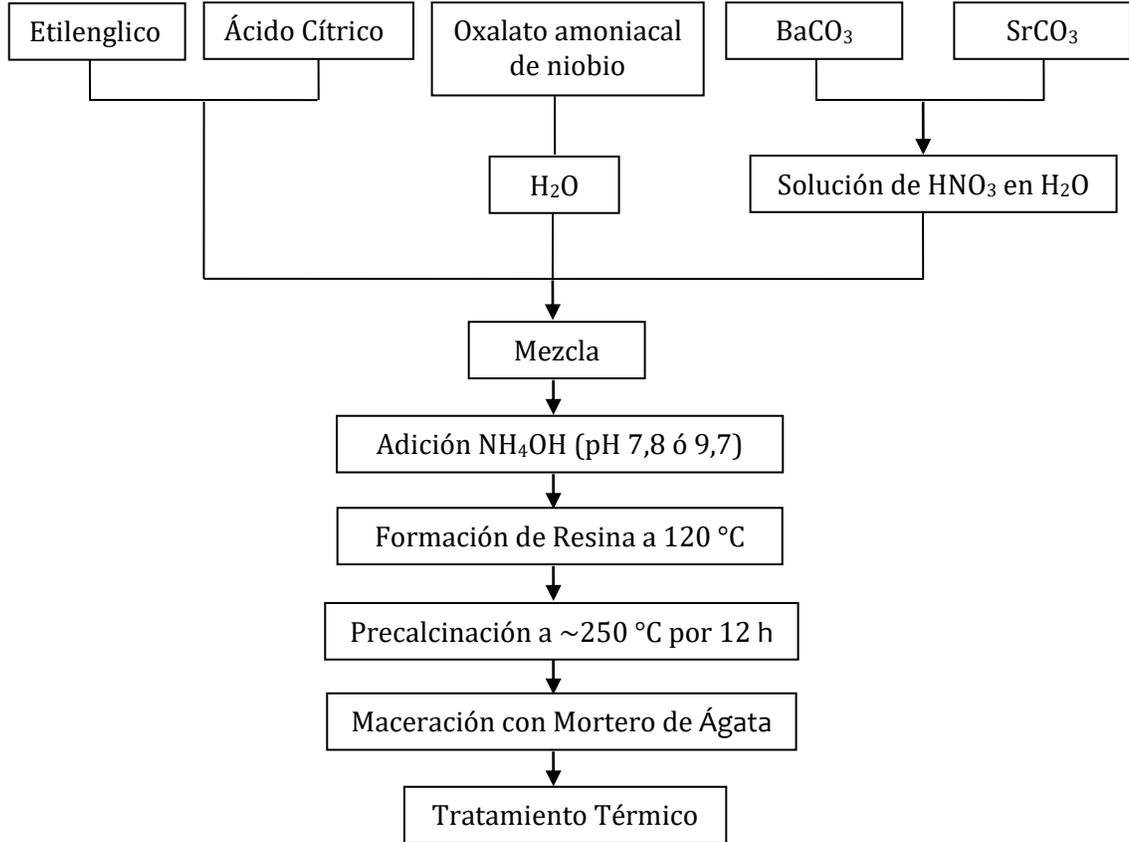


Al final del proceso se obtuvo una resina oscura y viscosa que se pre-calcinó a 200 °C por 12 horas.

El material sólido resultante se pudo macerar fácilmente en un mortero de ágata y se obtuvo un polvo negro. Finalmente, el polvo resultante fue tratado térmicamente a 1100 °C por dos horas, con rampas de 500 °C y 900 °C, con duración de 1 hora en cada una.



El esquema seguido en este método se muestra en la figura 5.1.



*Figura 5.1 Esquema del método Pechini.*

En las figuras 5.2 y 5.3 se presentan los difractogramas DRX de las muestras obtenidas según el proceso de la figura 5.1 para la estequiometría del SBN50 con dos pH diferentes. Como puede observarse, en ambas muestras hay gran presencia de SBN50 con presencia de picos de poca intensidad correspondientes a dos fases espurias, niobatos de estroncio y de bario. Estos difractogramas son similares al de la muestra obtenida por coprecipitación controlada a partir de oxalato de niobio y tratada a 1100° C por 6 horas (figura 4.17), no obstante, las muestras obtenidas por Pechini fueron tratadas a 2 horas y la intensidad de los picos de las fases espurias es bastante menor que en las muestras obtenidas por coprecipitación, lo que evidencia que con el método

Pechini se tiene hasta el momento mejores resultados respecto a los obtenidos con el método coprecipitación controlada.

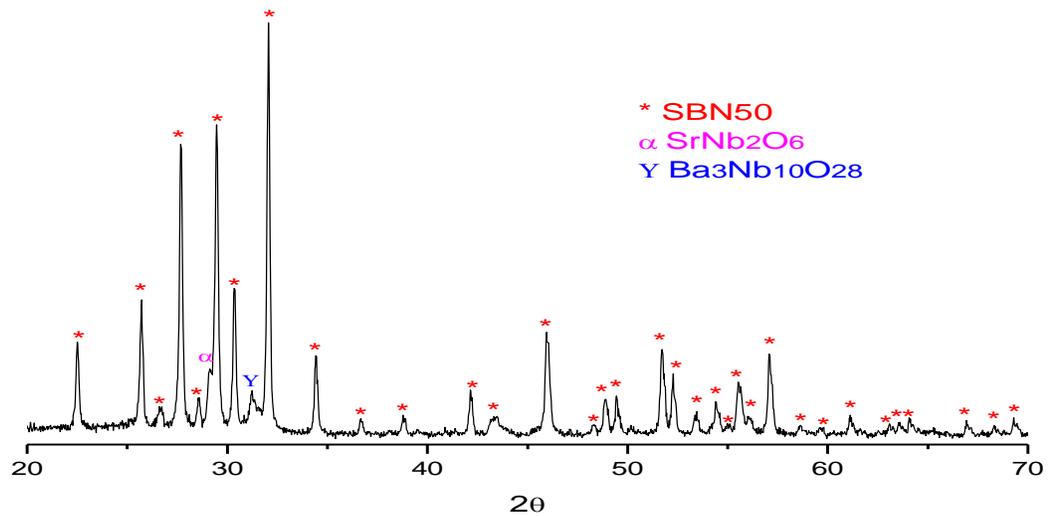


Figura 5.2. DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini. **pH=7,8** a  $T=1100$  °C por 2 h.

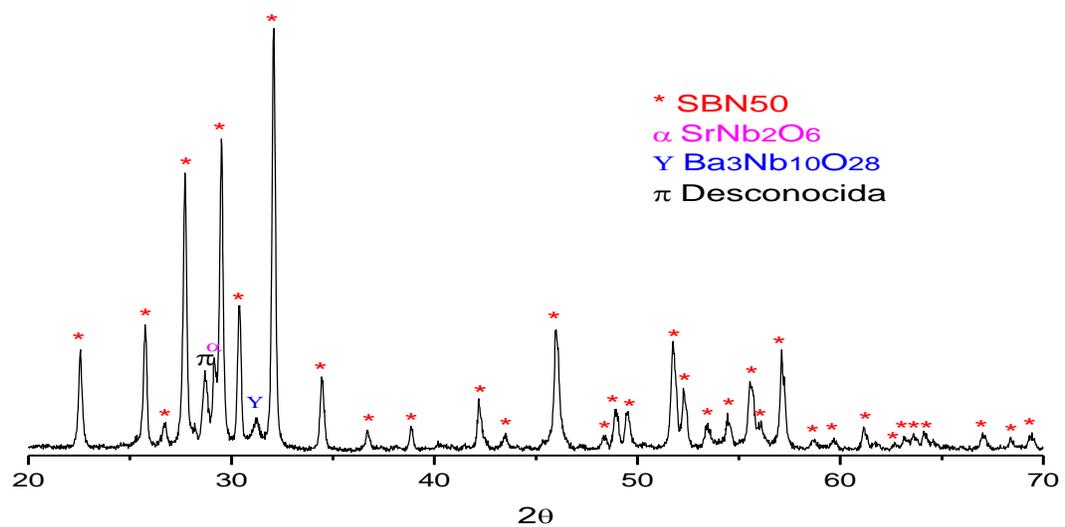
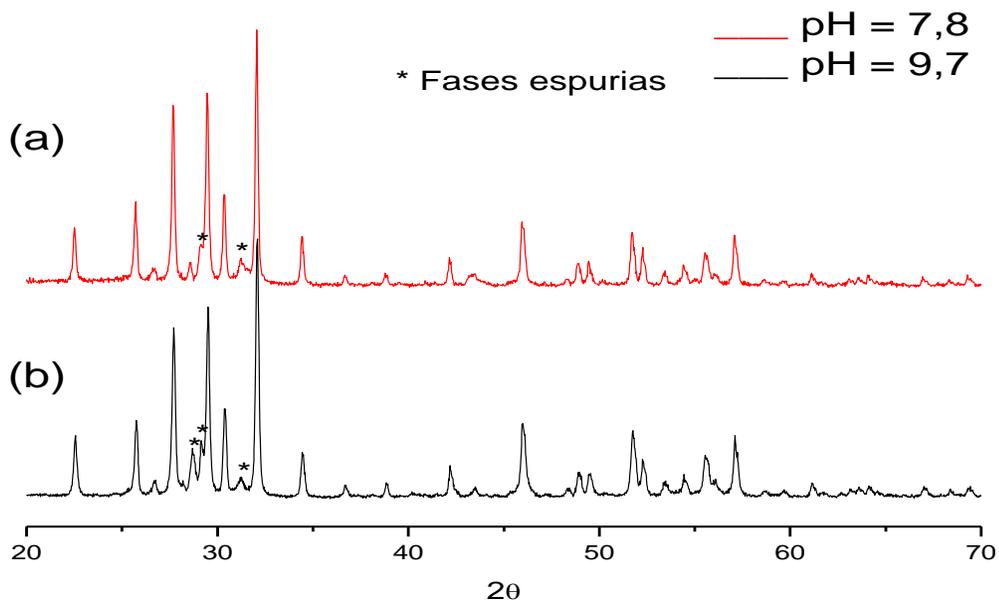


Figura 5.3. DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini. **pH 9,7** a  $T=1100$  °C por 2 h.



*Figura 5.4. Comparación DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini a  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. (a) pH 7,8, (b) pH 9,7.*

En la figura 5.4 se hace una comparación entre los difractogramas de las muestras a diferente pH. Como se observa, a pesar que para los dos valores de pH se encuentran las mismas fases espurias, a diferencia de la presencia de una fase desconocida para la muestra correspondiente a pH=9,7, la muestra obtenida a pH=7,8 presenta una menor intensidad en el pico correspondiente al niobato de estroncio y además no presenta el pico correspondiente a la fase desconocida.

Para tener una mayor claridad sobre el efecto del pH en las muestras sintetizadas, se procedió a caracterizarlas morfológicamente por medio de microscopía electrónica de transmisión, MET. Las figuras 5.5 y 5.6 presentan las microfotografías MET de las muestras de SBN50 para pH 7,8 y pH 9,7 respectivamente.

Aun si la calidad de las microfotografías no permite ver muchos detalles, de los parámetros de escala se puede determinar que para la muestra obtenida con

pH=7,8 el tamaño de partícula es un orden de magnitud menor que para la muestra obtenida con pH 9,7. Además, se infiere una mejor distribución tanto de tamaño como de forma circular en la muestra correspondiente al pH 7,8. Este resultado es similar al reportado por Chen et al [21] quienes obtuvieron muestras con partículas esféricas, agregadas y policristalinas.

Con los resultados de la dos caracterizaciones (estructural y morfológica) se concluye a priori que entre los dos pH utilizados, los mejores resultados se obtienen para pH=7,8.

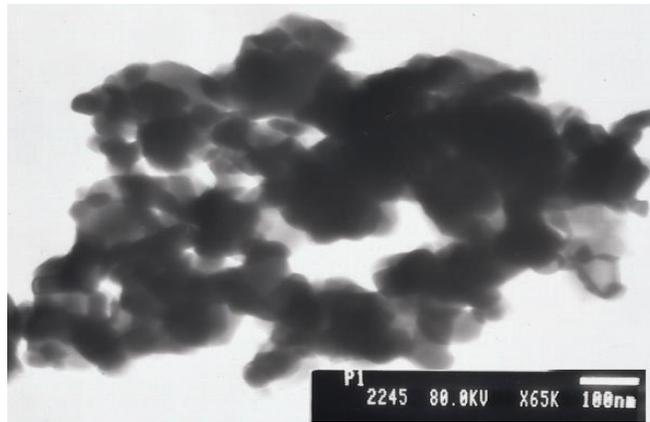


Figura 5.5. Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini **pH 7,8** a  $T=1100$  °C por 2 horas.

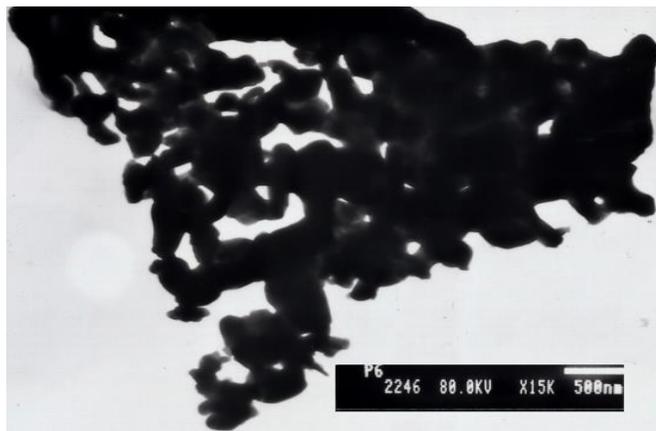


Figura 5.6. Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini **pH 9,7** a  $T=1100$  °C por 2 horas.

Con el fin de eliminar las fases espurias que aun se detectan en las muestras obtenidas, se repitió el proceso de síntesis para la obtención de SBN50 pero cambiando el tiempo de exposición en el tratamiento térmico, de 2 h a 6 h. En la figura 5.7 se presenta el difractograma correspondiente a esta muestra.

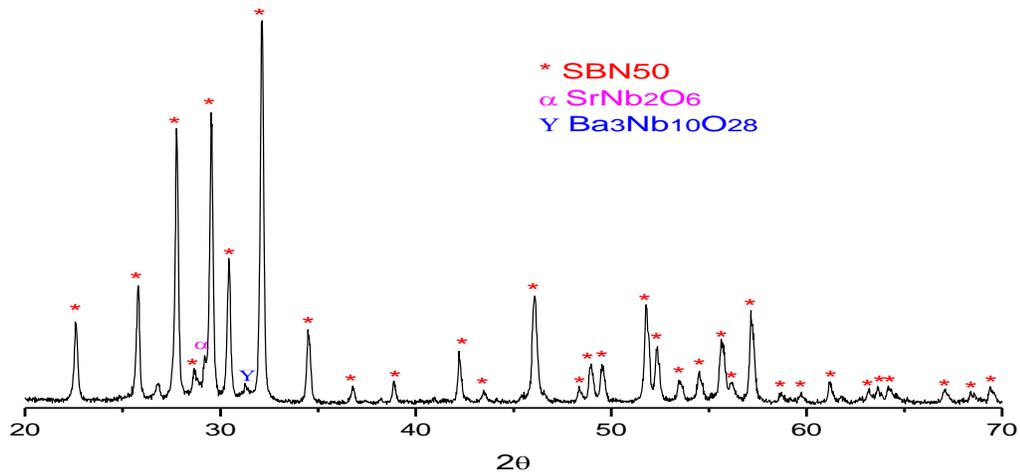


Figura 5.7. DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini pH 7,8 a  $T=1100$  °C por **6 horas**.

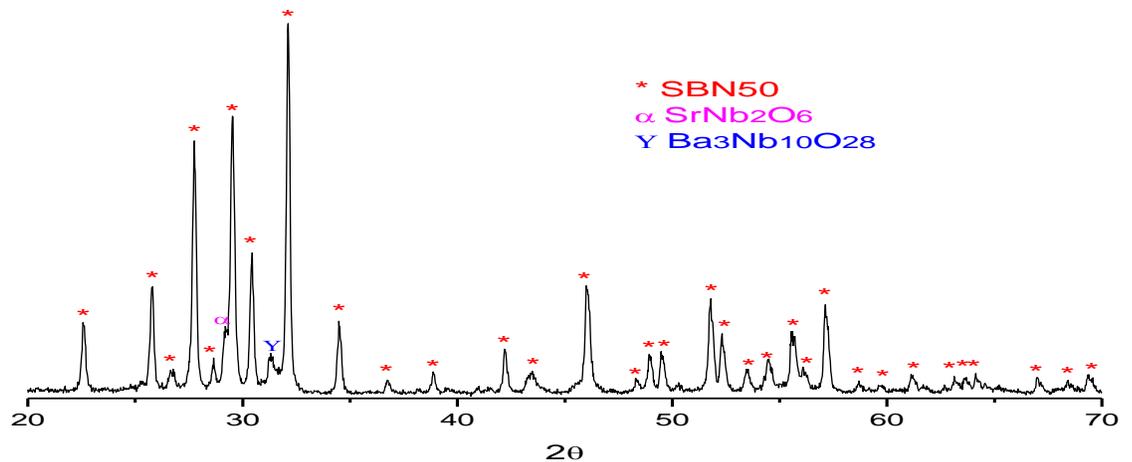
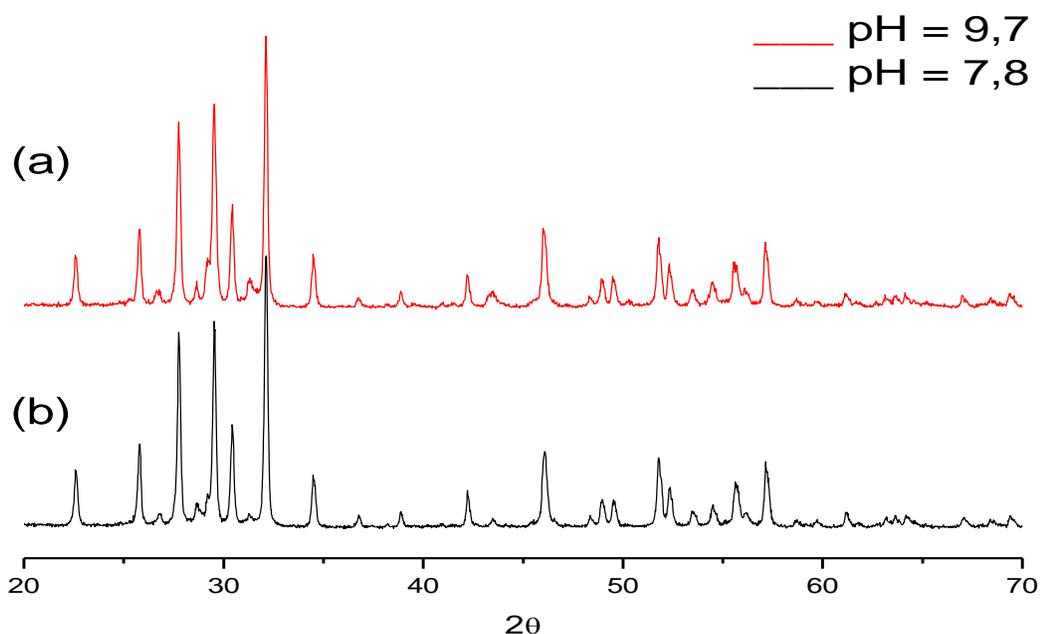


Figura 5.8. DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini **pH 9,7** a  $T=1100$  °C por 6 h.

Como se observa, las fases espurias se mantienen en las muestras obtenidas a los dos pH de interés, siendo que el único efecto del mayor tiempo de exposición a la temperatura máxima fue una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a las fases espurias.



*Figura 5.9. Comparación de DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini  $T=1100$  °C por 6 horas: (a) pH 9,7, (b) 7,8.*

Nuevamente, se puede afirmar que el mejor resultado se obtiene para pH 7,8, aunque la diferencia con lo obtenido a pH 9,8 es mínima. De las microfotografías TEM presentadas en las figuras 5.10 y 5.11 se observa que no se presentan grandes diferencias morfológicas entre las dos muestras analizadas. En ambas se observa que predomina la forma de partícula circular, hay una buena distribución tanto de tamaño y forma y el tamaño de partícula en ambas muestras está entre 100 y 200 nm.

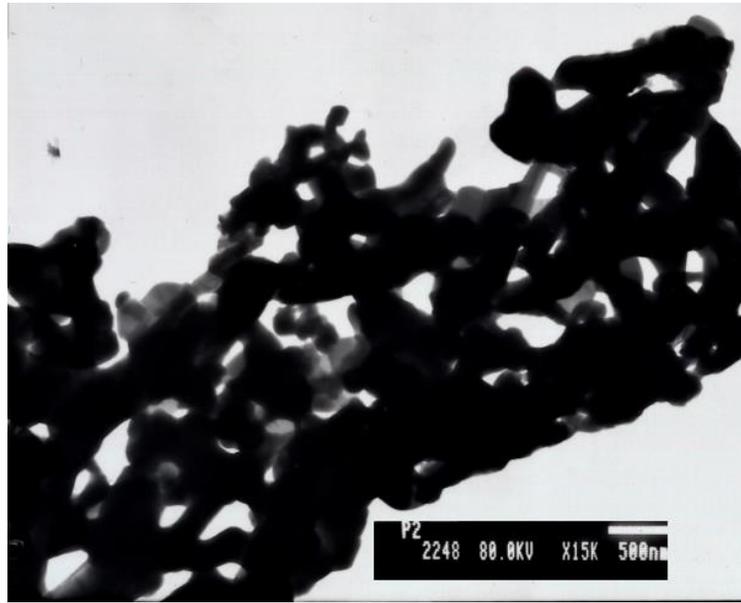


Figura 5.10. Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini **pH 7,8** a  $T=1100$  °C por 6 horas.

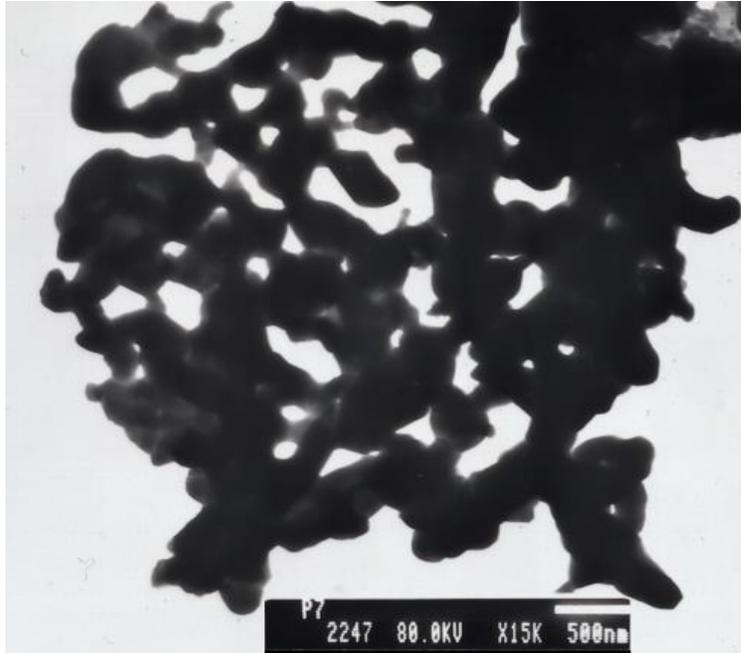


Figura 5.11. Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método Pechini **pH 9,7** a  $T=1100$  °C por 6 horas.

Por otro lado, si se comparan las muestras obtenidas a pH 7,8 para tiempos de exposición de 2 h y 6 h a 1100° C se observa una pequeña disminución de la intensidad de los picos correspondientes a las fases espurias, tal como se observa en la figura 5.12. Lo mismo sucede con las muestras obtenidas a pH 9,8 para tiempos de exposición de 2 h y 6 h a 1100° C, con la diferencia de que los picos para los que se observa la disminución de intensidad no son los mismos, lo que se puede apreciar en la figura 5.13.

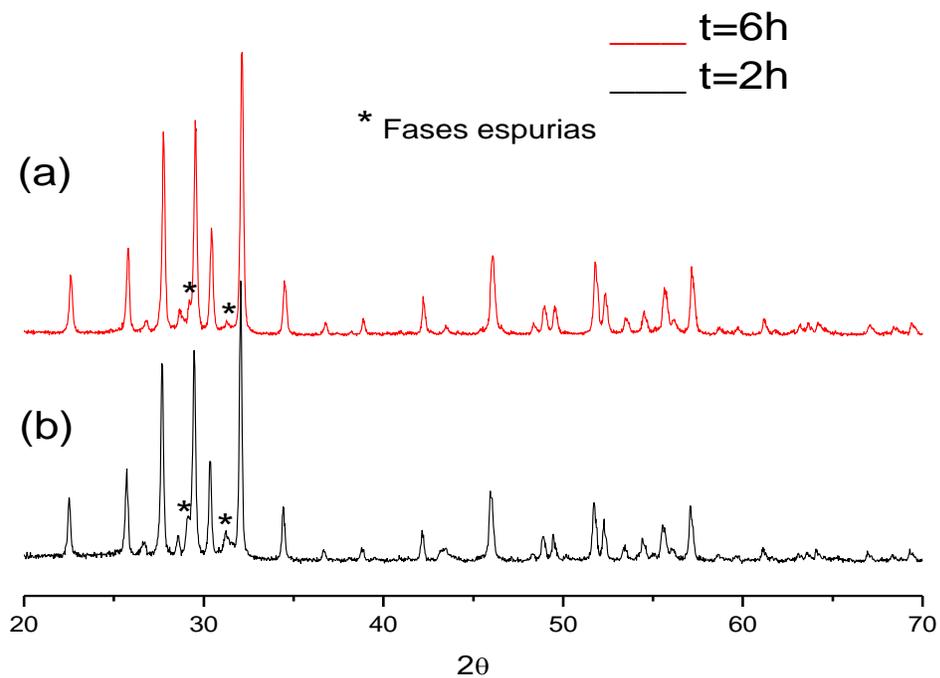


Figura 5.12. Comparación difractogramas DRX de SBN50 obtenido por el método Pechini. **pH 7,8**.  $T=1100$  °C. Tiempo de exposición (a) 6 horas y (b) 2 horas.

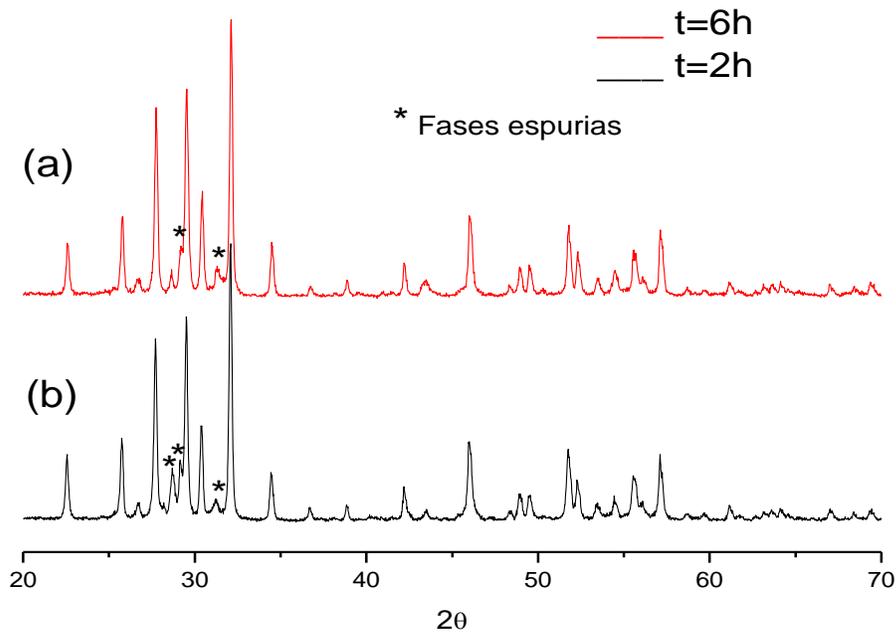


Figura 5.13. Comparación difractogramas DRX de SBN50 obtenido por el proceso Pechini. **pH=9,7**.  $T=1100^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de exposición (a) 6 horas y (b) 2 horas.

Con el fin de analizar la evolución de las fases espurias durante los tratamientos térmicos, las muestras sintetizadas a pH 7,8 se trataron a  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $900^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$  con tiempo de exposición de 6 h cada una. En la figura 5.14 se presenta la comparación de los difractogramas para cada una de las muestras, (a)  $T=800^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=900^{\circ}\text{C}$  (c)  $T=1000^{\circ}\text{C}$  y (d)  $T=1100^{\circ}\text{C}$ .

Como se observa, desde  $800^{\circ}\text{C}$  se presenta como fase mayoritaria el SBN50. Por otro lado, no se presenta un efecto significativo del aumento de la temperatura.

Es de resaltar que según lo reportado en la literatura el SBN50 se obtiene como fase única a  $T=1150^{\circ}\text{C}$  por 2 h [6]. Desafortunadamente, en las muestras

obtenidas por Pechini no se trató ninguna muestra a temperaturas mayores a 1100° C por cuestiones de tipo técnico, no obstante, en un trabajo futuro deberá continuarse con el tratamiento térmico que permita obtener muestras de SBN50 puras.

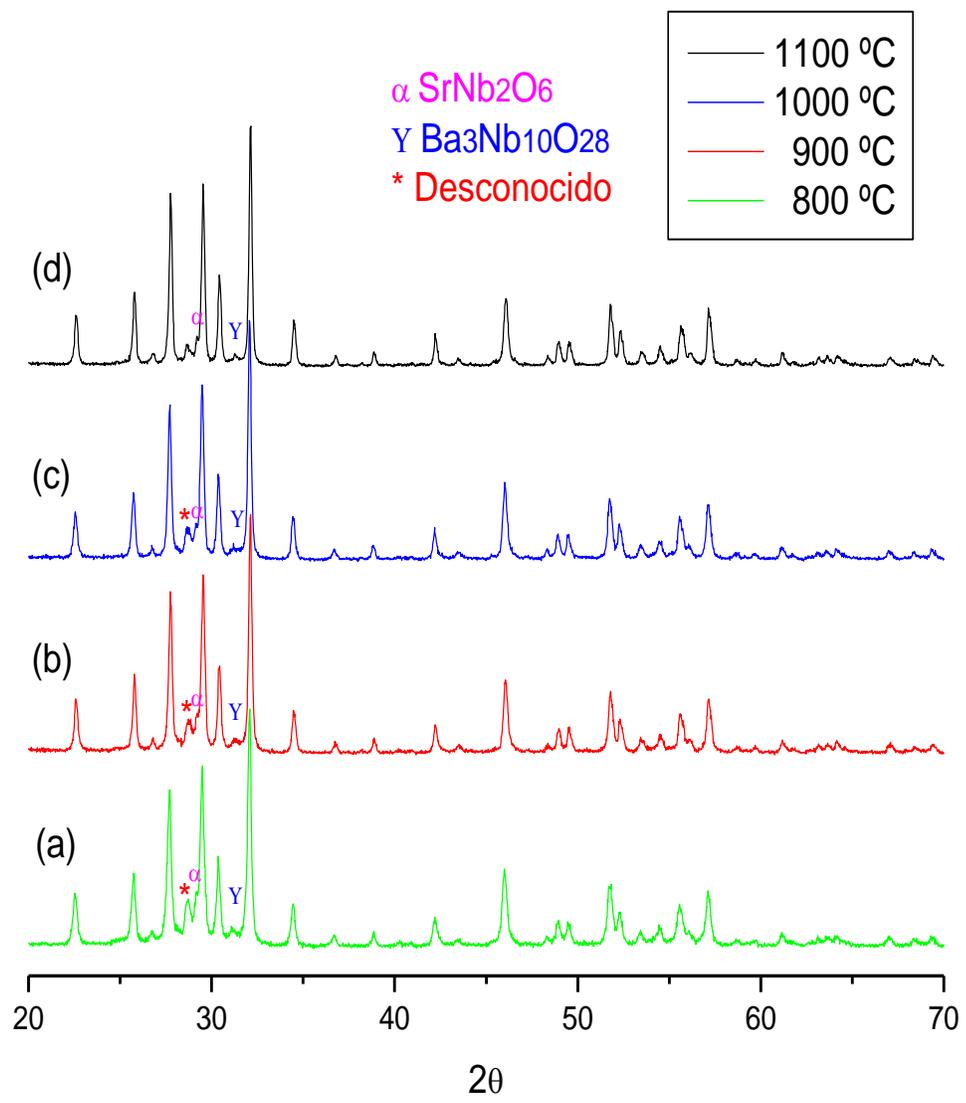


Figura 5.14. Comparación difractogramas DRX de SBN50 obtenido por el proceso Pechini. pH=7,8. (a)  $T=800^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=900^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T=1000^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T=1100^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de exposición 6 horas.

➤ **SBN73**

Continuando la investigación, se sintetizaron muestras correspondientes a la estequiometría del SBN73 siguiendo el proceso ilustrado en la figura 5.1. La solución fue llevada a un pH de 7,8 y los polvos obtenidos se sometieron a  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas. En la figura 5.15 se muestra el difractograma DRX para la muestra correspondiente a la estequiometría SBN73, en el se puede observar que existe presencia mayoritaria de la fase deseada (SBN73), pero además existe una gran cantidad de fases espurias correspondientes a niobatos de estroncio y niobatos de bario. Este resultado era de esperarse ya que en la literatura se reporta que en la síntesis de muestras de diferente estequiometría de SBN, cuanto más grande sea el valor de  $x$ , se requiere de una mayor temperatura de calcinación [6]. Como se confirmó que con esta temperatura no se obtienen buenos resultados para la estequiometría de SBN73 se decidió no continuar trabajando con ella.

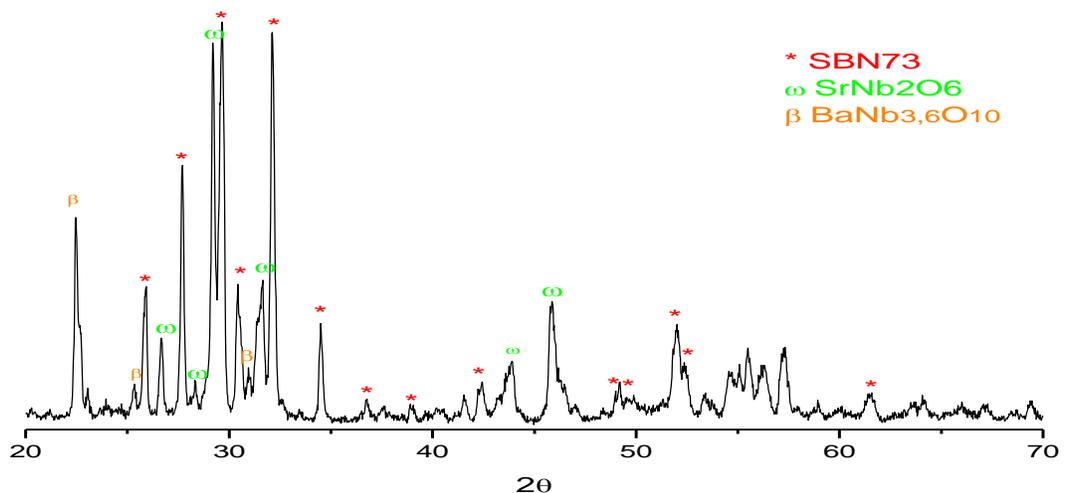


Figura 5.15. Difractograma DRX de SBN73 obtenido por el Método Pechini pH 7,8 a  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6 horas.

### ➤ SBN33

Finalmente se sintetizaron muestras correspondientes a la estequiometría SBN33 siguiendo el esquema de la figura 5.1. Las muestras fueron preparadas utilizando dos pH diferentes (7,8 y 9,7) y cada una fue sometida a un tratamiento térmico a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas. Se eligió este tratamiento térmico ya que fue el tratamiento que arrojó los mejores resultados para las muestras correspondientes a la estequiometría de SBN50. En las figuras 5.16 y 5.17 se muestran los difractogramas DRX correspondientes a las muestras con los pH mencionados. En ellos se puede observar que en la muestra obtenida a pH 7,8 aún existen ciertas impurezas, mientras que en la muestra obtenida a pH 9,7 solo aparece la fase que corresponde a la estequiometría del SBN33.

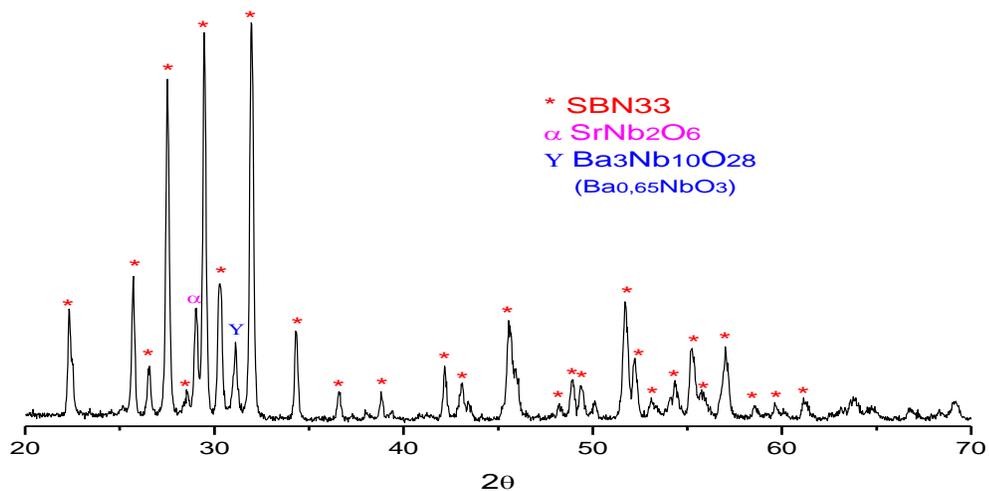


Figura 5.16. Difractograma DRX de SBN33 obtenido por el Método Pechini pH 7,8 a  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6 horas.

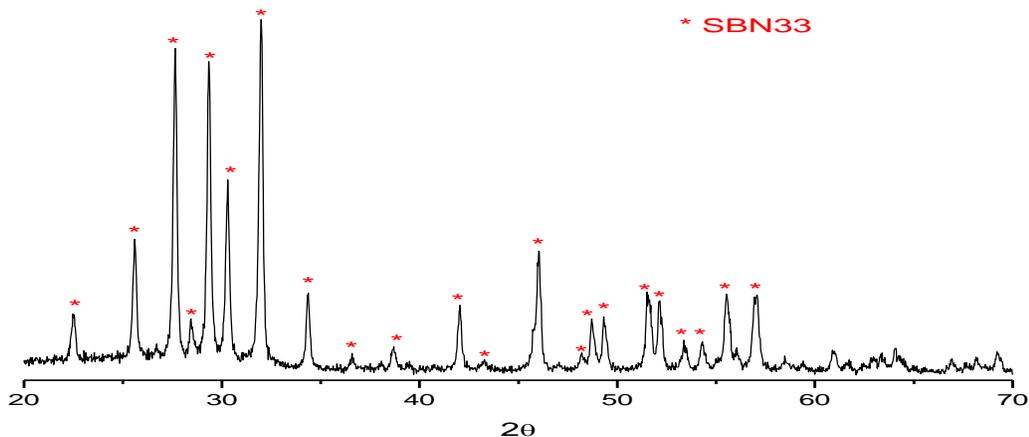


Figura 5.17. Difractograma DRX de SBN33 obtenido por el Método Pechini **pH 9,7** a  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6 horas.

Por otro lado, de las microfotografías tomadas a las muestras para los 2 pH diferentes (figuras 5.18 y 5.19) se observa la morfología circular para las partículas en ambas muestras. El menor tamaño se obtiene para pH 9,7, así como una mejor distribución tanto de forma como de tamaño.



Figura 5.18. Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método pechini **pH 7,8** a  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 6 horas.

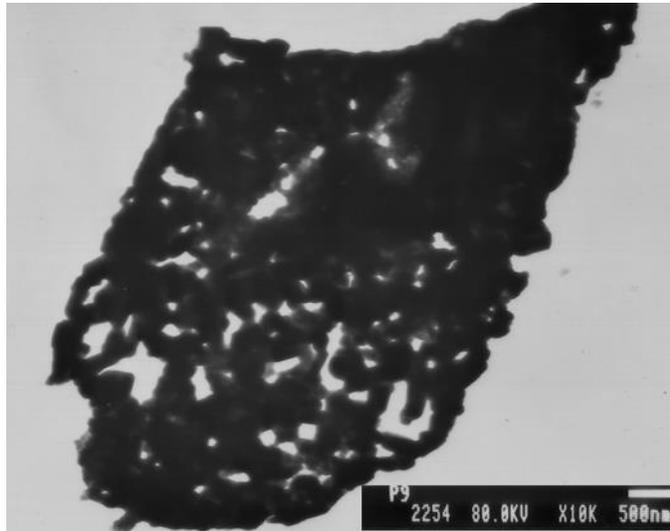


Figura 5.19. Microfotografías TEM de muestras de SBN50 obtenido por el método pechini **pH 9,7** a  $T=1100$  °C por 6 horas.



## **CAPÍTULO VI: Análisis Comparativo**

En este capítulo se hará un análisis comparativo de los mejores resultados obtenidos con los métodos de síntesis utilizados.

Como se observó a partir de los diferentes difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas, sólo fue posible obtener la fase pura para la muestra correspondiente a la estequiometría del SBN33, tal como se ilustra en la figura 6.1.

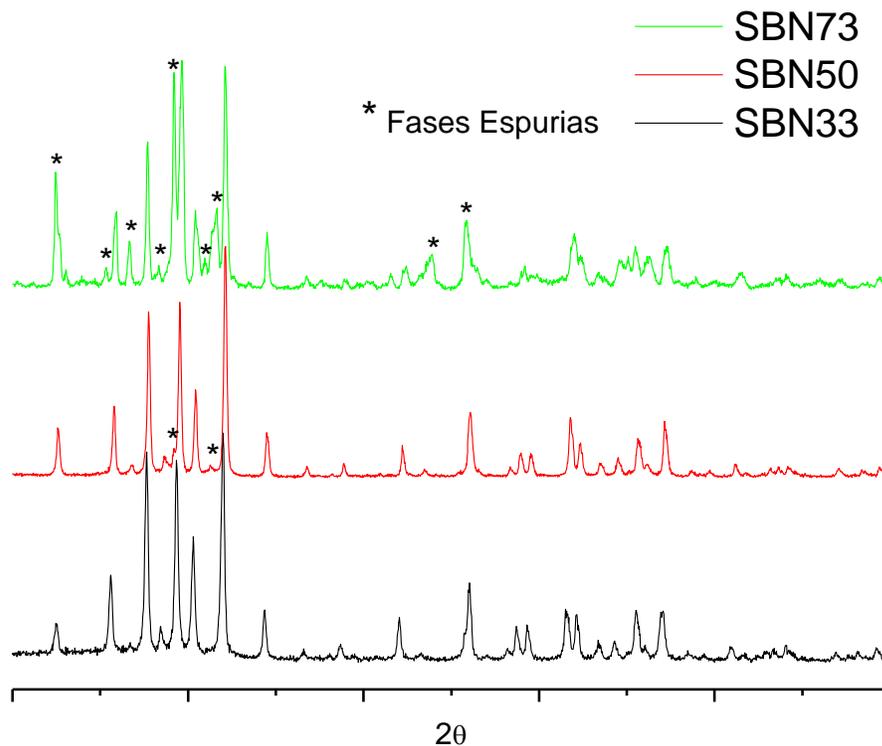


Figura 6.1. Comparación de difractogramas DRX de polvos obtenidos por el método Pechini tratadas a 1100° C por 6 horas. (a) SBN33, pH 9,7, (b) SBN50, pH 7,8, (c) SBN73, pH 7,8.

Durante el desarrollo de la investigación se obtuvieron muestras correspondientes a la estequiometría  $\text{Sr}_{0,27}\text{Ba}_{0,73}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN27), pero, como ya fue mencionado, en los 3 programas de análisis con los que cuenta el laboratorio

CYTEMAC no existe la ficha correspondiente a esta estequiometría. Como ya se verificó que la temperatura de calcinación y el valor de x están fuertemente relacionados, se esperaba que el resultado obtenido por coprecipitación controlada modificado para SBN27 fuera el deseado.

➤ SBN50

Para la estequiometria correspondiente a SBN50 el mejor resultado obtenido con el método coprecipitación controlada modificado se obtuvo a pH=9,7 y con un posterior tratamiento del polvo a una temperatura de 1100° C por un tiempo de 6 horas, mientras que en el método Pechini el pH no presentó diferencia entre los DRX correspondientes a los pH tratados, bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico. La comparación de los difractogramas DRX entre las muestras obtenidas por los dos métodos y con las condiciones anteriormente descritas se muestra en la figura 6.2, en ella se puede observar que las intensidades correspondientes a un pico perteneciente a un niobato de estroncio y a un pico correspondiente a una fase no identificada son mayores en la muestra obtenida por el método coprecipitación, con esto se puede afirmar que la muestra con menos impurezas corresponde a la obtenida por el método Pechini.

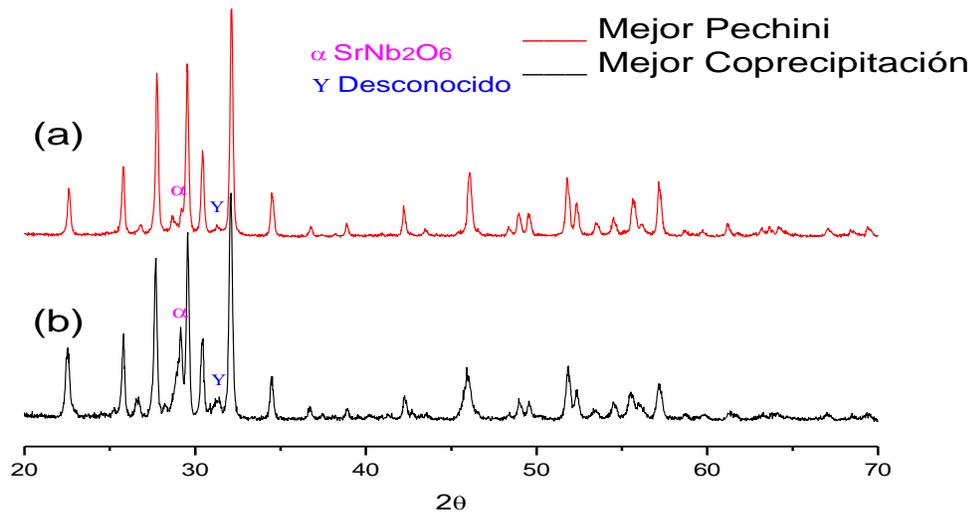


Figura 6.2. Comparación de DRX de SBN50 obtenido por (a) el método Pechini pH 7,8 (b) método coprecipitación controlada modificado pH 9,7.  $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas.

➤ SBN73

Para las muestras correspondientes a la estequiometría SBN73 por el método coprecipitación controlada y por Pechini no se realizaron comparaciones entre sus resultados, ya que por ambos métodos la cantidad de impurezas obtenidas es muy alta y por ello es muy difícil decidirse por un mejor método.

➤ SBN33

La comparación de los difractogramas DRX para las muestras de SBN33 obtenidas a por el método coprecipitación controlada y por el método pechini se muestra en la figura 6.3, en ella se puede observar que en la muestra obtenida por el método coprecipitación controlada aún aparecen picos correspondientes a

impurezas, mientras que en la muestra obtenida por Pechini ya no existen impurezas.

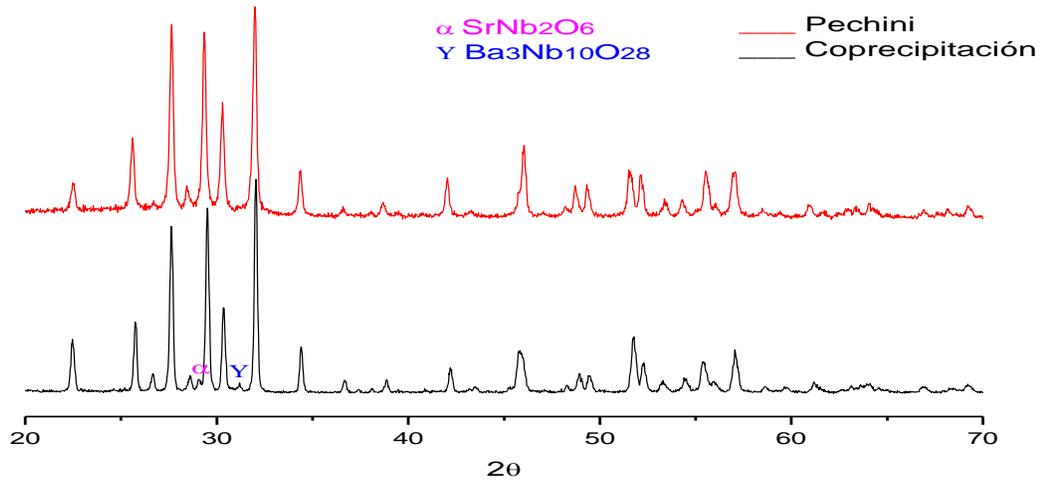
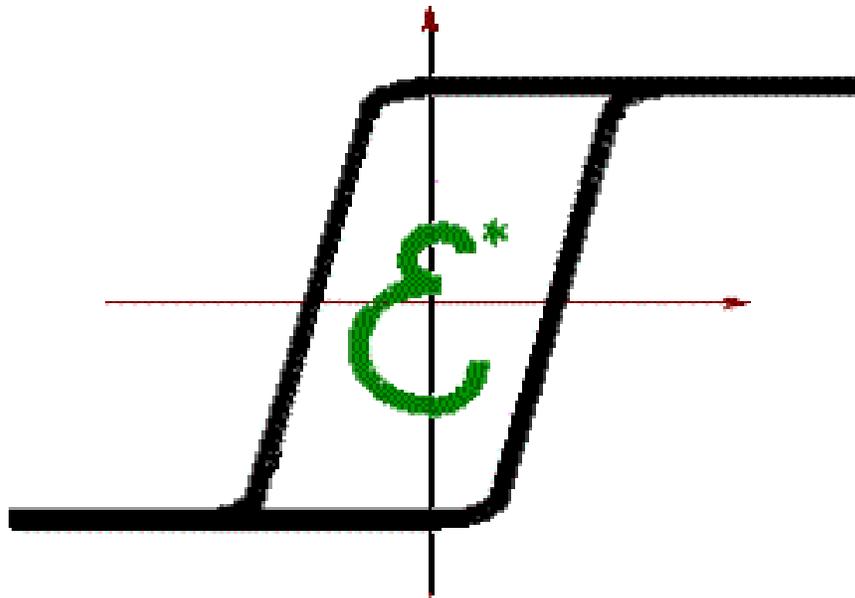


Figura 6.3. Comparación de DRX de SBN33 obtenido por (a) el método Pechini pH 9,7 (b) método coprecipitación controlada modificado pH 7,8.  $T=1100$  °C por 6 horas.



## CAPITULO VII: Caracterización Eléctrica

Finalmente, con el ánimo de analizar la respuesta ferroeléctrica de las muestras obtenidas, se analizaron 2 pastillas en el laboratorio de materiales ferroeléctricos de la Universidad Federal de São Carlos – Brasil. Las muestras analizadas fueron:

- SBN27 a pH 7,8
- SBN50 a pH 9,8

Ambas muestras fueron obtenidas a partir de pentóxido de niobio como precursor de Nb, con el método coprecipitación controlada modificado, y con un tratamiento térmico de 1100° C por 2 horas.

Las pastillas se obtuvieron en una prensa aplicando 8 toneladas fuerza durante 5 minutos y luego fueron sometidas a 1300° C por 3 horas.

La idea de analizar la respuesta ferroeléctrica de la muestra de SBN27 fue tener un criterio de “comprobación” de lo que estaba presente en el polvo, ya que, como fue mencionado anteriormente, no se cuenta con la base de datos DRX que permita caracterizar estructuralmente estas muestras. Se sabe que el  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  presenta respuesta estructura tungsteno-bronce con respuesta ferroeléctrica sólo para valores de x entre 0,25 y 0,75, por tanto, una respuesta ferroeléctrica del SBN27 es un indicio de que el material obtenido presenta niobatos de estroncio y bario en la estructura tungsteno-bronce. En la figuras 6.4 se muestra la respuesta ferroeléctrica del SBN27. Como se observa, a pesar de que los valores de interés ( $Pr=0.16 \mu C/cm^2$ ,  $E_c=2.271 kV/cm$ ,  $P_s= 0.48 \mu C/cm^2$ ) se evidencia la respuesta ferroeléctrica.

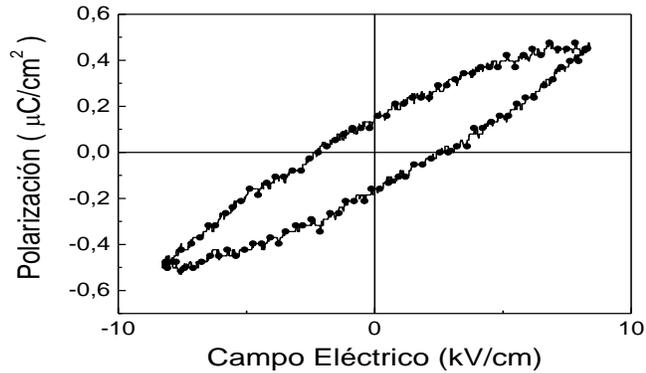


Figura 6.4. Grafica Polarización vs. Campo Aplicado de SBN27 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH 7,8.  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas y sinterizadas a  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas.

Para la pastilla correspondiente a polvos de SBN50 se obtuvo la respuesta observada en la figura 6.5 Como se observa, el comportamiento ferroeléctrico del SBN50 es mejor que el mostrado por el SBN27, ( $P_r=0.64\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c=2.422\text{ kV}/\text{cm}$ ,  $P_s= 1.81\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) siendo que el campo coercitivo es similar (del orden de los 2 kV/cm), pero tanto la polarización de saturación como la remanente son un orden de magnitud mayores para el SBN50 respecto al SBN27.

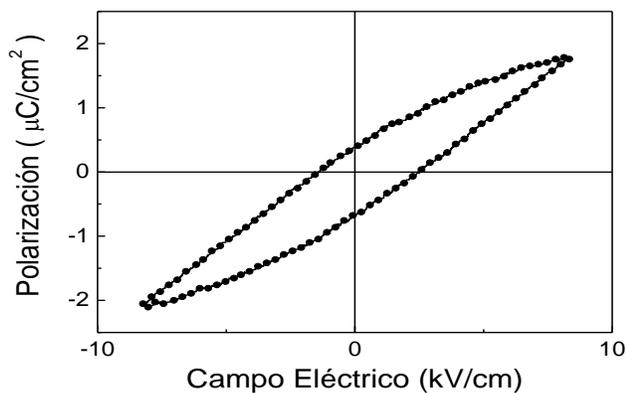


Figura 6.5. Grafica Polarización vs. Campo Aplicado de SBN50 obtenido por el método coprecipitación controlada modificado pH 7,8.  $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas y sinterizadas a  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas.



## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

En esta investigación se obtuvieron polvos cerámicos correspondientes a tres estequiometrias del compuesto SBN: SBN33, SBN50, SBN73, siendo que sólo fue posible obtener la fase pura para SBN33. Además, como resultado anexo fue comprobado el carácter ferroeléctrico de dos de las muestras obtenidas.

Durante el desarrollo de la investigación se llegó a ciertas conclusiones relevantes que se enuncian a continuación.

1. Con el tipo de reactivos utilizados se obtuvieron resultados mejores con el método Pechini que con el método coprecipitación controlada. No obstante lo anterior, el método coprecipitación permitió obtener muestras con presencia mayoritaria de la fase de SBN esperada (respecto a fases espurias) utilizando el pentóxido de niobio sin diluir, lo que no fue posible con el método Pechini.
2. El pH de síntesis es un factor altamente influyente, tanto en la morfología y tamaño de partícula como en la obtención de la fase pura, lo que se verificó con las muestras de SBN33, que se obtuvo pura para pH=9,7 y no para pH=7,8
3. El tratamiento térmico también es un factor influyente, tanto la temperatura máxima de calcinación como el tiempo durante el cual se somete la muestra a esta temperatura influyen en la obtención de la fase pura.
4. Se comprobó lo reportado por la literatura respecto a la temperatura a la cual deben ser sometidos los polvos de acuerdo con la estequiometría, así, SBN33 requiere de menor temperatura que el SBN50, que a su vez requiere menor temperatura que el SBN73, esto condujo a que los mejores resultados fueran para el SBN33 y los peores para el SBN73.

5. Se evidenció la respuesta ferroeléctrica de dos de las muestras obtenidas, SBN27 y SBN50. A pesar de la débil respuesta de la muestra correspondiente al SBN27, este resultado es una prueba de que la composición presente en la pastilla de esta muestra pertenece al SBN en el rango ferroeléctrico, es decir con  $x$  entre 0,25 y 0,75.

## REFERENCIAS

- [1] Gene H. H; J. Am. Ceram. Soc. 82 (4), p.p. 797 (1999).
- [2] Y. Xu; *Ferroelectric Materials and their Applications*, Elsevier Science Publishers, New York (1991).
- [3] B. Jafee, W. R. Cook and H. Jafee; *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press. London (1971).
- [4] J. M. Hebert; *Ferroelectric Transducers and Sensors*, Gordon & Breach, New York (1982).
- [5] K. Uchino; *Ferroelectrics Devices*, New York (2000).
- [6] T. Fang, N. Wu, F. Shiau; J. Mat. Sci. Lett. 13, p.p.1746 (1994).
- [7] W. J. Lee and T. T. Fan; J. Am. Ceram. Soc. 81 (4), p.p.1019 (1998).
- [8] N. S. VanDamme, A. E. Sutherland, L. Jones, K. Bridger and S. R. Winzer; J. Am. Ceram. Soc. 74 (8), p.p.1785 (1991).
- [9] D. U. Spínola; *Relatório Final de Iniciação Científica*. FAPESP (1998).
- [10] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein; Journal of Chemistry Physics, 48 (11), p.p. 5048 (1968).
- [11] M. P. Trubelja, E. Ryba, D. K. Smith; Journal of Materials Science, 31, p.p. 1435 (1996).
- [12] T. S. Chernaya, M.O. Marychev, V.A. Ivanov, N.J. Ivanov, E.V. Chuprunov, L.I. Ivleva, V.I. Simonov; Crystallography Reports, p.p. 1056 (2007).
- [13] M. H. Francombe; Acta Crystallographica, 13, p.p. 131 (1960).
- [14] W. Ashcroft, N. Mermin; *Solid State Physics*, College Edition, USA (1978).
- [15] P.K. Patro, A.R. Kulkarni, S.M. Gupta, C.S. Harendranath; Defence Science Journal, Vol. 57, No 1, pp. 79-87 (2007).
- [16] Rodríguez M. S., *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Titanato de Bario, BaTiO<sub>3</sub>*, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, Julio de 2004.

- [17] Cobo Q. J., *Estudio de la Síntesis de Alúmina por el Método de Precipitación Controlada (MPC)*, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, Julio del 2005.
- [18] Sandoval C. D. M., *Estudio de los Parámetros Para la Optimización del Proceso de Síntesis de Hexaferritas de Bario*, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, Julio de 2006.
- [19] Fernández S. A. M., Guzmán P. A. M., *Obtención y Caracterización de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método sol-gel*, monografía de trabajo de grado. Universidad del Cauca, Abril de 2007.
- [20] Fernández P. C. P., Rivera F. E., *Conformación de Dispositivos Termistores con Coeficiente Positivo de Temperatura (PTCR)*. Universidad del Cauca, Febrero de 2009.
- [21] W. Chen, Shoichi Kume, Cihangir Duran, Koji Watari, *Journal of the European Ceramic Society* 26 , p. 647 (2006).
- [22] R. Pasricha, V. Ravi, *Materials Chemistry and Physics* 94, p. 34 (2005).
- [23] A. Vadivel M., A. B. Gaikwad, V. Samuel, V. Ravi, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29, Indian Academy of Sciences, p. 221 (2006).
- [24] Matijevic E., *Progr. Colloid & Polymer Sci.* 61, 24-35 (1976).
- [25] Matijevic E., *Chem. & Eng. News*, 70, 18, (1992).
- [26] Tezak B. *Disc. Faraday Soc.* 42, 175 (1966).
- [27] Edelstein A.S, et al. "*Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*", Bristol (1996).
- [28] J. E. Rodríguez-Páez, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* (3) p.p. 173 (2001).
- [29] M. P. Pechini, "Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some", U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, (1966).
- [30] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley and sons, Inc, New York; (1996).
- [31] Programa P. EXPERT, pdf: 00-039-0265, 01-073-0126, 00-031-0166.
- [32] Y. Arai, *Chemistry of powder production*, Chapman and May, (1996).
- [33] Wikiportafolio: Microscopía Electrónica de Barrido. Departamento de Biotecnología.

- [34] S. Cho and M. S. Jang, *Journal of the Korean Physical Society*, 49, p.p. 5667 (2006).

## **ANEXOS**

### **A. Otros Resultados.**

**A.1 Resultados DRX para SBN27.**

**A2. Espectros IR-FT de las muestras de SBN.**

### **B. Trabajos Futuros.**

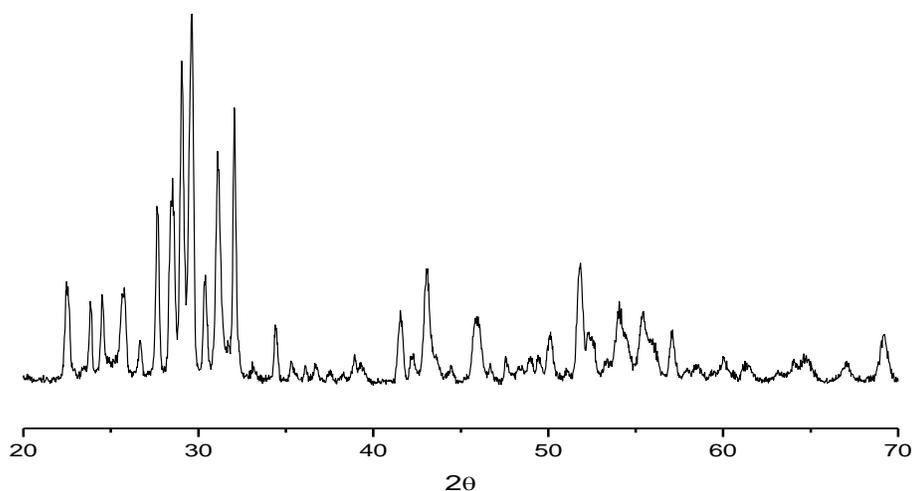
### **C. Divulgación de Resultados.**

## A. Otros Resultados

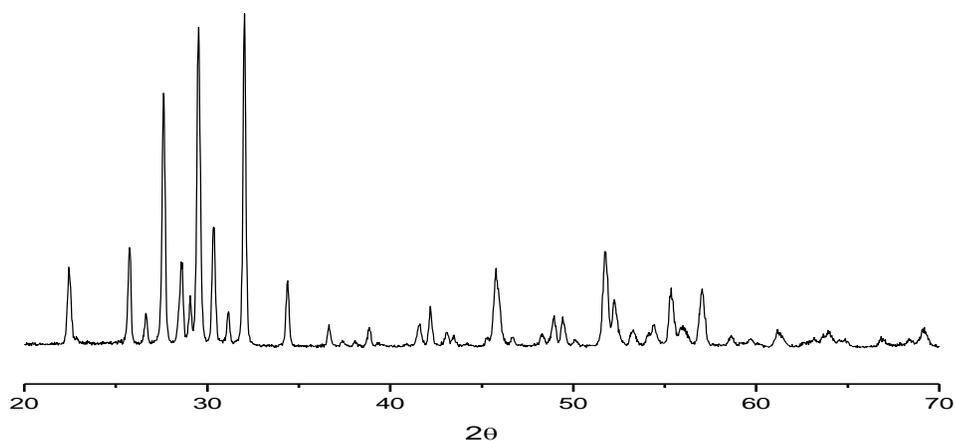
Durante la ejecución del trabajo se obtuvieron algunos resultados que, aunque no presentan relevancia directa en la investigación, si merecen alguna atención y por esto se reportan a continuación.

### A.1 Resultados DRX para SBN27.

Se presentan a continuación los DRX correspondientes a las muestras obtenidas para la estequiometría del SBN27 por medio de coprecipitación controlada modificado. Por no contar con base de datos para la identificación de los picos de estos difractogramas no se siguió con la investigación en esta estequiometría, no obstante, de una comparación directa entre el difractograma de la figura A1 ( a pH 9, 7) y el difractograma de la figura A2 ( a pH 7,8), se observa una reducción de picos (posiblemente fases espurias) para los polvos obtenidos con pH 7,8.



**Figura A1.** Resultado DRX para SBN27 obtenido por el método coprecipitación controlada, pH 9,7 a T=1100° C por 2 h.

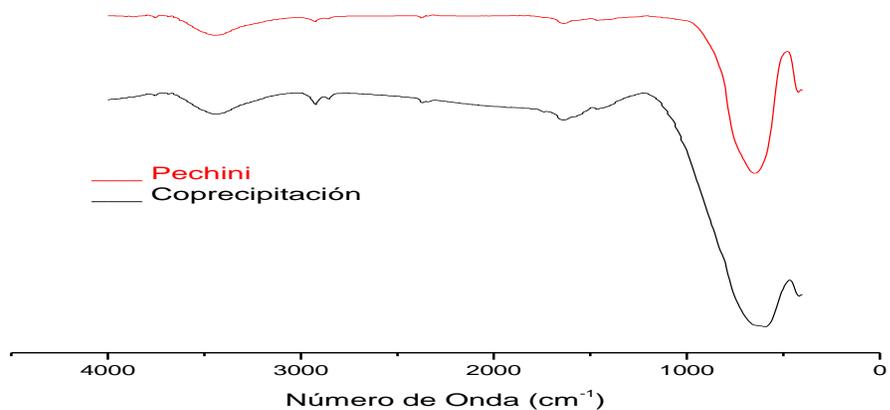


**Figura A2.** Resultado DRX para SBN27 obtenido por el método coprecipitación controlada, pH 7,8 a  $T=1100^{\circ}$  C por 2 h.

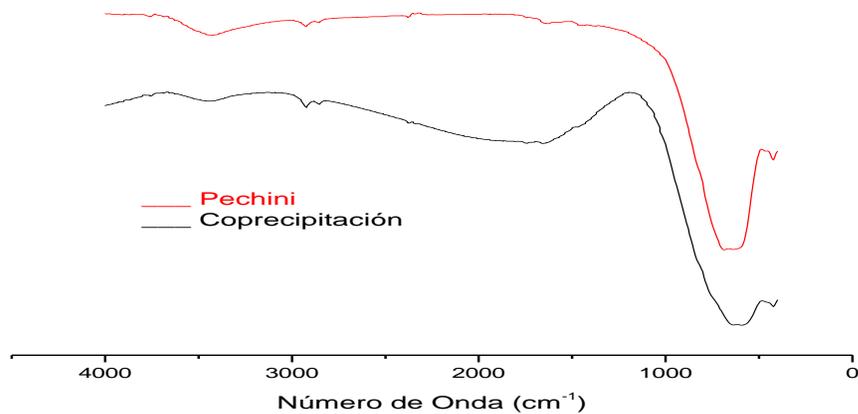
### **A2. Espectros IR-FT de las muestras de SBN.**

Cuando se inició esta investigación se propuso analizar mediante espectroscopía IR-FT la presencia de SBN en las muestras obtenidas. No obstante, no hay fuertes diferencias entre los diferentes espectros.

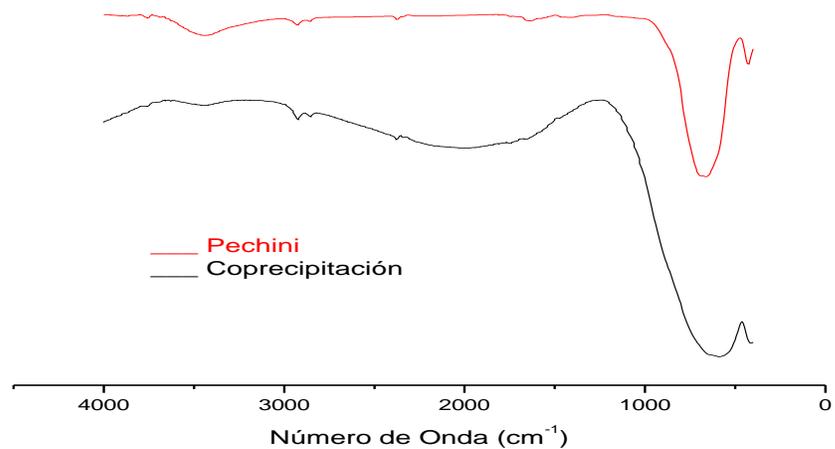
En las figuras A3, A4 y A5 se muestran los espectros IR-FT para las tres estequiometrias analizadas en la investigación. Se eligió tomar el espectro a los mejores resultados obtenidos por pechini y por coprecipitación controlada. Como se observa, los 3 espectros presenta un comportamiento similar, siendo que la banda relevante, alrededor de  $620\text{ cm}^{-1}$ , contiene la superposición de las bandas correspondientes a enlaces Sr-O ( $653,5\text{ cm}^{-1}$ ), Ba-O ( $669,8\text{ cm}^{-1}$ ), Nb-O ( $968\text{ cm}^{-1}$ ). La figura A6 presenta el espectro IR-FT para la muestra correspondiente al SBN27. Nuevamente, la idea de analizar este espectro era tener un patrón de referencia para una primera caracterización de los polvos. Como se observa, también presenta la banda correspondiente a la superposición de las tres bandas de interés encontradas para el SBN50.



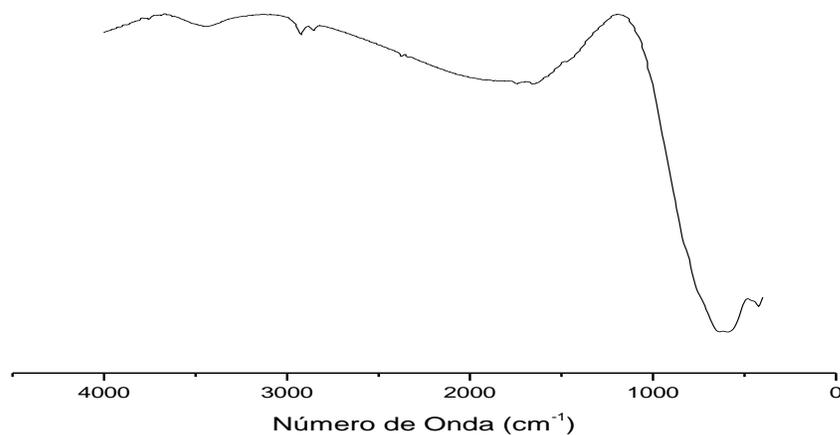
**Figura A3.** Resultados IR-FT (a) SBN50 obtenido por el método Pechini , pH 7,8 a T=1100 por 6 h, (b) SBN50 obtenido por el método Coprecipitación Controlada , pH 9,7 a T=1100 por 6 h.



**Figura A4.** Resultados IR-FT (a) SBN73 obtenido por el método Pechini , pH 7,8 a T=1100 por 6 h, (b) SBN73 obtenido por el método Coprecipitación Controlada , pH 7,8 a T=1100 por 6 h.



**Figura A5.** Resultados IR-FT (a) SBN33 obtenido por el método Pechini , pH 7,8 a T=1100 por 6 h, (b) SBN33 obtenido por el método Coprecipitación Controlada , pH 7,8 a T=1100 por 6 h.



**Figura A6.** Resultados IR-FT SBN27 obtenido por el método Coprecipitación Controlada, pH 9,7 a T=1100 por 6 h.

## B. Trabajos Futuros

Como fue mencionado en el **capítulo V** la literatura reporta que la fase pura de SBN50 se obtiene con un tratamiento térmico de 1150° C, en este trabajo se obtuvieron polvos cerámicos nanométricos de SBN50 con muy poca presencia de impurezas a T=1100° C por 6 h, sin embargo vale la pena intentar obtenerlos por el método Pechini tratando térmicamente a 1150° C como se reporta en la literatura. También está reportado que para mayor concentración de estroncio en el SBN se necesita de una mayor temperatura de calcinación, por esta razón queda como trabajo futuro intentar obtener polvos nanométricos de SBN73 por el método Pechini usando temperaturas superiores a 1150° C.

Cuando se inició esta investigación el objetivo era obtener polvos cerámicos con buenas características morfológicas (distribución de forma y tamaño de partícula), estas características podrían posibilitar la obtención de pastillas de buena calidad. Con los polvos obtenidos en esta investigación se puede iniciar el proceso de producción de pastillas y analizar si efectivamente estos polvos permiten la obtención de pastillas de buena calidad.

Un tema de gran interés en la actualidad es el de los materiales multiferróicos (materiales que poseen propiedades eléctricas y magnéticas simultáneamente). En este trabajo se pudo observar que las muestras de SBN27 y SBN50 obtenidas por el método coprecipitación controlada tienen comportamiento ferroeléctrico, una continuación de este trabajo será dopar los polvos obtenidos en este trabajo con hierro (Fe) buscando que el material obtenga la propiedad ferromagnética.

### C. Divulgación de Resultados

Algunos resultados obtenidos en este trabajo fueron presentados en los siguientes **eventos**:

- **Evento:** IV Congreso internacional de Materiales.  
**Lugar y Fecha:** Pereira, Septiembre 10 - 14 de 2007.  
**Título:** Obtención de Polvos Cerámicos ( $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) por el Método de Coprecipitación  
**Modalidad:** Ponencia.
- **Evento:** X Congresos Iberoamericano de Metalurgia y Materiales IBEROMET.  
**Lugar y Fecha:** Cartagena, Octubre 13 – 17 de 2008.  
**Título:** Síntesis y Caracterización de Polvos Cerámicos de  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  por el Método de Coprecipitación Controlada  
**Modalidad:** Poster.
- Se envió un resumen al Tercer simposio Nacional de Nanotectología de NanoColombia 2009, bajo el título “Efecto del pH y Tratamiento Térmico en la Obtención de Polvos Cerámicos Nanométricos del Sistema  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN)

Además se hizo una **publicación** en una revista indexada por Colciencias:

“Obtención de Polvos Cerámicos ( $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) por el Método de Coprecipitación”, José Rodrigo Muñoz, William Arvey Molano, Sonia Gaona Jurado, Scientia et Technica, ISSN 0122-1701, Edición Especial, Universidad Tecnológica de Pereira – Año XIII, No 36, septiembre de 2007, p. 597.