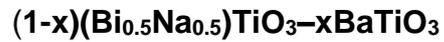


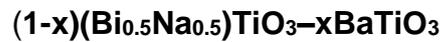
**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL  
SISTEMA FERROELECTRICO LIBRE DE PLOMO**



**ANDRÉS FELIPE MAMIÁN JIMÉNEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXÁCTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS  
POPAYÁN  
2011**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DEL  
SISTEMA FERROELECTRICO LIBRE DE PLOMO**



**ANDRÉS FELIPE MAMIÁN JIMÉNEZ**

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

**Directora**

**Dra. Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXÁCTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS  
POPAYÁN  
2011**

**Nota de Aceptación**

---

---

---

---

---

**Directora** \_\_\_\_\_  
**Dra. Claudia F. Villaquirán**

**Jurado** \_\_\_\_\_  
**Mg. George Washington Coronel**

**Jurado** \_\_\_\_\_  
**Ing. Carol Julieth Aguilar**

**Fecha de sustentación: Popayán, 4 Noviembre de 2011**

## **AGRADECIMIENTOS**

Doy gracias a Dios por permitirme ser parte de este mundo lleno de maravillas y experiencias por vivir, a la Dra. Claudia Fernanda Villaquiran por su entrega gestión y dedicación en la orientación de este trabajo, a mi madre por el esfuerzo que ha podido hacer a lo largo de mi vida, a mi hermana por el apoyo incondicional y colaboración, juntos hemos podido salir adelante, al cuerpo de profesores del departamento de ingeniería física de la universidad del Cauca por transmitirme sus conocimientos y experiencias a lo largo de mi formación profesional.

A mi hermosa novia Mónica por su cariño, ternura, comprensión y compañía en este proceso; a mis amigos(as) mas cercanos que de alguna u otra manera hicieron que este trabajo se hiciera posible y a todos los estudiantes que componen el grupo CYTEMAC mil y mil gracias !!!.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
<b>RESUMEN</b>	9
<b>INTRODUCCUÓN</b>	10
<b>1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	13
1.1. Materiales cerámicos.	14
1.1.1. Definición, importancia histórica y tecnológica	14
1.1.2. Piezoelectricidad	15
1.1.3. Ferroelectricidad	17
1.2. Estructura Perovskita	22
1.2.1. Generalidades del sistema BNT-BT	23
1.3. Métodos de síntesis	27
1.3.1. Método de reacción por combustión	27
1.3.2. Método precursor polimérico Pechini	30
1.4. Procesamiento cerámico	33
1.5. Sinterización	34
1.6. Métodos de caracterización	37
1.6.1. Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier FT-IR	37
1.6.2. Difracción de rayos X	38
1.6.3. Microscopía Electrónica	39
1.6.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido	39
1.6.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	41
1.6.4. Caracterización Eléctrica	42
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	45
2.1. Síntesis de polvos cerámicos	46
2.1.1. Método de Reacción por Combustión	46
2.1.2. Método precursor polimérico Pechini	49
2.2. Caracterización de polvos cerámicos del sistema (1-x)BNT-xBT	53
2.2.1. Caracterización de los polvos por espectroscopia infrarroja	53
2.2.2. Difracción de rayos-X	55
2.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión	56
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	57

2.3. Procesamiento de polvos cerámicos	58
2.3.1. Conformación del cuerpo en verde	58
2.3.2. Medidas de densidad	61
2.3.3. Caracterización Eléctrica	62
<b>3. REACCIÓN POR COMBUSTIÓN: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN</b>	<b>64</b>
3.1. Caracterización de los polvos por Espectroscopia Infrarroja	65
3.2. Caracterización por Difracción de Rayos X	69
3.3. Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión	70
3.4. Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	71
<b>4. MÉTODO PECHINI: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN</b>	<b>74</b>
4.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja	75
4.2. Caracterización por Difracción de Rayos X	78
4.3. Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión	82
4.4. Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	83
4.5. Procesamiento de los polvos cerámicos	85
4.5.1. Conformación del cuerpo en verde	85
4.5.2. Densificación de las muestras y medida de densidad.	85
4.6. Caracterización Eléctrica de las muestras.	86
<b>5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>90</b>
<b>PRESENTACIONES EN EVENTOS</b>	<b>96</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>95</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.1</b> Estructuras cristalinas y sus respectivos grupos funcionales de simetría	20
<b>Tabla 1.2</b> Transiciones de fase y estructuras del cristal a diferentes temperaturas	24
<b>Tabla 2.1.</b> Reactivos utilizados para la obtención de polvos cerámicos del sistema BNT-BT utilizando el método reacción por combustión	46
<b>Tabla 2.2.</b> Reactivos utilizados para la obtención de polvos cerámicos del sistema BNT-BT utilizando el método Pechini	49
<b>Tabla 4.1.</b> Parámetros de red de los difractogramas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ .	81
<b>Tabla 4.2</b> Características de la estructura molecular del BNT	82
<b>Tabla 4.3.</b> Valores de densidad calculadas por el método Arquímedes para cada una de las concentraciones estudiadas	85

## LISTA DE FIGURAS

Pág

**Figura 1.1.** Efecto piezoeléctrico

**Figura 1.2.** Curva de histéresis, P versus E, típica para materiales ferroeléctricos.  $E_c$  es el campo coercitivo,  $P_s$  la polarización de saturación y,  $P_r$ , la polarización remanente

**Figura 1.3.** a) Estructura perovskita ideal  $ABO_3$  (simetría cúbica). (b) octaedros de oxígeno

**Figura 1.4** Estructura perovskita en el BNT cúbico

**Figura 1.5** Quelación del catión por acción de la temperatura en el proceso Pechini

**Figura 1.6** Poliesterificación del citrato en el proceso Pechini

**Figura 1.7.** Representación del circuito propuesto por Sawyer-Tower para la caracterización ferroeléctrica

**Figura 2.1** Esquema que representa el proceso seguido en la síntesis de polvos de BNT-BT por el método de reacción por combustión.

**Figura 2.2.** Fotografías que ilustran el proceso reacción por combustión

**Figura 2.3.** Esquema general del método de precursor polimérico Pechini

**Figura 2.4.** Fotografías que ilustran la evolución y formación de la resina polimérica durante el desarrollo del proceso Pechini.

**Figura 2.5** Horno Maxthermo utilizado para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos.

**Figura 2.6** Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), marca Termo Nicolet IR200.

**Figura 2.7** Difractómetro marca *BrukerD8 Advance*.

**Figura 2.8.** Microscopio electrónico de transmisión (MET), marca JEOL JEM-1200 (Unidad de Microscopía Electrónica – Unicauca).

**Figura 2.9.** Microscopio electrónico de Barrido, marca Philips modelo XL30-FEG (Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil).

**Figura 2.10.** (a) Troquel en forma de cilindro, (b) Prensa Hidráulica utilizada para la elaboración de las pastillas en “verde”.

**Figura 2.11** Horno de sinterización de las pastillas de polvos cerámicos sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ .

**Figura 2.12** Programa de calentamiento empleado durante el proceso de sinterización de las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados en este trabajo

**Figura 2.13** Montaje diseñado para el cálculo de la densidad de las pastillas de polvos cerámicos mediante el Principio de Arquímedes.

**Figura 2.14** Analizador de impedancia Hewlett Packard modelo 4194<sup>a</sup>

**Figura 3.1.** Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  obtenido por el método reacción por combustión y tratados térmicamente a 600°C.

**Figura 3.2.** Región de interés del espectro IR del sistema BNT-BT

**Figura 3.3.** Deconvolución de la región R3 para el sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para las concentraciones con (a)  $x=0.02$ , (b)  $x=0.04$ , (c)  $x=0.08$  y (d)  $x=0.10$ .

**Figura 3.4.** Difractograma de polvos cerámicos de  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  obtenidos por reacción de combustión para diferentes concentraciones de BT, tratados térmicamente a 600°C durante 2 horas

**Figura 3.5.** Micrografías de transmisión de polvos de BNT-BT para contenido de BT de (a) 0.02, (b) 0.06

**Figura 3.6.** Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.06$  y para diferentes aumentos (a) 50000x y (b) 100000x

**Figura 3.7** Espectroscopia de energía dispersiva, obtenida para polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.06$ ; el análisis fue realizado en la región señalada con un círculo

**Figura 4.1.** Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  obtenido por el método Pechini y tratados térmicamente a 600°C/2h.

**Figura 4.2.** Zona de interés del espectro IR del sistema BNT-BT obtenido por el método Pechini

**Figura 4.3** Deconvolución de la región R3 para el sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para las concentraciones con (a)  $x=0.02$ , (b)  $x=0.04$ , (c)  $x=0.08$  y (d)  $x=0.10$ .

**Figura. 4.4** Difractograma correspondiente a las muestras de diferentes concentraciones tratadas térmicamente a 600 °C durante 2 horas

**Figura 4.5.** Difractograma correspondiente a las muestras de diferentes concentraciones tratadas térmicamente a 600 °C durante 2 horas, a) rango entre 20-80 grados b) rango entre 44-49 grados

**Figura 4.6** Estructura molecular del sistema BNT para una concentración de  $x=0.02$

**Figura 4.7** Micrografías de transmisión de polvos de  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para valores de  $x$ : (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06 y (d) 0.10

**Figura 4.8** Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 -x\text{BaTiO}_3$  con (a) y (b) $x=0.02$ , (c) y (d) $x=0.06$ , (e) y (f) $x=0.12$  para diferentes aumentos (IZQ)  $\times 50000$ , (DER)  $\times 100000$

**Figura 4.9** Espectroscopia de energía dispersiva, obtenida para polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 -x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.06$  en la región señalada con un círculo

**Figura 4.10** Densidad de las pastillas sinterizadas en atmósfera de aire del sistema BNT-BT para cada composición

**Figura 4.11.** Curvas de constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura para muestras del sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$

**Figura 4.12.** Curvas de constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura para muestras del sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para 100KHz en  $x= 0.04, 0.06, 0.12$

## RESUMEN

La solución sólida  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ó BNT-BT, presenta excelentes propiedades ferroeléctricas que lo convierten en un buen candidato para reemplazar los ferroeléctricos basados en plomo, que son los más ampliamente usados en la industria electrónica.

Ya que las propiedades del material cerámico dependen fuertemente de las características del polvo de partida, en este trabajo se analizó la influencia de los métodos de síntesis Pechini y reacción por combustión en las características estructurales y microestructurales de los polvos cerámicos con estequiometría  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  y  $0.12$ .

La espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos-X realizadas a los polvos cerámicos sintetizados permitieron concluir sobre la influencia de la inclusión del bario en la estructura cristalina del BNT. Las medidas dieléctricas permitieron determinar algunas de las propiedades eléctricas del material, encontrar el valor de la temperatura de Curie del material sinterizado y concluir sobre la densificación de las muestras obtenidas. La microscopia electrónica de barrido y de transmisión permitieron determinar la morfología y el tamaño de partícula.

## INTRODUCCIÓN

El titanato de bismuto y sodio  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT), es un material ferroeléctrico relativamente nuevo, que está siendo ampliamente estudiado para que en un futuro pueda reemplazar los utilizados actualmente en la industria; los problemas que presenta este sistema para ser implementado en dispositivos electrónicos son su alto campo coercitivo y su alta conductividad a alta temperatura [1], lo que dificulta el proceso de polarización del material. Un gran número de investigaciones se han enfocado en mejorar las propiedades eléctricas del BNT mediante la formación de soluciones sólidas de este sistema con otros que poseen estructura tipo perovskita lo que mejora las propiedades dieléctricas y facilita su proceso de polarización, entre ellos el  $\text{BaTiO}_3$  (BT) [2],  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BKT) [3] y el  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN) [4]. La solución sólida  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  ó BNT-BT, presenta valores altos de factor de acoplamiento electromecánico y de permitividad eléctrica [2].

Las propiedades de un producto cerámico cualquiera en su estado final, es decir, una vez conformado y finalizado el proceso de sinterización, dependen en gran medida de la naturaleza y características de los polvos utilizados como material de partida. La síntesis de polvos es la base de los nuevos descubrimientos en la tecnología cerámicos funcionales. Los nuevos e innovadores materiales para aplicaciones biomédicas, cerámicas compuestas de nano-granos, nano-compuestos, no aparecen en catálogos de productos químicos; por lo tanto deben ser descubiertos. Existen métodos de síntesis de polvos muy versátiles que permiten un cierto grado de control sobre tamaño, forma, fase cristalina y composición química, como por ejemplo los métodos de síntesis Pechini y reacción por combustión, utilizados en este trabajo de investigación.

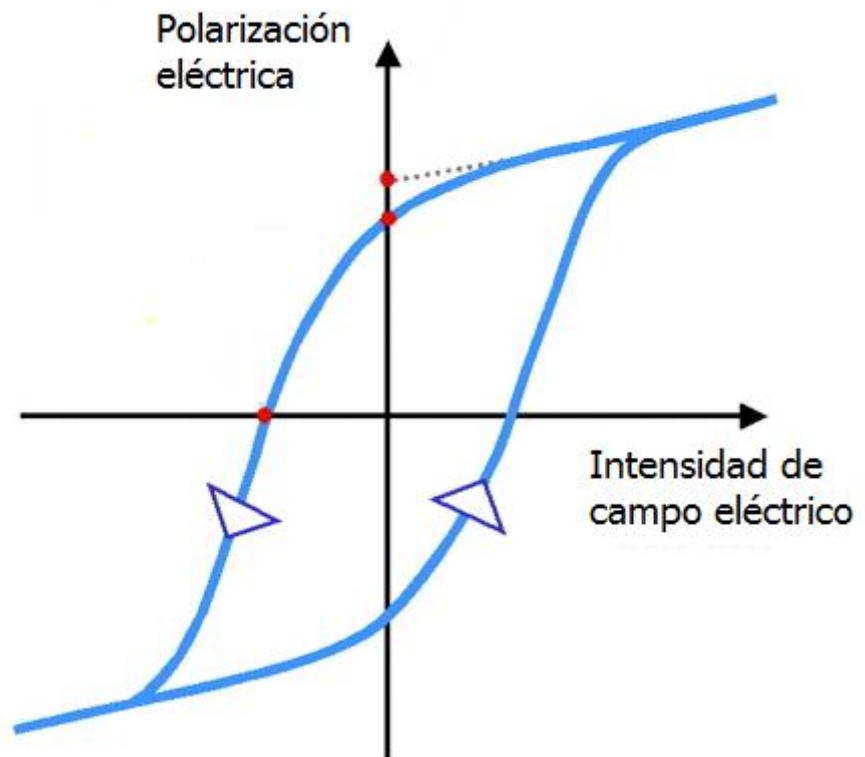
La síntesis por combustión es un método eficaz y de bajo costo para la producción de diversos materiales de utilidad industrial por lo que se ha

convertido en un método muy popular para la preparación de nanomateriales. Recientemente se han realizado importantes avances en este campo, en particular, para el desarrollo de nuevos catalizadores y nano-transportadores con mejores propiedades que las obtenidas por los métodos tradicionales [5]. Las extensas investigaciones llevadas a cabo en los últimos cinco años han hecho hincapié en las capacidades del método para la mejora de materiales, ahorro energético y protección del medio ambiente [5]. Por otro lado, en el método Pechini se parte de una solución que presenta homogeneidad a nivel molecular, dando la posibilidad de lograr la síntesis a baja temperatura. La idea general del método, es redistribuir uniformemente los cationes a nivel atómico a través de la estructura polimérica.

En este trabajo se analiza la influencia de estos dos métodos de síntesis sobre las características de los polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$  y  $0.12$ . Estas características fueron determinadas por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y transmisión y medidas eléctricas. Se analizó la influencia de la estequiometría del sistema estudiado (al sustituir el bismuto y el sodio por bario) sobre las características estructurales.

Para una mejor comprensión del desarrollo de la investigación, en el capítulo 1, Marco Teórico, se abordan conceptos de materiales cerámicos ferroeléctricos, específicamente los que tienen estructura perovskita y en especial el sistema en estudio. Adicionalmente, son presentados los métodos de síntesis, procesamiento y caracterización utilizados en este trabajo. En el capítulo 2, se listan los materiales usados como precursores, se discute la metodología seguida en los procesos de síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos, densificación de las muestras cerámicas y también se describen los procesos seguidos para la caracterización de los polvos y las muestras cerámicas. En los capítulos 3 y 4, se presentan los resultados del proceso de síntesis, por los dos métodos empleados, para la obtención de los

polvos cerámicos, la caracterización de estos, el procesamiento y densificación de las muestras que presentaron la fase deseada y la caracterización eléctrica realizada; los análisis permitieron concluir sobre la influencia del método de síntesis en la obtención del material con fase pura. Posteriormente son presentados las conclusiones, los trabajos futuros y los eventos en los que ha sido socializado el trabajo realizado.



# CAPÍTULO 1

# FUNDAMENTOS

# TEÓRICOS

## **1.1 Materiales cerámicos**

### **1.1.1 Definición, importancia histórica y tecnológica**

En general, todos los materiales en estado sólido pueden ser agrupados en tres grandes categorías: metales, orgánicos (plásticos y polímeros en general) e inorgánicos, que presentan enlaces entre iones metálicos e iones no metálicos, los cuales son llamados materiales cerámicos. Esos materiales, además, son subdivididos en tres categorías: vidrios, monocristales y policristales. Los vidrios presentan orden cristalino de corto alcance, del orden de una celda unitaria, los monocristales se caracterizan por presentar un ordenamiento de largo alcance bien orientado, pudiendo llegar a centímetros. Los materiales cerámicos policristalinos presentan granos (del orden de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ ) agregados de manera totalmente aleatoria. Debido a esa aleatoriedad, en general, las cerámicas presentan propiedades macroscópicas isotrópicas.

A pesar de toda la utilidad prestada al hombre, a lo largo de su historia, los materiales cerámicos comenzaron a tener importancia para la ciencia y la tecnología, apenas, en el último siglo. La razón del atraso en el estudio profundo de estos materiales, puede ser acreditada a sus propiedades microestructurales complejas, ya que, en la naturaleza, los minerales, tales como las arcillas, presentan una mezcla de diversas fases cristalinas distintas, difíciles de ser separadas y analizadas sin equipos adecuados. Por esta razón, con el advenimiento de equipos más poderosos, el conocimiento sobre los materiales en general, también se profundizó.

De la misma forma que la demanda de nuevas y mejores propiedades ha conducido al desarrollo de nuevos materiales, la disponibilidad de esos nuevos materiales ha conducido a nuevos usos basados en sus propiedades exclusivas. En particular, existe una clase de materiales cerámicos denominados ferroeléctricos que son ampliamente utilizados en la industria electro-electrónica por presentar innumerables aplicaciones prácticas, tales

como sensores y actuadores, que debido a sus excelentes propiedades físicas despiertan gran interés a nivel tecnológico [6]. Un sensor convierte un parámetro físico, por ejemplo: temperatura, intensidad luminosa, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc. a una salida eléctrica y un actuador convierte energía eléctrica en una salida física. El sensor se diferencia del transductor en que el sensor está siempre en contacto con la variable a medir o a controlar. Los materiales mono y policristalinos que presentan comportamiento ferroeléctrico son usados en un gran número de aplicaciones, tanto en la industria electrónica como en la óptica [7, 8].

### **1.1.2 Piezoelectricidad**

La piezoelectricidad es una propiedad que presentan algunos materiales cerámicos y relaciona las energías mecánica y eléctrica. En estos materiales, mediante la aplicación de fuerzas externas se induce la polarización y se establece un campo eléctrico a través de la muestra. Invertiendo el signo de la fuerza externa (o sea de tensión o compresión) se invierte la dirección del campo [9].

Debido a que la magnitud de la polarización espontánea depende de la temperatura, un cambio en esta conduce al desarrollo de una carga, esto se conoce como efecto piroeléctrico. Se han utilizado materiales piroeléctricos (por ejemplo, el  $\text{LiTaO}_3$ ) para desarrollar detección e imagenología infrarroja en aparatos como cámaras de visión nocturna [10].

Los materiales piezoeléctricos se utilizan en la fabricación de dispositivos integrados como transductores. Algunas aplicaciones familiares que emplean piezoeléctricos son agujas de tocadiscos, micrófonos, generadores de ultrasonido, y detectores sonar. Entre los materiales piezoeléctricos más estudiados y utilizados se incluyen los titanatos de bario y plomo, el circonato de plomo ( $\text{PbZrO}_3$ ), el fosfato monoamónico ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) y el cuarzo.

En el fenómeno de la piezoelectricidad podemos resumir lo siguiente: al aplicar una tensión mecánica,  $Z$ , se genera un campo eléctrico (aparición de cargas en las superficies del material) en el material. El efecto inverso también se da, al aplicar un campo eléctrico aparece una deformación mecánica en el cristal, tal y como se muestra en la figura 1.1.

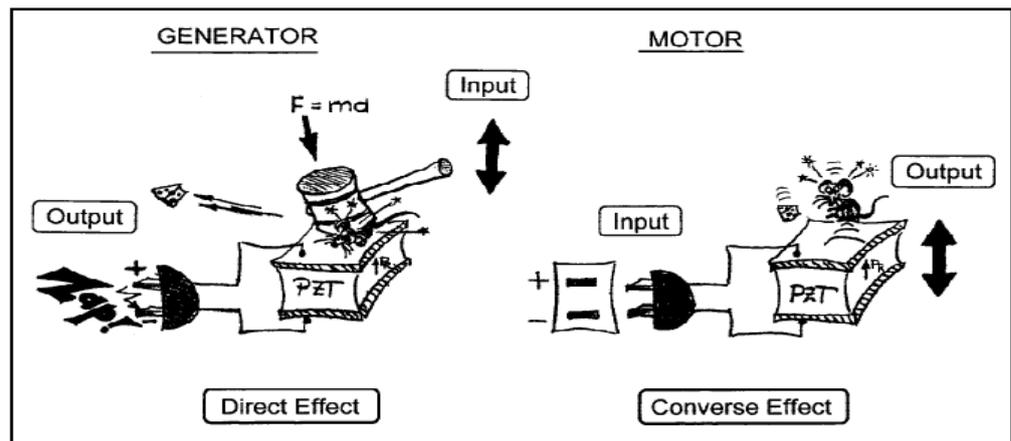


Figura 1.1 Efecto piezoeléctrico [11]

Las ecuaciones que rigen la piezoelectricidad en una dimensión son [12]:

$$P = Zd + \epsilon_0 \chi E; e = Zs + Ed$$

$$d = \left\{ \frac{\partial P}{\partial z} \right\}_E = \left\{ \frac{\partial e}{\partial E} \right\}_z$$

$$g = \left\{ \frac{-\partial E}{\partial z} \right\}_P = \left\{ \frac{\partial z}{\partial E} \right\}_e$$

- P: Polarización [C/m<sup>2</sup>].
- Z: Tensión mecánica [N/m<sup>2</sup>].
- d: Coeficiente de deformación piezoeléctrica [m/V].
- g: Coeficiente de tensión piezoeléctrica [m<sup>2</sup>/C].
- E: Campo eléctrico [V/m].
- $\chi$ : Susceptibilidad eléctrica
- e: Deformación elástica.
- s: Coeficiente de elasticidad [m<sup>2</sup>/N].

Las ecuaciones anteriores describen: (i) la polarización eléctrica que aparece en el material al aplicar una tensión mecánica y (ii) la aparición de una deformación elástica en el material al aplicar un campo eléctrico.

Una propiedad importante de los piezoelectricos en aplicaciones prácticas es la efectividad en convertir energía eléctrica en mecánica y viceversa. Este hecho queda reflejado en el coeficiente de acoplamiento electromecánico,  $k$ , definido como:

$k^2 = \text{Energía eléctrica convertida en energía mecánica} / \text{Energía eléctrica de entrada}$ .

Uno de los materiales piezoelectricos más utilizado es el PZT; este material posee un coeficiente piezoelectrico cincuenta veces mayor que el del cuarzo. Por debajo de  $T_c$  muestra una simetría tetragonal y asimétrica que provoca la piezoelectricidad; presenta como desventaja la alta dependencia con la temperatura de sus coeficientes piezoelectricos.

### **1.1.3 Ferroelectricidad**

La ferroelectricidad es un fenómeno descubierto en 1921, por J. Valasek, durante la investigación de las propiedades dieléctricas de la sal de Rochelle,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [13]. El segundo material ferroelectrico,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , sólo fue descubierto en 1935, seguido por algunos de sus isomorfos [14]. Un tercer compuesto,  $\text{BaTiO}_3$ , fue reportado por Wul y Goldman en 1945 [15]. Desde entonces, el grupo de materiales fue creciendo y, en la actualidad, se cuenta con un gran número de composiciones y soluciones sólidas [16, 17]. Un enorme avance en la investigación de materiales ferroelectricos ocurrió en los años 50, conduciendo a la difusión del uso de cerámicas basadas en  $\text{BaTiO}_3$  para aplicaciones como capacitores y transductores piezoelectricos. Desde entonces, muchas otras cerámicas ferroelectricas que incluyen, entre otros, el

titanato de plomo (PT), el titanato zirconato de plomo (PZT) y ferroeléctricos relaxores, como el niobato de magnesio y plomo (PMN), fueron desarrolladas y utilizadas en una amplia variedad de aplicaciones [18]. Con el desarrollo del procesamiento cerámico y de la tecnología de películas delgadas, surgieron muchas aplicaciones nuevas [19]. El mayor uso de las cerámicas ferroeléctricas ha ocurrido en áreas tales como cerámicos dieléctricos para uso como capacitores [20, 21]; películas delgadas para memorias no volátiles [22]; materiales piezoeléctricos para imágenes médicas a través de ultrasonido y actuadores [23, 24] y materiales electro-ópticos para almacenamiento de datos y displays [25], entre otros.

La ferroelectricidad está íntimamente relacionada con la estructura cristalina del material. Aunque existan centenas de cristales en la naturaleza, todos se pueden reunir en 230 grupos espaciales, basados en elementos de simetría. El estudio de las propiedades físicas de los cristales conduce al hecho de que sólo la orientación de los elementos de simetría, y no sus posiciones relativas, es importante. Si sólo las orientaciones de los elementos de simetría son tenidos en cuenta, los elementos de simetría macroscópicos en los cristales se reducen a un centro de simetría, un plano espejo ( $m$ ), cinco ejes de rotación (1, 2, 3, 4, 6) y cinco ejes de inversión ( $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ ). Combinándose esos elementos de simetría, son obtenidos los 32 grupos puntuales, los cuales se puede clasificar en cristales que poseen un centro de simetría y cristales que no lo poseen. Entre los cristales que poseen un centro de simetría, 11 grupos puntuales son centro-simétricos. Los restantes son no-centrosimétricos.

En la tabla 1.1, se muestra la clasificación de los 32 grupos puntuales de simetría [26]. Todos los grupos puntuales no centro-simétricos, excepto el grupo puntual  $432$ , presentan efecto piezoeléctrico [27]. De los veinte grupos puntuales que presentan efecto piezoeléctrico, diez presentan polarización espontánea,  $P_s$ , y son llamados de materiales piroeléctricos [28]. Si en un material piroeléctrico se puede invertir la magnitud y dirección de  $P_s$  por la

aplicación de un campo eléctrico externo, se dice que el cristal exhibe comportamiento ferroeléctrico [29]. Así, todos los monocristales y cerámicas que presentan comportamiento ferroeléctrico son piroeléctricos pero lo inverso no se cumple. Esa polarización reversible está asociada a la asimetría de la celda unitaria, y es apenas observada para temperaturas abajo de una temperatura crítica,  $T_c$ , conocida como Temperatura de Curie.

La curva de histéresis de la polarización,  $P$ , del material en función de un campo eléctrico externo oscilante (ac) puede dar información si el material es ferroeléctrico. La figura 1.2 presenta una curva de histéresis típica para un material ferroeléctrico para temperaturas por debajo de la crítica ( $T < T_c$ ) [30]. Como los dipolos eléctricos en ferroeléctricos se orientan en la misma dirección en regiones denominadas dominios ferroeléctricos, para minimización de la energía libre del sistema, la aplicación de un campo eléctrico externo induce la orientación de los dominios ferroeléctricos hasta la saturación (puntos C y G de la figura 1.2). Cuando el campo eléctrico es removido, los dominios ferroeléctricos permanecen orientados, permitiendo al material una polarización macroscópica remanente,  $P_r$ , (puntos D y H). Para desordenar la orientación de los dominios ferroeléctricos, es necesaria la aplicación de campo eléctrico de intensidad igual a  $E_c$ , denominado campo coercitivo, con sentido contrario a la polarización, tornándola nula.

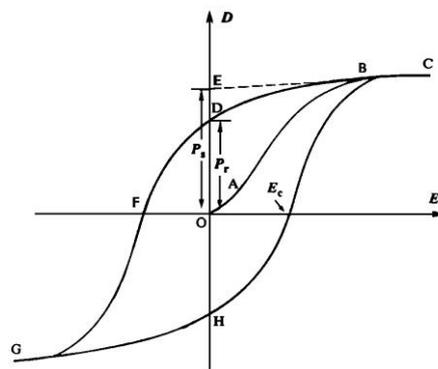


Figura 1.2. Curva de histéresis,  $P$  versus  $E$ , típica para materiales ferroeléctricos.  $E_c$  es el campo coercitivo,  $P_s$  la polarización de saturación y,  $P_r$ , la polarización remanente [30].

En la mayoría de las aplicaciones, los materiales ferroeléctricos pueden ser encontrados en forma de monocristales o policristales (cerámicas). Las cerámicas ferroeléctricas, además de poder ser fabricadas con menor costo que los monocristales, posibilitan un amplio ajuste de composiciones. Con todo, las propiedades de materiales cerámicos ferroeléctricos son fuertemente dependientes de la ruta escogida para la síntesis del polvo y del procesamiento de los cuerpos cerámicos. Diferentes técnicas de caracterización (físicas, estructurales, microestructurales, eléctricas, entre otras) pueden ser utilizadas para controlar y adecuar el procesamiento del material cerámico.

Tabla 1.1. Estructuras cristalinas y sus respectivos grupos puntuales de simetría [31]

ESTRUCTURA CRISTALINA	GRUPOS PUNTUALES	CENTRO-SIMÉTRICOS	NO CENTRO-SIMÉTRICOS	
			PIEZOELÉTRICOS	PIROELÉTRICOS
Triclínica	$1, \bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Monoclínica	$2, m, \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$	$2, m$	$2, m$
Ortorrômbica	$222, mm2, mmm$	$mmm$	$222, mm2$	$mm2$
Tetragonal	$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 422, 4mm, \bar{4}2m, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{4}{m}, \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$4, \bar{4}, 422, 4mm, \bar{4}2m$	$4, 4mm$
Romboédrica	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3} \frac{2}{m}$	$\bar{3}, \bar{3} \frac{2}{m}$	$3, 32, 3m$	$3, 3m$
Hexagonal	$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, 622, 6mm, \bar{6}m2, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}, \frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$6, \bar{6}, 622, 6mm, \bar{6}m2$	$6, 6mm$
Cúbica	$23, 432, \frac{2}{m} \bar{3}, \bar{4}3m, \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m} \bar{3}, \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	$23, \bar{4}3m$	-----

Los cristales ferroeléctricos están compuestos por dominios, regiones dentro las cuales la polarización tiene la misma dirección y distinta a la de las regiones adyacentes. Este hecho implica que la polarización neta del cristal depende de la diferencia entre los volúmenes de los dominios.

El momento dipolar total puede cambiar al moverse las paredes entre los dominios o nuclearse nuevos dominios, este hecho explica la existencia del ciclo de histéresis ferroeléctrico.

A finales de 1950 un nuevo tipo de perovskitas fue descubierta por los soviéticos [32]. Esas perovskitas generalmente tenían la fórmula química  $A^{2+} \left[ \left( B_I^{5+} \right)_2 \left( B_{II}^{2+} \right)_1 \right] O_3$ , por ejemplo el  $Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$  [32]. A estos materiales se les dio el nombre de ferroeléctricos relaxores.

En los materiales ferroeléctricos con propiedades relaxoras, la constante dieléctrica presenta una fuerte dependencia de la frecuencia de oscilación del campo eléctrico externo al cual son sometidos. Cuanto mayor es la frecuencia de oscilación del campo eléctrico externo mayor es la temperatura donde se presenta el valor máximo de la permitividad y menor es el valor de esta. El valor de la pérdida dieléctrica ( $\tan\delta$ ) también es sensible a la frecuencia de oscilación del campo. Cuanto mayor es la frecuencia de oscilación, mayor es el valor de la pérdida dieléctrica [33, 34].

Los ferroeléctricos relaxores a diferencia de los ferroeléctricos normales presentan una transición de fase difusa. Hasta hoy la fenomenología de los materiales relaxores está siendo estudiada, los modelos aceptados han sido propuestos por Cross [33] y Smolenskii [35]. Smolenskii [35] postuló que el origen de la transición de fase difusa se encontraba en las fluctuaciones estequiométricas localizadas, asociadas al sitio B de la estructura perovskita, resultando en una distribución de temperaturas de Curie. Cross [33] sugirió el

concepto de material super-paraeléctrico, proponiendo la existencia de micro-regiones polares en una matriz paraeléctrica. Ambos modelos concuerdan en que el origen de las propiedades relaxoras están ligadas a una escala nanométrica [36].

## 1.2. Estructura Perovskita

El mineral perovskita  $\text{CaTiO}_3$  posee una estructura que es el prototipo de muchos sólidos de composición  $\text{ABX}_3$ , particularmente óxidos. En su forma idealizada, la estructura perovskita es cúbica, con los átomos A ocupando el centro del cubo y rodeado de 12 átomos de tipo X y los átomos B ocupando los vértices del cubo y rodeado por 6 átomos de tipo X, como esta representado en la figura 1.3. La suma de las cargas de los iones positivos A y B debe ser de 6 ( $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$ ,  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ ,...). La estructura tipo perovskita mostrada en la figura 1.3 está relacionada con la que presentan los materiales que poseen propiedades eléctricas muy interesantes como los sólidos piezoeléctricos, ferroeléctricos y los superconductores de alta temperatura.

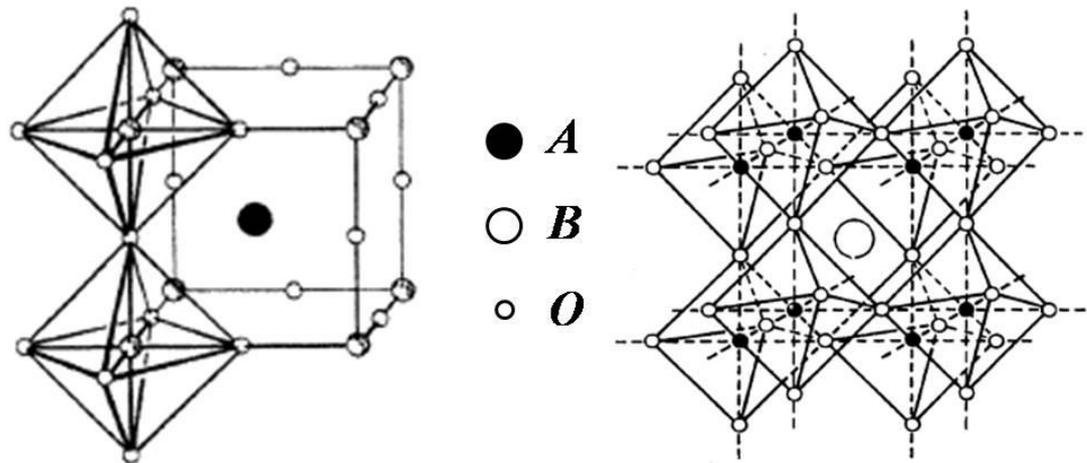


Figura 1.3. a) Estructura perovskita ideal  $\text{ABO}_3$  (simetría cúbica). (b) octaedros de oxígeno [37].

### 1.2.1 Generalidades del sistema BNT-BT

El titanato de bismuto y sodio es una perovskita ( $ABO_3$ ) distorsionada, con una estructura cristalina romboédrica R3C a temperatura ambiente. La fórmula estándar de la perovskita ( $ABO_3$ ) para el BNT es  $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ . Una perovskita  $ABO_3$  puede considerarse de dos maneras: una es el considerar los cationes de sodio y de bismuto ocupando las esquinas de una celda unitaria cúbica, los oxígenos ocupando los centros de las caras y un catión de titanio en el centro de los octaedros de oxígeno. La otra forma, es una red cúbica tridimensional, de ocho octaedros  $TiO_6$  compartiendo las esquinas, con cationes de sodio y de bismuto en el centro del cubo formado por los octaedros [38]. En la figura 1.4 se muestra la estructura del BNT cúbico, en ella se sugiere que los iones de bismuto y sodio están ordenados en los sitios A de la estructura, esto es sólo para mostrar la estequiometría que está presente en una solución ideal.

Muchas investigaciones estructurales se han realizado en el BNT desde que fue descubierto en 1960 por Smolenskii y colaboradores, esos estudios determinaron sus fases y transiciones de fase, las cuales han sido clarificadas por estudios de difracción de neutrones. Este estudio determinó definitivamente las transiciones de fase y las estructuras del cristal a diferentes temperaturas (Jones y Thomas, 2002), los resultados se muestran en la tabla 1.2. Se puede observar que con la disminución de la temperatura, la estructura del BNT se transforma de cúbica ( $Pm3m$ ) a tetragonal ( $P4bm$ ) y luego a romboédrica (R3C) con regiones de coexistencia en los respectivos cambios de fase.

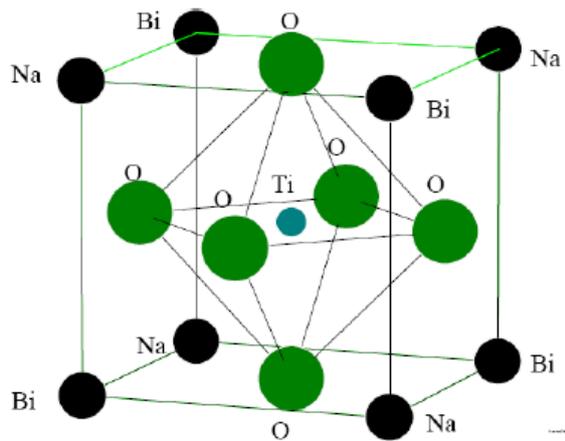


Figura 1.4 Estructura perovskita en el BNT cúbico [38]

El grupo espacial R3C, es polar con desplazamiento del catión a lo largo de la dirección pseudocúbica [111], el desplazamiento de los cationes y las rotaciones de los octaedros de oxígeno permiten que el cristal presente una polarización espontánea, necesaria para que el material sea ferroeléctricamente activo.

La fase P4bm, es también una fase polar, pero con una respuesta de su polarización más débil que la anterior. La distorsión de la fase tetragonal produce una respuesta más débil debido a desplazamientos atómicos menores que los experimentados en la fase anterior. Menores desplazamientos atómicos generan una menor polarización en el material, esto es evidente por el decremento en la permitividad relativa por encima de la temperatura de Curie (320°C) [1].

Tabla 1.2 Transiciones de fase y estructuras del cristal a diferentes temperaturas [38]

TEMPERATURA (°C)	FASES	PARÁMETROS DE RED (ANGSTROMS)
-268 a 255	Rhombohedral-R3c	$a_H=5.4887(2)$
255 a 400	Coexistencia de fases Romboédrica/Tetragonal	Variable

400 a 500	Tetragonal-P4bm	$a_{\tau}=5.5179(2)$ $c_{\tau}=3.9073$
500 a 540	Coexistencia de fases Tetragonal/Cúbica	Variable
Superior a 540	Cúbica Pm3m	$A_c= 3.91368(3)$

Las transiciones de fase en materiales ferroeléctricos son uno de los principales parámetros que deben ser controlados para ajustar las propiedades que satisfagan aplicaciones específicas. Las adiciones composicionales a la estructura del BNT pueden ser escogidas para modificar las transiciones de fase que se producen en el material a diferentes temperaturas. Los dopantes son seleccionados para cambiar las características específicas de las fases, tales como la permitividad relativa, temperatura de Curie ( $T_c$ ) y el número de transiciones de fase. La temperatura de Curie es la temperatura donde la permitividad relativa del material es mayor.

El BNT es un ferroeléctrico relaxor en la fase romboédrica. Las transiciones de fase difusa son descritas por una región de coexistencia entre las fases mencionadas. Las transiciones de fase difusas son evidentes en la respuesta dieléctrica debido a que los picos se hacen más anchos en vez de presentar una forma aguda, como el que presentan los materiales que obedecen un comportamiento del tipo Curie-Weiss. Los picos anchos en la permitividad relativa son más prominentes en soluciones sólidas y en estructuras desordenadas. El rango de temperatura de Curie puede ser usado para describir el ancho de pico que se origina debido a las transiciones de fase difusas. El rango de temperatura donde se presenta un valor de permitividad mayor variará con la frecuencia. El ancho de la transición de fase depende directamente del porcentaje de desorden en la estructura. Cada fluctuación composicional en el material exhibirá su propio pico de constante dieléctrica.

Esas unidades individuales se combinan para formar un pico más ancho, que está compuesto de muchos picos composicionales menores.

Los problemas que presenta este sistema para ser implementado en dispositivos electrónicos son, su alto campo coercitivo ( $\sim 73$  kV/cm) y su alta conductividad a altas temperaturas, lo que dificulta el proceso de polarización del material [39].

Un gran número de investigaciones se han enfocado en mejorar las propiedades eléctricas del BNT mediante la formación de soluciones sólidas de este sistema con otros que también poseen estructura tipo perovskita, por ejemplo, el  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BKT),  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (KNN), entre otros [2]. Se ha confirmado que estas modificaciones sobre el BNT mejoran las propiedades dieléctricas y facilitan su proceso de polarización. Una gran respuesta piezoeléctrica es esperada en soluciones sólidas basadas en BNT y que posean contorno de fase morfotrópico (CFM).

Por otro lado, el titanato de bario presenta la misma estructura cristalina que el titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). En el caso específico de la estructura del  $\text{BaTiO}_3$ , los iones bario ocupan los sitios A y el ion titanio ocupa el sitio B. A temperaturas por encima del punto de Curie ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ), el titanato de bario es un material paraeléctrico y presenta simetría cúbica, la cual es estable por encima de  $120^\circ\text{C}$  hasta temperaturas muy altas ( $1460^\circ\text{C}$ ), a las cuales aparece la fase hexagonal, por debajo de la temperatura de Curie, el material paraeléctrico se transforma espontáneamente en un ferroeléctrico debido a que la estructura se deforma y cambia en cerca del 1% su parámetro de red; la estructura se convierte en tetragonal; y se mantiene hasta los  $5^\circ\text{C}$ . Por debajo de  $5^\circ\text{C}$  una nueva fase aparece, la cual tiene una simetría ortorrómbica. Esta fase es todavía ferroeléctrica pero la dirección de la polarización espontánea es ahora paralela a una de las direcciones del cubo original. Esto es usado para considerar la celda unitaria ortorrómbica, estable por debajo de  $5^\circ\text{C}$ . Esta distorsión consiste en una elongación de una de las

caras diagonales del cubo original (dirección polar) y una compresión de otra cara diagonal. La fase ortorrómbica del titanato de bario es estable desde 5 °C hasta -90°C. A -90°C aparece una tercera fase de transición y hay un cambio en la simetría cuando se enfría, de ortorrómbica a romboédrica; el eje polar se encuentra a lo largo de una de las direcciones del cubo original. La fase tetragonal del titanato de bario ha sido objeto de la mayoría de las investigaciones relacionadas con este material, debido a que esta fase es estructuralmente simple y también estable a temperatura ambiente [40]

El  $\text{BaTiO}_3$  (BT) y el  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT) son dos atractivos materiales ferroeléctricos libres de plomo, considerados como candidatos para reemplazar a aquellos materiales con estructura perovskita con alto contenido en plomo. El sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  posee un contorno de fase morfotrópico (CFM) que separa las fases romboédrica y tetragonal donde el sistema muestra magnificación de sus propiedades piezoeléctrica y dieléctricas [2].

En este trabajo, fueron estudiadas las propiedades estructurales y microestructurales de polvos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  (BNT-BT), obtenidos por dos métodos de síntesis diferentes. También fueron caracterizadas eléctricamente las cerámicas obtenidas al procesar los polvos cerámicos sintetizados.

### **1.3 Métodos de síntesis**

#### **1.3.1 Método de reacción por combustión**

La síntesis vía combustión se destaca como un importante y moderno procedimiento para la síntesis instantánea de óxidos cerámicos multicomponentes, cristalinos, submicrométricos y con distribución de tamaño de partícula estrecha, por lo que centenas de compuestos con buenas características pueden ser obtenidos satisfactoriamente, entre ellos ferritas, mullita, aluminatos de litio, zirconia, y calcio, perovskitas, titanatos, etc [41]. La

síntesis por combustión es un proceso muy simple, que utiliza una reacción química muy rápida y exotérmica para formar el producto deseado. La característica principal de este proceso es que el calor requerido para conducir la reacción es suplido por la propia reacción y no a partir de una fuente externa [42].

En las reacciones vía combustión, los reactivos utilizados son normalmente nitratos y carbonatos metálicos como fuentes de cationes y el combustible como agente reductor. Entre los combustibles más utilizados se pueden enumerar la úrea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), TFTA ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ), ODH ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ), etc. [43].

A partir de una fuente externa de calor, los nitratos metálicos, fuente de cationes para la formación del óxido metálico, reaccionan con el combustible (agente reductor) de manera rápida, exotérmica y auto-sostenida. Por simple calcinación, los nitratos metálicos pueden, de este modo, descomponerse en óxidos metálicos bajo calentamiento para o sobre la temperatura de transformación de fase. El abastecimiento de calor externo constante es necesario para mantener el sistema a alta temperatura, para que se genere la transición de fase apropiada. Con la presencia del combustible reductor, entre tanto, la energía (química) interna lanzada a partir de la reacción exotérmica entre los nitratos y el combustible puede rápidamente calentar el sistema a alta temperatura y mantener la temperatura elevada por un cierto periodo en ausencia de una fuente de calor externo. La reacción exotérmica, es generalmente llevada a una temperatura que es mucho menor que la temperatura de transición de fase. Entonces, usando una mezcla nitrato/combustible como material inicial para el proceso de síntesis por combustión, las fases deseadas pueden ser encontradas con una significativa reducción de energía interna. La descomposición del combustible y nitratos, resulta en una rápida evolución de un gran volumen de gas, partículas grandes o aglomerados se pueden desintegrar durante el proceso. El resultado es usualmente un producto en forma de partículas muy finas o

aglomeradas. Los materiales porosos pueden ser fácilmente molidos para obtener tamaño de partícula muy fino [42].

En el mecanismo de síntesis por reacción de combustión la mezcla nitratos y combustible involucra la deshidratación, descomposición, hinchamiento y combustión. En el caso de la urea, los probables mecanismos son: fusión y descomposición de los nitratos y urea, en los primeros minutos y después la formación de una espuma debido a la formación de un gel metálico,  $(OH)(NO_3)_2$ , junto con otros productos como nitrato de urea  $(CO(NH_2)_2$ ,  $H_2N-CO-NH-CO-NH_2$ ,  $HNCO$  y  $NH_3$ . Los productos de la descomposición gaseosa hacen que los reactivos espumen aún más. Los productos de la descomposición gaseosa son una mezcla de  $N_2$ ,  $NH_3$  y  $(HNCO)_3$ , siendo estos los combustibles. La espuma es constituida principalmente de  $(NHCO)_3$  y nitratos poliméricos, los cuales también son combustibles. Finalmente con la acumulación de combustible y temperatura suficiente, los reactivos se queman formando una llama de altísima temperatura, suficiente para la formación del óxido cerámico deseado [44].

Los parámetros que pueden influenciar la síntesis por combustión son: la temperatura y el tiempo de reacción, forma y tipo de calentamiento, relación entre la concentración de nitratos y combustibles y los tipos de combustibles usados.

La temperatura y el tiempo de reacción son dos factores importantes que controlan la transformación de fase durante el proceso de síntesis por combustión. Las condiciones de temperatura/tiempo óptimas varían para cada material y están determinadas principalmente por la transición de fase intrínseca que es característica de cada sistema.

La relación entre los nitratos y el combustible determina la temperatura inicial de ignición y autopropagación de la reacción de combustión, siendo que para mezclas estequiométricas ( $\Phi=1$ , esto es, la sumatoria de las valencias

positivas respectivamente es igual a la sumatoria de las valencias negativas provenientes de los nitratos y el combustible), la temperatura alcanza un máximo y el tiempo de reacción un mínimo y tiende a disminuir tanto para un aumento o disminución de la concentración de combustible.

Para mezclas muy pobres o muy ricas en combustible, no ocurre la combustión, pues el exceso de combustible hace que haya una disminución de la temperatura debido a la absorción de calor por los gases, impidiendo así la autoignición, en cuanto que, para mezclas muy pobres de combustible, no hay calor suficiente para que ocurra la autoignición.

Como se ha dicho anteriormente, existe una gran variedad de combustibles orgánicos que pueden ser utilizados en las reacciones de combustión. La diferencia entre los combustibles está en su poder de reducción y la cantidad de gas que ellos generan. La sumatoria de las valencias de los diferentes combustibles son: TFTA =+28, urea =+6, hidrazina =+16 y carbohidrazina =+5 y la cantidad de gas producido por un mol de estos combustibles es: 4 moles, 15 moles, 7 moles y 6 moles respectivamente.

La diferencia entre el poder de reducción y la cantidad de gas formado para cada combustible, afectará directamente la temperatura y tiempo de combustión, el estado de aglomeración y la morfología del polvo.

### **1.3.2 Método del Precursor polimérico (Pechini).**

El método Pechini se realiza en un medio líquido conformado por un polialcohol y un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en la que son solubles un amplio rango de sales metálicas [45]. La presencia simultánea de un polialcohol y un ácido carboxílico, facilita el proceso de poliesterificación. Esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos

polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos [46].

En general, durante el método Pechini se adicionan las sales que contengan los cationes de interés, a una solución compuesta de ácido cítrico y etilenglicol en relación molar 4:1. La solución resultante; en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización dando origen a una resina viscosa [45].

Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar de la siguiente manera [47]:

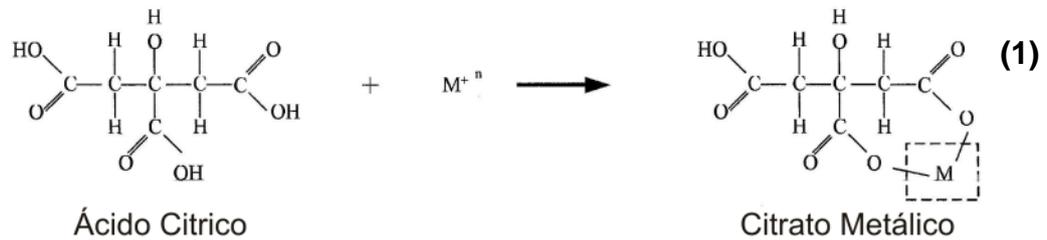


Figura 1.5 Quelación del catión por acción de la temperatura en el proceso Pechini

Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar así [47]

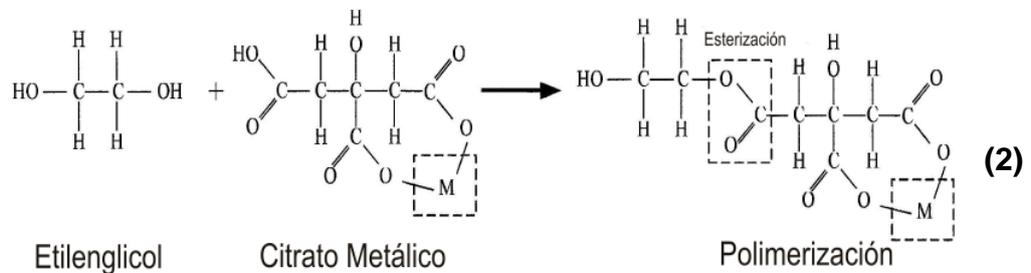


Figura 1.6 Poliesterificación del citrato en el proceso Pechini

En la práctica no se ha determinado si las reacciones mostradas en las expresiones (1) y (2) ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se evaporen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 450°C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea sintetizar.

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

El calentamiento de la resina polimérica, a temperaturas cercanas a 300°C, ocasiona un quiebre del polímero y como consecuencia se genera una disminución en la segregación de los cationes. Además, debido a la existencia de una malla altamente viscosa en el sistema, durante la pirolisis se tendrá una baja movilidad de los cationes. Esto representa una ventaja del proceso de síntesis, especialmente cuando se trata de sintetizar óxidos multicomponentes complejos para los cuales es crucial obtener un precursor polimérico con elementos bien intercalados. Con este método de síntesis se

superan los problemas de segregación, o precipitación, preferencia de fases en la solución debido a la fijación de los cationes a la resina; este hecho facilita el control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Utilizando este método se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes, con las siguientes características:

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

Obtener homogeneidad microestructural en un dispositivo es imposible si el polvo cerámico de partida no presenta una distribución homogénea de tamaño de partícula. La presencia de aglomerados duros en el polvo cerámico genera crecimiento exagerado de grano debido a la tendencia que tienen las partículas que componen el aglomerado a densificar entre sí y segregarse de la matriz [48]. Puesto que la fuerza conductora de la sinterización es la reducción de la energía libre superficial, una superficie específica elevada asociada a un tamaño de partícula pequeño, conduciría a una mejor densificación de las piezas con tratamientos térmicos más cortos a temperaturas menores.

#### **1.4 Procesamiento cerámico**

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

mecánica proporciona mucho menos control en la manipulación de la microestructura del cuerpo en verde que los métodos de colado [49].

Los aditivos poliméricos juegan un papel importante en la forma del consolidado; en muchos casos, la selección de los aditivos puede ser vital para el éxito del proceso de conformado. Los aditivos deben sin embargo, ser removidos del cuerpo en verde antes de la sinterización [49].

### **1.5 Sinterización**

Casi todos los cuerpos cerámicos conformados deben ser quemados a elevadas temperaturas para producir una microestructura con las propiedades deseadas. Esta etapa es conocida como proceso de sinterización, la cual puede ser definida como un proceso térmicamente activado, en el cual ocurren: reducción de tamaño o remoción de poros entre partículas primarias, formación de cuellos entre partículas adyacentes, retracción del cuerpo y crecimiento de los granos [50].

La fuerza motriz que promueve el proceso de sinterización es la reducción de la energía superficial, que está directamente relacionada con el área superficial de las partículas. Cuando las partículas en polvo son colocadas en un molde, el área superficial de todas las partículas es relativamente grande si es comparada al área superficial de un cuerpo denso de mismo volumen aparente. Cuanto menor es el tamaño medio de las partículas contenidas en este molde, mayor será el área superficial y también mayor será la fuerza motriz en el proceso de sinterización del cuerpo [50].

Si se suministra suficiente energía térmica al sistema, la tendencia será la disminución de la energía superficial. La etapa inicial comienza con el crecimiento de los cuellos; este proceso es iniciado con la formación de los contactos durante la compactación, seguido por la formación y crecimiento de los cuellos, hasta el punto en que estos comienzan a unirse disminuyendo los

espacios entre las partículas, resultando en la retracción de la muestra compacta.

En la etapa intermedia, son determinadas las propiedades del compacto. Ella es caracterizada por la forma redonda de los poros, la densificación y crecimiento del grano, lo que pasa simultáneamente; en esta etapa, ocurre el mayor grado de retracción del cuerpo. La sinterización dependerá de parámetros tales como: difusividad de las vacancias, tamaño, forma, empaquetamiento de las partículas, y de la química de los dopantes que aumentan el flujo de vacancias de las especies de lenta difusividad. La densificación está acompañada por difusión del volumen y del contorno de grano; los poros comienzan a disminuir y se cierran, y aquellos que están localizados en los contornos de grano desaparecen más rápido que los aislados.

Existe un momento en que los poros se cierran, disminuyendo rápidamente de tamaño hasta la aniquilación. En esa etapa, ocurre poca retracción del cuerpo. Los contornos de granos poseen estructuras amorfas, en cuanto los granos poseen estructuras cristalinas; por ese motivo, la difusión por los contornos de granos es más rápida que en el interior de los granos. Es en esta etapa final de sinterización que ocurre el crecimiento de los granos [50].

Los granos crecen debido al movimiento de los contornos de grano. La diferencia de energía libre entre los dos lados del contorno de grano es la fuerza motriz que promueve el desplazamiento de ellos en la dirección de su centro de curvatura. El movimiento del contorno de grano apenas cesa definitivamente cuando su radio de curvatura es infinito, o sea, cuando la interface entre dos granos adyacentes sea una superficie plana.

Cuando ocurre la presencia de fase líquida, esta puede penetrar en los intersticios (poros abiertos) entre los granos. Estos pueden actuar como capilares en los cuales se desarrolla una presión. Esta presión, resultado de

la tensión superficial del líquido, es la fuerza motriz para el proceso de reacomodamiento de las partículas. Cuando la fase líquida penetra entre las partículas, además de su reacomodamiento, pueden ocurrir diversos fenómenos dependiendo de la solubilidad relativa de la fase líquida en relación a la fase sólida y viceversa. Si el sólido es poco soluble en el líquido y el líquido fuese poco soluble en el sólido, la densificación del cuerpo quedará limitada por el reacomodamiento de las partículas. Si el sólido es soluble en el líquido, pero el líquido no fuese soluble en el sólido, ocurrirá una elevada densificación del cuerpo. Si el sólido no fuese soluble en el líquido, pero el líquido fuese soluble en él, ocurrirá la expansión del cuerpo (*swelling*) y la fase líquida será transiente, eliminándose del cuerpo después de la sinterización. Finalmente, si el sólido es soluble en el líquido y el líquido es soluble en el sólido, ocurrirá un fenómeno mixto de expansión (*swelling*) y de densificación después de la sinterización [50].

El medio ambiente en que los materiales son sinterizados puede ejercer influencia en sus propiedades. El uso de vacío u otra atmósfera durante el proceso de sinterización, puede afectar de diversas maneras y algunas de ellas son [50]:

- ✓ A baja temperatura, un control adecuado de atmósfera puede acelerar la remoción de orgánicos utilizados en la compactación del polvo.
- ✓ Muchos materiales son inestables en la temperatura en que son sinterizados debido a sus elevadas presiones parciales de vapor. En esos casos, son necesarias atmósferas que inhiban la volatilización y la consecuente pérdida de masa de esas composiciones.
- ✓ Los materiales iónicos pueden tener sus tasas de sinterización modificadas por el aumento o disminución de vacancias iónicas generadas o aniquiladas por reacciones con la atmósfera.

La atmósfera utilizadas en la sinterización varía, de aire a especies puras, que incluyen nitrógeno, argón, oxígeno e hidrógeno. En la industria, se acostumbra utilizar mezclas controladas de estas especies en el proceso de sinterización. El aire puede presentar variación en la cantidad de vapor de agua y de otros constituyentes, siendo, por tanto, raramente utilizado en la sinterización de materiales de alto performance.

## **1.6 Métodos de caracterización**

Los polvos cerámicos obtenidos se analizaron utilizando diferentes técnicas de caracterización, entre ellas espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), técnica que se utiliza para determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos, difracción de rayos X (DRX), que permitió determinar las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos obtenidos y la evolución de las mismas al someter el sólido a diferentes tratamientos térmicos. Además se determinó el tamaño, morfología y la homogeneidad de las partículas constituyentes de los polvos cerámicos, utilizando Microscopia electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Las cerámicas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopia de impedancia compleja.

### **1.6.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier FT-IR**

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, que cubre el intervalo de 0.78  $\mu\text{m}$  hasta 1000  $\mu\text{m}$ . La mayoría de las aplicaciones en química orgánica se han centrado en la región media del infrarrojo comprendida entre 2.5  $\mu\text{m}$  hasta 25  $\mu\text{m}$ . Las longitudes de onda  $\lambda$ , en la región infrarroja se expresa en micras ( $\mu\text{m}$ ) y las frecuencia en números de onda  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) [51].

La identificación de un compuesto a partir de un espectro infrarrojo consta de dos etapas, la primera etapa implica la determinación de los grupos funcionales presentes en la región de frecuencias de grupo, que abarca la radiación comprendida desde  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La segunda etapa consiste en una comparación detallada del espectro del compuesto desconocido con los espectros de compuestos puros que contienen todos los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. En este caso es muy importante la región de la huella dactilar comprendida entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  debido a que pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula provocan cambios significativos en el aspecto y distribución de las bandas en esta región [51].

Para el análisis de los espectros obtenidos se utilizó la técnica de deconvolución. Esta consiste en descomponer una banda ancha del espectro de infrarrojo, con el fin de determinar las bandas que la componen, permitiendo conocer el valor de todas las posibles vibraciones. Este análisis se realiza tomando el espectro infrarrojo en absorbancia y seleccionando una región específica para su estudio. Se introducen varias funciones matemáticas, de tal forma que todas ellas contribuyan a la reconstrucción del espectro original. Luego la diferencia entre el espectro experimental y el calculado determina la confiabilidad de la deconvolución y por lo tanto las bandas que componen el espectro.

### **1.6.2 Difracción de rayos-X**

La difracción de rayos-X es una técnica muy importante en la caracterización de materiales, de la cual se obtiene información de la estructura cristalina del material. Esta técnica proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos. En este trabajo fue muy importante la aplicación de la difracción de rayos-X para obtener la información de fase de los materiales obtenidos [52].

Los métodos de rayos-X de polvo cristalino se basan en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos ( $hkl$ ) queden orientados en un ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de  $2\theta$  en relación con el haz incidente, dando un patrón característico de difracción [52].

### **1.6.3 Microscopía electrónica**

#### **1.6.3.1 Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. El haz genera la emisión de nuevos electrones de la superficie, que de modo análogo a un tubo de rayos catódicos, genera una imagen que puede ser analizada, dando así, información morfológica y topográfica de la superficie del sólido [53].

Para la obtención de las imágenes, se utilizan dos tipos de señales distintas: la proveniente de los electrones electrodispersados (back scattered electrons–BSE) y la de los electrones secundarios (secondary electrons–SE), siendo, cada señal, resultado de una forma de interacción específica entre el haz de electrones incidente y el emitido por la muestra, pudiendo ser responsables por diferentes tipos de contraste y de información del material. Las señales se pueden catalogar de acuerdo a si son influenciadas principalmente por dispersión elástica o inelástica [53].

Los electrones retrodispersados son generados debido a la dispersión elástica, y son electrones re-emergentes de la muestra. Esos electrones surgen de la dispersión elástica cuando su trayectoria cambia más de  $90^\circ$  de la dirección inicial de movimiento; así ellos retroceden y lo hacen en el mismo hemisferio que contiene el haz original. Los electrones retrodispersados proporcionan datos relacionados con las diferencias de número atómico dentro y entre las partículas. La imagen es obtenida de los electrones usados para bombardear la muestra. Un porcentaje de esos electrones primarios experimenta cierto número de colisiones dentro de la muestra para, posteriormente, volver a surgir en la superficie de esta. El número de electrones retrodispersados que re-emergen es controlado por el número de colisiones, ocurridas, que, a su vez, son controladas por el número atómico de los elementos que componen la muestra. El contraste de imagen obtenido a través de los electrones retrodispersados (BSE) es utilizado para una mejor detección de las fases existentes, una vez que esta señal proporciona un contraste de imagen en función de la diferencia de número atómico. Cuanto menor es el número atómico de una determinada fase, menor será la emisión de electrones de esta región, obteniéndose en la imagen una región más oscura. Análogamente, cuanto mayor es el número atómico, mayor es la emisión de electrones, y más clara se presentará esta región.

Como el haz de electrones primarios es barrido en toda la superficie, electrones de un amplio rango de energías son emitidos de la superficie en la región donde el haz incide. Esos electrones incluyen electrones retrodispersados primarios, electrones Auger, sin embargo la gran mayoría será de electrones secundarios formados en los múltiples procesos de colisiones inelásticas. El haz de electrones secundarios que alcanza el detector es almacenado y la imagen en el microscopio es constituida por un "gráfico" de esta corriente. El contraste de las micrografías resulta de varios mecanismos, principalmente de las variaciones en la topografía de la superficie. Por consiguiente, la micrografía de los electrones secundarios es virtualmente la imagen directa de la estructura real de la superficie. La

resolución de la técnica es limitada por el tamaño mínimo que puede ser obtenido con el diámetro del haz de electrones incidente y, en última instancia, por la dispersión del haz, una vez que este interactúa con la muestra. El contraste de imagen obtenido por medio de los electrones secundarios (SE) es utilizado para una mejor resolución de la superficie de la muestra, obteniéndose un mejor contraste de relevo, pudiéndose, así, evaluar mejor los aspectos de porosidad superficial de los sistemas estudiados [54].

### **1.6.3.2 Microscopia electrónica de transmisión**

Una de las técnicas experimentales óptimas y más utilizadas para el estudio de la morfología y tamaño de las partículas es la microscopia electrónica; en este caso la de transmisión, que se basa en la radiación de un haz de electrones que atraviesa el material para obtener una imagen detallada de este. Se observan detalles de la microestructura interna; los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto [54].

La microscopia electrónica de transmisión MET, consiste en el uso de electrones de alta energía, 100kV o superior, los cuales son transmitidos a través de la muestra y luego dispersados y amplificados para obtener imágenes con aumentos muy elevados y de una resolución del orden de la longitud de onda de los electrones.

En el microscopio electrónico de transmisión (MET), una muestra muy fina es irradiada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de los electrones es transmitido, otra parte es dispersada y otra genera interacciones que producen diferentes fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos-X, etc. Todas esas señales son usadas para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico

de transmisión usa la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, y la emisión de los rayos-X característicos para conocer la composición de la muestra. Para que se produzca la transmisión de los electrones a través de la muestra, es necesario que esta sea fina, esto es, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de grosor mayor que 100 nm, ya que, cuanto menor sea el grosor de esta, mejor será la calidad de las imágenes obtenidas [54].

En la formación de la imagen, los electrones presentan características tanto de onda como de partícula. Cuando se enfoca su comportamiento ondulatorio, es posible observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra, y ambos tipos de radiación dan lugar al contraste de la imagen (el contraste es definido como la diferencia de intensidad entre zonas adyacentes). Así, en el TEM se hace la distinción entre contraste de amplitud y contraste de fase; en la mayoría de las situaciones ambas contribuyen a la formación de la imagen, sin embargo uno de ellos tiende a dominar. En las imágenes de contraste de amplitud, se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro, seleccionando, mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o el haz dispersado respectivamente.

#### **1.6.4 Caracterización eléctrica**

La determinación de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia y de la temperatura es una de las caracterizaciones más importantes en cerámicas ferroeléctricas para su aplicación en el campo tecnológico. Para medir la permitividad eléctrica de un material cerámico, las muestras son generalmente preparadas en forma de discos de superficies planas, con área  $S$  (caras del disco), separadas por una distancia  $d$ . En estas superficies son depositados electrodos, cuyos contactos puedan ser considerados óhmicos. Así, la muestra puede ser considerada como un capacitor de placas planas y paralelas, donde la capacitancia  $C$ , está dada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{d} \quad (2)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del vacío ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon$  es la permitividad del material. Aplicando en este capacitor un voltaje senoidal de la forma  $V = V_0 e^{j\omega t}$  y suponiendo que el dieléctrico es perfectamente aislante y no polar, la intensidad de la corriente de carga, que pasa por el capacitor está dada por [55]:

$$I = \frac{dQ(t)}{dt} = j\omega CV \quad (3)$$

Si el dieléctrico es polar o ligeramente conductor, existe una corriente en fase con el voltaje aplicado debido al desplazamiento de cargas. Si las cargas son libres, la conductancia  $G$  es independiente de la frecuencia del campo aplicado [55]:

$$G = \sigma \frac{S}{d} \quad (4)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad.

Si las cargas son ligadas habrá cargas de signo opuesto y tenemos dipolos oscilantes, así,  $i$  es dependiente de la frecuencia. La densidad de corriente en fase total está dada por [55]:

$$i = (j\omega\epsilon + \sigma)E \quad (5)$$

donde el término  $j\omega\epsilon E$  corresponde a la densidad de corriente de desplazamiento y el término  $\sigma E$  a la densidad de corriente de conducción.

Introduciendo la permitividad compleja  $\epsilon^*$ , se obtiene [55]:

$$i = j\epsilon^* E \quad \text{con} \quad \epsilon^* = \epsilon - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (6)$$

La conductividad  $\sigma$  generalmente es un término complejo que depende de la frecuencia. Así, la forma general para la expresión de la permitividad dieléctrica compleja es [55]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' \quad (7)$$

El factor de disipación  $\operatorname{tg} \delta$  es definido como la razón  $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ . La parte real  $\varepsilon'$  y la parte imaginaria  $\varepsilon''$  de la permitividad dieléctrica relativa pueden ser obtenidas considerando la muestra como un circuito RC (figura 1.7) en paralelo, en el cual, se mide la admitancia compleja [55].

$$Y = G + j B \quad (8)$$

donde  $B = \omega C$ , tal que:

$$\varepsilon' = \frac{B d}{\omega S \varepsilon_0} \quad e \quad \varepsilon'' = \frac{G d}{\omega S \varepsilon_0} \quad (9)$$

Así la pérdida dieléctrica puede ser definida como:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{B} \quad (10)$$

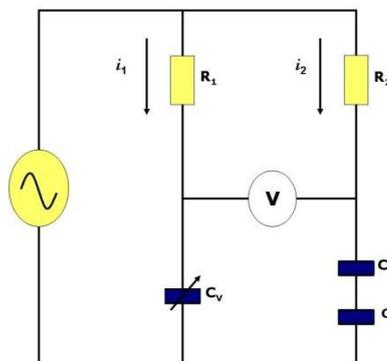


Figura 1.7. Representación del circuito propuesto por Sawyer-Tower para la caracterización ferroeléctrica [54]



# **CAPÍTULO 2**

## **PROCEDIMIENTO**

### **EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se hace una descripción de la metodología que se usó para sintetizar los polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  con  $x= 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$ , por los métodos Pechini y reacción por combustión; también se describen brevemente las técnicas de caracterización que se utilizaron para analizar los resultados del proceso de síntesis. Posteriormente se hará una descripción del procesamiento realizado a los polvos y la sinterización a que se sometieron los cuerpos cerámicos. Por último se describe la caracterización hecha a las muestras densificadas.

## 2.1 Síntesis de polvos cerámicos

### 2.1.1 Método reacción por combustión

Los reactivos usados en este proceso, su pureza y su marca son listados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados para la obtención de polvos cerámicos del sistema BNT-BT utilizando el método reacción por combustión

Ítem	REACTIVOS	MARCA	PUREZA
1	Tetrabutoxido de titanio (TBT)	Across	99%
2	Ácido nítrico	Merck	65%
3	Urea	Aldrich	99.3%
4	Glicina	Aldrich	99.9%
5	Carbonato de bario	Mallinckrodt	99.9%
6	Carbonato de sodio	Aldrich	98%
7	Nitrato de bismuto	RA-Chemicals	98%

En este proceso se utilizaron como fuente de cationes: nitrato de bismuto, carbonato de sodio, carbonato de bario, tetrabutóxido de titanio y como combustibles glicina y úrea en una relación 50/50. En la figura 2.1 se muestra un esquema del proceso utilizado para la síntesis de polvos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  por el método reacción por combustión :

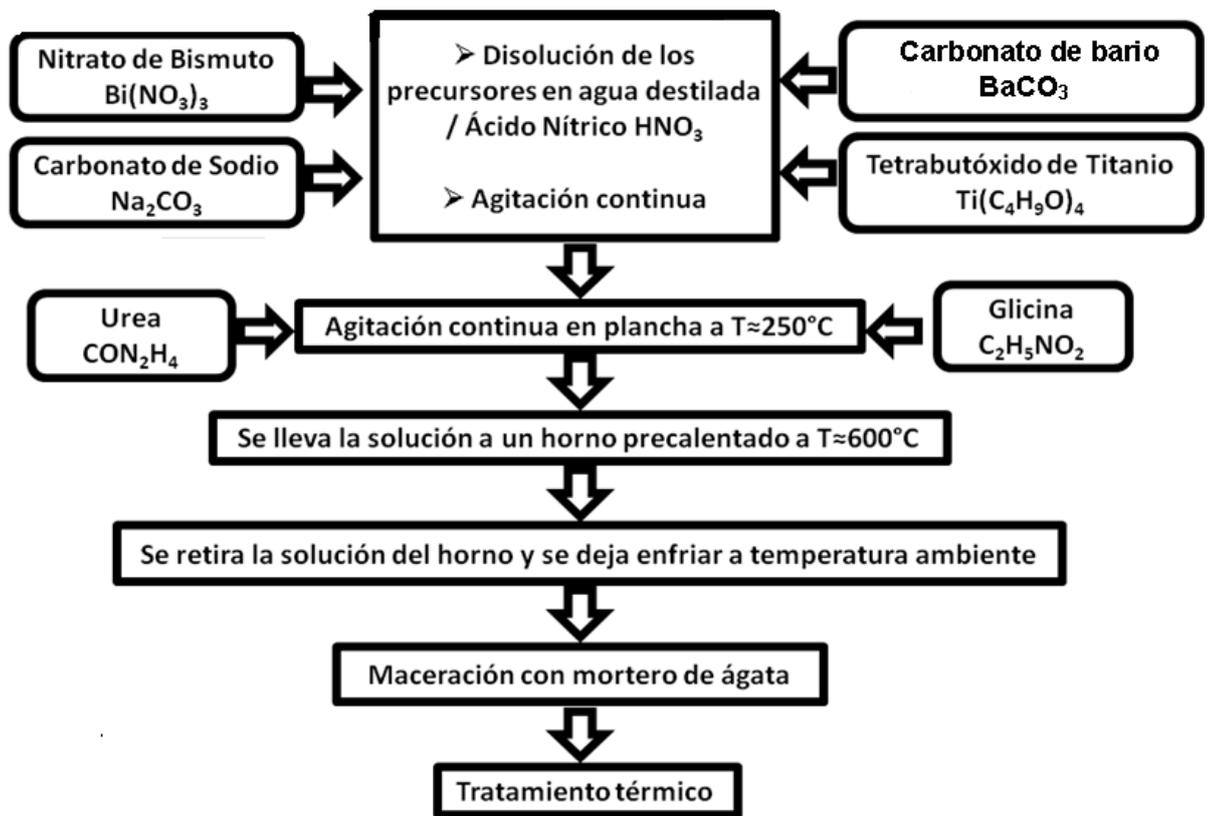


Figura 2.1 Esquema que representa el proceso seguido en la síntesis de polvos de BNT-BT por el método de reacción por combustión.

En la figura 2.2 se ilustra la evolución del proceso de síntesis hasta la formación del polvo cerámico. Inicialmente se mezclaron los precursores debidamente pesados, dependiendo de la concentración del sistema a analizar en 20 ml de agua acidulada, se constató que cada solución quedara totalmente transparente para así garantizar la uniformidad de las soluciones (figuras 2.2a-c). Posteriormente se agregaron todas las soluciones obtenidas en un crisol de sílica vítrea que se mantuvo en una plancha a una temperatura aproximada de 350°C por treinta minutos (figura 2.2d). Posteriormente se procedió a mezclarlos en el crisol de sílica vítrea y se agregan los combustibles urea y glicina en una relación 50/50 a la solución que contiene los precursores (figura 2.2e). Finalmente, cuando el solvente se ha evaporado considerablemente se retira el crisol de la plancha y se coloca en un horno precalentado a una temperatura de aproximadamente 600°C, esto se hace para promover la reacción entre los combustibles y los

precursores; el producto final son los polvos cerámicos que posteriormente serán caracterizados (figura 2.2g-i).

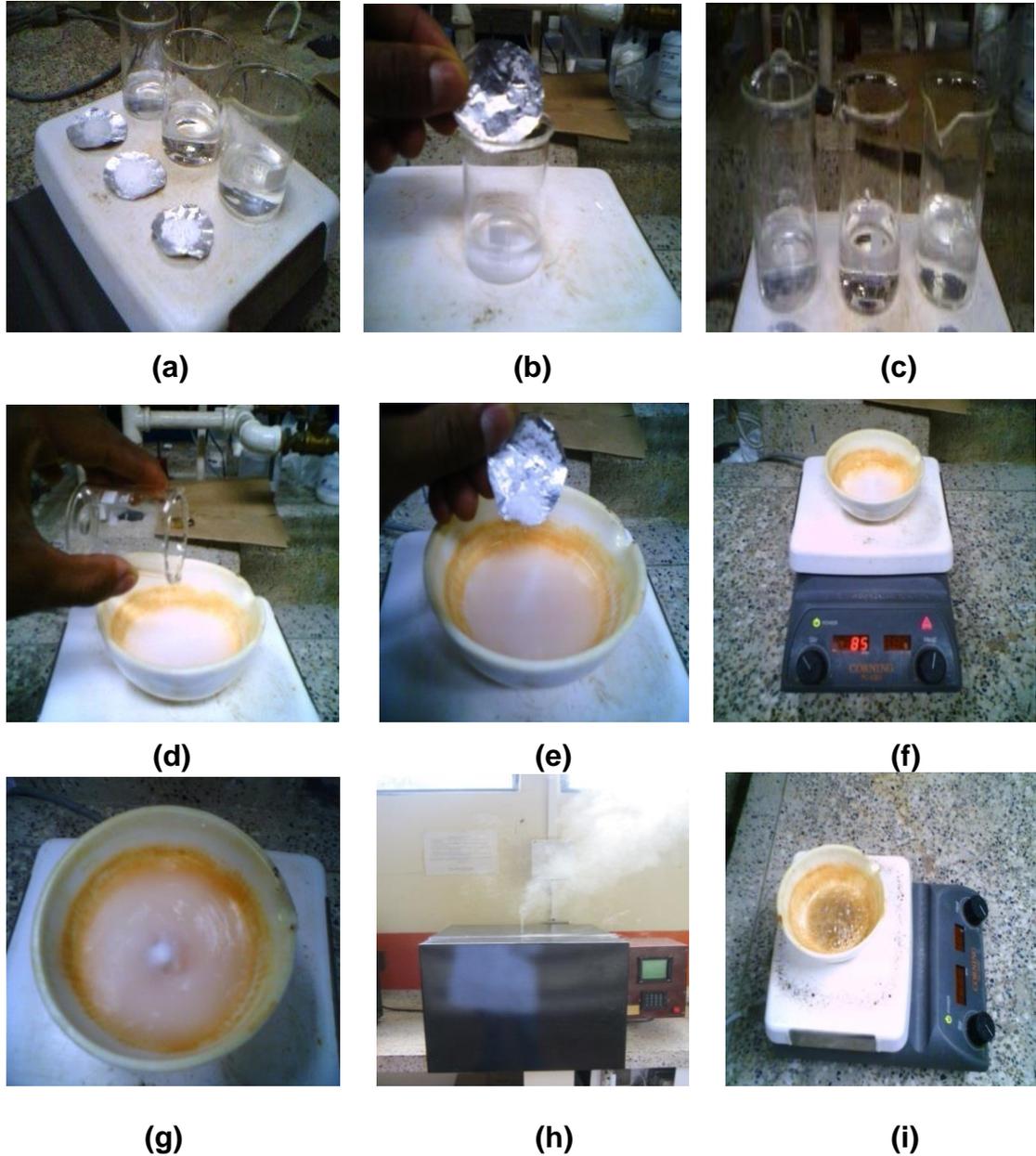


Figura 2.2. Fotografías que ilustran el proceso reacción por combustión.

Como se observa en la figura 2.2i, los polvos cerámicos obtenidos directamente del proceso de síntesis no presentaron un color uniforme, lo que puede ser indicación de que la reacción no se dio uniformemente en todo el volumen de la mezcla precursores-combustible. Por tal motivo estos polvos

fueron sometidos a un tratamiento térmico a 600°C por 2 horas, lo que generó la eliminación de residuos orgánicos del proceso de síntesis que se reflejó en la uniformidad en el color del polvo.

### 2.1.2 Método precursor polimérico Pechini

Los reactivos usados en este proceso, su pureza y su marca son listados en la tabla 2.2. En la figura 2.3 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento utilizado para la síntesis de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  por el método Pechini

Tabla 2.2. Reactivos utilizados para la síntesis de polvos cerámicos del sistema BNT-BT utilizando el método Pechini

Ítem	REACTIVOS	MARCA	PUREZA
1	Tetrabutoxido de titanio (TBT)	Aldrich	99%
3	Hidróxido de amonio	Merck	99%
4	Ácido cítrico	Merck	99.5%
5	Etilenglicol	Mallinckrodt	99.8%.
6	Carbonato de bario	Mallinckrodt	99,9%
7	Carbonato de sodio	Aldrich	98%
8	Nitrato de bismuto	RA-Chemicals	98%

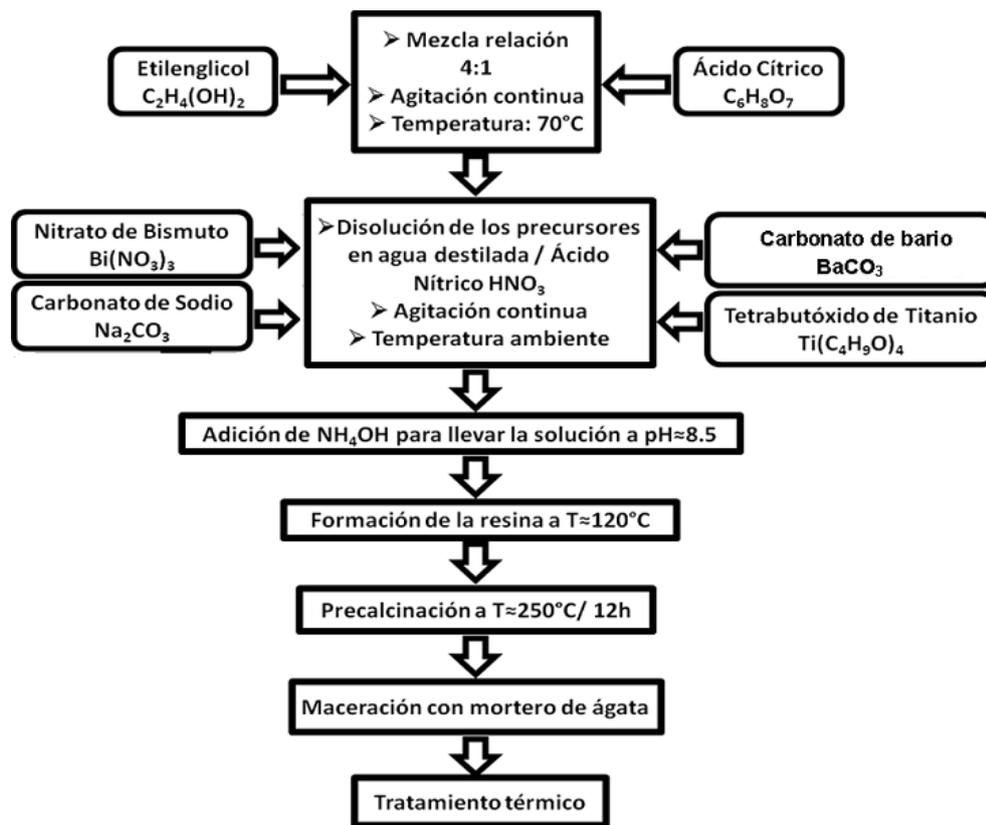


Figura 2.3. Esquema general del método de precursor polimérico Pechini.

A continuación se detallará el procedimiento seguido para la obtención de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  por el método del precursor polimérico (Pechini). Inicialmente se mezcló etilenglicol (figura 2.4a) con ácido cítrico (figura 2.4b) en una relación 4:1 molar, la solución resultante (figura 2.4c) se mantuvo a una temperatura de 70°C hasta que se tornó transparente, posteriormente se dejó enfriar. Simultáneamente y de forma independiente se diluyó el tetrabutóxido de titanio (TBT) en 20 mL de etanol, en continua agitación (300 r.p.m.) para evitar su hidrólisis; se disolvió el carbonato de bario en 20 mL de agua acidulada con 4 mL de ácido nítrico en continua agitación (300 r.p.m.). De igual manera se preparó una solución de nitrato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) disuelto en 20 mL de agua acidulada con 10 mL de ácido nítrico y finalmente el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ ) se disolvió en 20 mL de agua acidulada con 1 mL de ácido nítrico. Cada una de las soluciones descritas anteriormente y que contienen los cationes de interés

fueron adicionadas independiente a la solución de etilenglicol y ácido cítrico; la solución resultante se mantuvo en agitación por aproximadamente 10 minutos. Finalmente, se adicionó hidróxido de amonio a la solución obtenida; esta adición se realiza a baja velocidad y en continua agitación; el objetivo es incrementar el pH del sistema hasta alcanzar un valor de pH9 (figura 2.4d), este valor fue escogido por curvas previas realizadas en nuestro grupo de investigación para un sistema similar [56].

Después de la adición del hidróxido de amonio, la solución se somete a una temperatura entre 120°C-140° C en una plancha (figura 2.4d), para eliminar los solventes utilizados y así favorecer las reacciones de poliesterificación y por tanto la conformación de una resina viscosa (figura 2.4e-h); esta resina se pre-calcinó a 250°C por 24 horas en una estufa, con el fin de obtener un material fácil de moler. El polvo precalcinado y molido se muestra en la figura 2.4i, este polvo se sometió a un tratamiento térmico de 600°C durante dos horas en un horno (figura 2.5), para eliminar el material orgánico y obtener así un polvo cerámico con la fase de interés. Este polvo fue analizado por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido y transmisión, resultados que mostramos en el siguiente capítulo.



(a)



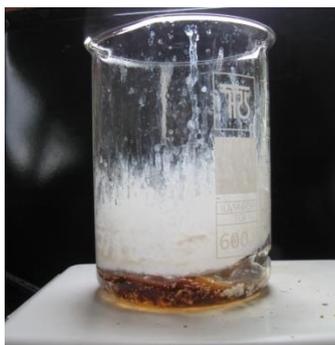
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 2.4. Fotografías que ilustran la evolución y formación de la resina polimérica durante el desarrollo del proceso Pechini.



Figura 2.5 Horno Maxthermo utilizado para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos.

## **2.2 Caracterización de polvos cerámicos del sistema $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$**

Los polvos cerámicos obtenidos del proceso de síntesis y del tratamiento térmico al que se sometieron, se analizaron utilizando diferentes técnicas de caracterización, entre ellas: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), técnica que se utilizó para determinar los grupos funcionales presentes, difracción de rayos-X (DRX), que permitió determinar las fases cristalinas presentes. Utilizando microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET), se determinaron el tamaño y la morfología de las partículas y por último la espectroscopia de impedancia compleja permitió caracterizar las muestras cerámicas obtenidas.

### **2.2.1 Caracterización de los polvos por espectroscopia infrarroja**

Los espectros de infrarrojo, presentados en este trabajo, se obtuvieron utilizando el espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 FT-IR Spectrometer (figura 2.6), este equipo pertenece a los grupos de Catálisis y CYTEMAC de la Universidad del Cauca. Las muestras se prepararon mezclando el polvo cerámico sintetizado, con bromuro de potasio (KBr, Fisher

99.9%), en una relación 1:99 de muestra:KBr para formar la pastilla. Dicha pastilla se coloca en el interior del espectrofotómetro, donde inciden los haces de luz infrarroja sobre ella; por medio de una interfaz y un software denominado OMNIC podemos obtener el espectro infrarrojo de la muestra.



Figura 2.6 Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), marca Termo Nicolet IR200, utilizado en este trabajo.

Para el análisis cualitativo y semicuantitativo se hizo la deconvolución de las bandas obtenidas experimentalmente. Este proceso consiste en “descomponer” las bandas del espectro IR obtenido, con el fin de determinar las bandas “fundamentales” que la componen, permitiendo conocer el valor de todas las posibles vibraciones presentes en la muestra. Este análisis se realizó tomando el espectro infrarrojo en modo absorbancia y seleccionando una región específica para su estudio. De las posibles funciones matemáticas, simétricas o asimétricas (Gaussiana, Voig, Pseudovoig, etc), se debe elegir una para que, considerando “la superposición” de varias de ellas se origine la reconstrucción del espectro original. La diferencia entre el espectro experimental y el obtenido “teóricamente” determina la confiabilidad de la deconvolución y por lo tanto las bandas que componen el espectro. La

deconvolución se realizó en la región 400 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ , del espectro IR, mediante funciones Voig (asimétrica).

### 2.2.2 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos X es una técnica en la que, un haz de rayos X pasa a través de una muestra de la sustancia sujeta a estudio. El haz se dispersa en varias direcciones determinadas por la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Es una de las técnicas con mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas [57]. El difractómetro utilizado para la realización de esta técnica se muestra en la figura 2.7, este equipo pertenece al instituto interdisciplinario de las ciencias de la Universidad del Quindío.



Figura 2.7 Difractómetro marca *BrukerD8 Advance*, utilizado en este trabajo

Con esta técnica se determinaron las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos obtenidos, utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , en el intervalo  $2\theta$  entre  $20^{\circ}$  y  $80^{\circ}$  a un paso de  $0.02^{\circ} / \text{min}$ .

### 2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

Para realizar este análisis se necesita poca cantidad de muestra, la cual se adiciona a un agente dispersante, generalmente alcohol isopropílico y se somete a agitación para obtener una dispersión homogénea de las partículas; luego se deposita sobre un porta-muestras [58].



Figura 2.8. Microscopio electrónico de transmisión (MET), marca JEOL JEM-1200 (Unidad de Microscopia Electrónica – Unicauca), utilizado en este trabajo.

Para las micrografías obtenidas en este trabajo, las muestras fueron analizadas con un microscopio electrónico de transmisión, JEOL- JEM 1200 EX con filamento de tungsteno, como fuente de electrones, operando a 120kV (figura 2.8) que pertenece a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca. Las muestras se montaron sobre una rejilla de cobre que contenía una membrana muy delgada. Inicialmente se colocó un poco del sólido en etanol, mezclando muy bien con la ayuda de un equipo de ultrasonido, para lograr una buena dispersión, romper los posibles

aglomerados y poder obtener imágenes de las partículas primarias. Luego se colocó una pequeña gota de la suspensión, sobre la rejilla, y se dejó secar a temperatura ambiente; la rejilla con la muestra se colocó en el porta-muestra del equipo.

#### **2.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido**

Los polvos cerámicos del sistema BNKT-KNN, obtenidos por los métodos Pechini y reacción por combustión, fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo Philips modelo XL30-FEG (figura 2.9), equipado con microanálisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS); este equipo pertenece al programa en Ciencia e Engenharia de Materiais de la Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil.

Los polvos fueron dispersos en alcohol isopropílico de pureza analítica, con ayuda del ultrasonido. Las dispersiones fueron goteadas en la superficie de un porta-muestras metálico pulido y posteriormente recubiertas por una fina capa de oro (recubrimiento conductivo).



Figura 2.9. Microscopio electrónico de Barrido, marca Philips modelo XL30-FEG (Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil), utilizado en este trabajo.

Después de obtener los polvos cerámicos se conformaron pastillas con los polvos que tenían la fase perovskita. La elaboración de las pastillas, densificación y medidas de densidad se enuncia en los siguientes numerales:

### **2.3 Procesamiento de los polvos cerámicos**

Se hizo procesamiento de los polvos cerámicos del sistema BNT-BT que de acuerdo a las caracterizaciones de DRX presentaron la fase perovskita “pura”. Con ellos se conformaron cuerpos en verde (pastillas) a base del material, los cuales fueron posteriormente densificados mediante el proceso de sinterización.

#### **2.3.1 Conformación del cuerpo en verde**

Para la conformación de las pastillas de polvos cerámicos del sistema (1-x)BNT-xBT se tuvo en cuenta el siguiente proceso:

- ✓ En 3 ml de agua destilada y a una temperatura de entre 40 y 45°C se agregaron 0.006 g de alcohol polivinílico (PVE, Aldrich 99%), la solución se agitó por 3 min aproximadamente. La cantidad de aglomerante usada es ~ el 2% del peso total del polvo cerámico a prensar.
- ✓ A esta solución se le agregaron 0.3 g del polvo cerámico y se agitó hasta que la solución se tornara uniforme.
- ✓ Finalmente se dejó precipitar y se llevó la solución a una estufa a 120°C para que el agua se evaporara y obtuviéramos así los polvos cerámicos secos para conformar las pastillas.
- ✓ Los polvos secos fueron prensados uniaxialmente a una presión de 3 toneladas (valor determinado experimentalmente), empleando para ello una prensa hidráulica marca Carver 4350L y un troquel de 13 mm de diámetro en forma de cilindro, figura 2.10, propiedad del grupo de Bajas Temperaturas FISBATEM del departamento de Física

Una vez hechas las pastillas para cada concentración, se procedió a sinterizarlas a diferentes temperaturas entre 1100 y 1200°C, y diferentes intervalos de tiempo, entre 2 y 4 horas, fue usado un horno carbolite RHF 1600 (figura 2.11) que pertenece al grupo CYTEMAC. Las variaciones de temperatura y tiempo fueron hechas con el fin de conseguir los mejores valores de estos parámetros que permitan obtener muestras cerámicas con gran densificación



(a)



(b)

Figura 2.10. (a) Troquel en forma de cilindro, (b) Prensa Hidráulica utilizada para la elaboración de las pastillas en "verde"

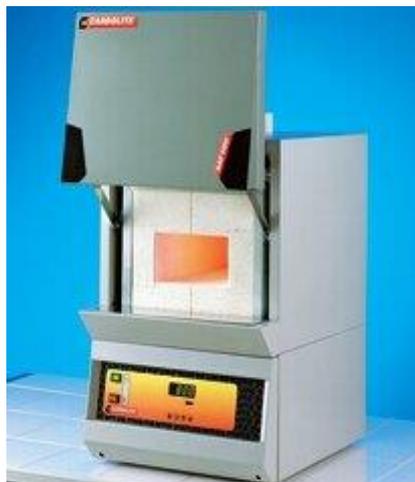


Figura 2.11 Horno de sinterización de las pastillas de polvos cerámicos sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$

El programa de calentamiento contiene una rampa a la temperatura de 500°C durante 2 horas para garantizar la remoción de residuos orgánicos del aglomerante empleado en la conformación de la pastilla, una ilustración del programa seguido para el proceso de sinterización se muestra en la figura 2.12.

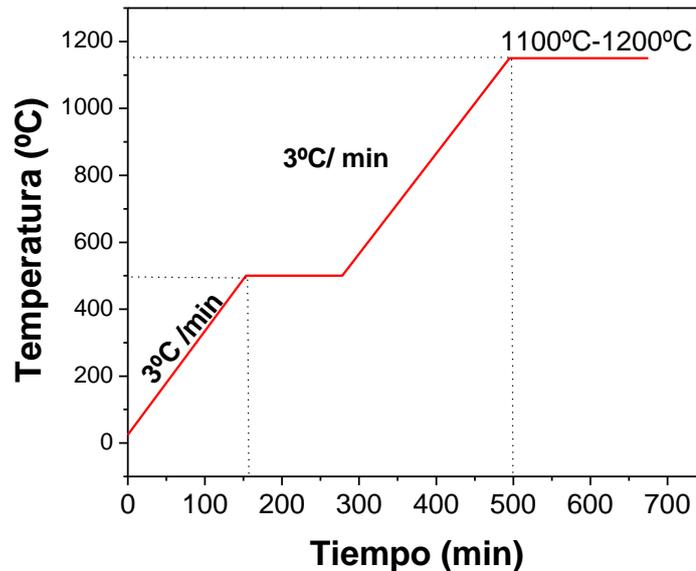


Figura 2.12 Programa de calentamiento empleado durante el proceso de sinterización de las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados en este trabajo

### 2.3.2 Medidas de densidad

Teniendo en cuenta que las pastillas obtenidas después de la sinterización no fueron físicamente uniformes el mejor método que se utilizó para calcular sus densidades fue el Principio de Arquímedes de tal manera que se utilizó un montaje en el que pudiéramos obtener los mejores resultados de densidad, tal montaje es mostrado en la figura 2.13. Para eso fue medida la masa del cuerpo inicialmente en el aire ( $m_s$ ), posteriormente la masa del montaje completo y la pastilla ( $m_T$ ) y después, la masa del montaje sin la pastilla ( $m_b$ ). La densidad del material  $\rho_s$  viene dada por la ecuación:

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_T - m_b} \rho_L \quad (11)$$

Donde,

$\rho_s$  = densidad de la pastilla

$m_s$  = masa de las pastilla en seco

$m_T$  = masa del recipiente + agua destilada + pastilla sumergida

$m_b$  = masa del recipiente + agua destilada

$\rho_L$  = densidad del agua destilada

Este método de determinación de la densidad requiere que los materiales se encuentren lo suficientemente densos de modo que no sufran roturas al sumergirlos en el líquido de referencia. Por lo tanto, no es un método recomendable para la determinación de densidad de materiales en “verde” [46].

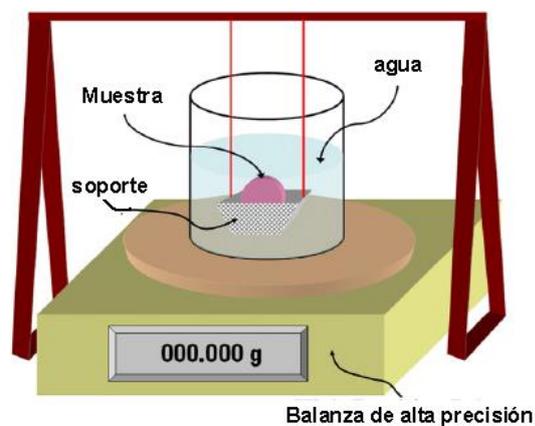


Figura 2.13 Montaje diseñado para el cálculo de la densidad de las pastillas de polvos cerámicos mediante el Principio de Arquímedes.

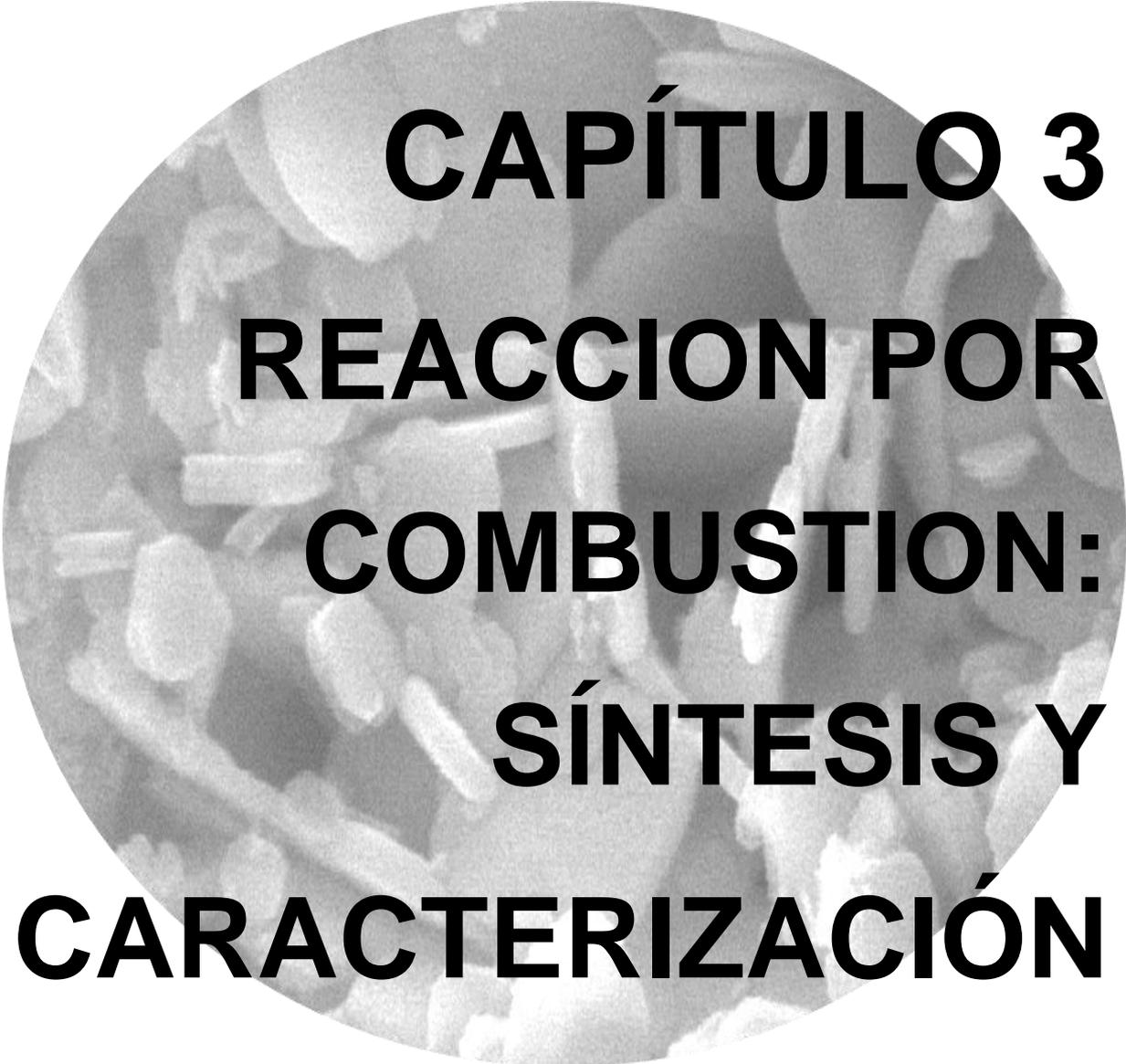
### 2.3.3. Caracterización eléctrica

Las pastillas con los mayores valores de densidad fueron pulidas con carburo de silicio con varias granulometrías con el fin de que sus superficies quedaran paralelas. Posteriormente a las muestras se le colocaron electrodos de plata metalizados a 700°C, para medir la dependencia de la permitividad dieléctrica

relativa y las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia. Los datos fueron tomados durante el calentamiento en un amplio rango de temperaturas utilizando un horno programable. Se utilizó para esto un analizador de impedancia Hewlett Packard, modelo 4194A (figura 2.14) acoplado a un computador controlado por una interface que permite obtener los datos mencionados. Las medidas fueron realizadas en el Departament de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya.



Figura 2.14 Analizador de impedancia Hewlett Packard modelo 4194A

A circular inset image showing a grayscale micrograph of a porous, interconnected network of fibers or filaments, likely representing a catalyst support or a reaction medium. The structure is highly porous and irregular.

**CAPÍTULO 3**  
**REACCION POR**  
**COMBUSTION:**  
**SÍNTESIS Y**  
**CARACTERIZACIÓN**

El análisis de las caracterizaciones realizadas a los polvos sintetizados por el método de reacción por combustión se enfocó en evaluar el efecto de la concentración de bario en las características del sistema  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Con este fin fueron sintetizados polvos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ , para valores de  $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$  tal como se describió en el apartado 2.1.1. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los polvos sintetizados

### 3.1. Caracterización de los polvos por espectroscopia infrarroja.

Los resultados de los FTIR de los polvos calcinados a  $\sim 600^\circ\text{C}$ , en un rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , se muestran en la figura 3.1.

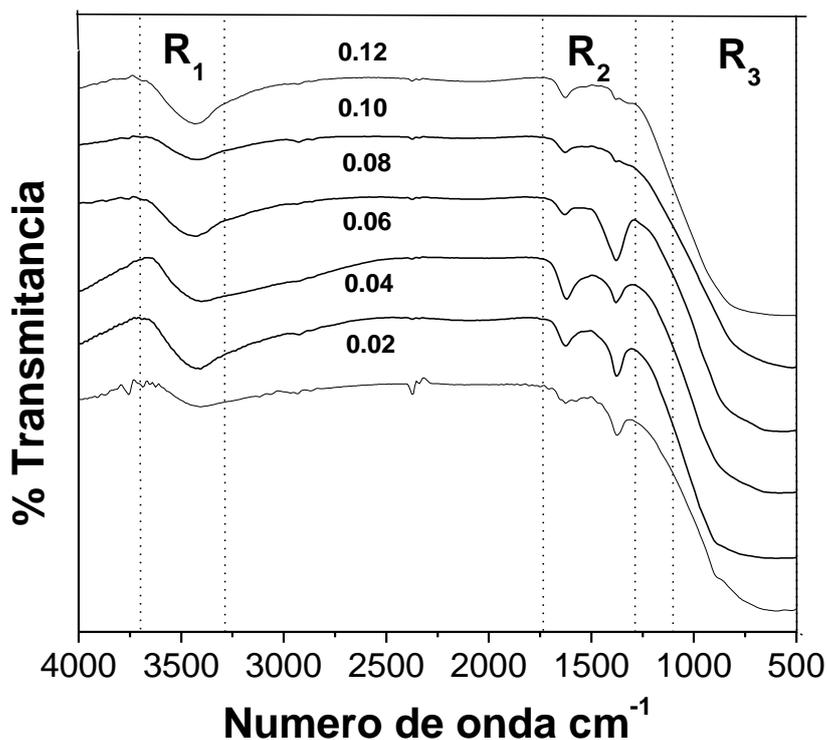


Figura 3.1. Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  obtenido por el método reacción por combustión y tratados térmicamente a  $600^\circ\text{C}$ .

En el rango mencionado se pueden diferenciar tres regiones, las cuales pueden ser identificadas como:

- La banda ubicada en torno a  $3500\text{ cm}^{-1}$  ( $R_1$ ) se identifica como agua estructural [59].
- Entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $R_2$ ) se encuentran las bandas asociadas a carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). La banda a  $1440\text{ cm}^{-1}$  puede contener información del modo vibracional de tensión asimétrico del ion carbonato simple ( $\text{C}=\text{O}$ ) y de los modos vibracionales del ligando carbonato unidentado ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ ), tensión asimétrica a  $1480\text{ cm}^{-1}$  y simétrica a  $1370\text{ cm}^{-1}$  [59].
- Entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $R_3$ ) se encuentran las bandas que corresponden a grupos funcionales que contienen los iones que conforman el sistema BNT-BT, por tanto esta es la región de interés.

La región de interés ( $R_3$ ), presentada en la figura 3.2, fue analizada mediante el proceso de deconvolución (descrito en el capítulo 2, apartado 2.4); este proceso permite hacer un análisis más detallado a cada uno de los espectros obtenidos para cada estequiometría. La región  $R_3$  (figura 3.2), a simple vista no presenta alteraciones significativas con el aumento del porcentaje de bario, por esta razón, para hacer un análisis detallado del efecto de la inclusión del bario en la estructura, se decidió hacer el proceso de deconvolución para las concentraciones  $x=0.02, 0.04, 0.08$  y  $0.10$ , esta deconvolución es presentada en la figura 3.3.

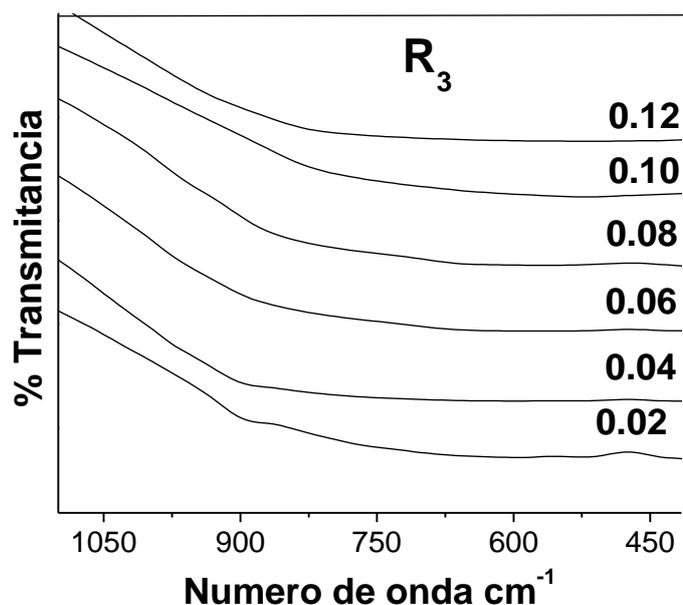


Figura 3.2. Región de interés del espectro IR del sistema BNT-BT

Mediante el proceso de deconvolución se evidenció que la variación en la estequiometría (valor de  $x$ ) afectó las bandas obtenidas.

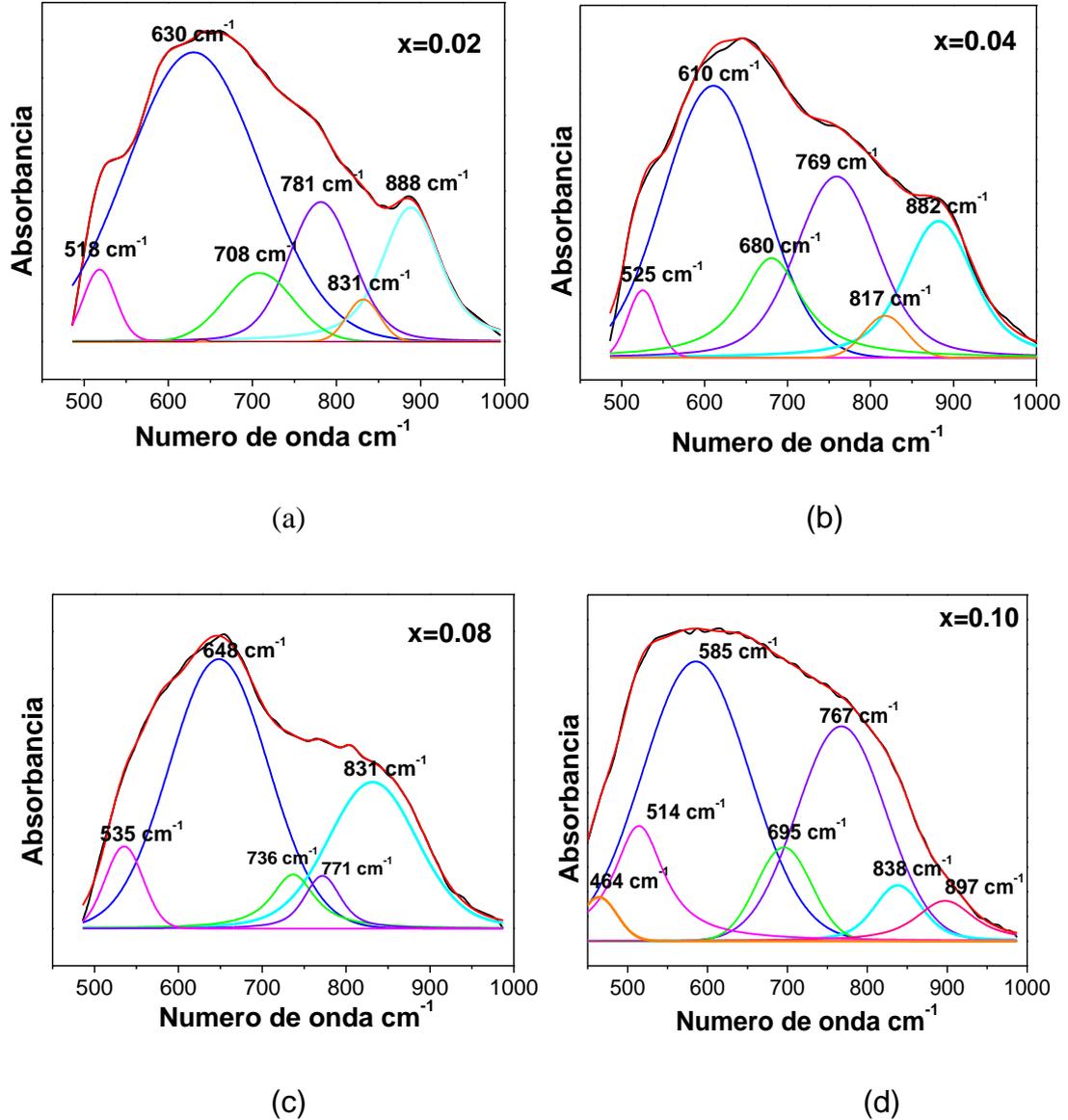


Figura 3.3 Deconvolución de la región R3 para el sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para las concentraciones con (a)  $x=0.02$ , (b)  $x=0.04$ , (c)  $x=0.08$  y (d)  $x=0.10$ .

La figura 3.3 muestra claramente que la inclusión del bario modifica los enlaces presentes en la estructura del BNT. Analizaremos inicialmente la banda que corresponde a enlaces Ti-O en el octaedro  $\text{TiO}_6$ , característico de la estructura perovskita; cuando  $x=0.02$  esta banda se ubica a  $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$  [60]

(figura 3.3a), pasando a ocupar una posición de  $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$  [60] cuando el dopaje aumenta a 4%. En el caso  $x=2\%$ , también se presenta una banda a  $708 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al mismo enlace [60]; cuando el bario se incrementa a 4% las bandas presentes y que corresponden a este enlace se encuentran a  $680$  y  $769 \text{ cm}^{-1}$  [60]. Para un 8% de dopante, concentración que presenta un porcentaje mínimo de fase perovskita, la banda Ti-O se encuentra a  $648 \text{ cm}^{-1}$  [61, 62], siendo la disminución notable de la fase perovskita el origen del corrimiento de la banda. Cuando el porcentaje de BT se incrementa en un 10% se observa que la banda ubicada a  $648 \text{ cm}^{-1}$  sufre un desdoblamiento, generando dos bandas a  $585$  y  $767 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo ambas a enlaces Ti-O [60, 61] no asociados a la fase perovskita, ya que para esta concentración solo se observa presencia de óxidos de bismuto, titanio y bario (confirmado por DRX-figura 3.4).

En segundo lugar analizamos las bandas correspondientes al enlace Bi-O, en la figura 3.3a (2% BT), observamos bandas alrededor de  $888 \text{ cm}^{-1}$  asociada al enlace Bi-O [63] y  $831 \text{ cm}^{-1}$  relacionada con el enlace Bi-O en  $[\text{BiO}_3]$  [64], cuando el BT se incrementa en un 4% (figura 3.3b), vemos un leve desplazamiento de las bandas a menores números de onda,  $882 \text{ cm}^{-1}$  y  $817 \text{ cm}^{-1}$ , asociados de igual forma a enlaces Bi-O [63]. Para un dopaje de 8% de BT (figura 3.3c), la banda a  $831 \text{ cm}^{-1}$  relacionada con el enlace Bi-O en  $[\text{BiO}_3]$  [64] sufre un incremento considerable, debido a la modificación del entorno en el que se encuentran estos enlaces, ya que el porcentaje de fase perovskita observado para las dos primeras concentraciones de dopante decrece considerablemente y finalmente para un 10% de BT (figura 3.3c) se encuentran bandas a  $838$  y  $897 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces Bi-O existentes en los óxidos presentes a esta concentración ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$  y  $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$ ) identificados por difracción de rayos-X (figura 3.4). Para este porcentaje de dopante también se encuentran dos bandas a  $695 \text{ cm}^{-1}$  y  $736 \text{ cm}^{-1}$  que pertenecen al enlace Bi-O “stretching” en  $[\text{BiO}_3]$  [61, 65]

### 3.2. Caracterización por difracción de rayos-X

Los polvos cerámicos obtenidos del proceso de combustión, se calcinaron a 600°C/2h y se caracterizaron mediante la difracción de rayos X (DRX). La elección de esta temperatura y tiempo se realizó con el fin de establecer una comparación con el método Pechini, en el cual se utilizó esta temperatura de calcinación. En la figura 3.4 se muestran los difractogramas obtenidos para las diferentes estequiometrias (valor de x) del sistema, en ella se puede observar que no se obtuvo la fase perovskita pura.

Para  $0.02 < x < 0.06$  se obtuvo como fase mayoritaria la fase perovskita  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , CIF (Crystallographic Information File) número 2103295 y como fases secundarias  $\text{Bi}_2\text{O}_7$  tetragonal (PDF-75-993) y en un porcentaje mínimo el  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (PDF-47-398). Para  $x=0.08$  sólo se presenta esta última fase como fase secundaria, pero la intensidad de todos los picos decrece significativamente, lo que persiste para dopajes mayores siendo que para  $x=0.10$  y  $0.12$  sólo coexisten óxidos de bismuto y bario ( $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$  PDF-81-2092). Esta disminución apreciable de los picos de difracción puede deberse a la pobre cristalización lograda en este método para estas estequiometrias, lo que se corrobora con la presencia del  $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$  [66], debido posiblemente a que la energía suplida por el combustible no logró cristalizar este complejo sistema.

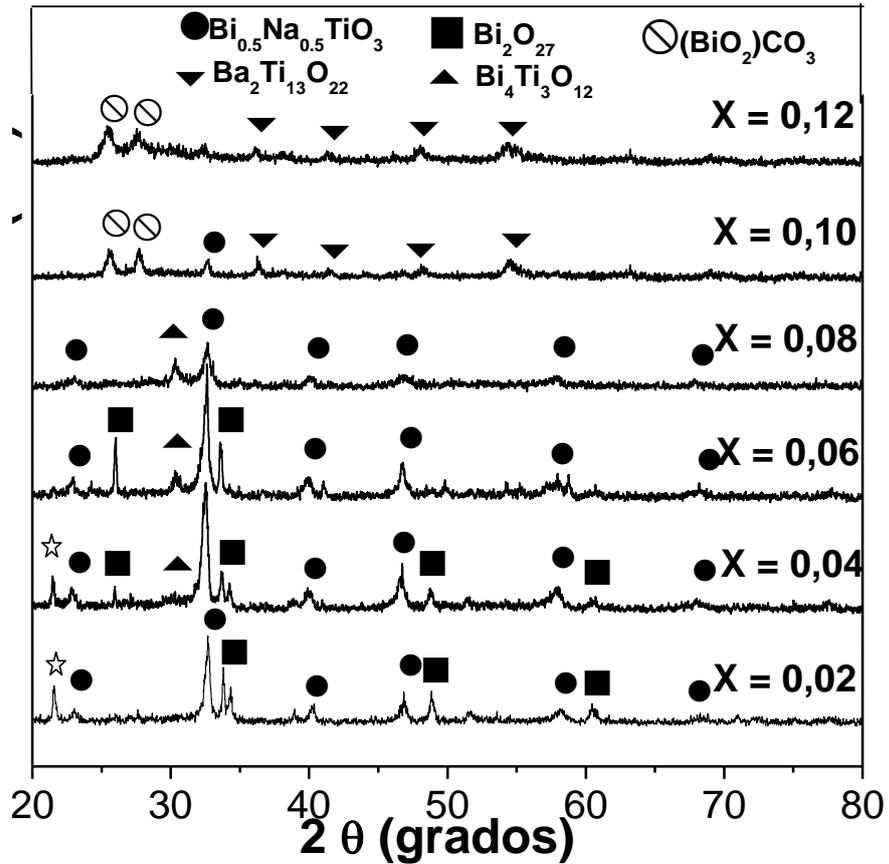


Figura 3.4. Difractograma de polvos cerámicos de (1-x)BNT-xBT obtenidos por reacción de combustión para diferentes concentraciones de BT, tratados térmicamente a 600°C durante 2 horas

### 3.3. Caracterización por microscopía electrónica de Transmisión.

Para conocer el tamaño y la morfología de las partículas de los polvos sintetizados se utilizó microscopía electrónica de transmisión, las micrografías correspondientes a  $x=0.02$  y  $0.06$ , son presentadas en las figuras 3.5 (a) y (b) respectivamente. En la figura 3.5(a) se observan partículas con forma irregular y bordes suaves, de dos tamaños diferentes, las mayores tienen tamaño superior a los 100nm y el otro grupo tiene tamaño mucho menor a este. Por otro lado en la figura 3.5(b) se aprecian las partículas ligeramente más pequeñas pero conservando su forma irregular.

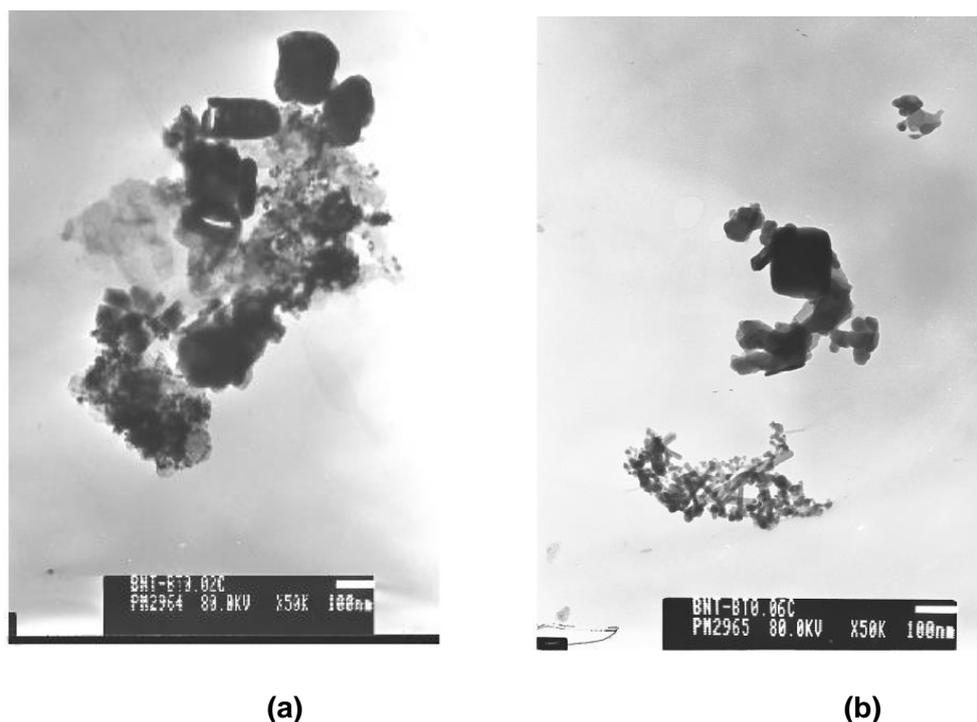


Figura 3.5. Micrografías de transmisión de polvos de BNT-BT para contenido de BT de (a) 0.02, (b) 0.06

### 3.4. Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Los polvos cerámicos del sistema BNT-BT obtenidos mediante el método reacción por combustión, con  $x=0.06$ , calcinados a  $600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ , se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología y el tamaño de las partículas y por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para determinar los elementos presentes en los polvos cerámicos y comparar estos resultados con las micrografías realizadas a los polvos obtenidos por el método Pechini a esta temperatura y tiempo de calcinación. Las micrografías presentadas en las figura 3.6 (a) y (b), se obtuvieron a un aumento de  $50000\times$  y  $100000\times$ , respectivamente; en ellas se puede observar que las partículas tienen tamaño no homogéneo, entre 200 y 500 nm, forma hexagonal y un espesor de 50 nm aproximadamente. Las caracterizaciones de MEB y EDS del sistema en estudio se muestran en las figuras 3.6 y 3.7 respectivamente, para los valores de  $x=0.06$ .

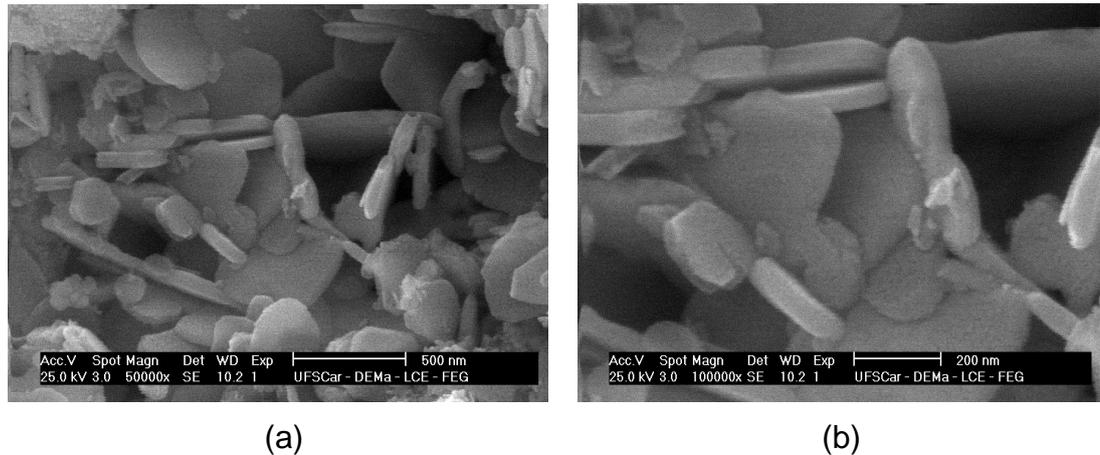


Figura 3.6 Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.06$  y para diferentes aumentos (a) 50000x y (b) 100000x

El espectro de energía dispersiva, mostrado en la figura 3.7 corresponde a la región señalada con un círculo en la micrografía presentada en la parte superior derecha del espectro; en él se corrobora la presencia de Bi, Ti, y O en el sistema. La presencia de Al y Au en los espectros se explica a partir del montaje realizado en la caracterización, pues los polvos cerámicos fueron dispuestos sobre un porta-muestras de Al y luego metalizados con Au para crear una capa conductora, que permita el flujo del haz de electrones incidentes, lo que protege la muestra de ser quemada por estos.

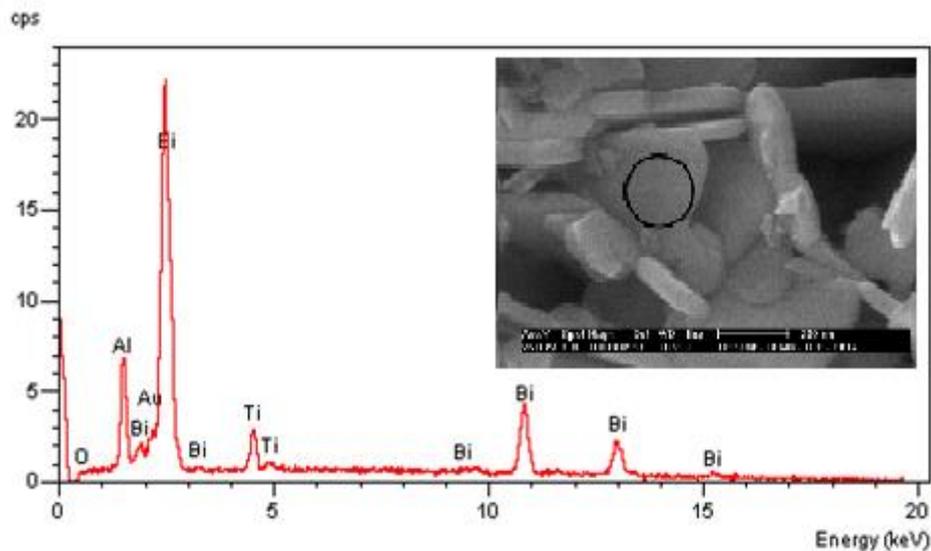
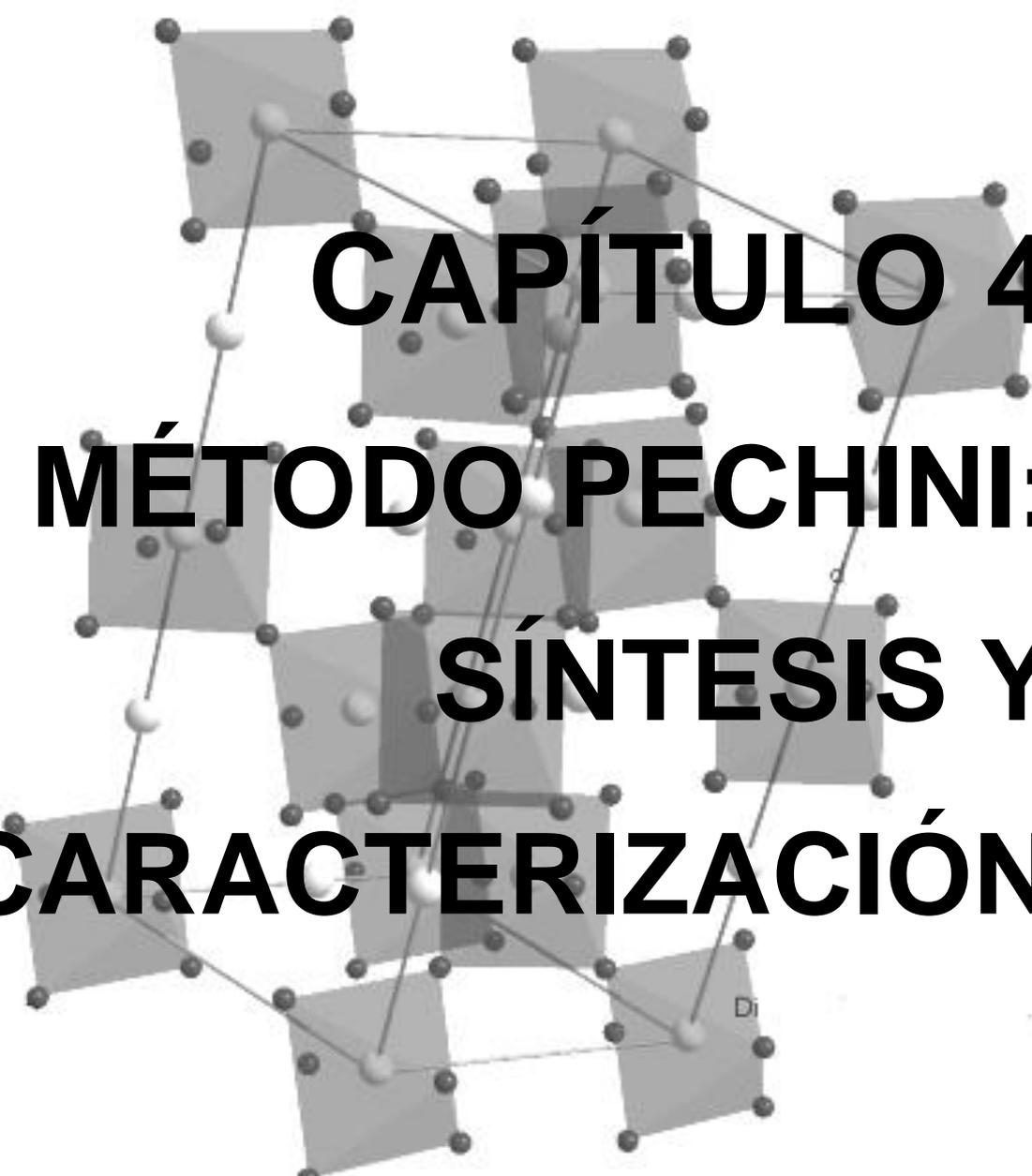


Figura 3.7 Espectroscopia de energía dispersiva, obtenida para polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.06$ ; el análisis fue realizado en la región señalada con un círculo.

Como no fue lograda la obtención de polvos monofásicos (fase perovskita) del sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  por el método de combustión, se decidió utilizar como método alternativo el método Pechini, los resultados obtenidos se presentan en el capítulo siguiente.



**CAPÍTULO 4**  
**MÉTODO PECHINI:**  
**SÍNTESIS Y**  
**CARACTERIZACIÓN**

El análisis de las caracterizaciones realizadas a los polvos sintetizados por el método Pechini se enfocó en evaluar el efecto de la concentración de bario en las características del sistema  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ; con este fin fueron sintetizados polvos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ , para valores de  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$  tal como se describió en el apartado 2.1.1. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los polvos sintetizados

Los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini, pre-calcinados y tratados térmicamente a  $600^\circ\text{C}$  durante 2 h se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, los resultados se indican a continuación.

#### **4.1. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja**

La caracterización con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó a los polvos cerámicos del sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  ( $x= 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$ ) calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , los resultados de los FTIR se muestran en la figura 4.1.

Como se explicó en el apartado 3.1, donde se presenta el espectro infrarrojo para los polvos sintetizados por el método de combustión en ese mismo rango de números de onda, en la figura 4.1 se pueden diferenciar tres regiones, las cuales son idénticas a las presentadas en la figura 3.1 (espectro de los polvos sintetizados por combustión), todas las bandas presentes fueron identificadas y en el apartado 3.1 se hace una descripción detallada de las bandas presentes.

La región de interés,  $R_3$ , se presenta con detalle en la figura 4.2, la cual difiere de la región  $R_3$  obtenida para los polvos sintetizados por reacción de combustión, a simple vista las bandas obtenidas para los polvos sintetizados por el método Pechini son más pronunciadas. Para hacer un análisis detallado se realizó el proceso de deconvolución para esta región (figura 4.2)

y para las mismas concentraciones analizadas en el proceso de reacción de combustión, con el fin de comprar la incidencia del método en el proceso de síntesis.

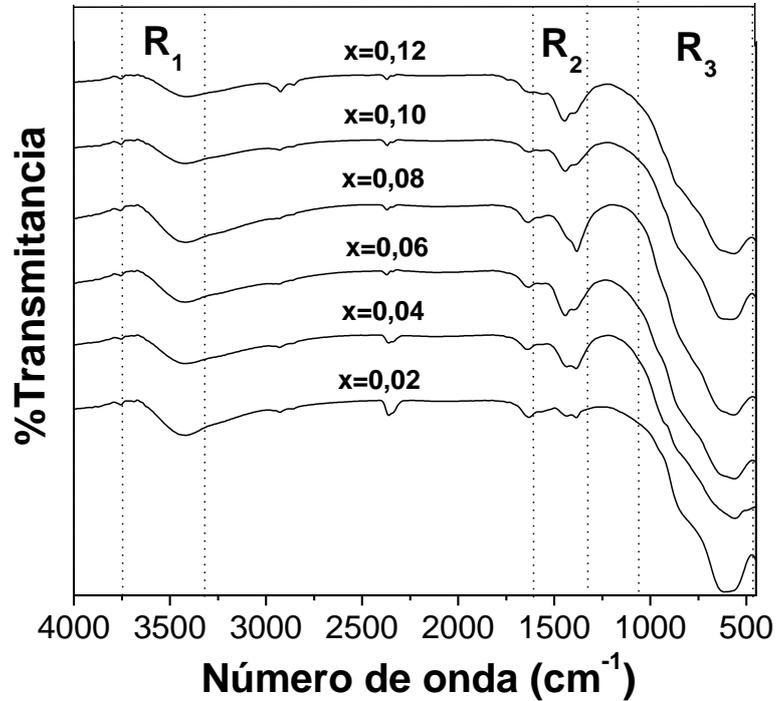


Figura 4.1. Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$  obtenido por el método Pechini y tratados térmicamente a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

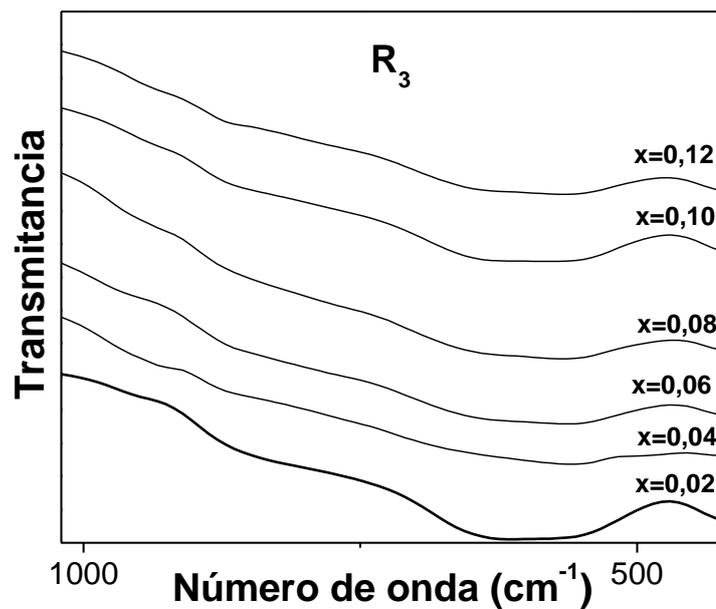


Figura 4.2. Zona de interés del espectro IR del sistema BNT-BT obtenido por el método Pechini

El proceso de deconvolución de la región 3, del espectro presentado en la figura 4.2, fue realizado a cuatro de los espectros presentados en esta figura, que corresponden a las concentraciones  $X=0.02$ ,  $0.04$ ,  $0.08$  y  $0.10$ ; este análisis se presenta en la figura 4.3. Mediante este proceso se evidenció que la variación en la estequiometría (valor de  $x$ ) afectó las bandas obtenidas. En la figura 4.3 se muestran las gráficas correspondientes.

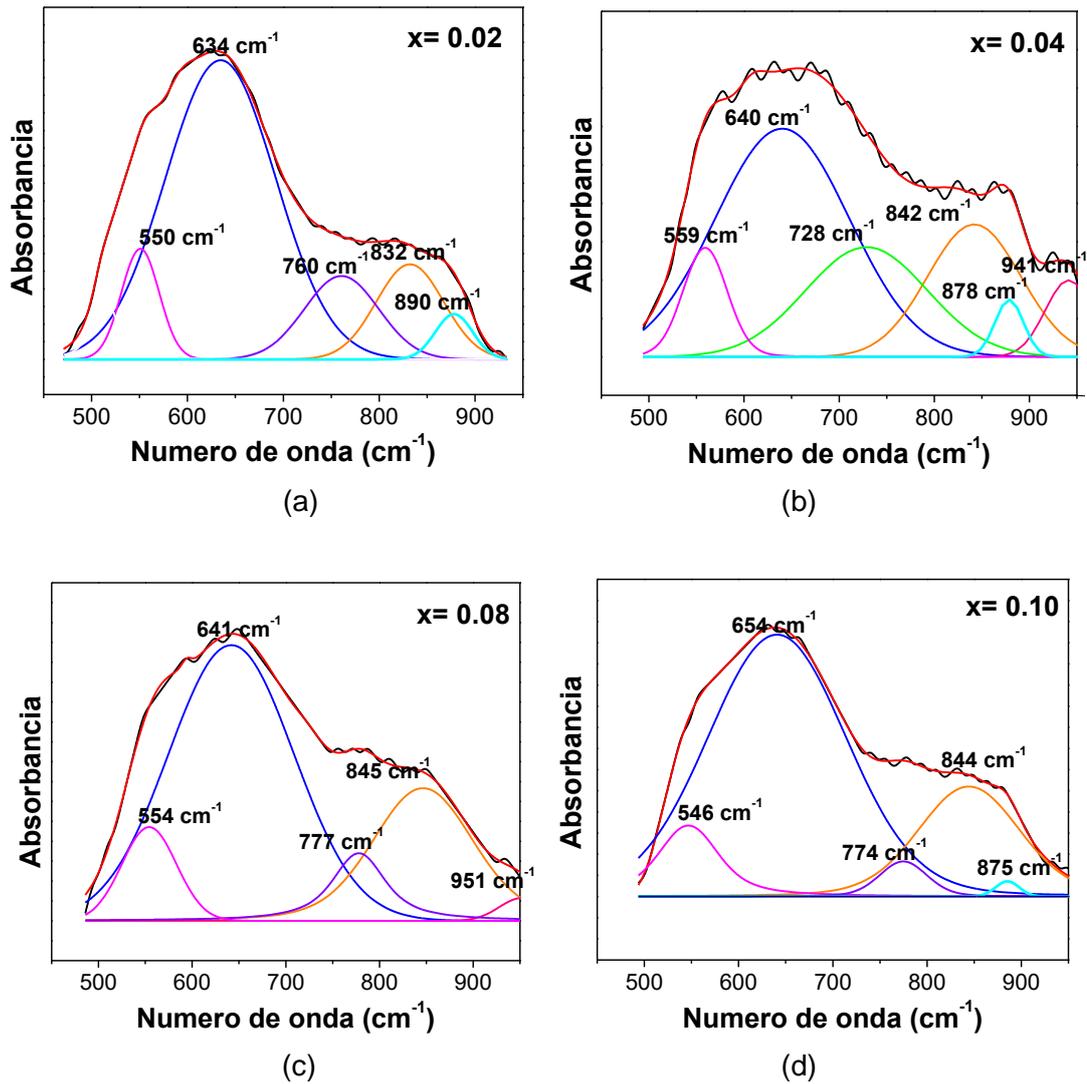


Figura 4.3 Deconvolución de la región R3 para el sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para las concentraciones con (a)  $x=0.02$ , (b)  $x=0.04$ , (c)  $x=0.08$  y (d)  $x=0.10$ .

La figura 4.3(a), correspondiente a un dopaje de 2% de BT, se observa una banda principal a  $634\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a enlaces Ti-O en el octaedro

[TiO<sub>6</sub>] de la estructura perovskita [60], también se presentan bandas a 550 y 760 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a enlaces Ti-O [60]. La banda a 832 cm<sup>-1</sup> está asociada a enlaces Bi-O en [BiO<sub>3</sub>] [64] y la presente a 880 cm<sup>-1</sup> a enlaces Bi-O [63]. Cuando el porcentaje de BT se incrementa a 4% (figura 4.3b), las bandas relacionadas con los enlaces Ti-O sufren un ligero desplazamiento, presentándose a números de onda de 559 y 640cm<sup>-1</sup> [60], pudiéndose concluir que la inclusión del Ba<sup>+2</sup> (r<sub>Ba(+2)</sub>:1,36 Å) con radio mucho mayor que el Na<sup>+1</sup> (r<sub>Na(+1)</sub>:1,02 Å) y el Bi<sup>+3</sup> (r<sub>Bi(+3)</sub>:0,96 Å) perturba el entorno que existe en la estructura, pudiendo ocasionar una deformación de esta. Los enlaces Bi-O para esta concentración de BT se presentan a 728 cm<sup>-1</sup> [67] y 842 cm<sup>-1</sup> [64], la banda que aparece a 941 cm<sup>-1</sup> puede deberse a enlaces formados por el catión dopante. Para una concentración de 8% de BT, las bandas presentes, para 4% de BT, no sufren una modificación apreciable, solo aparece una banda a 777 cm<sup>-1</sup> relacionada con el enlace Ti-O [60]. Cuando la concentración de BT aumenta a un 10%, se observan sólo bandas correspondientes a enlaces Bi-O y Ti-O descritas anteriormente.

Las vibraciones Na-O y Ba-O presentan bandas de absorción características del infrarrojo por debajo de los 400cm<sup>-1</sup>, por ejemplo en 100 – 120 cm<sup>-1</sup> y en 80-110 cm<sup>-1</sup> respectivamente [68], encontrándose por fuera del rango de medida, motivo por el cual no se relacionaron directamente con las bandas del sistema en estudio.

#### **4.2. Caracterización por difracción de rayos-X**

Las muestras sólidas que se caracterizaron utilizando DRX corresponden a polvos pre-calcinados a 250°C por 24 horas y tratados térmicamente, por dos horas a 600°C utilizando una velocidad de calentamiento de 3°C/min. Las concentraciones analizadas fueron x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, como lo muestra la figura 4.4.

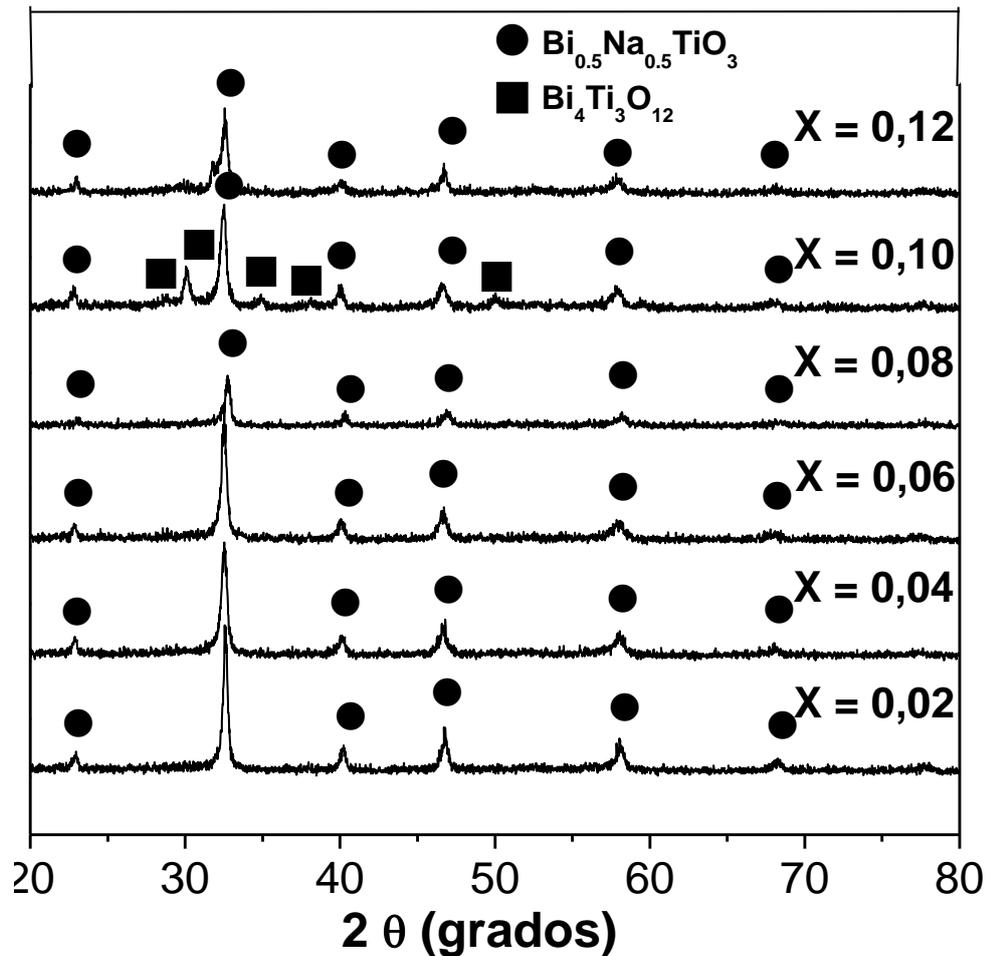


Figura. 4.4 Difractograma correspondiente a las muestras de diferentes concentraciones tratadas térmicamente a 600 °C durante 2 horas

En la figura 4.4 se observa que el sistema en estudio presenta picos de difracción característicos de la fase perovskita asociada al sistema BNT ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ), la cual presenta simetría romboédrica con grupo espacial R3C a temperatura ambiente según el CIF (Crystallographic Information File) número 2103295 [69]. La identificación del grupo espacial se realizó con la ayuda del programa CELREF V3 [70]. Sólo se presentan fases espurias para  $x=0.10$  (hecho que fue corroborado repitiendo varias veces la muestra, obteniéndose siempre el mismo resultado), esto puede ser debido a una reacomodación de los iones en la estructura cristalina para generar una transformación de fase, mediante un proceso reconstructivo; este hecho debe ser analizado con más profundidad para que pueda ser concluyente.

En la figura 4.5 se identifican los planos cristalográficos para los patrones de difracción de los polvos cerámicos del sistema BNT-BT con  $x=0.02, 0.04, 0.06,$  y  $0.08$  calcinados a  $600^{\circ}\text{C}$  durante dos horas. La evolución del patrón de difracción con respecto al valor de  $x$  se caracteriza por conservar los picos de la fase perovskita y el dominio de la simetría romboédrica con grupo espacial  $R3c$  característicos del sistema BNT.

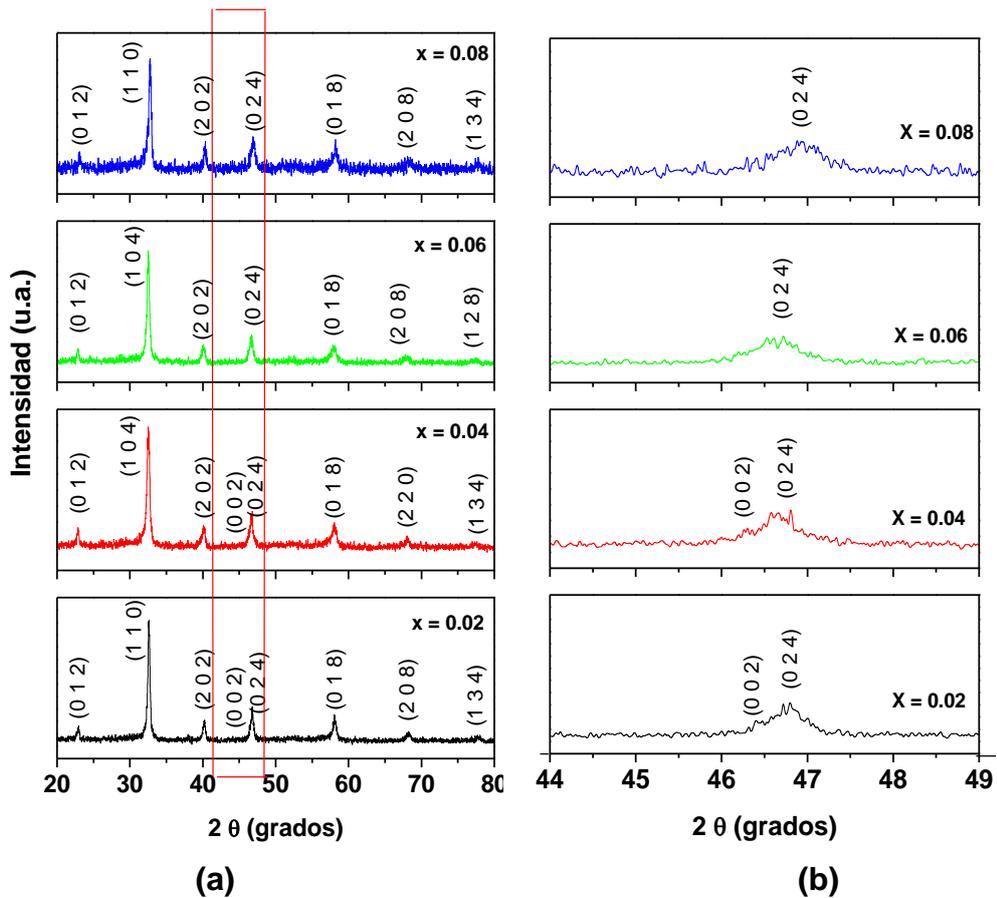


Figura 4.5. Difractograma correspondiente a las muestras de diferentes concentraciones tratadas térmicamente a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, a) rango entre 20-80 grados b) rango entre 44-49 grados

En esta figura se observa un pequeño desplazamiento del pico de difracción  $44^{\circ} < 2\theta < 47^{\circ}$ , lo cual evidencia una reorganización de la estructura cristalina cuando se varía la estequiometría del sistema, diferentes valores de  $x$  estudiados (debida a la diferencia que existe entre los radios iónicos del  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}^+}=1.02 \text{ \AA}$ ), del  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r_{\text{Bi}^{3+}}=0.96 \text{ \AA}$ ) y del  $\text{Ba}^+$  ( $r_{\text{Ba}^+}=1.35 \text{ \AA}$ )). Debido a que en

la temperatura de calcinación utilizada no se logra una cristalización óptima de la muestra (lo que se deduce de los anchos picos de los difractogramas obtenidos), se hizo un análisis semicuantitativo a los difractogramas de la figura 4.5, utilizando el software CELREF V3 [70], de este análisis se calcularon los parámetros de red de la estructura, datos que se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros de red de los difractogramas del sistema (1-x)BNT-xBT

Concentración	Lambda	a	b	C	Alpha	Beta	Gamma
X= 0.02	1.54180	5.4939	5.4939	13.4754	90.00	90.00	120.00
X=0.04	1.54180	5.5145	5.5145	13.4791	90.00	90.00	120.00
X=0.06	1.54180	5.5149	5.5149	13.4864	90.00	90.00	120.00
X=0.08	1.54180	5.4939	5.4939	13.4754	90.00	90.00	120.00

La figura 4.6, obtenida con el software Diamond 3.2 muestra la estructura del sistema BNT para una concentración de  $x=0.02$  y la tabla 4.2 muestra las características mas relevantes que posee esta estructura.

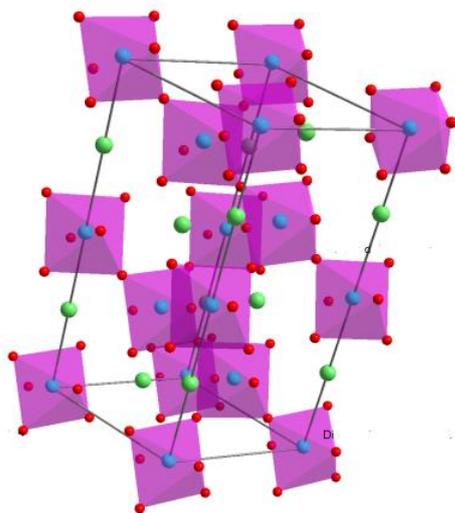


Figura 4.6 Estructura molecular del sistema BNT para una concentración de  $x=0.02$

Tabla 4.2 Características de la estructura molecular del BNT

Formula	Peso molecular	Grupo espacial	Parámetro de red	Radio de celda	Volumen de celda	Densidad
$\text{Na}_3\text{Bi}_3\text{Ti}_6\text{O}_{18}$	1271.18 g/mol	R3c-(161)	a=5.4939 c=13.4754	a/b=1.000 b/c=0.407 c/a=2.452	352.24	$5.99\text{c/m}^3$

#### 4.3. Caracterización por microscopía electrónica de Transmisión.

En la figura 4.7 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para concentraciones de 2%, 4%, 6% y 10% de BT, en ellas se puede observar partículas con tamaño y forma homogénea con tamaño aproximado de 100 nm; no se observa presencia de aglomerados pero si se observa el comienzo de la formación de cuellos entre las partículas. No se observa una gran influencia de la concentración de BT en la morfología de las partículas, sólo se observa un ligero incremento en su tamaño.

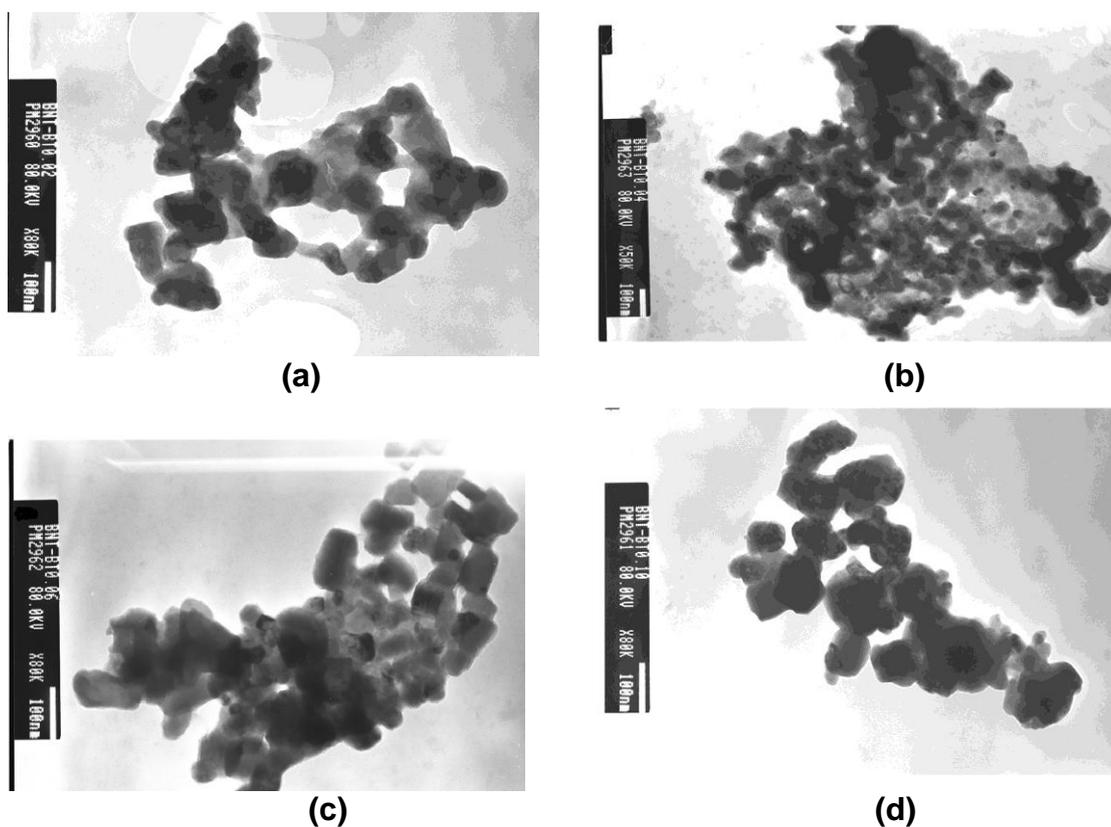


Figura 4.7 Micrografías de transmisión de polvos de  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para valores de  $x$ : (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06 y (d) 0.10

#### 4.4 Caracterización por Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido se ilustran en la figura 4.8

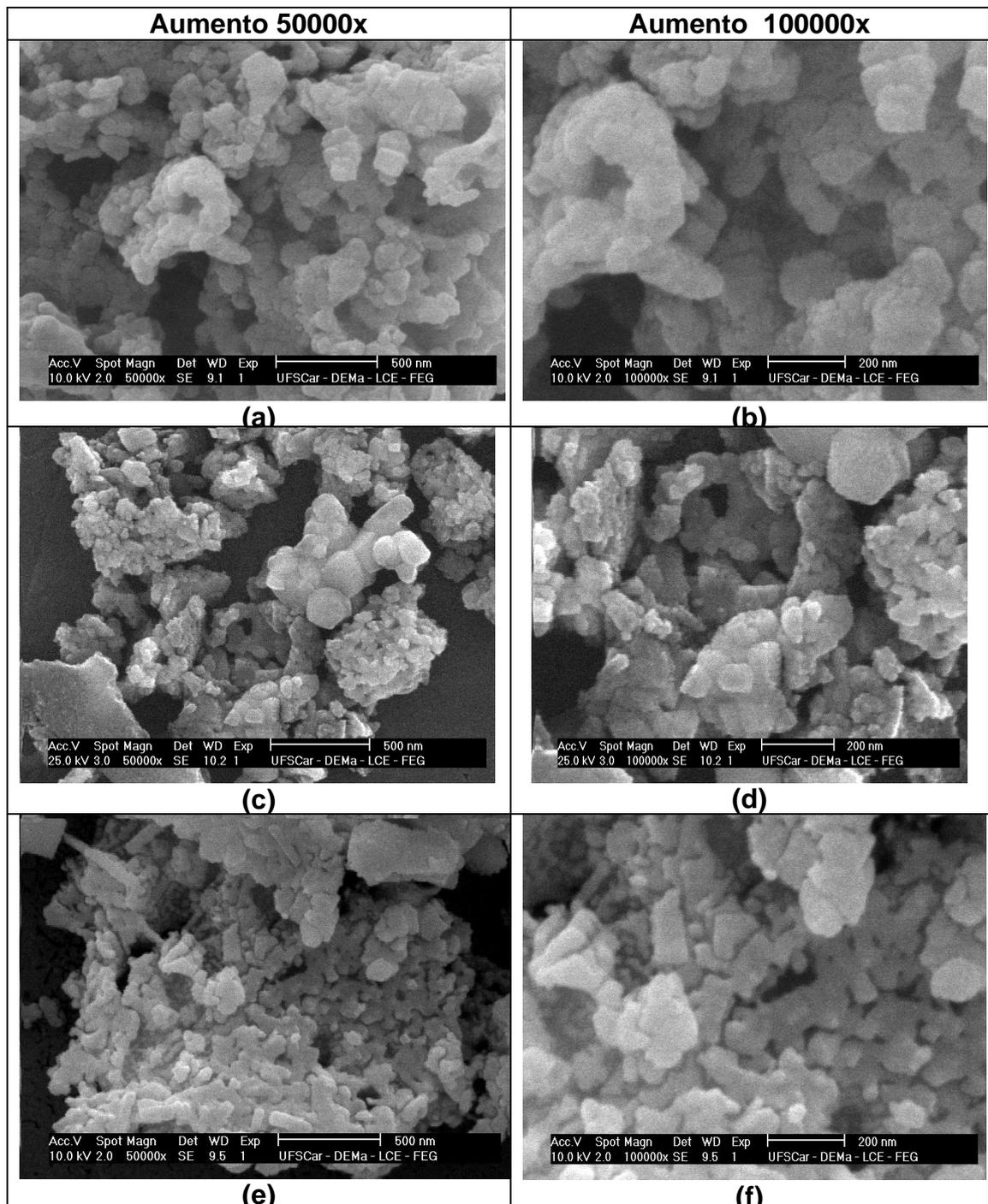


Figura 4.8 Micrografías de barrido de polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  con (a) y (b)  $x=0.02$ , (c) y (d)  $x=0.06$ , (e) y (f)  $x=0.12$  para diferentes aumentos (IZQ)  $\times 50000$ , (DER)  $\times 100000$

Los polvos cerámicos del sistema BNT-BT calcinados a 600°C/2h obtenidos mediante el método Pechini, se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB), para determinar la morfología y el tamaño de las partículas y por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), para determinar los elementos presentes en los polvos cerámicos.

Las micrografías presentadas en la figura 4.8 se obtuvieron a un aumento de 50000X y 100000X. Estas corroboran lo observado por microscopia de transmisión, ya que las partículas presentan un tamaño aproximado de 100nm, aquí se observa que el BT favorece la presencia de aglomerados. En las micrografías la formación de cuellos entre las partículas es mas clara para el mayor contenido de BT.

El análisis de EDS (figura 4.9) fue realizado para la concentración de  $x=0.06$ ; corresponde a la región señalada con un círculo en la micrografía presentada en la parte superior derecha de la figura, en él se observa la presencia de Bi, Na, Ti, Ba y O, elementos que forman parte del sistema en estudio. La presencia de Al y Au es debida al montaje que se debe realizar a las muestras para poder hacer este análisis.

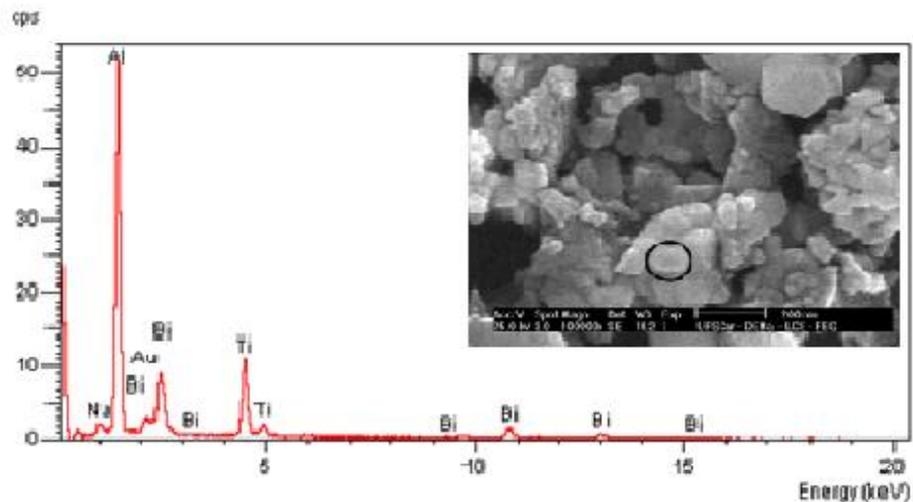


Figura 4.9 Espectroscopia de energía dispersiva, obtenida para polvos cerámicos del sistema  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$  con  $x=0.06$  en la región señalada con un círculo

## 4.5 Procesamiento de los polvos cerámicos

### 4.5.1 Conformación del cuerpo en verde

Los polvos cerámicos con la fase deseada fueron conformados en forma de disco por prensado uniaxial tal como se describe en el apartado 2.8. La tabla 4.3 muestra las densidades obtenidas usando el método de Arquímedes descrito en el capítulo 2, apartado 2.8.1

Tabla 4.3. Valores de densidad calculadas por el método Arquímedes para cada una de las concentraciones estudiadas.

Pastilla	Masa (gr)	Temperatura °C	Tiempo (horas)	P <sub>teórica</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>volumétrica</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
1	0.2522	1100	2	5.9	4.31
2	0.2361	1200	2	5.9	4.75
3	0.2343	1150	3	5.9	4.92
4	0.1211	1160	4	5.9	Fundió

Si se comparan las densidades obtenidas por el método de Arquímedes con la densidad teórica del BNT-BT que es de 5.9 g/cm<sup>3</sup>, se puede concluir que las densidades son relativamente bajas. Estas bajas densidades pueden estar relacionadas con la volatilización de los iones (Na<sup>+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) a la temperatura de sinterización.

### 4.5.2. Densificación de las muestras y medida de densidad

Los cuerpos en verde fueron sinterizados a 1150°C/2h en una atmósfera de aire. La elección de estos parámetros de sinterización se hizo tomando como referencia investigaciones realizadas sobre el sistema BNT-BT [30]. La figura 4.10 muestra las respectivas densidades volumétricas de algunas de las pastillas sinterizadas bajo estas condiciones obtenidas aplicando el método de Arquímedes para cada composición. Las pastillas presentaron densidades próximas al 85% de la densidad teórica. De manera general, las densidades de las pastillas sinterizadas aumentaron cuando se incrementa el contenido

de BT, sin embargo en ninguna de ellas se alcanzó un valor cercano al 93% de la densidad teórica ( $\sim 5.90 \text{ g/cm}^3$ ), el cual es el mínimo valor que se recomienda para realizar caracterizaciones eléctricas a las muestras. La baja densificación obtenida se puede asociar a la volatilización de Na, y Bi, la cual ocurre a temperaturas superiores a  $\sim 800^\circ\text{C}$ ; este valor es menor que las temperaturas utilizadas en el proceso de sinterización para estos sistemas ferroeléctricos. Esta es una de las principales dificultades que presentan los sistemas que contienen este tipo de elementos cuando se sinterizan a altas temperaturas [71, 72].

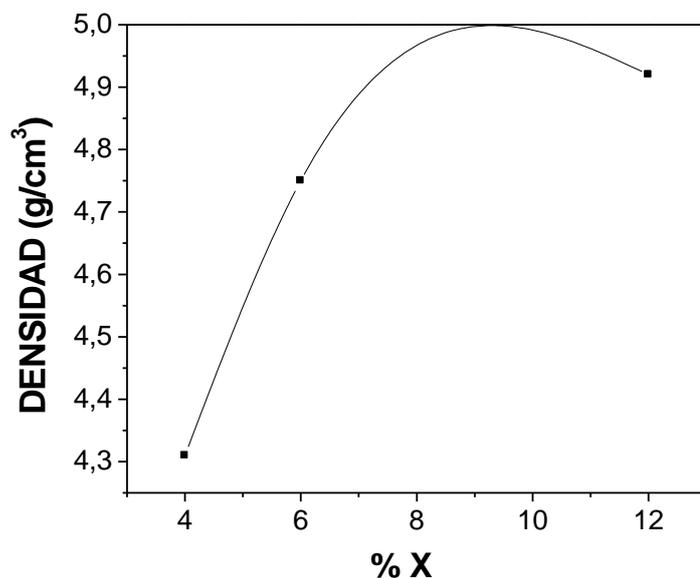


Figura 4.10 Densidad de las pastillas sinterizadas en atmósfera de aire del sistema BNT-BT para cada composición de x.

#### 4.6. Caracterización eléctrica de las muestras

Una vez sinterizado el material, se procedió a evaluar su respuesta eléctrica frente a cambios de temperatura y frecuencia. Para determinar la respuesta eléctrica con la temperatura, se midió el cambio de la constante dieléctrica en un rango entre 20 y  $480^\circ\text{C}$ . El máximo de la constante dieléctrica cambia a

valores mayores de temperatura con el aumento de la frecuencia, reflejando un comportamiento relaxor, ya que el BNT es un relaxor mientras que el BT es un ferroeléctrico normal [73]. Todas las muestras presentan un pico ancho en el valor máximo de la constante dieléctrica, sugiriendo que la transición de fase difusa, la cual es observada en muchas perovskitas y cerámicos basados en BNT [73].

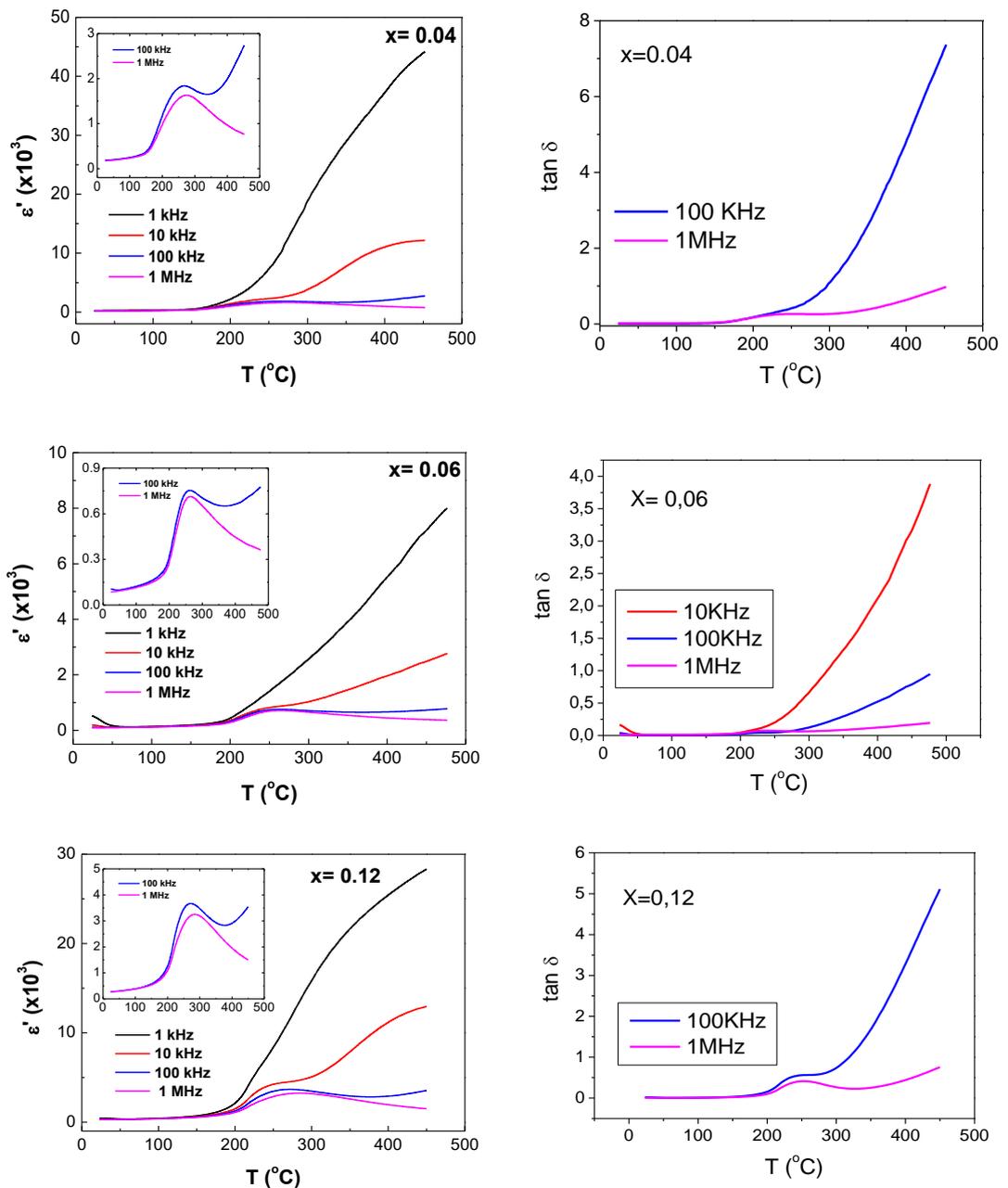


Figura 4.11. Curvas de constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura para muestras del sistema  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$

En la figura 4.11 podemos ver que hay altas pérdidas dieléctricas a altos valores de temperatura, cuyo origen es la conducción activada térmicamente, lo que hace difícil analizar el comportamiento dieléctrico de este material a alta temperatura [74]. Esto puede ser debido a la baja densidad alcanzada en las muestras sinterizadas.

En la literatura se reportan dos anomalías para el sistema BNT-BT, la primera observada a  $\sim 120^\circ\text{C}$  corresponde a la transición ferroeléctrica (romboédrica)-antiferroeléctrica (seudocúbica) y la segunda a  $\sim 300^\circ\text{C}$  es debida a la transición antiferroeléctrica-paraeléctrica [75, 2]. En los resultados obtenidos sólo se observa una transición a una temperatura de  $\sim 270^\circ\text{C}$ , cuyo valor esta entre las temperaturas de Curie del BNT ( $320^\circ\text{C}$ ) y del BT ( $120^\circ$ ), para todas las concentraciones analizadas. El gran aumento de la constante dieléctrica antes de la temperatura de transición de fase, es claro en esta figura. También podemos observar que a medida que aumentamos la concentración de BT hay una disminución en la temperatura de transición (figura 4.12).

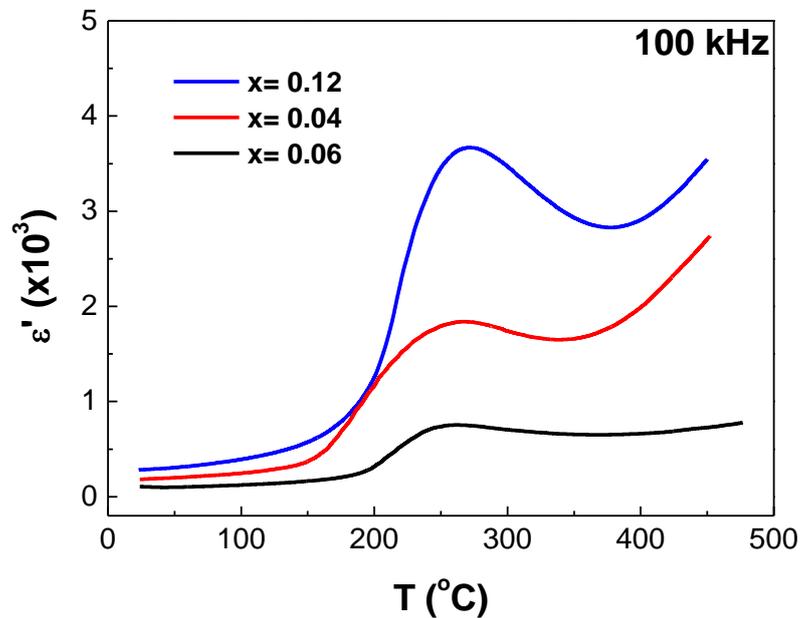


Figura 4.12. Curvas de contante dieléctrica ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura para muestras del sistema  $(1-x)\text{BNT-XBT}$  para 100KHz en  $x= 0.04, 0.06, 0.12$

En la figura 4.12 se muestra la constante dieléctrica en función de la temperatura del sistema cerámico  $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$  para una frecuencia de 100KHz, en ella podemos observar que el valor de la constante dieléctrica para  $x=0.12$  tiene un valor de 280 a temperatura ambiente y alcanza el máximo valor a la temperatura de transición para las concentraciones estudiadas; esto no es consistente, ya que el máximo valor se presenta para una composición dentro del contorno de fase morfotrópico y los resultados para el sistema BNT-BT reportan la existencia de este contorno de fase morfotrópico para composiciones en el rango  $0.04 \leq x \leq 0.06$  [76].



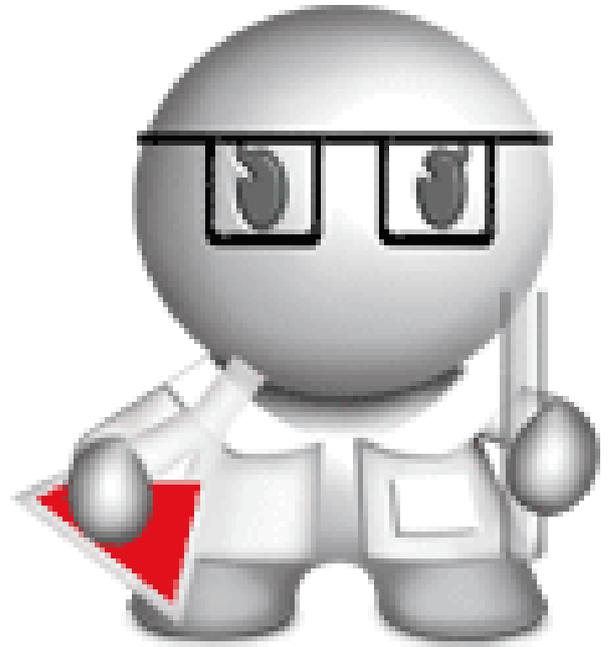
# Conclusiones y trabajos futuros

## CONCLUSIONES

- El método Pechini permitió la obtención de la fase perovskita para el sistema de interés en todas las estequiometrias estudiadas, esto evidencia que la homogeneidad a nivel molecular alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, obteniéndose partículas irregulares y de tamaño nanométrico.
- El método de reacción por combustión, para los precursores y combustibles utilizados, no permitió la formación de la fase deseada, esto puede deberse a que el combustible utilizado no libera la energía que requiere el sistema para la formación de los enlaces implícitos en la estructura perovskita.
- La incorporación de bario en la estructura cristalina del BNT, modifica su estructura cristalina, hecho que pudo ser corroborado mediante espectroscopia infrarroja. La difracción de rayos-X también evidencia un ligero corrimiento en los picos de los espectros como resultado de la diferencia de tamaño de los cationes. Para evidenciar una transición de fase en las composiciones estudiadas debe hacer tratamientos térmicos a temperaturas mayores lo que permite obtener muestras bien cristalizadas lo que hace posible hacer un análisis cuantitativo de los espectros de difracción.
- La caracterización eléctrica permitió corroborar la naturaleza relaxora del sistema en estudio, evidenciándose una sola anomalía en el rango de temperatura estudiado, contrario a lo reportado en la literatura, esto puede deberse a la pobre densificación obtenida en las muestras analizadas.

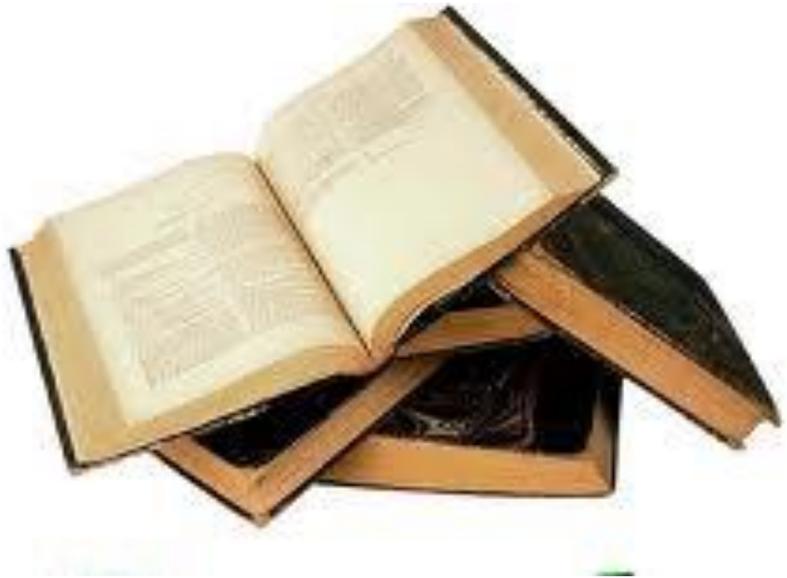
## TRABAJOS FUTUROS

- Aunque para las estequiometrías estudiadas, la literatura reporta una transición de fase, en los polvos sintetizados esta transición no es evidente, debido a la pobre cristalización de las muestras estudiadas. Teniendo en cuenta lo anterior, puede hacerse un estudio en ese mismo rango de composiciones pero tratando térmicamente el polvo a mayor temperatura lo que permite su cristalización.
- El método de reacción de combustión podría llevarse a cabo en otro ambiente de síntesis que permita obtener polvos con características homogéneas, por ejemplo el uso de un horno microondas.
- Continuidad en el estudio de la densificación, pudiendo utilizar aditivos que favorezcan el proceso de sinterización a temperaturas donde la volatilización de los elementos constituyentes del sistema sea mínima.



# Presentaciones en eventos

- V ENCUENTRO NACIONAL DE MATERIALES MÓDULO CERÁMICOS, CURSO: MATERIALES CERÁMICOS ESTRUCTURALES Y SU CARACTERIZACIÓN. Medellín 9-11 septiembre 2009. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE BARIO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y MICROESTRUCTURALES DE POLVOS BASADOS EN EL SISTEMA  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{BaTiO}_3$ .
  
- VI CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES (CIM 2011). OBTENCIÓN DE POLVOS CERÁMICOS DE BNT-BT POR EL MÉTODO PECHINI.



# Referencias

- 
- [1] MOHARANA, C. Synthesis of low loss lead free piezoelectric BNT-BT ceramic. Tesis en ingeniería cerámica. National Institute of Technology, Rourkela. 2009.
- [2] BOK-HEE KIM , SANG-JAE HAN , JONG-HWAN KIM , JEONG-HYUNG LEE , BYUNG-KUK AHN , QING XU, Electrical properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBaTiO}_3$  synthesized by emulsion method. *Ceramics International* 33, 447- 452, 2007.
- [3] SASAKI A., CHIBA T., OTSUKI E. Dielectric and Piezoelectric Properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  Systems. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, 5564-5567, 1999.
- [4] KOUNGA A.B., ZHANG S.T., JO W., GRANZOW T., RODEL J. Morphotropic phase boundary in  $(1-x) \text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xK}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  lead-free piezoceramics. *Applied Physics Letters*, 92, 222902, 2008.
- [5] MOORE J. J. AND FENG H. J. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part 1. Reaction Parameters. *Progress in Materials Science*, 39, 243-273. 1995.
- [6] UCHINO, K. Ferroelectric devices. New York: Marcell Dekker, 2000.
- [7] VAN VLACK, L. H. Physical ceramics for engineers. Massachusetts: Addison-Wesley, 1980.
- [8] HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 4, 797-818, 1999.
- [9] WILLIAM D. CALLISTER, JR, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté, S.A., 2002.
- [10] DOLALG R. ASKELAND, PRADEEP P. PHULÉ, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 4ª Edición- 2004
- [11] [http:// www.tecnun.es/asignaturas/PFM\\_Mat/Prog/Ferroelec2.pdf](http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Ferroelec2.pdf)
- [12] UNIVERSIDAD DE NAVARRA. Ferroelectricidad y piezoelectricidad. [http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM\\_Mat/Prog/Ferroelec2.pdf](http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Ferroelec2.pdf)
- [13] VALASEK, J. Properties of rochelle salt related to the piezoelectric effect. *Physical Review*, 20, 6, 639-664, 1922.

- 
- [14] PAUL B. K.; JOSHI, M. S. The effect of supersaturation on the induction period of potassium dihydrogen phosphate crystals grown from aqueous solution. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 9, 8, 1253-1256, 1976.
- [15] SHEPARD, R. Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate. *Physical Review*, 71. 12, 890-895, 1947.
- [16] MATTHIAS, B. T. Ferroelectricity. *Journal of Applied Physics*, 38, 3, 928-230, 1967.
- [17] JONA, F.; SHIRANE G. *Ferroelectric crystals*. New York: Dover Publications, 1993.
- [18] XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. New York: Elsevier Science Publishers, 1991.
- [19] ZONG, N.; SHIOSAKI T. Dielectric behavior of  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric film. *Journal of Applied Physics*, 100, 2006.
- [20] TOMBAK, A. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for RF and microwave applications. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 12, 1, 3-5, 2002.
- [21] AL-SAREEF, H. N. et al. Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes. *Journal of Electroceramics*, 1, 2, 145-153, 1997.
- [22] OH, S.H. et al. Performance and reability of low-temperature processed  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  capacitors for FeRAM applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 151, 5, F113-F117, 2004.
- [23] BERNSTEIN, J. J. et al. Micromachined high frequency ferroelectric sonar transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 44, 5, 960-969, 1997.
- [24] ZHANG, S. J. Piezoelectric materials for high power high temperature applications. *Materials Letters*, 59, 27, 3471-3475, 2005.
- [25] JAFFE, W. R.; COOK JUNIOR; JAFFE, H. *Piezoelectric ceramics*. London: Academic Press, 1971.
- [26] AZAROFF, L. V., *Elements of x-ray crystallography*. New York: Mc Graw-Hill, 1968.

- 
- [27] NYE, J. F. Physical properties of crystals. Oxford: Clarendon Press, 1990.
- [28] SAFARI, A.; PANDA, R. K.; JANAS V. F. Ferroelectrics ceramics: processing, properties & applications. Disponível em: <http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>. Acesso em: ago. 2006.
- [29] FATUZZO, E.; MERZ, W. Ferroelectricity. New York: Interscience; 1967.
- [30] LINES, M.E.; GLASS, A.M. Principles and applications of ferroelectric and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [31] SAFARI, A; PANDA, R, K; JANAS V. F. Ferroelectrics cramics: processing, properties & applications. Disponível en [www.rci.rutgers.edu/ecerg/projects/ferroelectric.html](http://www.rci.rutgers.edu/ecerg/projects/ferroelectric.html). Acesso en: ago. 2006
- [32] BIEGALSKI M.D., Epitaxially Strained Strontium Titanate. Department of Materials Science and Engineering. The Pennsylvania State University. 2006
- [33] CROSS, L.E., Relaxor Ferroelectrics. Ferroelectrics, 76, 241-267, 1987.
- [34] ANANTA S., THOMAS N.W. Fabrication of PMN and PFN ceramics by a two-stage sintering technique. Journal European Ceramic Society. 19, 629-635, 1999.
- [35] SMOLENSKII, G.A., The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics. Journal of the Physical Society of Japan, 28 supplement, 26, 1970.
- [36] SHROUT T.R., FIELDING-JR, J., Relaxor Ferroelectric Materials, in: Annual Report of the Office of Naval Research, Apêndice 18. 1990-1991.
- [37] BHALLA, A.S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure –a review of its role in ceramic science and technology. Material Research Innovation, 4, 3–26, 2000.
- [38] M. CHINMAYARANJAN. Synthesis of low loss lead free piezoelectric BNT-BT ceramic. Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, 2009.
- [39] CHENGGANG XU, DUNMIN LIN, K.W. KWOK, Structure, electrical properties and depolarization temperature of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  -  $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, Solid State Sciences, 10, 934-940, 2008.

- 
- [40] FERNÁNDEZ J. F. Influencia del Procesamiento cerámico en las relaciones microestructurales y propiedades del BaTiO<sub>3</sub>". Tesis Doctoral, U.A.M., 1990.
- [41] MOORE, J. J.; FENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I: reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 39, 275-316, 1995.
- [42] PATIL, K.C.; ARUNA, S. T.; EKAMBARAM, S. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 2, 158-165, 1997.
- [43] KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion and synthesis of nanopowder ceramic powders. *Kona Powder and Particle*, 19, 156-165, 2001.
- [44] JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, 40, 1, 71-79, 1981
- [45] PECHINI, M. P. Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some, U.S. Patent, 3, 231,.218, January 25, 1966.
- [46] FECHT H. J. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 89-110, 1996.
- [47] VARGAS M. A., Síntesis por rutas químicas y caracterización del dióxido de titanio: estudio preliminar de su acción fotocatalítica sobre células cancerígenas, Ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2010.
- [48] GRAMMATICO J. P., Preparación de titanatos de bario y plomo por el proceso sol gel. Tesis de Magister Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, abril de 1997
- [49] RAHAMAN M. N. *Ceramic Processing and Sintering*, Department of ceramic Engineering. University of Missouri-Rolla, 1995
- [50] GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. New York: John Wiley & Sons, 1976
- [51] SKOOG D. A., HOLLER F. J., NIEMAN T. A.. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. Quinta edición, 2001
- [52] CULLITY B. D. *Elements of x-ray diffraction*. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company; 1978.

- 
- [53] MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos materiais. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.
- [54] GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J. Electron Microscopy and analysis. London: Taylos & Fracis, 1988.
- [55] JONA F. SHIRANE G. Ferroelectric Crystals. New York, Dover Publications Inc., 1993.
- [56] FERNÁNDEZ C.P., Conformación de dispositivos termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), Ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2008.
- [57] E. SANDS DONALD. "Introducción a la cristalografía". Reverte, (1993), 86-90.
- [58] MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos materiais. Rio de Janeiro: e-papers, 2002
- [59] NAKAMOTO K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. 5th edition, 1997.
- [60] TELLEZ L., RUBIO F., PEÑA R., RUBIO J.. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerizacion de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en precencia de TBT (tetrabutiltitanio). Bol. Soc. Esp. Ceram. 43 [5] 883-890 (2004).
- [61]. ARDELEAN I., CORA S., RUSU D. EPR and FT-IR spectroscopic studies of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  glasses. Journal of Physica B, 403, 3682-3685, 2008.
- [62] LAUGIER J. y BOCHU B. CELREF V3. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46. 38402 Saint Martin d'Hères. 2000
- [63] ARDELEAN I., CORA SIMONA, IONCU V., Structural investigation of  $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses by FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopies. journal of optoelectronics and advanced materials 8, 5, 1843 – 1847, 2006.
- [64] NG, C.Y.; RAZAK, K.A. Properties of praseodymium-doped bismuth potassium titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) synthesised using the soft combustion technique. Journal of Alloys and Compounds, 509, 942-947, 2011.

- 
- [65] ARDELEAN I., CORA S., RUSU D. EPR and FT-IR spectroscopic studies of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  glasses. *Journal of Physica B*, v. 403, p. 3682-3685, 2008.
- [66] CHEN X-Y., HUH H. S., LEE S. W., Controlled synthesis of bismuth oxo nanoscale crystals ( $\text{BiOCl}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ ,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , and  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ) by solution-phase methods, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 2510–2516, 2007
- [67] DIMITRIEV Y., KRUPCHANSKA M., IVANOVA Y., STANEVA A. Sol-gel synthesis of materials in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45, .39-42, 2010.
- [68] BERAN A. Infrared Spectroscopy of Micas. Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien–Geozentrum, Austria, 345, 2002.
- [69] JONES G. O. y THOMAS P. A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Acta Crystallog.*, B58, 168–178, 2002.
- [70] LAUGIER J. y BOCHU B. CELREF V3. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46. 38402 Saint Martin d'Hères. 2000.
- [71] NG, C.Y.; RAZAK, K.A. Properties of praseodymium-doped bismuth potassium titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) synthesised using the soft combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 942-947, 2011.
- [72] DU, H.; LI, Z.; TANG, F.; QU, S.; PEI, Z.; ZHOU, W. Preparation and piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics with pressure-less sintering. *Materials Science and Engineering B*, 131, 83–87, 2006.
- [73] XU C., LIN D., KWOK K. W., Structure, electrical properties and depolarization temperature of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Solid States Sciences*, 10, 934-940, 2006.
- [74] LAORATANAKUL P., YIMNIRUN R., WONGSAENMAI S., Phase formation and dielectric properties of bismuth sodium titanate-potassium sodium niobate ceramics, *Current Applied Physics*, 1-6, 2011

---

[75] TIAN H. Y. et al, Diffusion phase transition and dielectric characteristics of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Hf}, \text{Ti})\text{O}_3$  lead-free ceramics, *Solid State Communications* 142, 10–14, 2007.

[76] B.-J. CHU, D.-R. CHEN, G.-R. LI, Q.-R. YIN, Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2115–2121.