

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS DEL SISTEMA

$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$ (SBNF50)



JULIANA PAOLA ENRIQUEZ FUERTES

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2012

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS DEL SISTEMA

$\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$ (SBNF50)

JULIANA PAOLA ENRIQUEZ FUERTES

Trabajo de Investigación presentado como requisito parcial

para optar al título de Ingeniera Física

Directora

Dra. SONIA GAONA JURADO

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2012

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”

A. Einstein.

Gracias a Dios por permitirme transcurrir este camino, por ser mi guía y darme la luz para continuar.

A mis papas por ser esa fuerza que me impulsa a seguir, que me da confianza, que me siguen dando todo su amor cada día, son los mejores papas del mundo!!! A mi papi por sus consejos, por ser esa frase y ese ejemplo preciso en el momento adecuado, por ser ese apoyo incondicional y recordarme siempre lo especial que soy para ti, te amo papito y por siempre serás mi superhéroe... A mi mami por su disciplina, por enseñarme desde pequeña la fuerza de voluntad y que si uno quiere puede lograr cualquier cosa, por tener fe en mí y creer en mí más de lo que soy, te amo mamita y mil gracias por todo... A mi enanita, porque a pesar de la distancia siempre estarán juntos nuestros corazones, te amo enanez!!!

A mi Mauro!!! Porque esta meta es de los dos, porque fuiste ese angelito que envió Dios para que me acompañara el resto de mi vida, te amo con todo mi ser, mi corazón, mi fuerza y con todo mi espíritu. Gracias por existir en mi vida, por comprenderme, entenderme y amarme, gracias por las traspasadas, por los cálculos, las físicas y todas las materias que estudiabas exclusivamente para explicarme, gracias por esa nueva familia a la cual pertenezco, te amo mil veces te amo mi esposito!!!

A toda mi familia, por apoyarme incondicionalmente, mi Bilita, mis tias y tios, mis primas y primos, a todos los amo.

A la profe Sonia, por ser más que mi maestra y mi súper profe, por ser mi amiga, mi cómplice, mi compinche, por abrirme las puertas de su casa y de su corazón, la respeto y admiro muchísimo profe, gracias por su paciencia y su ánimo, por creer en mí y transmitirme sus conocimientos sin límite ni egoísmo, gracias por ser como es, la quiero muchísimo profe y sabe que siempre podrá contar conmigo.

A mis jurados, Profe Alfonso y Rodrigo, por aceptar el compromiso de leer el trabajo, por dedicarme tiempo y ayudarme con sus recomendaciones y sugerencias, mil gracias.

A todos los profesores del departamento de física, por su enseñanza, sus clases y todo el conocimiento que me transmitieron durante estos años, pero más que eso agradezco su amistad, las personas que logré conocer y querer con todo el corazón, gracias muchas

gracias por ser parte de este escalón de mi vida, espero contar con ustedes como maestros y más aun como amigos, los quiero a todos...

A mis amigos y compañeros!!! Mi Lauris lo logramos!!! Y siempre juntas!!! A mi Olguis, Hernancho pancho, peluquín, mi negro, cabides, largo, Francia, mi gordo David, charola, luza, Felixito, Julito, Igor, en fin a todos mis amigos, los amo, gracias por estos años de disfrute, de recocha de felicidad, de trasnocho, de estudio, los llevo en mi corazón por siempre...

Gracias Universidad del Cauca, fuiste mi casa durante mucho tiempo y en tus paredes aprendí lo verdaderamente valioso e importante de la vida.... Gracias a todos!!!

CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS.....	i
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I: Síntesis, Caracterización Estructural y Densificación del Sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$ (SBNF50).....	6
<i>I.1. Obtención de SBNF50 por Pechini</i>	9
<i>I.1.1 Caracterización estructural - Difracción de rayos X (DRX)</i>	12
<i>I.1.2 Caracterización Morfológica</i>	15
<i>I.1.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	16
<i>I.1.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	17
<i>I.2. Obtención de SBNF50 por Coprecipitación Controlada</i>	19
<i>I.2.1 Caracterización estructural – Difracción de rayos X (DRX)</i>	22
<i>I.2.2. Caracterización morfológica</i>	32
<i>I.2.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	32
<i>I.2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	34
<i>I.3 Obtención de Pastillas de SBNF50</i>	38
CAPITULO II: Respuesta Eléctrica y Magnética del SBNF50	44
<i>II.1 Respuesta Eléctrica</i>	45
<i>II.1.1 Resultados y Análisis</i>	49
<i>II.2 Respuesta Magnética</i>	57
<i>II.2.1 Resultados y Análisis</i>	58
CONCLUSIONES.....	63
REFERENCIAS	65
Anexo A₁	66
Anexo A₂	67

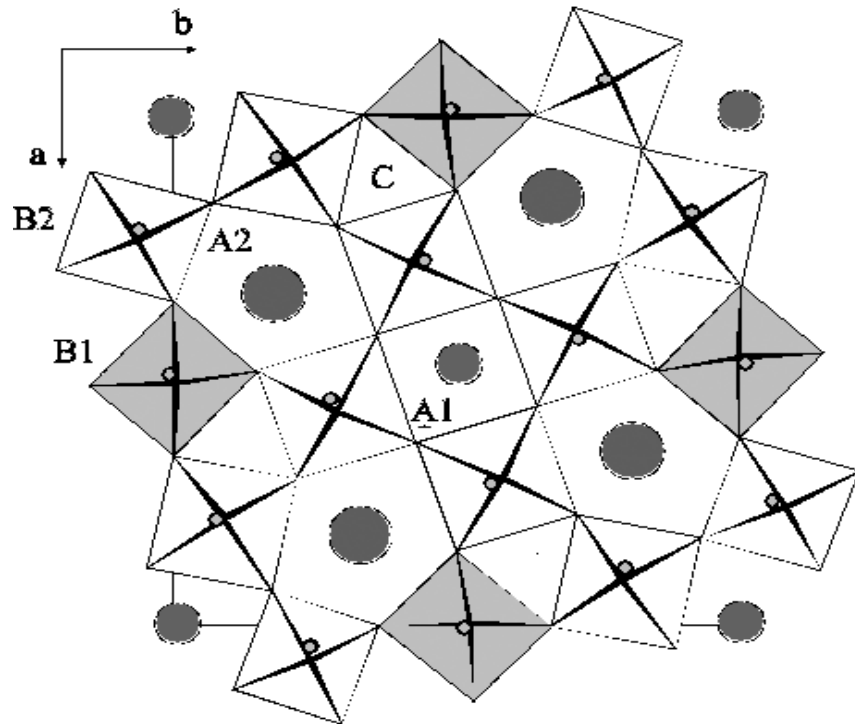
INDICE DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN	1
Figura 1. a) P-E lazo de histéresis SBN50 a temperatura ambiente. b) P-E lazo de histéresis eléctrica SBNF50 a temperatura ambiente. c) M-H lazo de histéresis magnética para SBNF50 a temperatura ambiente ^[8]	3
CAPÍTULO I: Síntesis, Caracterización Estructural y Densificación del Sistema Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.98}Fe_{0.02}O₆ (SBNF50)	6
Figura 1.1. Curva de valoración potenciométrica para el método pechini.	10
Figura 1.2. Imágenes del método pechini realizado en el laboratorio CYTEMAC. (a) Formación de la resina. (b) precalcinado de la resina a 250°C. (c) Obtención de los polvos que serán llevados a tratamiento térmico.	11
Figura 1.3. Esquema del método Pechini modificado, para la obtención de SBNF50.	12
Figura 1.4. DRX arrojados por el X'Pert HighScore para SBNF50 obtenido por el método Pechini a T=1300°C por 4 horas. (a) pH = 7, (b) pH = 10.	13
Figura 1.5. SBNF50 obtenido por el método Pechini a una temperatura de 1300°C durante 4 horas con un pH de a) pH 7 y b) pH 10.	14
Figura 1.6. DRX de muestras obtenidas por el método pechini, con tratamiento térmico durante 4 h de: a) SBNF50 a 1300°C y b) SBNF50 a 1250°C.	15
Figura 1.7. Microscopia electrónica de transmisión para polvos de SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas para a) pH de equivalencia 7 y b) pH de saturación 10. — : 100 nm	17
Figura 1.8. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas con pH=7 y 10.000X	18
Figura 1.9. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas con pH=7 y 25.000X	18
Figura 1.10. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas a pH 10. a) con 25.000X, b) con 100.000X.	19
Figura 1.11 Muestras de SBNF50 obtenidas por coprecipitación controlada en el laboratorio CYTEMAC. (a) Mezcla de precursores e hidróxido de amonio en plancha agitadora a una	

temperatura de 150°C y 300 rpm. (b) Mezcla completamente seca lista para macerar. (c) Polvos llevados al horno a tratamiento térmico de 1300°C por 4 h.	20
Figura 1.12 Esquema del método coprecipitación controlada seguido para la obtención de muestras de SBNF50	21
Figura 1.13. Curva de valoración potenciométrica para la síntesis de SBNF50 por coprecipitación controlada. Se observan los dos pH elegidos: el pH de equivalencia (7) y el de saturación (10).	22
Figura 1.14. DRX arrojados por el X'Pert HighScore para SBNF50 obtenido por el método coprecipitación controlada a T=1300°C por 4 horas. a) pH = 7 y b) pH = 10.	23
Figura 1.15. Comparación DRX obtenidos a 1300°C por 4 h y pH=7 (a) Pechini, (b) Coprecipitación controlada.	24
Figura 1.16. Muestras de SBNF50 obtenidas por coprecipitación controlada con tratamiento térmico a 1300°C por 4 h. (a) pH= 7 y (b) pH = 10	25
Figura 1.17. Análisis de DRX arrojados por el X'Pert HighScore para muestras con 55% de bario, obtenidas por el método coprecipitación controlada a T=1300°C por 4 horas. (a) pH = 7, (b) pH = 10.	26
Figura 1.18. DRX arrojados por el X'Pert HighScore para muestras con 60% de bario, obtenido por el método coprecipitación controlada a T=1300°C por 4 horas. (a) pH = 7, (b) pH = 10.	27
Figura 1.19. Coprecipitación controlada. pH=7. Muestras con (a) 60% de bario (b) 50% de bario (c) 55% de bario.	28
Figura 1.20. Comparación a pH=10 obtenidas por coprecipitación controlada con diferentes porcentajes de bario: (a) 60% de bario (b) 50% de bario (c) 55% de bario	29
Figura 1.21. Muestras obtenidas por coprecipitación controlada para 0.55 de bario ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.55}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$) (a) pH=7 y (b) pH=10	30
Figura 1.22. Evolución térmica de la muestra con Ba= 0.55 y pH=10 (a) 850°C, (b) 950°C, (c) 1050°C, (d) 1150°C, (e) 1300°C	31
Figura 1.23. Comparación DRX SBNF con Ba= 0.55 a pH= 10 a una temperatura de 1300°C por 4 h con un tiempo de agitación magnética del precursor de niobio de a) 4 horas y b) 24 horas.	32
Figura 1.24. Muestras obtenidas por el método de coprecipitación controlada con 55% de bario a un pH= 7 con una temperatura de 1300°C (a) X80K (b) X50K	33
Figura 1.25. Muestras obtenidas por el método de coprecipitación controlada con 55% de bario, a un pH= 10 con una temperatura de 1300°C (a) X50K	33

Figura 1.26. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$) obtenido por coprecipitación controlada tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas a pH=7 con 6.000X.	34
Figura 1.27. Microscopia electrónica de barrido del SBNF50 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$) obtenido por coprecipitación controlada tratadas térmicamente a 1300°C por 4 horas a pH= 10 con 500X.	35
Figura 1.28. EDS obtenidos de la muestras de SBNF50 con 55% de bario para tres sondeos diferentes.	38
Figura 1.29. Equipo utilizado para densificar. (a) Troquel donde se pone la mezcla de SBNF50 más ligante. (b) Juego de troqueles ubicados en la prensa. (c) Prensa completa, facilitada por el grupo de Bajas Temperaturas (FISBATEM) de la Universidad del Cauca. ...	39
Figura 1.30. Fotografías de las pastillas en verde para diferentes presiones. a) 2 Ton, b) 3 Ton, c) 4 Ton, d) 5 Ton.	40
Figura 1.31. Curva de densificación para las 6 pastillas realizadas en el laboratorio CYTEMAC con polvos de SBNF50.....	41
Figura 1.32. Pastilla de SBNF50 sometida a 3.5 Ton, durante 5 minutos	41
Figura 1.33. Pastillas obtenidas de polvos de SBNF50 con 55% de bario, hechos por coprecipitación controlada a pH=10 y densificadas a 3.5 Ton.	42
Figura 1.34. Pastillas de SBNF50 a pH=10, sometidas a 1300°C por 4 h.	42
Figura 1.35. . Implementos utilizados para medir densidad de las pastillas de SBNF50 realizadas en el laboratorio CYTEMAC. a) Biker con agua mas canastilla. b) pastilla inmersa, sobre la canastilla, en el agua. c) y d) tomas de los implementos utilizados.	43
CAPITULO II: Respuesta Eléctrica y Magnética del SBNF50	44
Figura 2.1. Efectos de la polarización en un dieléctrico ^[21]	47
Figura 2.2. Representación ϵ'' , ϵ' y $\tan \delta$ frente a la frecuencia ^[21]	48
Figura 2.3. Representación de ϵ'' frente ϵ' para un material Debye puro ^[21]	49
Figura 2.4. Pastilla de SBNF50 cubierta con papel aluminio dejando espacio únicamente para la superficie electrodada.	50
Figura 2.5. a) Equipo utilizado para electrodar las muestras de SBNF50. (FINE COAT Ion Sputter JFC 1100). b) Equipo con las muestras. c) Plasma iónico.	51
Figura 2.6. Equipo utilizado para realizar las mediciones de impedancia eléctrica. a) 4192A LF Analizador de impedancias de 5Hz-13MHz. b) Equipo completo. Analizador de impedancia	

conectado a PC que contiene el software hecho por los técnicos del laboratorio de propiedades eléctricas y magnéticas del IIM-UNAM.	51
Figura 2.7. Gráficos de permitividad dieléctrica, real e imaginaria, en función de la frecuencia, para muestras de SBNF50 con diferentes porcentajes de bario. a) 50% de bario. b) 55% de bario y c) 60% de bario.	54
Figura 2.8. Gráficos de impedancia real, e imaginaria en función de la frecuencia para muestras de SBNF50 con diferentes porcentajes de bario: a) 50%, b) 55%, c) 60%.	55
Figura 2.9. Gráfico Nyquist de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario. a) 50%, b) 55% (semicírculo) y c) 60%.	56
Figura 2.10. Gráficos Cole-cole de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario. a) 50%, b) 55% y c) 60%.	57
Figura 2.11. Curva de histéresis de materiales ferromagnéticos.	59
Figura 2.12. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) utilizado para caracterización magnética de SBNF50. a) Equipo completo, b) Ampliación de los electroimanes, bobinas y portamuestras.	60
Figura 2.13. a) Referencia de la esfera de níquel que se usó para calibrar el equipo. b) objetos donde se deposita el polvo a medir c) curva de histéresis característica del níquel	60
Figura 2.14. Curva de histéresis de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario. a) 50% b) 55% c) 60%	61
Figura 2.15. Superposición de curvas de histéresis de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario: a) 50% b) 55% c) 60%.	62



INTRODUCCIÓN

En este documento se reportan los resultados obtenidos durante el proceso de síntesis y caracterización de polvos con fase única del sistema SBNF50 por medio de los métodos químicos coprecipitación controlada y precursor polimérico, Pechini, además del proceso de obtención de pastillas, la respuesta eléctrica y magnética de las muestras obtenidas. La investigación se enmarca dentro de un trabajo macro llevado a cabo por los investigadores del grupo CYTEMAC alrededor de la obtención de materiales cerámicos multiferroicos.

Se conoce como materiales multiferroicos a aquellos que presentan simultáneamente más de un orden de dominio ferroico. Los tres órdenes de dominio ferroico básicos son el ferromagnetismo (magnetización espontánea), la ferroelectricidad (polarización espontánea) y la ferroelasticidad (tensión espontánea). No obstante, la definición de multiferroicos puede ser extendida de tal forma que incluya órdenes no primarios, tales como antiferromagnetismo ó ferrimagnetismo.

Ahora bien, en los magnetoeléctricos con orden ferromagnético y ferroeléctrico simultáneos, que son un subsistema de los multiferroicos, se puede encontrar un acoplamiento entre las propiedades magnéticas y dieléctricas por medio del efecto magnetoeléctrico, es decir, la inducción de una polarización eléctrica aplicando un campo magnético o viceversa.

Los materiales multiferroicos han despertado gran interés científico e investigativo en los últimos años gracias al inmenso potencial de aplicaciones que pueden ofrecer debido al mutuo control de los órdenes magnético y eléctrico. Además, la física que soporta y justifica el comportamiento de los multiferroicos es fascinante y muy interesante. Desafortunadamente, el número de multiferroicos conocidos se reduce a unos pocos casos por la incompatibilidad entre la naturaleza del magnetismo y la de la ferroelectricidad: la mayoría de los óxidos ferromagnéticos tienen un centro de simetría que no permiten la polarización eléctrica y la mayoría de los óxidos ferroeléctricos contienen iones de metales de transición sin la semilla del magnetismo (los electrones “d” activos). Por lo tanto pocos materiales multiferroicos han sido reportados hasta ahora ^[2], aunque la historia de estudios sobre materiales multiferroicos se remonta a la década de los años 50 con los trabajos de Smolenskii y sus colaboradores ^[3,4]. Además, con la excepción de unos pocos compuestos tales como algunas boracitas ^[5] y magnetitas ^[6], la mayoría de los multiferroicos reportados

hasta ahora son antiferromagnéticos sin magnetización espontánea, en los que no puede esperarse una notoria respuesta a la aplicación de campos magnéticos o eléctricos.

En el año 1960, Francombe [7] presentó el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN, como un material ferroeléctrico dentro del intervalo $0.25 < x < 0.75$. Hasta hoy este sistema ha sido ampliamente estudiado, tanto en la forma de monocristal como en la de cerámica

Cho y colaboradores [8] obtuvieron cerámicas de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ (SBNF) para diferentes valores de x ($x=0, 0.03, 0.05, 0.075, 0.125, 0.15$ y 0.2) mediante el método de reacción en estado sólido. Algunos de sus resultados se presentan en la figura 1.

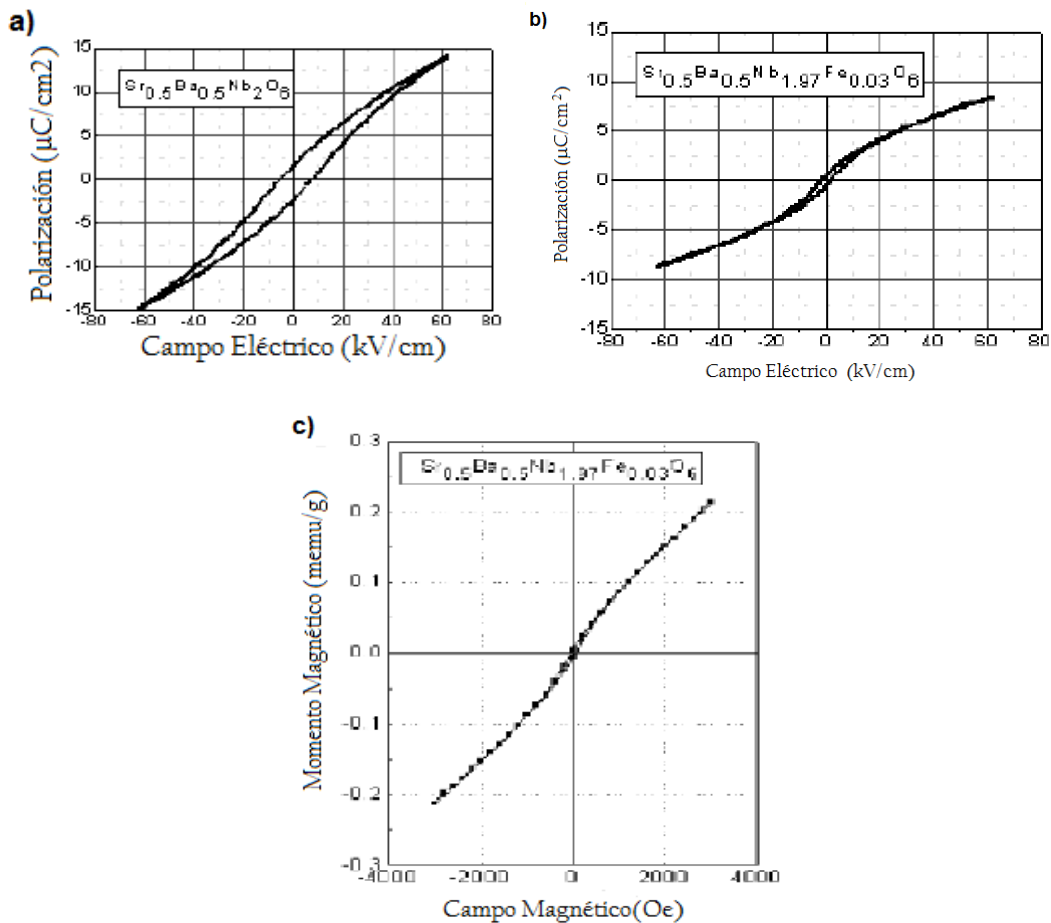


Figura 1. a) P-E lazo de histéresis SBN50 a temperatura ambiente. b) P-E lazo de histéresis eléctrica SBNF50 a temperatura ambiente. c) M-H lazo de histéresis magnética para SBNF50 a temperatura ambiente [8]

Como se observa en la figura 1a, el material es un ferroeléctrico (la respuesta de la polarización del material frente a un campo eléctrico externo presenta el lazo de histéresis característico). Aunque bastante disminuida, esta respuesta ferroeléctrica se mantiene cuando se dopa con 3% de hierro tal como se observa en la figura 1b. Con este dopaje el material presenta además una respuesta ferromagnética, figura 1c (la magnetización del material frente a un campo magnético externo presenta el lazo de histéresis característico), es decir el SBNF reportado por Cho es un multiferroico.

En el laboratorio CYTEMAC se ha venido trabajando en la obtención del ferroeléctrico SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) como fase única, para diferentes valores de x , y su posterior dopado con hierro SBNF ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$) buscando con ello obtener un material multiferroico. Se avanzó en un primer trabajo de Muñoz y colaboradores ^[9,10], investigando tres estequiometrias ($x = 0.33, 0.50, 0.75$) con los métodos de síntesis Pechini y coprecipitación controlada. Con el método Pechini se obtuvo fase única de SBN sólo para $x=0.33$ (SBN33). Con el método coprecipitación controlada ninguna de las estequiometrias mencionadas dio como resultado fase única.

A su vez, en un trabajo posterior de Molano y colaboradores ^[11] se buscó obtener SBNF por los dos métodos de síntesis mencionados. Se doparon muestras de SBN con diferentes cantidades de hierro ($y = 0.03, 0.02$) para dos valores de x ($x = 0.33, 0.50$). Se reprodujeron los resultados de Muñoz y se obtuvo fase única para SBNF con $x=0.33, y=0.02$ pero usando el método coprecipitación controlada. Para las muestras obtenidas por Pechini, a pesar de no haberse obtenido fase pura con ninguna estequiometria, se observó que la introducción del hierro disminuía la intensidad de fases espurias.

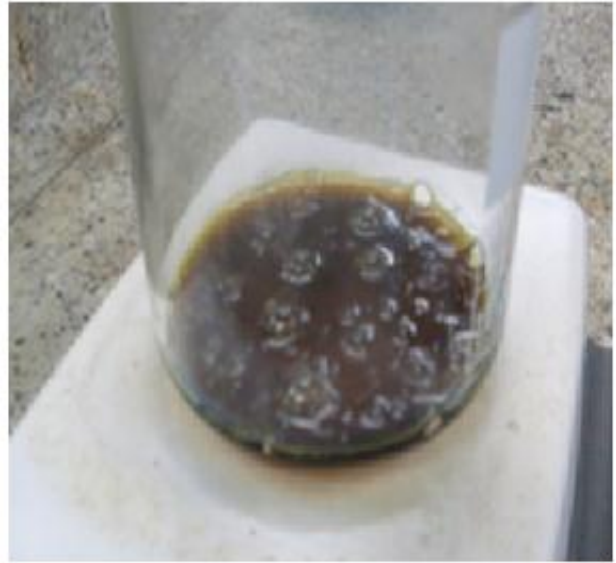
En esta nueva etapa de la investigación se conjugaron los resultados obtenidos en el laboratorio CYTEMAC con los reportados por Cho y colaboradores ^[8] buscando así obtener polvos cerámicos nanométricos de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$ (SBNF50) haciendo uso de los métodos de síntesis coprecipitación controlada y Pechini, sobre la hipótesis de que estos polvos cerámicos sin presencia de fases espurias y con morfología de partícula determinada pueden ser la materia prima de dispositivos con el comportamiento multiferroico deseado. Se eligió el SBNF50 basados en el hecho de que el rango de estequiometria en el cual el SBN

exhibe comportamiento ferroeléctrico es $0.25 < x < 0.75$, siendo que Cho y colaboradores ^[8] obtuvieron buenos resultados con $x=0,50$ y con un dopaje de hierro de 3%. No obstante, analizando el documento reportado por ellos se puede inferir que es posible obtener un resultado magnetoeléctrico mejor para un valor más bajo de dopaje, por ejemplo, Fe al 2%.

La distribución de este documento se basó en el desarrollo de la investigación. En el **capítulo 1** se presentan los procesos de síntesis y resultados del objetivo general de la investigación: se describen los procesos de síntesis seguidos, controlando parámetros de interés según las especificaciones de cada método de síntesis y se presentan los resultados de las caracterizaciones hechas a las muestras obtenidas (difracción de rayos X y microscopía electrónica). Obtenido el SBNF50 como fase única se decidió continuar la investigación sometiendo los polvos a las caracterizaciones eléctrica y magnética. La caracterización eléctrica requiere de material densificado proceso que se describe en este capítulo.

En el **capítulo 2** se presentan las caracterizaciones eléctrica y magnética con una breve información teórica sobre las mismas que permita al lector una mejor comprensión de los resultados presentados. Finalmente, en las conclusiones se presentan los diferentes análisis comparativos que llevan a discernir sobre el método de síntesis, proceso de densificación, obtención de fases y características generales del material de estudio.

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



CAPÍTULO I:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y DENSIFICACIÓN DEL SISTEMA $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_{1.98}Fe_{0.02}O_6$ (SBNF50)

Dentro de la investigación alrededor de la síntesis y el procesamiento de cerámicas ferroeléctricas de SBN se han propuesto algunos métodos de síntesis con miras a evitar dificultades tales como el crecimiento anormal de granos que genera macro y micro fisuras, la presencia de fases espurias y bajas tasas de densificación ^[12-14]. El método tradicional de preparación es el método de síntesis en estado sólido. Algunos resultados de este método de síntesis son reportados por Patro y colaboradores ^[12] y Chen y colaboradores ^[13], quienes obtuvieron partículas esféricas, fuertemente agregadas y policristalinas. Pasricha y colaboradores ^[15] reportaron la obtención de polvos de SBN formando un gel con solución acuosa de BaCl₂, SrCl₂, NbF₅ y ácido cítrico en la debida razón estequiométrica, siguiendo el método conocido como citrato gel, que consiste en usar una matriz polimérica para depositar en su interior los cationes del material deseado. Finalmente, Vadivel y colaboradores ^[14] sintetizaron polvos de SBN por el método de coprecipitación controlada.

Por su parte, el **método de coprecipitación controlada** produce, en comparación con el método reacción en estado sólido, partículas finamente divididas y con morfología controlable. El proceso general se basa en las reacciones que ocurren en soluciones acuosas. Tales soluciones contienen los precursores (sales) elegidos en las cantidades estequiométricas preestablecidas. A la solución (sal + solvente) se le adiciona controladamente un agente precipitante (disolución básica). Una vez el producto ha precipitado, se filtra, se lava y se seca. Posteriormente puede ser redispersado en un equipo de alta cizalla para romper los aglomerados y disminuir el tamaño de partícula. Finalmente, el polvo obtenido se somete a tratamientos térmicos con una velocidad de calentamiento controlada ^[16].

Muñoz y colaboradores ^[9] sintetizaron polvos de SBN por el método de coprecipitación controlada. En su trabajo el método fue modificado, siendo que se utilizó como precursor el pentóxido de niobio el cual es de difícil disolución, lo que obligó a realizarle un tratamiento previo agitándolo en agua durante 12 horas, proceso con el que se pretende mejorar la distribución del pentóxido de niobio en la mezcla. Posteriormente se le adicionaron los carbonatos previamente disueltos en la solución de ácido nítrico en agua, siempre en constante agitación, en procura de lograr que los cationes estroncio y bario precipitaran sobre la totalidad de pentóxido de niobio. Una vez terminada la precipitación, la mezcla final

fue llevada a ultrasonido durante 15 minutos con el fin de destruir aglomerados que pudieran haberse formado, posteriormente fue secada y macerada hasta obtener el material en polvo. Luego se realizó el tratamiento térmico adecuado posibilitando la formación del compuesto deseado.

Por otro lado, el **Método Pechini** requiere de un medio acuoso formado por un polialcohol y ácido cítrico. En esta solución es soluble un amplio rango de sales metálicas. La presencia simultánea del polialcohol y del ácido α -hidrocarboxílico en el sistema, facilita el proceso de poliesterificación. Así, esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos ^[17].

El proceso consiste en la adición de las sales, en la proporción estequiométrica deseada, sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Posteriormente se mezclan con agitación continua, obteniéndose finalmente una disolución líquida translúcida. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que posteriormente por calentamiento experimentarán polimerización, conduciendo a una resina polimérica translúcida precursora, formada por cadenas macromoleculares en las cuales varios iones metálicos pueden ser uniformemente distribuidos ^[17].

La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas inferiores a 450 °C. Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la red polimérica. Este hecho facilita el tener un mayor control en la estequiometría del compuesto que se desea obtener ^[17].

Una modificación a este método (seguida en todos los procesos desarrollados en CYTEMAC) ^[10,11,18] es la adición de una base (para el caso, hidróxido de amonio) a la mezcla de todos los reactivos hasta obtener un pH básico, generalmente elegido a partir de una curva de valoración potenciométrica.

Continuando con la investigación iniciada por Muñoz y colaboradores ^[9] y Molano y colaboradores ^[11], las diferentes muestras fueron obtenidas usando los métodos de síntesis Pechini y coprecipitación controlada y para los cationes de interés se utilizaron los mismos precursores que en las dos investigaciones citadas, a saber:

- ✓ Para los cationes de estroncio y bario se usó carbonato de estroncio (SrCO_3 Aldrich 99.9%) y carbonato de bario (BaCO_3 Mallinckrodt 99.9%), respectivamente
- ✓ Para el catión hierro se trabajó con oxalato de hierro II ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Alfa Aesar 95%).
- ✓ Para el catión niobio se partió de dos precursores, oxalato amoniacal de niobio ($\text{H}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_m$ -CBMM) y pentóxido de niobio (Nb_2O_5 Aldrich 99.9%), de acuerdo con especificaciones de los métodos de síntesis, así, para coprecipitación se utilizó pentóxido y con Pechini se utilizó oxalato amoniacal.

De acuerdo con la estequiometría se determinó la cantidad de precursor necesario para la obtención de un gramo de polvo de SBNF50. A continuación se presentan los procesos de obtención en cada método y las caracterizaciones estructurales y morfológicas de los polvos obtenidos.

1.1. OBTENCIÓN DE SBNF50 POR PECHINI

El método Pechini inicia con la obtención de una solución traslúcida de 4.4 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y 5.6 g de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) para la obtención de 1 g de compuesto, en proporción 1:4 molar. Esta solución se sometió a 80°C y a 300 rpm de agitación magnética permanente, adicionando lentamente el ácido cítrico al etilenglicol. La solución se deja reposar por 15 min, tiempo requerido para alcanzar la temperatura ambiente.

Los precursores, inicialmente en estado sólido, deben ser disueltos y en agitación permanente, antes de adicionarse a la solución anterior. Los carbonatos de bario y estroncio y el oxalato de hierro se disolvieron en 50 mL de agua destilada y 0.5 mL de ácido nítrico y el oxalato amoniacal de niobio en 50 mL de agua destilada. Después de disueltos, los precursores son adicionados a la solución de etilenglicol y ácido cítrico en el siguiente orden: inicialmente el precursor de bario, luego el de estroncio y posteriormente el de niobio. El

oxalato de hierro se adiciona en una etapa posterior ya que se genera un precipitado, lo que impide obtener la solución traslúcida, condición que indica la homogeneidad a nivel molecular de todos los precursores en el método Pechini.

Como paso siguiente la solución es sometida a un proceso de valoración potenciométrica, etapa determinante en el proceso de síntesis coprecipitación controlada ^[16] que fue implementada dentro de Pechini como una modificación al método original y que ha sido repetidamente usada en las investigaciones seguidas en el laboratorio CYTEMAC con buenos resultados en lo que respecta a control de tamaño y forma de partícula.

La valoración potenciométrica consiste en la adición lenta de una base como agente precipitante, en este caso hidróxido de amonio, obteniendo datos de variación de pH en función del volumen de precipitante adicionado. La curva de valoración potenciométrica para el SBNF se presenta en la figura 1.1. Como se observa, se presentan dos regiones cada una con su respectivo pH de equivalencia, no obstante el interés está en la zona que corresponde a pH básico. Se tomaron dos pH, el de equivalencia (con un valor de 7) y el de saturación (con un valor de 10).

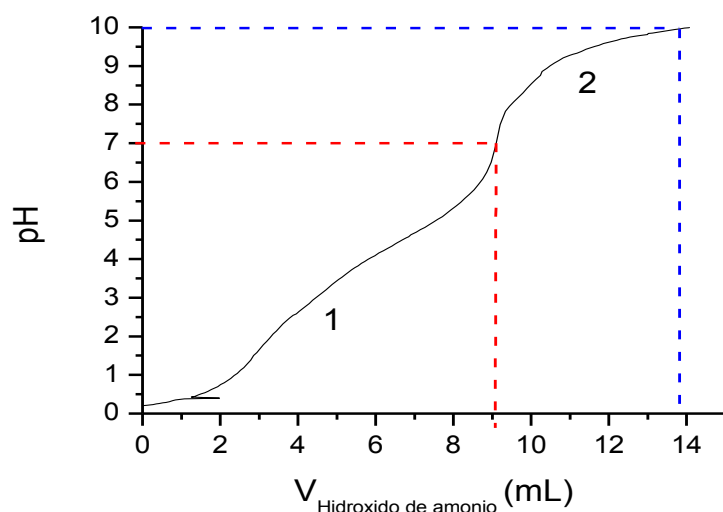


Figura 1.1. Curva de valoración potenciométrica para el método Pechini.

Luego de obtener el pH de interés ya es posible adicionar el precursor de hierro previamente disuelto. Posteriormente la solución es llevada a 120°C y se deja en esa temperatura

durante aproximadamente seis horas, propiciando la conformación de la resina oscura (ver figura 1.2a) la cual se llevó posteriormente a precalcinado a 250°C por 24 horas con el fin de descomponer la resina (figura 1.2b). El producto obtenido finalmente se maceró (figura 1.2c) y fue sometido a tratamiento térmico con un incremento de 3°C/min hasta 1300°C por 4 horas. En la figura 1.3 se muestra el esquema del método Pechini modificado, seguido en la obtención del SBNF50.

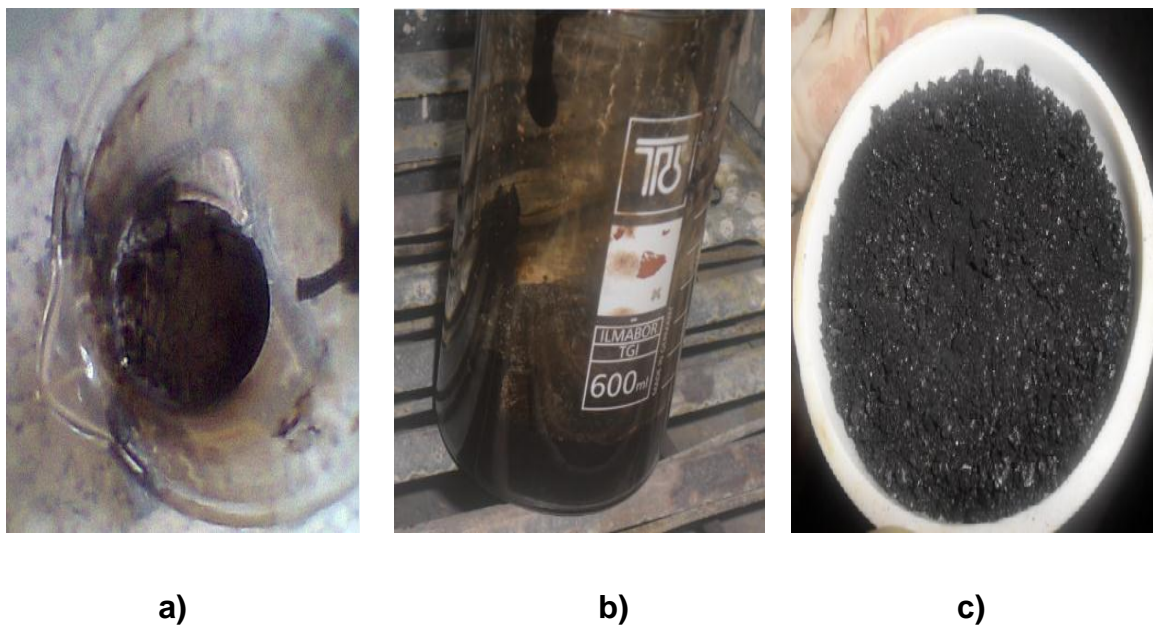


Figura 1.2. Imágenes del método Pechini realizado en el laboratorio CYTEMAC. (a) Formación de la resina. (b) precalcinado de la resina a 250°C. (c) Obtención de los polvos que serán llevados a tratamiento térmico.

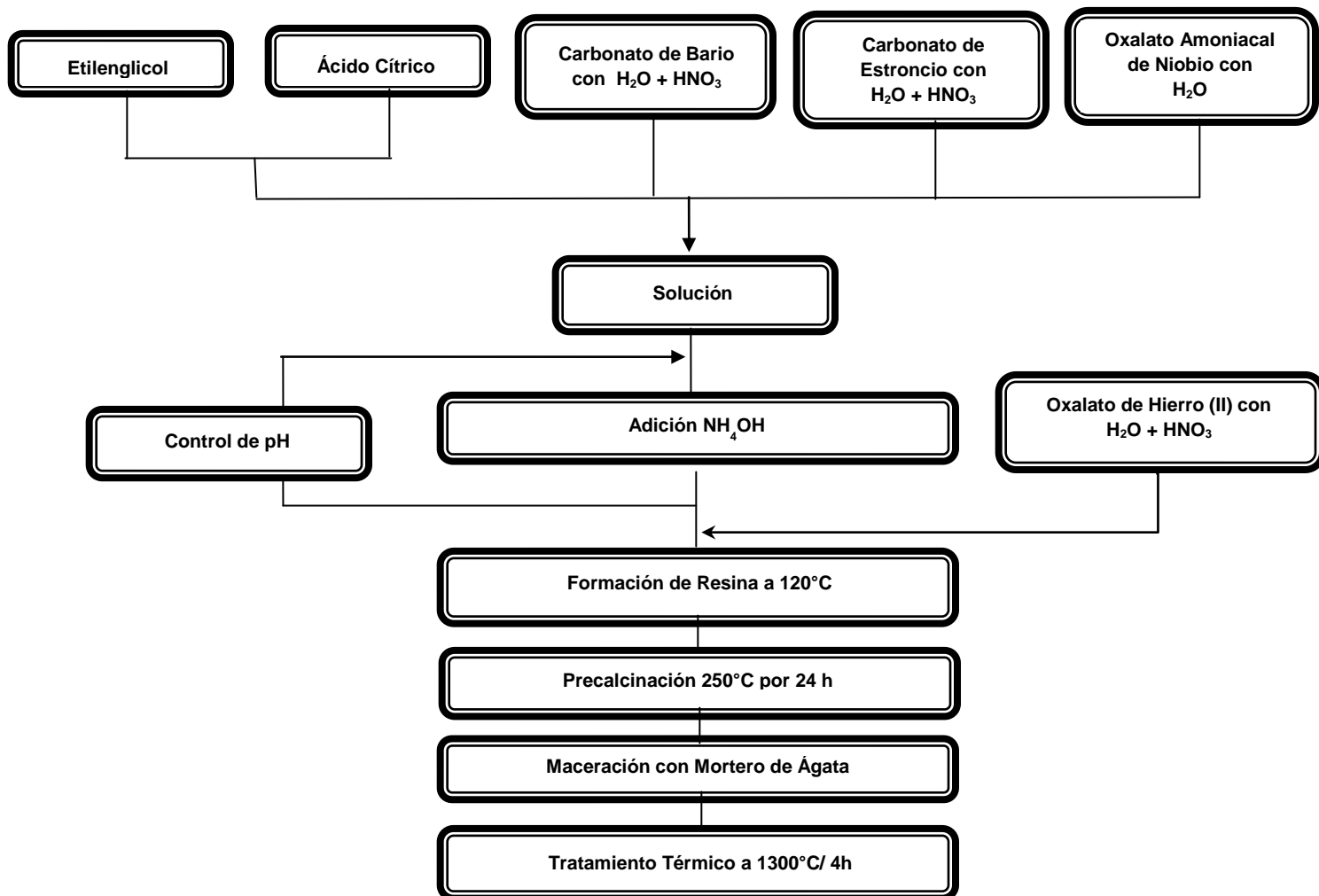


Figura 1.3. Esquema del método Pechini modificado, para la obtención de SBNF50.

I.1.1 Caracterización estructural - Difracción de rayos X (DRX)

Obtenidas las muestras, se procedió a obtener los difractogramas de rayos X con el fin de confirmar la presencia de la fase deseada, para ello se usó el Difractómetro de rayos X “Philips, modelo PW3710 con radiación de Cu” del laboratorio de caracterización de materiales del Centro Atómico de Bariloche en Argentina, dirigido por el Dr. Alberto Caneiro. En la figura 1.4 se presentan los análisis de DRX arrojados por el X’Pert HighScore Versión

2.1b, producida por PANanalytical B.V. Almelo, The Netherland – 2005. La figura 1.4a corresponde a polvos obtenidos a pH 7 y la figura 1.4b a pH 10.

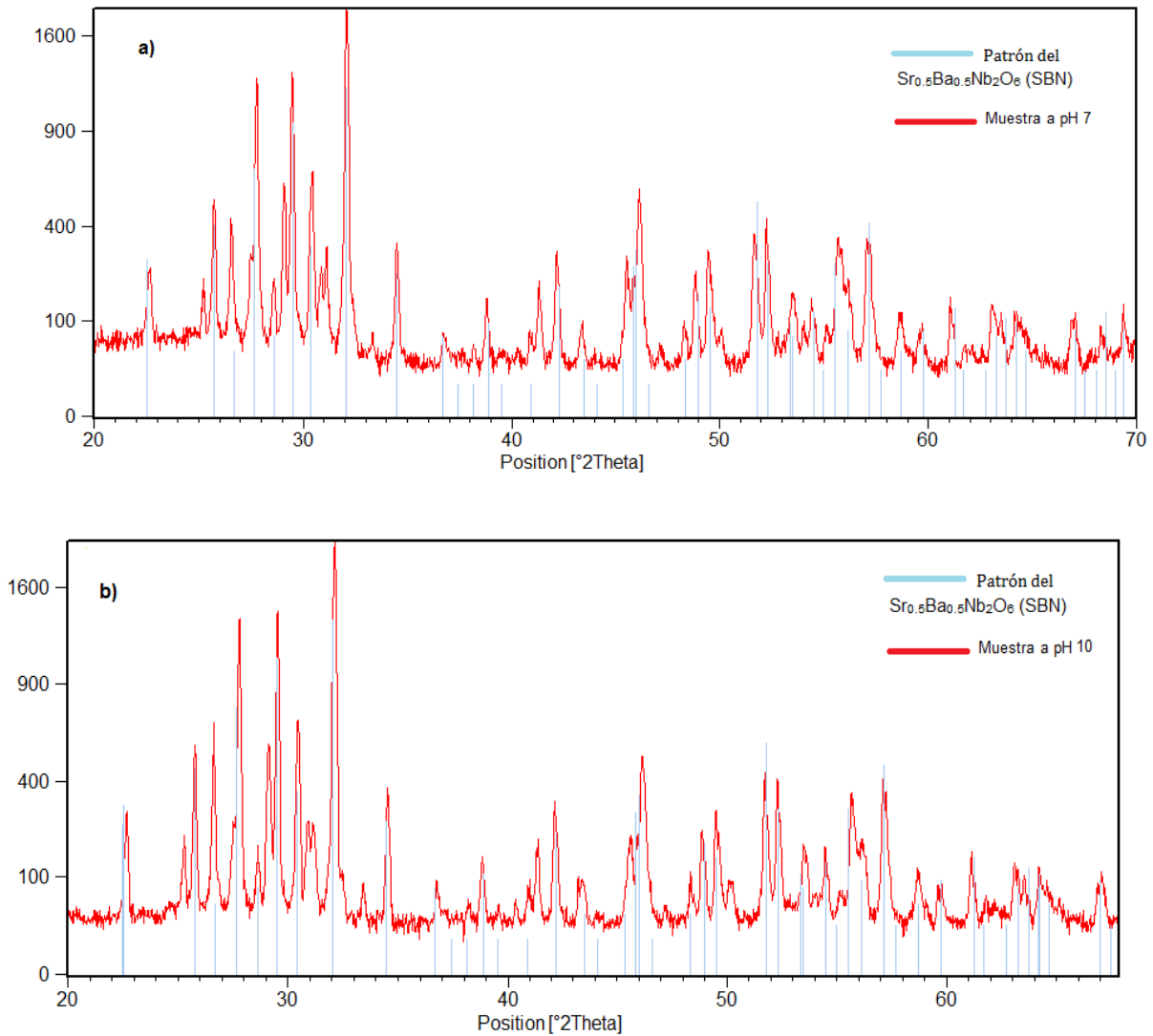


Figura 1.4. DRX arrojados por el X'Pert HighScore para SBNF50 obtenido por el método Pechini a T=1300°C por 4 horas. (a) pH = 7, (b) pH = 10.

Como se observa, para ambos pH el programa identificó gran parte de los picos como pertenecientes al patrón correspondiente al Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ (SBN), con presencia de picos de fases diferentes. En la Figura 1.5 se presenta un análisis detallado de los difractogramas.

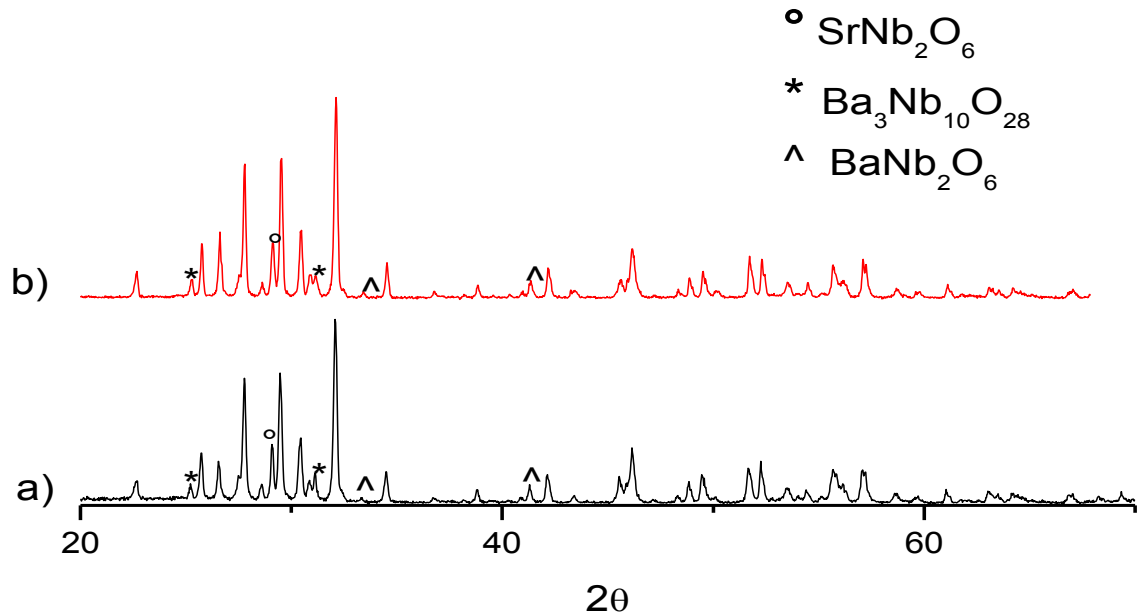


Figura 1.5. SBNF50 obtenido por el método Pechini a una temperatura de 1300°C durante 4 horas con un pH de a) pH 7 y b) pH 10.

En ambos difractogramas se observa que aparte de la fase SBN50 hay presencia de fases espurias correspondientes a niobatos de bario y estroncio, con las mismas intensidades para ambos pH, por lo que hasta este punto de la investigación no es posible afirmar que haya un efecto del pH sobre la disminución de las fases espurias en el material sintetizado.

En uno de los trabajos citados anteriormente de Molano y colaboradores ^[11] se obtuvo la fase pura de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_6$ únicamente para $x=0.33$ (SBNF33) por el método de coprecipitación controlada, con tratamiento térmico de 1250°C por 4 h. En esta investigación se pensó en mejorar los resultados de Pechini sometiendo las muestras a mayor temperatura, 1300°C, durante el mismo tiempo. La Figura 1.6 presenta una comparación entre el DRX de la muestra de SBNF50 obtenida por el método Pechini a 1250°C por 4 h^[11] y el DRX de muestras de SBNF50 obtenidas en esta investigación, igual método, pero a 1300°C por 4 h. Como se observa, no hay disminución de los picos correspondientes a las fases espurias, lo que indica que, así como el pH, el tratamiento térmico no tuvo efecto apreciable sobre la disminución de las fases espurias.

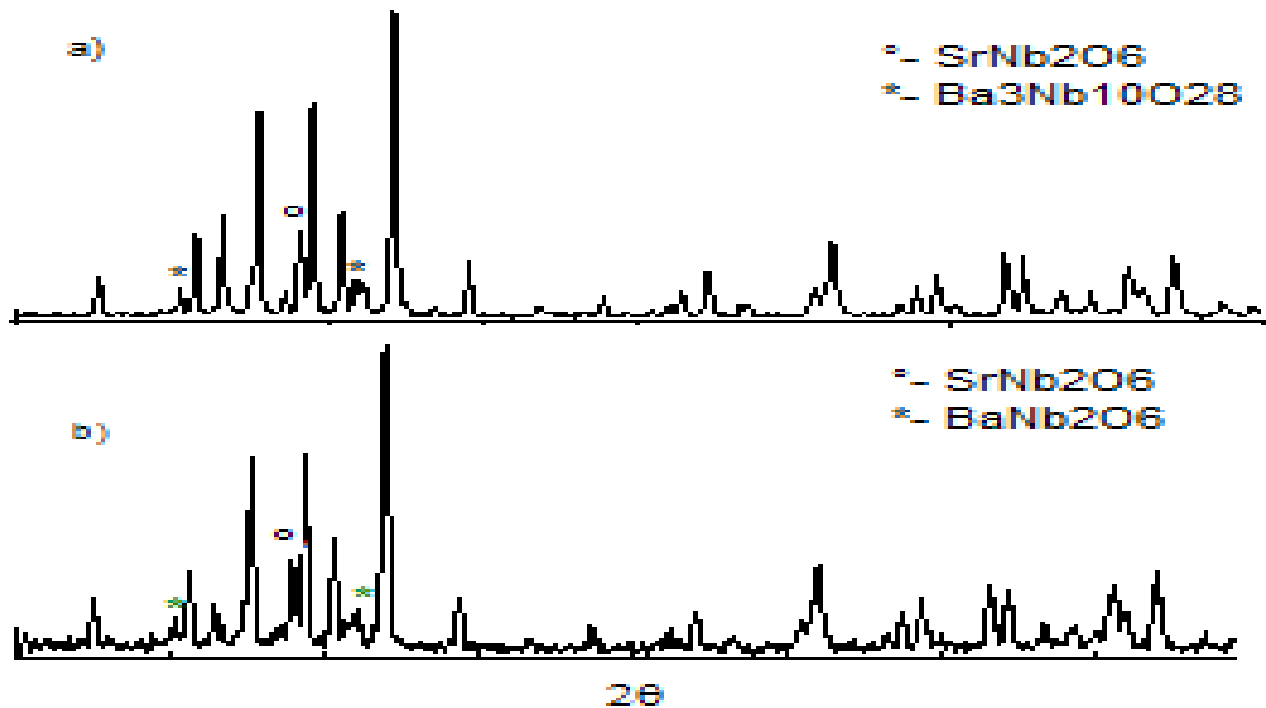


Figura 1.6. DRX de muestras obtenidas por el método Pechini, con tratamiento térmico durante 4 h de: a) SBNF50 a 1300°C y b) SBNF50 a 1250°C.

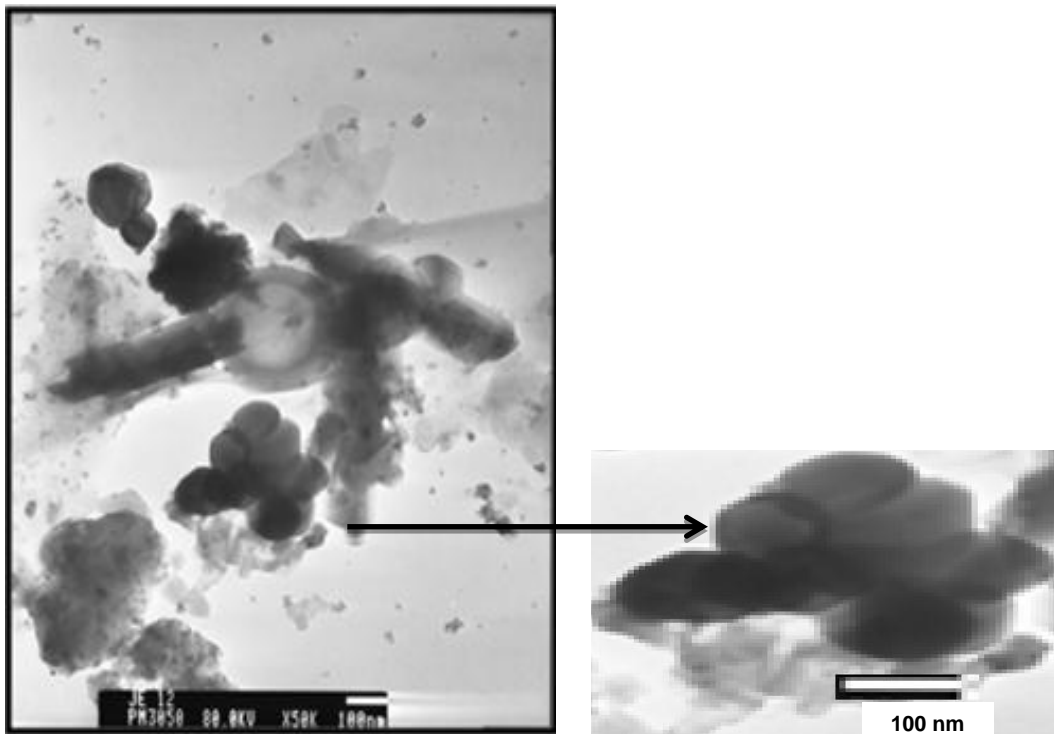
El objetivo central de la síntesis por métodos químicos es obtener polvos con tamaño y morfología de partícula que permitan una densificación que optimice la respuesta de las propiedades físicas de interés. Por lo tanto, aun si no se obtuvo la fase pura de SBNF50, es de interés analizar la incidencia del método en la morfología de partícula.

I.1.2 Caracterización Morfológica

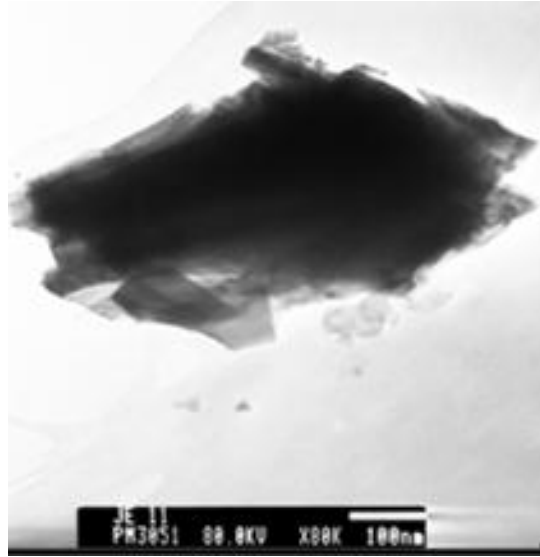
Esta caracterización consistió en la obtención de micrografías MET a partir del microscopio electrónico de transmisión de la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca con la colaboración de la bióloga Patricia Mosquera y micrografías SEM con el microscopio electrónico de transmisión del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) con la colaboración del Dr. Omar Novelo. A continuación se presentan los resultados.

I.1.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 1.7 se observan las micrografías correspondientes a cada uno de los pH utilizados. A diferencia de lo que ocurre con el efecto del pH sobre la estructura, si es posible observar diferencias en la morfología de partícula para cada pH. En ambas micrografías se observan partículas con tamaños alrededor de los 100 nm, no obstante las partículas obtenidas a pH 7 (Figura 1.7a) presentan formas esféricas, mientras que las partículas obtenidas a pH 10 (Figura 1.7b) presentan forma alargada y plana.



(a)



(b)

Figura 1.7. Microscopia electrónica de transmisión para polvos de SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas para a) pH de equivalencia 7 y b) pH de saturación 10. — : 100 nm

I.1.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En las figuras 1.8 y 1.9 se presentan las micrográficas obtenidas por microscopia electrónica de barrido, a diferentes aumentos, para el SBNF50 a pH de equivalencia (7).

A partir de lo observado en la Figura 1.8 se infiere que los polvos han pasado por un proceso de presinterización, lo que era de esperarse por la alta temperatura de síntesis. Además, se pueden identificar regiones de diferente morfología, algunas con granos de tamaño alrededor de 0,2 μm , y otras con regiones “compactas”, lo que puede ser atribuido a diferentes procesos de presinterizado. Para observar mejor este detalle, en la Figura 1.9 se presenta una micrografía de los mismos polvos con un aumento de 25000X y dos detalles ampliados a partir de esta micrografía.

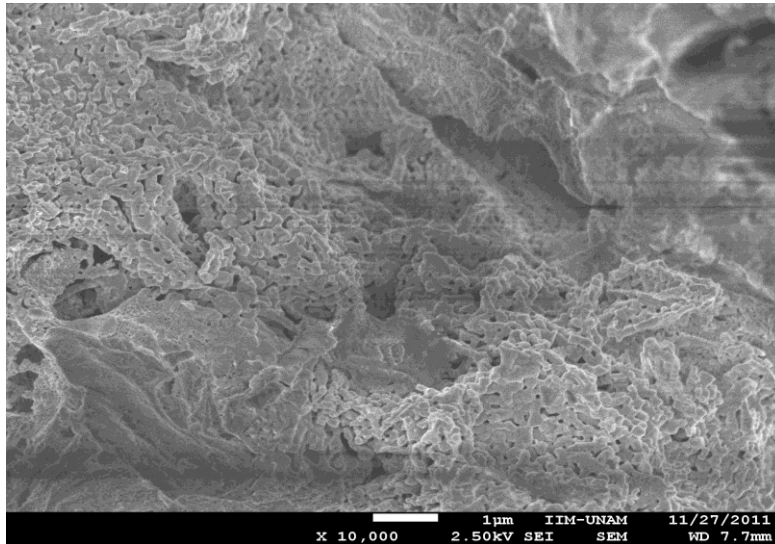


Figura 1.8. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas con pH=7 y 10.000X.

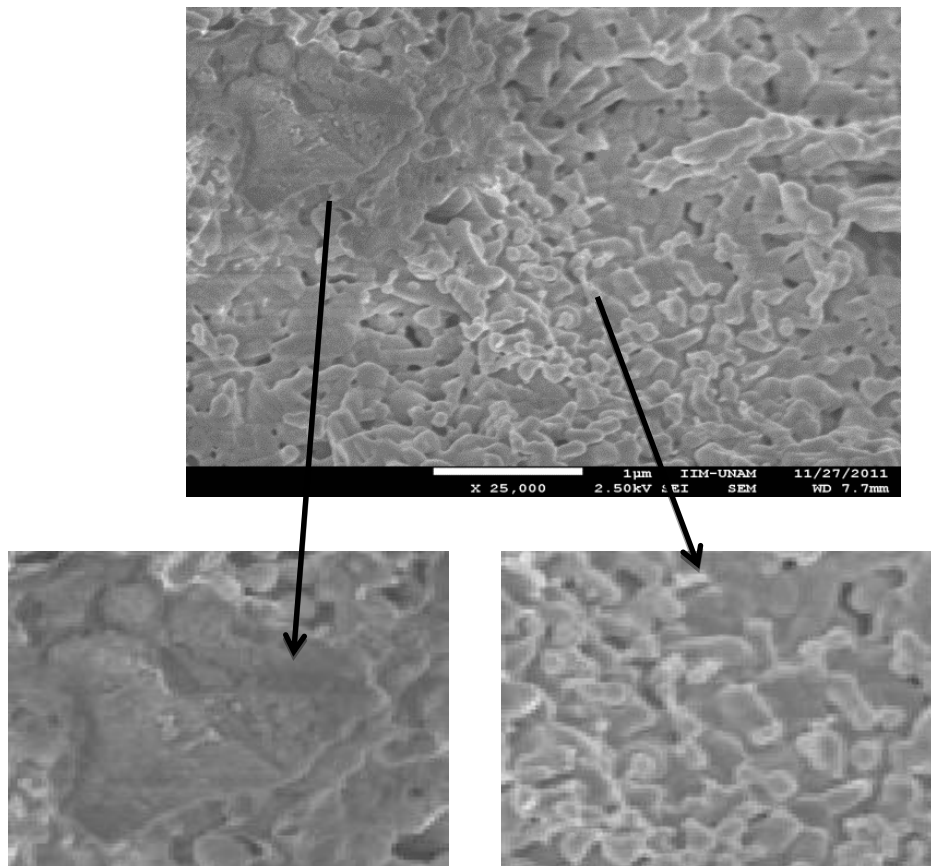


Figura 1.9. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas con pH=7 y 25.000X.

Tal como se observó a partir de las micrografías TEM, hay un efecto del pH sobre la morfología, lo que es evidente a partir de la comparación directa de las figuras 1.9 y 1.10, esta última correspondiente a polvos de SBNF50 obtenidos con un pH de saturación (10). Nuevamente, se observan procesos de presinterización (Figura 1.10a), pero hay uniformidad en los granos, tanto en forma como en tamaño (tamaño alrededor de los 100 nm). En la Figura 1.10 (b), correspondiente a un aumento de 100.000X, se detalla la homogeneidad morfológica de los polvos.

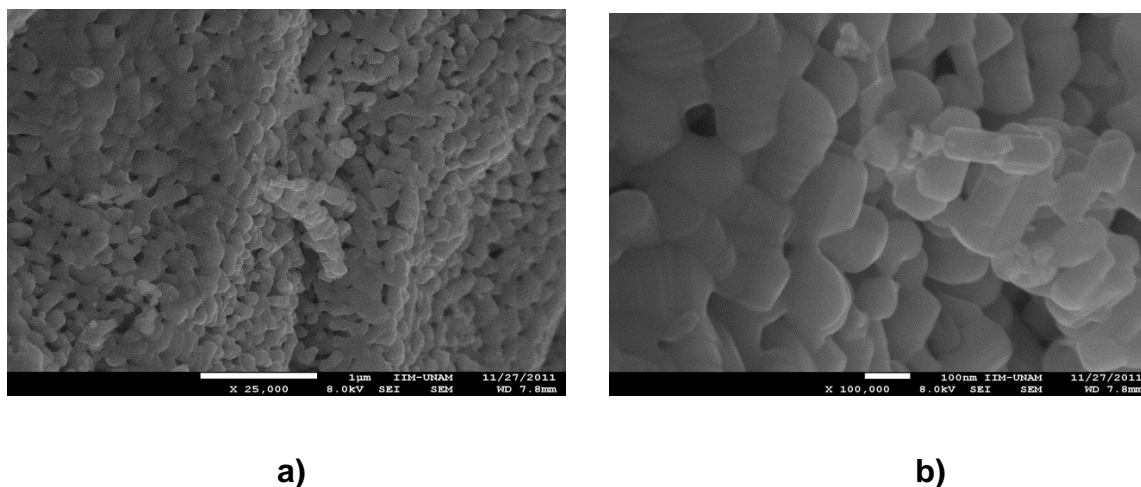


Figura 1.10. Microscopia electrónica de barrido del sistema SBNF50 obtenido por Pechini tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas a pH 10. a) con 25.000X, b) con 100.000X.

Ya que la aplicación del método Pechini no dio como resultado muestras de SBNF50 sin presencia de fases espurias, se confirma que este método, con los precursores utilizados, no es el adecuado para la obtención del material de estudio. A continuación se presenta la obtención de SBNF50 por el método de coprecipitación controlada.

I.2. OBTENCIÓN DE SBNF50 POR COPRECIPITACIÓN CONTROLADA

Para la obtención de 1 g de muestra los precursores se disolvieron en 50 mL de agua destilada y 1 mL de ácido nítrico, siempre en continua agitación, con excepción del pentóxido de niobio el cuál sólo requirió de 250 mL de agua destilada y continua agitación con el fin de obtener una redispersión del óxido en el agua. Luego de adicionar uno a uno los precursores, siempre en un orden establecido, se agregó controladamente como agente precipitante el hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta alcanzar el pH de interés. Posteriormente

la mezcla se llevó a una plancha agitadora a una temperatura de 150°C y 300 rpm, hasta secar completamente, obteniendo el polvo que posteriormente se llevó a tratamiento térmico a 1300°C por 4 horas (ver Figura 1.11). En la Figura 1.12 se presenta el esquema seguido con este método.

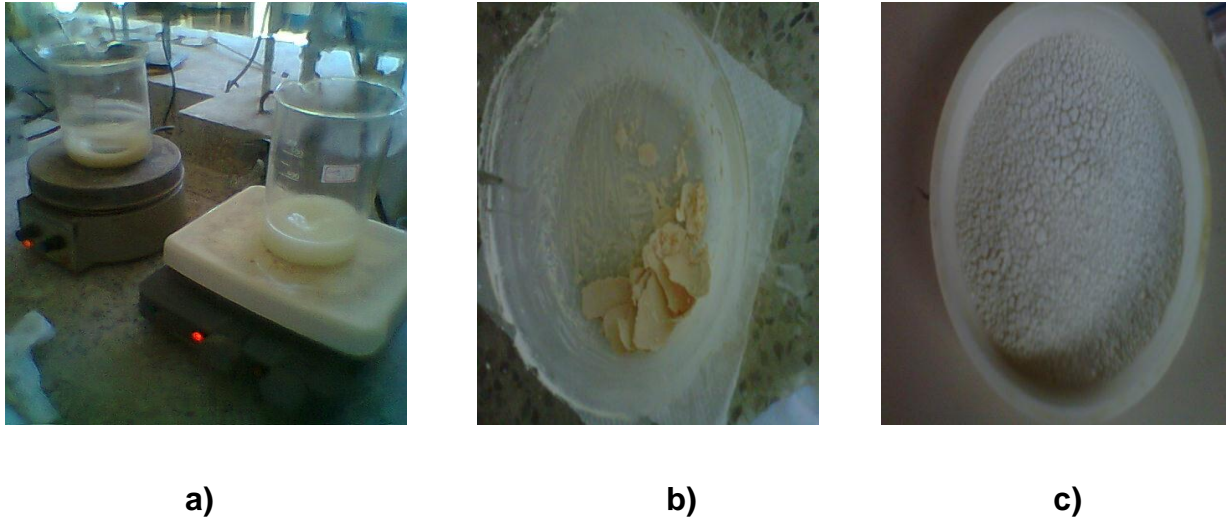


Figura 1.11 Muestras de SBNF50 obtenidas por coprecipitación controlada en el laboratorio CYTEMAC. (a) Mezcla de precursores e hidróxido de amonio en plancha agitadora a una temperatura de 150°C y 300 rpm. (b) Mezcla completamente seca lista para macerar. (c) Polvos llevados al horno a tratamiento térmico de 1300°C por 4 h.

Para la elección del pH de solución se obtuvo la curva de valoración potenciométrica (Figura 1.13). A partir de esta curva se eligieron dos pH (de forma similar a lo realizado en el método Pechini): el pH de equivalencia (pH=7), que corresponde a un etapa de crecimiento de núcleos, formación de partículas primarias y para lo cual el proceso ya no es reversible; y el pH de saturación (pH=10), para el cual el crecimiento de partículas continua por el proceso conocido como “Ostwald ripening” (las partículas grandes crecen a expensas de las pequeñas) [16].

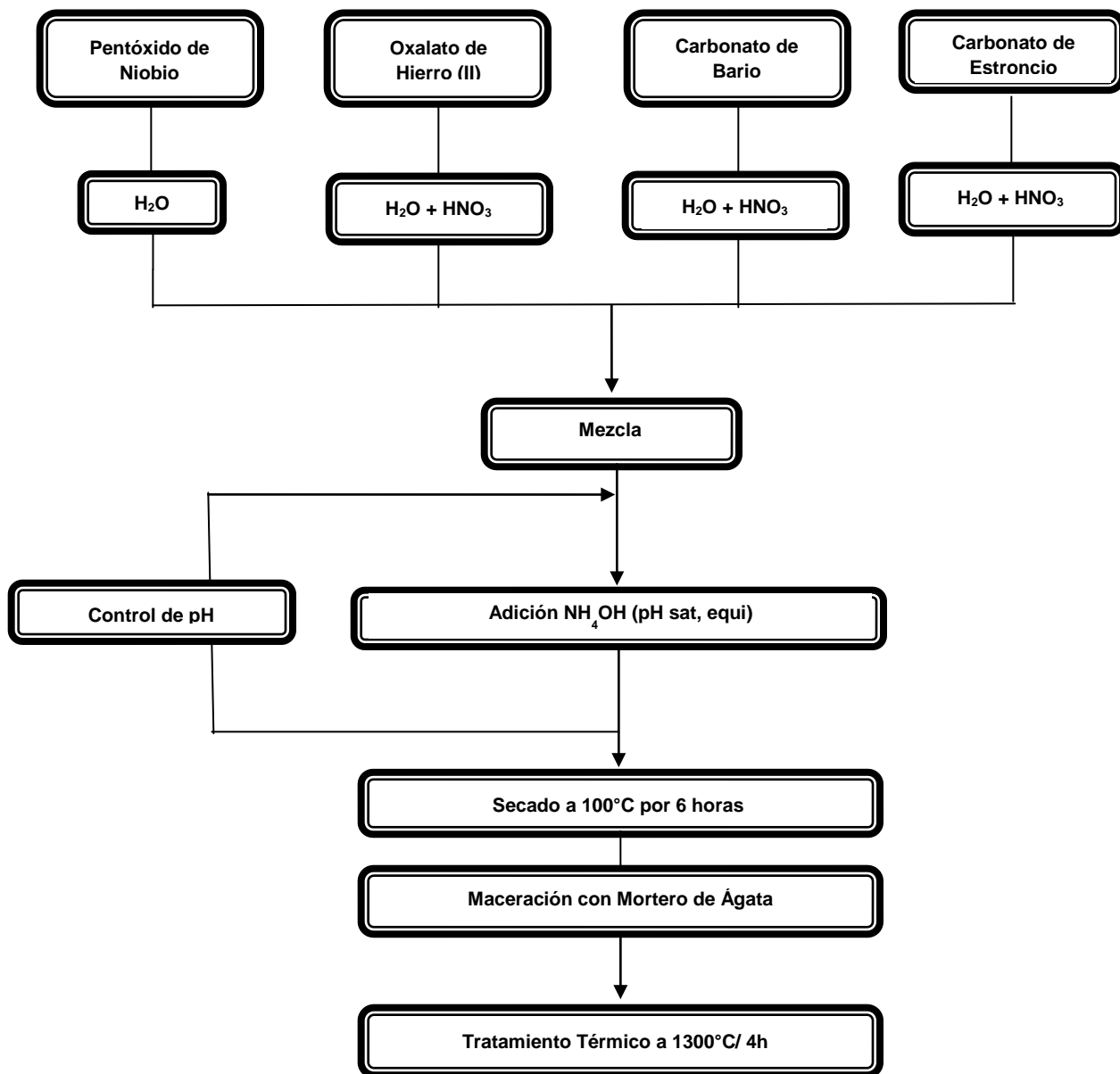


Figura 1.12. Esquema del método coprecipitación controlada seguido para la obtención de muestras de SBNF50.

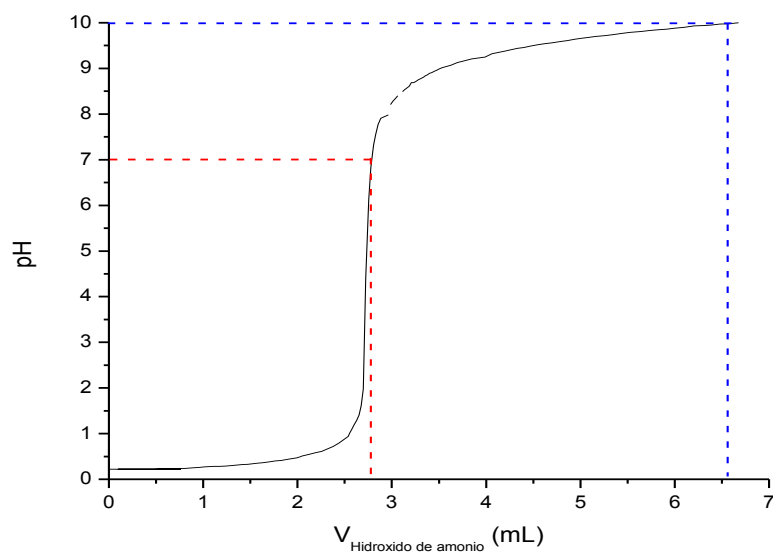


Figura 1.13 Curva de valoración potenciométrica para la síntesis de SBNF50 por coprecipitación controlada. Se observan los dos pH elegidos: el pH de equivalencia (7) y el de saturación (10).

A continuación se presenta el resultado de los DRX obtenidos para los polvos de SBNF50, sintetizados por coprecipitación controlada, con el objetivo de analizar la estructura de las muestras finales.

I.2.1 Caracterización estructural – Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 1.14 se presenta el análisis de los difractogramas de rayos X a partir del programa X'Pert HighScore Versión 2.1b, producido por PANanalytical B.V. Almelo, The Netherland – 2005. La Figura 1.14a corresponde a polvos obtenidos a pH 7 y la Figura 1.14b a pH 10.

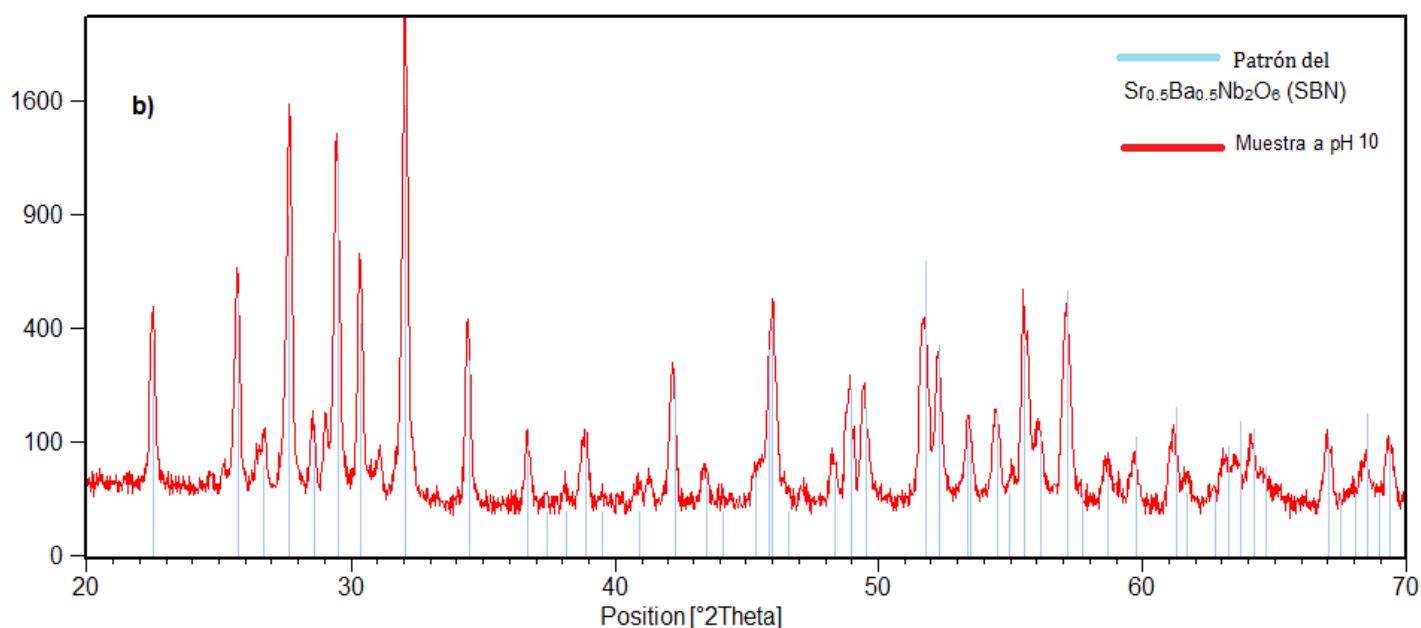
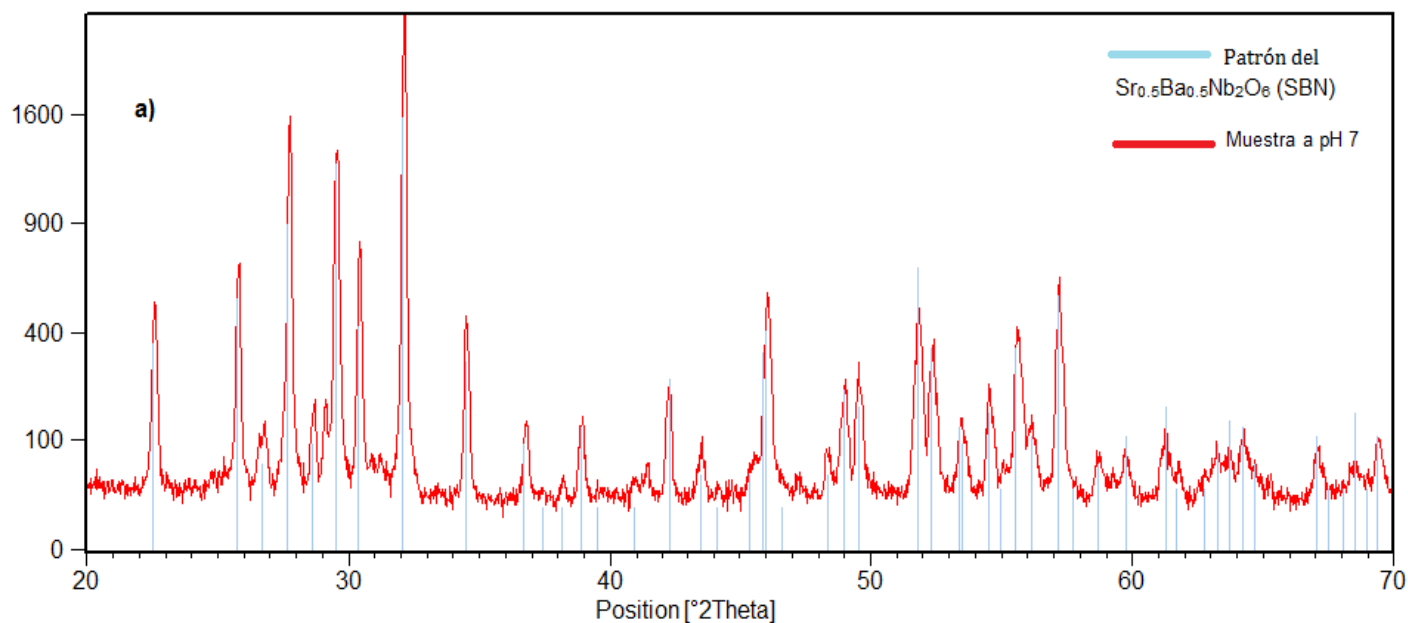


Figura 1.14. DRX arrojados por el X'Pert HighScore para SBNF50 obtenido por el método coprecipitación controlada a $T=1300^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. a) pH = 7 y b) pH = 10.

De acuerdo con este análisis se observa que a pesar de que aún hay presencia de fases espurias, su intensidad es menor que las encontradas con el método Pechini. Para corroborar esta afirmación, en la Figura 1.15 se presenta una comparación de los

difractogramas de muestras obtenidas a 1300°C por 4 h y pH=7 por los dos métodos de síntesis trabajados.

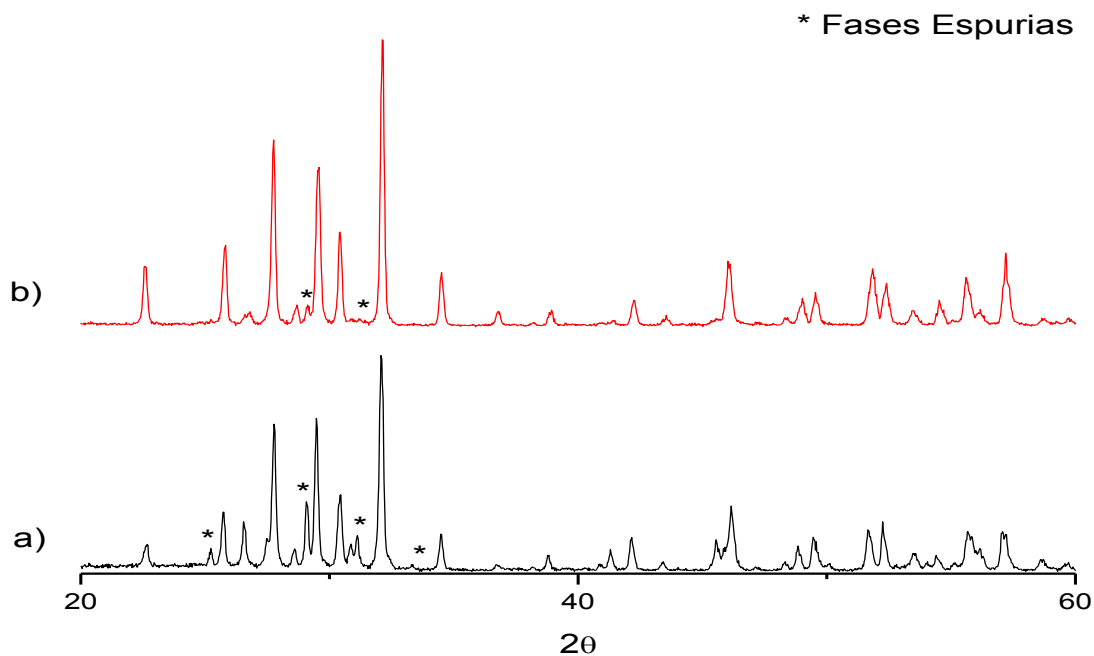


Figura 1.15. Comparación DRX obtenidos a 1300°C por 4 h y pH=7 (a) Pechini, (b) Coprecipitación controlada.

Con el fin de analizar el efecto del pH en la estructura final del polvo, en la figura 1.16 se presenta una comparación directa de los difractogramas correspondientes a los polvos de SBNF50 obtenidos por coprecipitación para los dos pH utilizados en esta investigación.

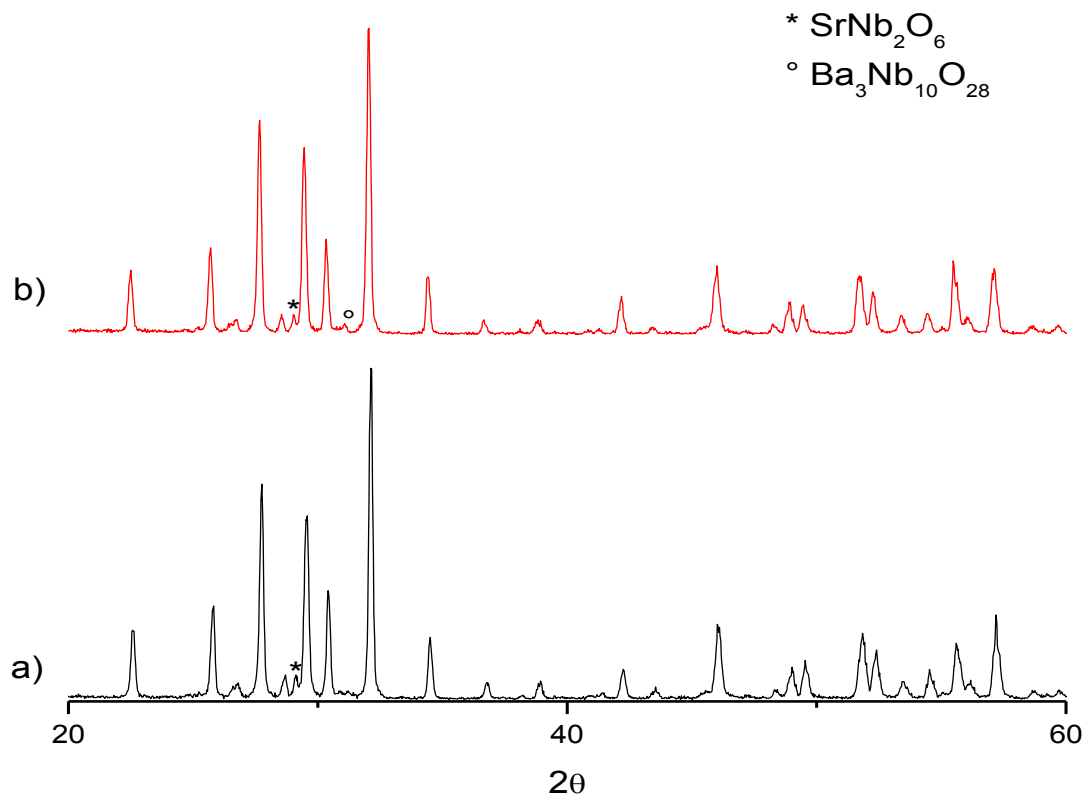


Figura 1.16. Muestras de SBNF50 obtenidas por coprecipitación controlada con tratamiento térmico a 1300°C por 4 h. (a) pH= 7 y (b) pH = 10

A pesar de que el efecto del pH parece no ser determinante para eliminar las fases espurias, se observa una disminución de las mismas cuando la mezcla es llevada a pH de equivalencia (pH=7), para el cual se mantiene el pico correspondiente al niobato de estroncio pero desaparece el niobato de bario.

El objetivo central de esta investigación era obtener polvos cerámicos de SBNF50 como fase única. Lo reportado hasta este punto del documento muestra que se ha conseguido disminuir más no eliminar las fases espurias.

En un trabajo anterior realizado por Sandoval y colaboradores en el laboratorio CYTEMAC^[19], se reporta la obtención de hexaferritas de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) haciendo uso de una cantidad no estequiométrica, en la que la razón Fe:Ba se altera por aumento y

disminución de la cantidad de precursor de bario. Basados en estos resultados y en el DRX de la figura 1.16a (para el cual aun hay presencia de un niobato de estroncio), se modificó la relación Sr/Ba del SBNF50 haciéndola diferente de 1, para ello se aumentó el contenido de bario a 0.55 (55% de bario) y a 0.60 (60% de bario). En las figuras 1.17 y 1.18 se presentan los resultados obtenidos para estas estequiometrías. Según el análisis arrojado por el programa X'Pert.

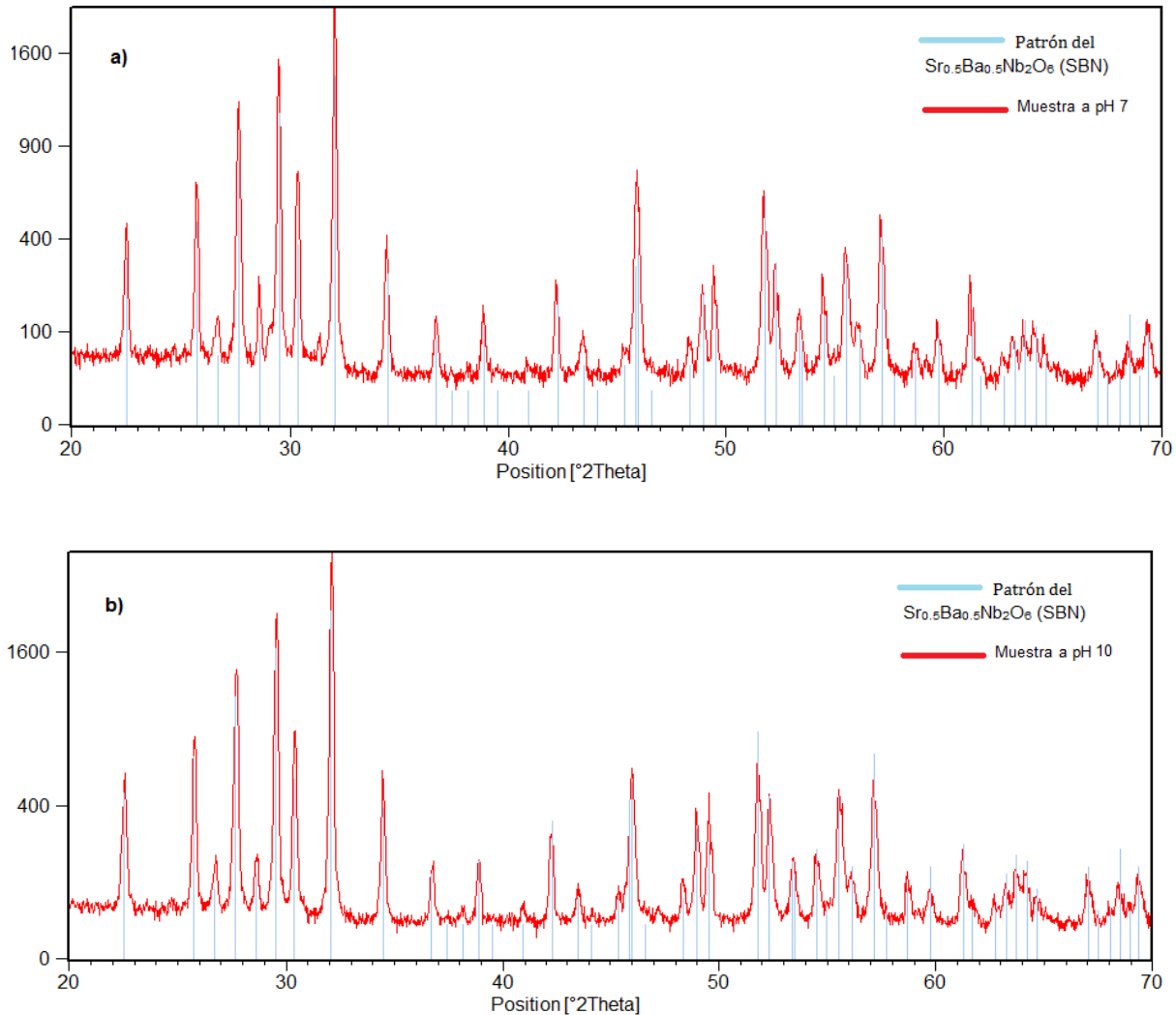


Figura 1.17. Análisis de DRX arrojados por el X'Pert HighScore para muestras con 55% de bario, obtenidas por el método coprecipitación controlada a T=1300°C por 4 horas. (a) pH = 7, (b) pH = 10.

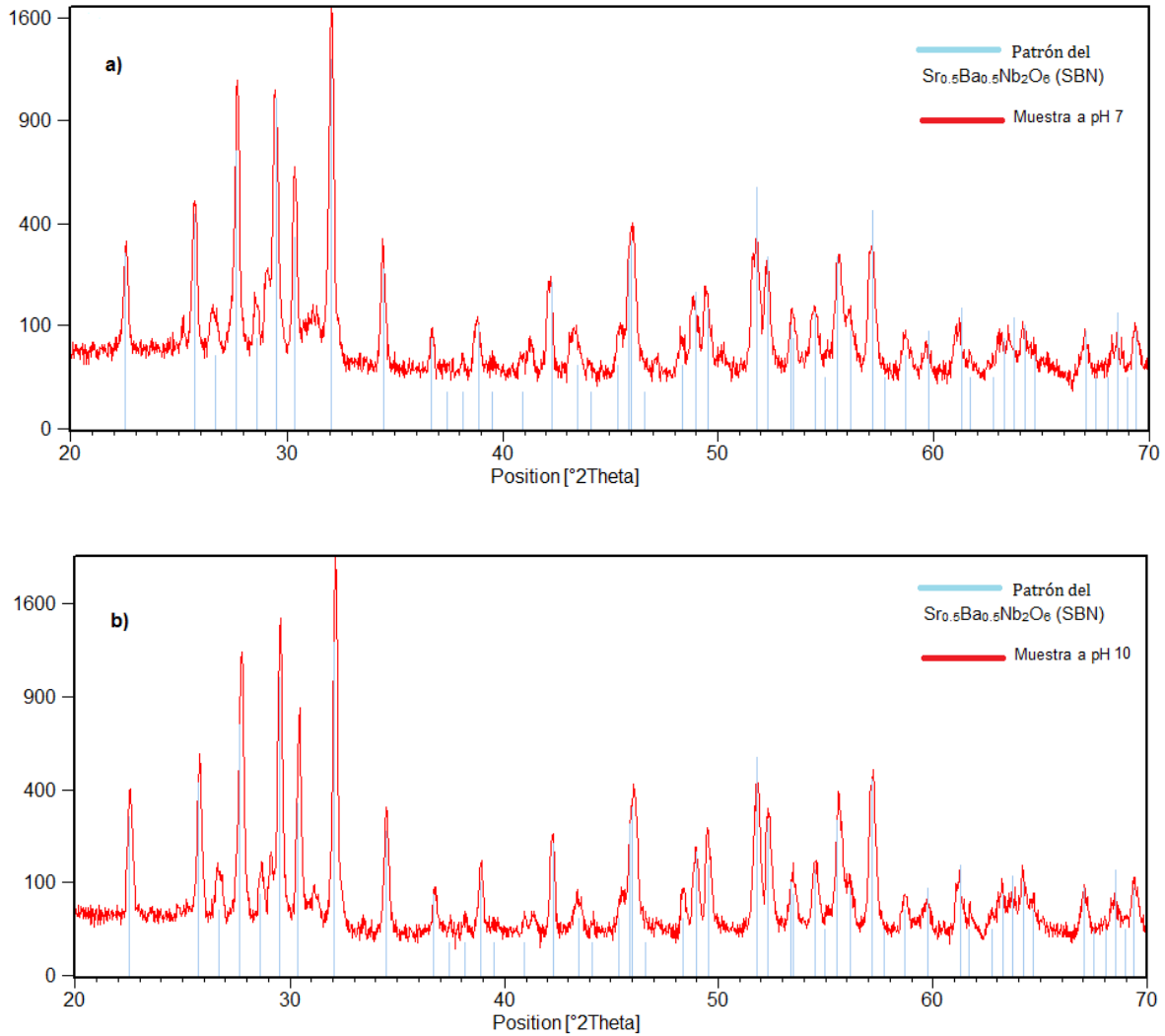


Figura 1.18. DRX arrojados por el X’Pert HighScore para muestras con 60% de bario, obtenido por el método coprecipitación controlada a T=1300°C por 4 horas. (a) pH = 7, (b) pH = 10.

Como se observa en las figuras anteriores, las muestras obtenidas con 55% de Ba presentaron la fase pura de SBNF50, es decir, con la modificación del valor de bario se eliminan las fases espurias. Por otro lado, cuando se usó 60% de Ba, se encontró mayor presencia de fases espurias que para la razón estequiométrica.

Por otro lado, el efecto del pH en estas muestras es significativo, ya que con 55% de Ba y pH=7 las fases espurias todavía están presentes, mientras que para pH=10 se eliminan totalmente (figura 1.17b).

Con el ánimo de comparar los resultados obtenidos, se prosiguió a hacer un análisis de las

tres composiciones para los dos pH de interés (figuras 1.19 y 1.20).

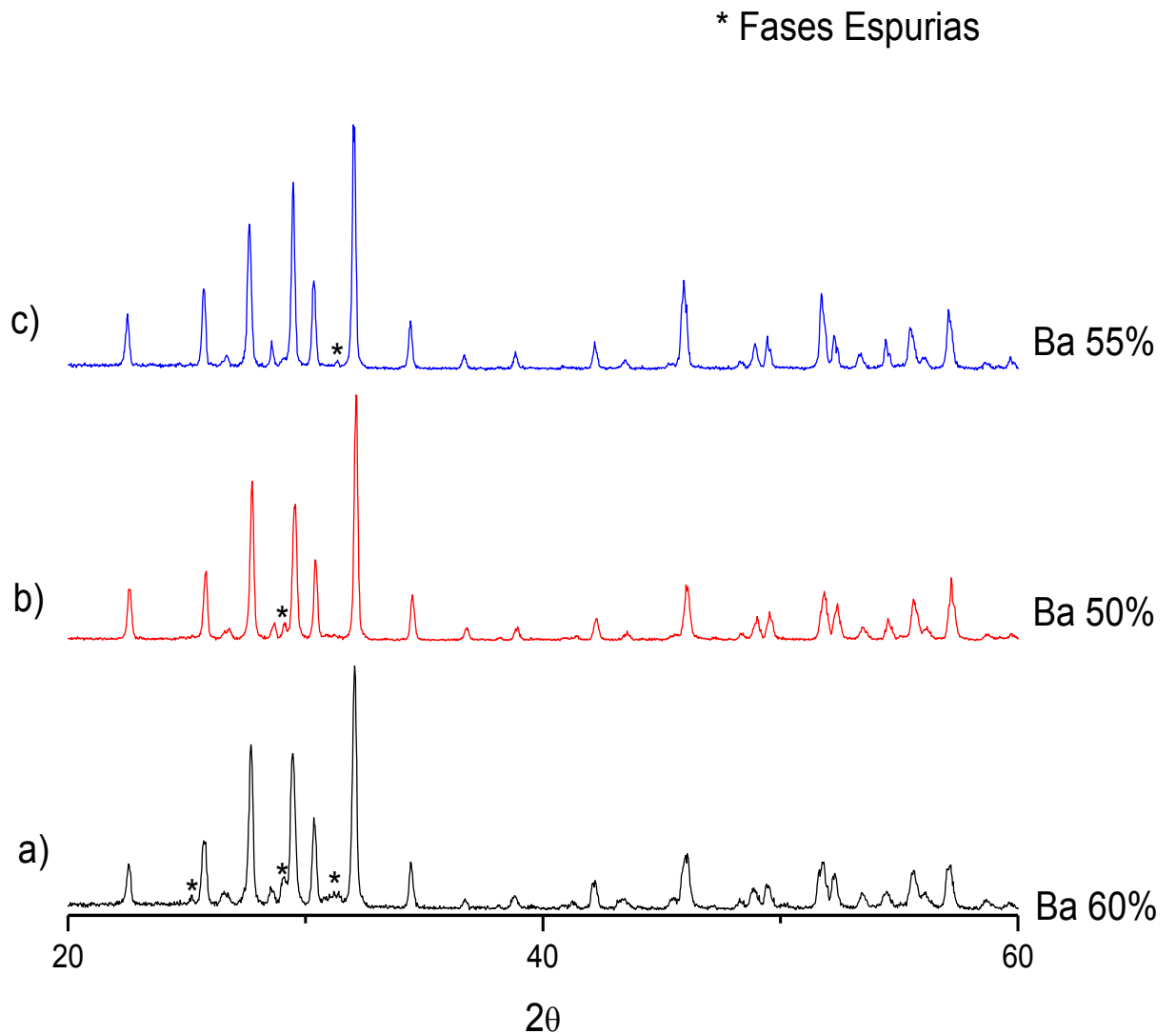


Figura 1.19. Coprecipitación controlada. pH=7. Muestras con (a) 60% de bario (b) 50% de bario (c) 55% de bario.

Según la gráfica anterior, la muestra correspondiente a 55% de bario (figura 1.19c) presenta una notable disminución de la intensidad de fases espurias (más próxima de SBNF50 puro).

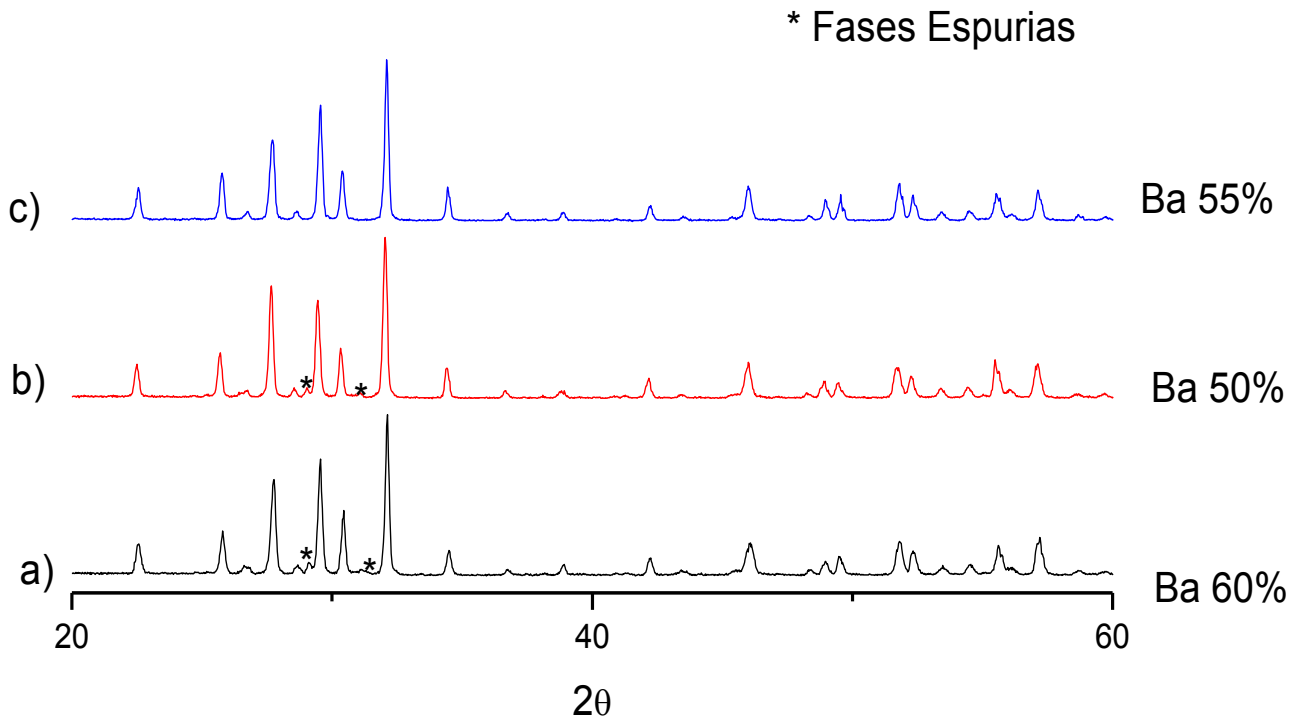


Figura 1.20. Comparación a pH=10 obtenidas por coprecipitación controlada con diferentes porcentajes de bario: (a) 60% de bario (b) 50% de bario (c) 55% de bario.

Finalmente a pH igual a 10 se logró obtener el SBNF50 sin presencia de fases espurias. Como se observa en la Figura 1.20 las muestras con los tres valores de bario presentaron mejoría en su pureza respecto a los demás resultados presentados, es decir las fases espurias se minimizaron, desapareciendo para la muestra con 55% de bario.

En la Figura 1.21 se presentan los DRX de las muestras con un valor de bario de 0.55 a los dos pH trabajados durante la investigación. A pH igual a 7 se observa la presencia de niobato de bario ($Ba_3Nb_{10}O_{28}$), que se elimina completamente a pH igual a 10.

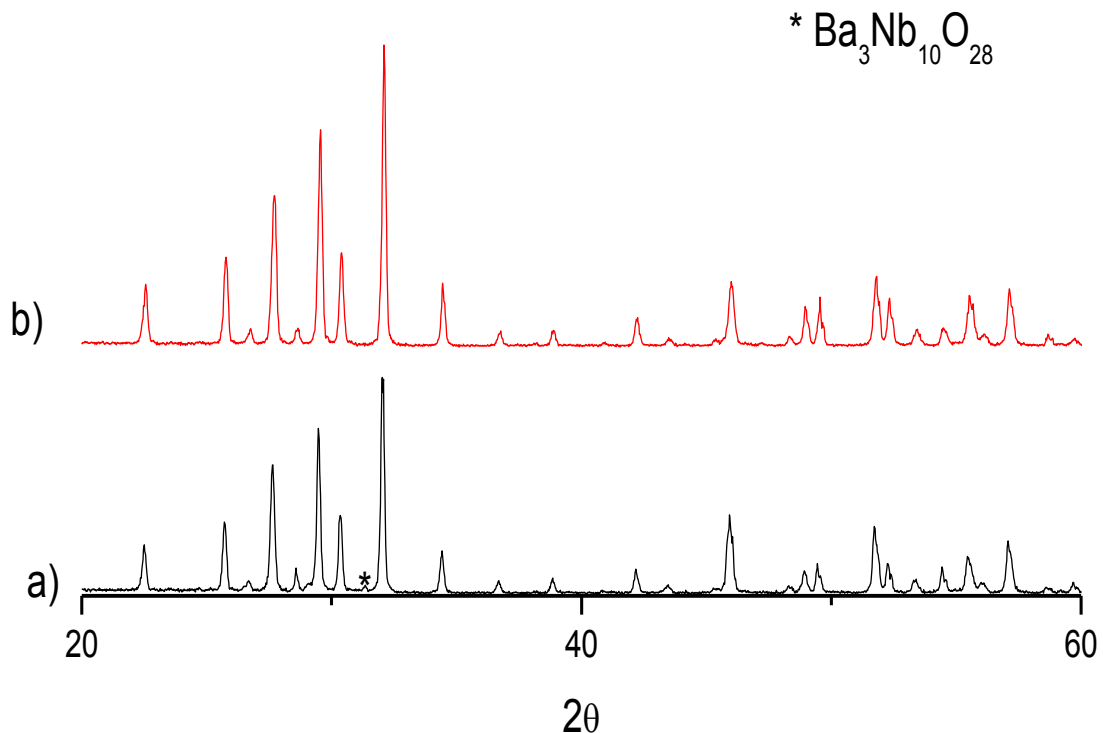


Figura 1.21. Muestras obtenidas por coprecipitación controlada para 55% de bario (a) pH=7 y (b) pH=10

Obtenida la fase pura, es de interés analizar la evolución térmica, para lo cual se tomaron difractogramas para cinco temperaturas diferentes: 800°C, 950°C, 1050°C, 1150°C y 1300°C. El difractograma para 800°C (Figura 1.22a) presenta picos correspondientes a niobatos tanto de estroncio como de bario, además de la presencia del precursor pentóxido de niobio, los picos del cual se superponen con los picos de otras fases existentes. A esta temperatura no se presentan picos de SBN50. En la Figura 1.22b (950°C) ya hay presencia de SBN50 y empieza a disminuir la intensidad de los otros niobatos. En los dos difractogramas siguientes (Figura 1.22c y 1.22d), correspondientes a 1050°C y 1150°C, respectivamente, se observa que aunque los picos correspondientes a las fases espurias siguen presentes, su intensidad ha disminuido. Por último en la Figura 1.22e a una temperatura de 1300°C se presenta sólo la fase de SBNF50.

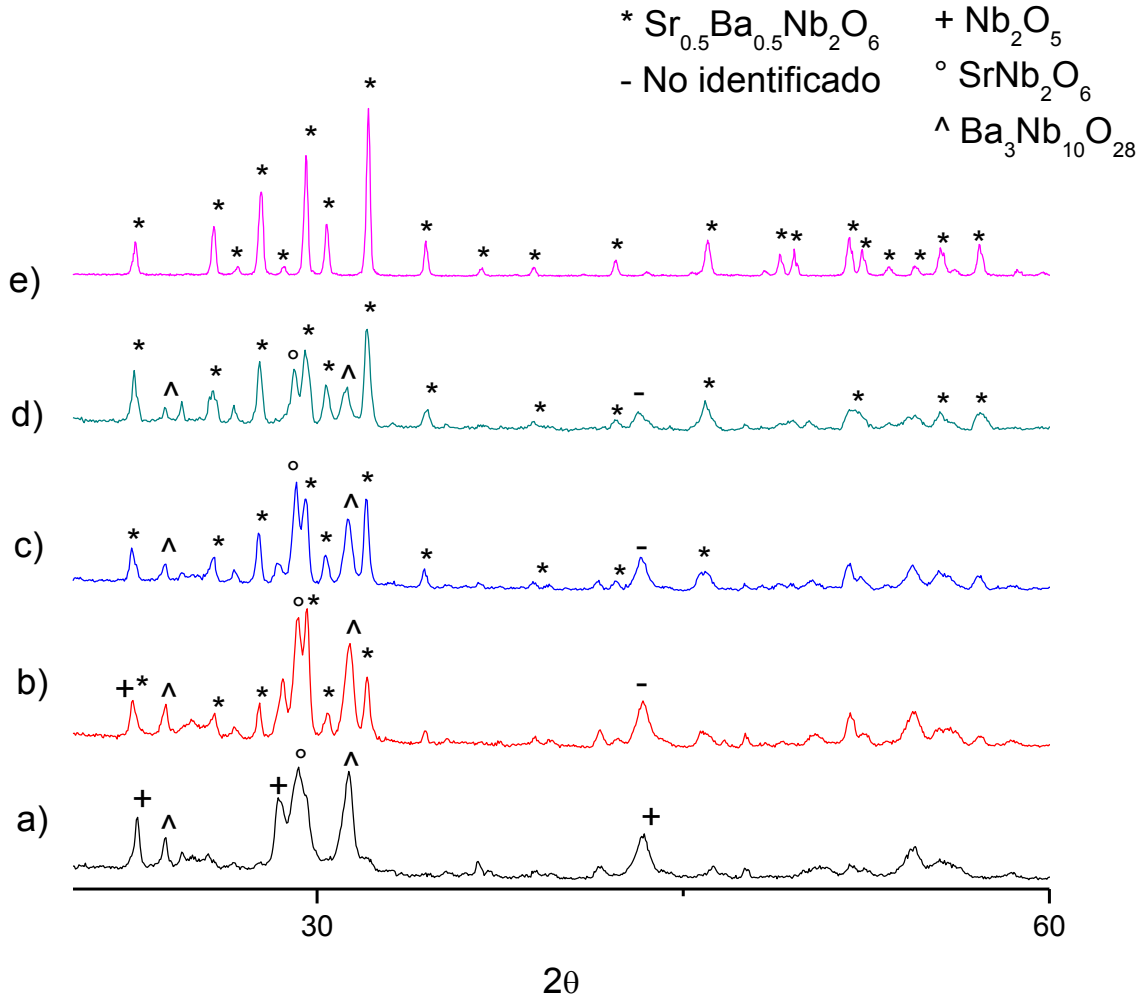


Figura 1.22. Evolución térmica de la muestra con Ba= 0.55 y pH=10 (a) 800°C, (b) 950°C, (c) 1050°C, (d) 1150°C, (e) 1300°C

Obtenida ya la fase pura deseada, es interesante resaltar un detalle referente al proceso de síntesis. El método coprecipitación ^[16] fue modificado implementando una etapa de dispersión (en plancha con agitación continua por 24 h): ya que se utilizó como precursor de niobio el pentóxido, que no disuelve con los métodos de disolución utilizados, el objetivo de esta etapa es dispersar al máximo el precursor en el agua. Con el fin de comprobar que este tiempo (24 h) es el requerido para la dispersión, se optó por repetir el proceso pero con un tiempo menor de dispersión, esto es, 4 h. A continuación se presentan los resultados:

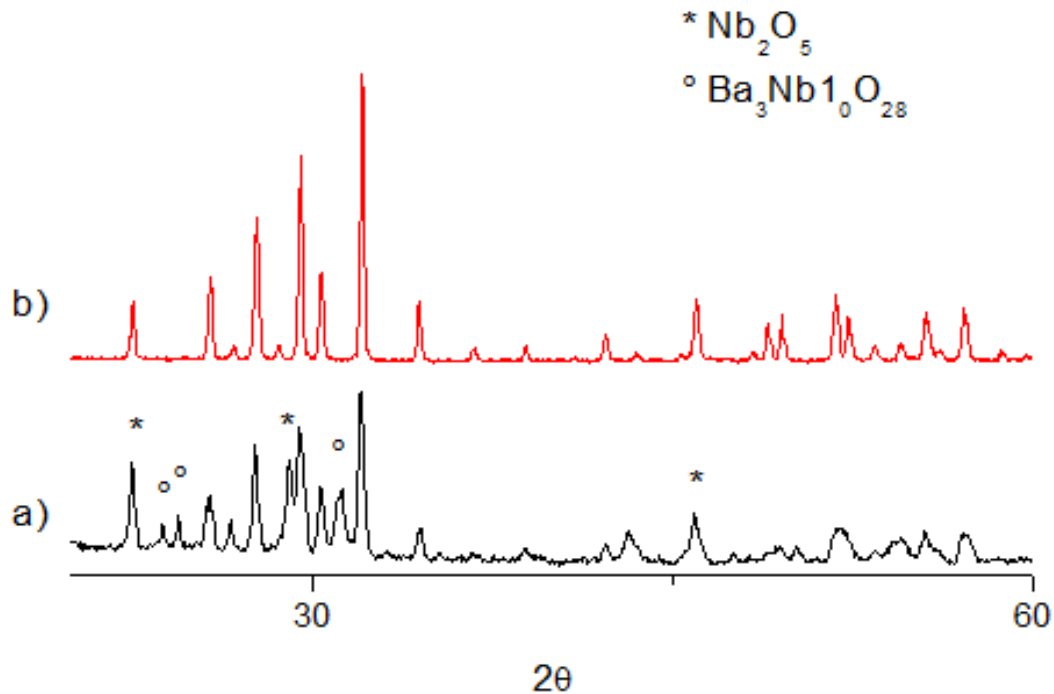


Figura 1.23. Comparación DRX SBNF con 55% de bario a pH= 10 a una temperatura de 1300°C por 4 h con un tiempo de agitación magnética del precursor de niobio de a) 4 horas y b) 24 horas.

Como se observa, la redispersión por 24 h sí juega un papel fundamental en la formación de la fase pura, resaltando que en el DRX correspondiente a la muestra sometida a proceso de dispersión por 4 h se encuentran picos correspondientes al pentóxido de niobio, por ejemplo el primer pico correspondiente al SBN presenta una mayor intensidad y es gracias a la superposición con la fase presente de pentóxido de niobio.

1.2.2. Caracterización morfológica.

Como se mencionó anteriormente se sabe que el pH tiene una gran influencia en la morfología de partícula, por esta razón se realizó la caracterización morfológica a las muestras obtenidas con Ba=0.55 a los dos pH trabajados.

1.2.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La obtención de micrografías MET se hizo en la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca con la colaboración de la bióloga Patricia Mosquera y se presentan en las figuras

1.24 y 1.25.

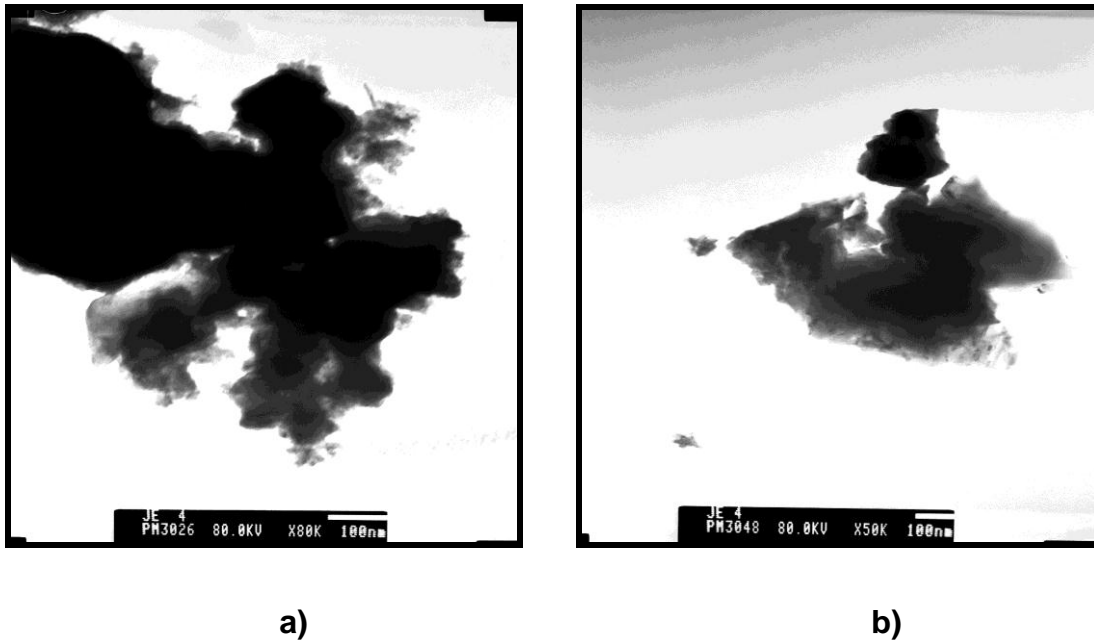


Figura 1.24. Muestras obtenidas por el método de coprecipitación controlada con 55% de bario a un pH= 7 con una temperatura de 1300°C (a) 80.000X (b) 50.000X.

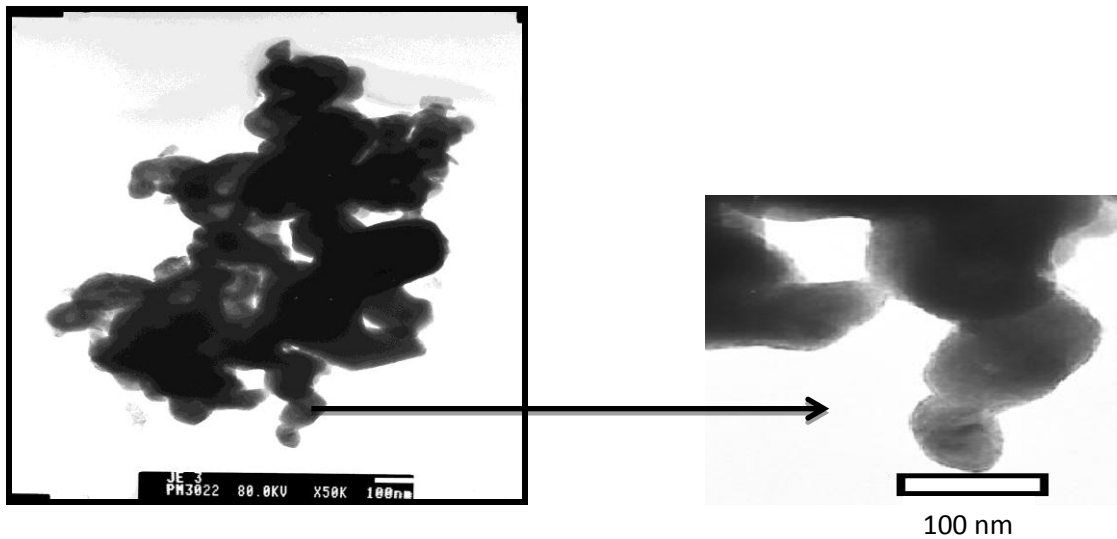


Figura 1.25. Muestras obtenidas por el método de coprecipitación controlada con 55% de bario, a un pH= 10 con una temperatura de 1300°C (a) 50.000X.

En la Figura 1.24 (pH=7) no se observan partículas con forma definida, lo que puede deberse a su superposición, no obstante se observan objetos con tamaños superiores a los

100 nm. Por el contrario, en la Figura 1.25 (pH=10), a pesar de que se nota una superposición de partículas, estas presentan una forma redondeada claramente visible (ver detalle ampliado), con tamaños alrededor de los 100nm.

I.2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En las figuras 1.26 y 1.27 se presentan las micrografías SEM, tomadas con el microscopio electrónico de transmisión del laboratorio de caracterización de materiales del Centro Atómico de Bariloche en Argentina con la colaboración del Dr. Alberto Caneiro.

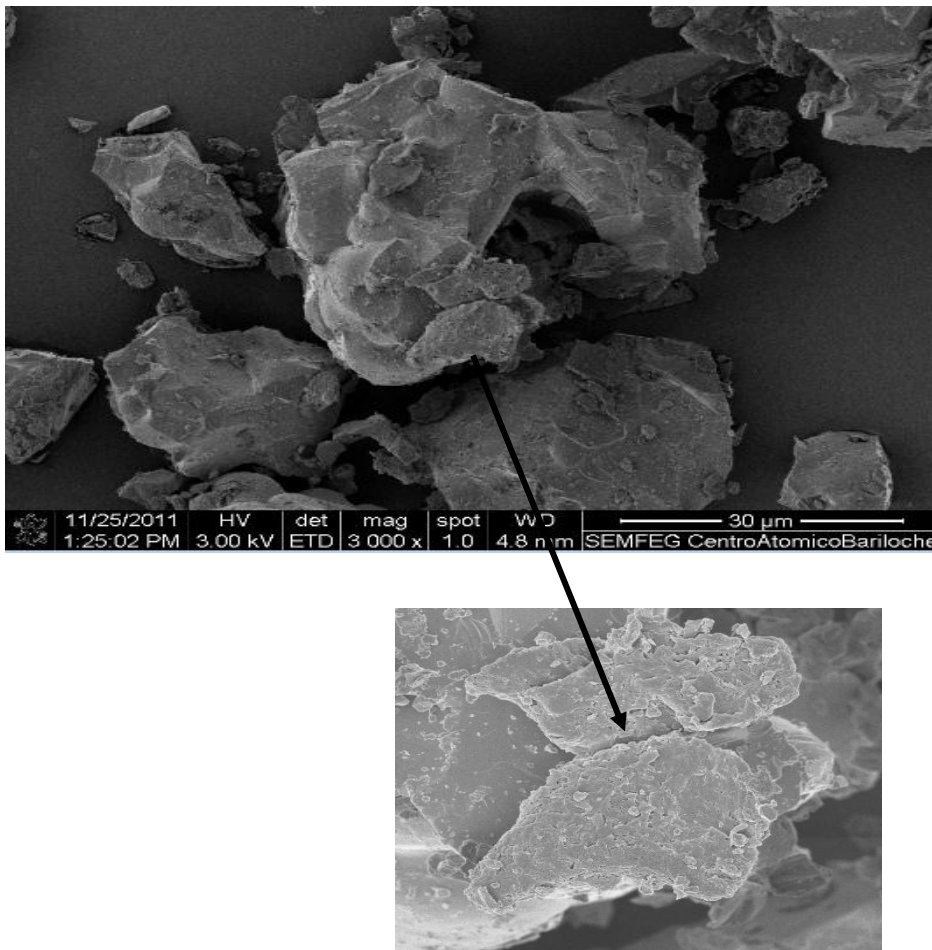


Figura 1.26. Microscopia electrónica de barrido de muestras de SBNF50 con 55% de bario obtenidas por coprecipitación controlada, tratadas térmicamente a 1300°C durante 4 horas a pH=7 con 6.000X.

En la Figura 1.26, (pH=7) se observa la formación de algunos granos debido a los procesos de presinterización que se presentan a esa temperatura, presentando una no uniformidad

tanto en tamaño como en forma. Existe presencia de aglomerados de partículas y, como se detalla en la figura, se observa una superficie porosa sobre el aglomerado. El tamaño de partícula es de aproximadamente 30 μm . Por otro lado, para $\text{pH}=10$ (Figura 1.27) las micrografías presentan una uniformidad en forma y tamaños de grano en el rango de los 10 a los 50 μm . En el detalle ampliado que se presenta al lado de la micrografía se observan pequeños aglomerados.

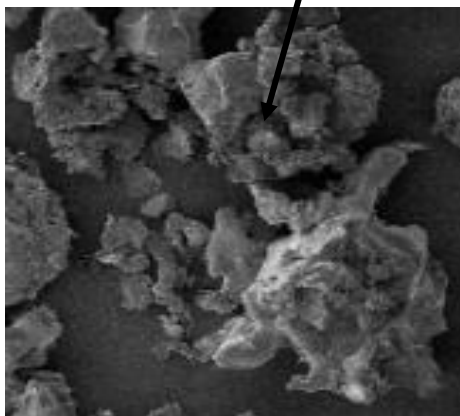
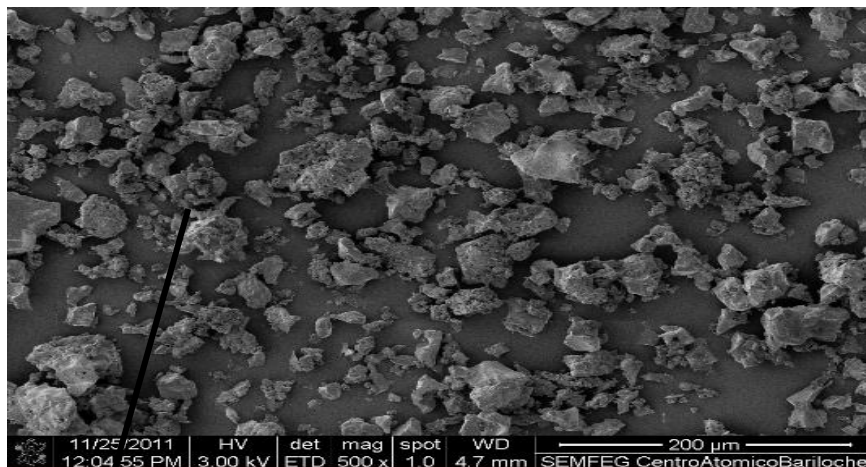
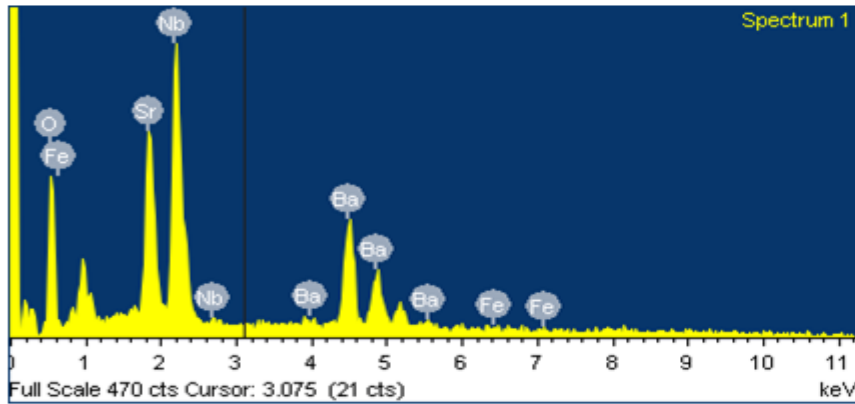
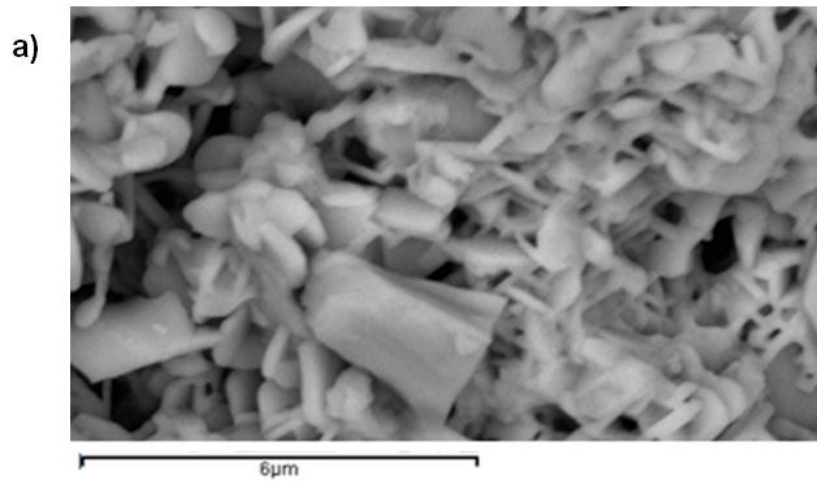


Figura 1.27. Microscopía electrónica de barrido de muestras de SBNF50 con 55% de bario obtenidas por coprecipitación controlada tratadas térmicamente a 1300°C por 4 horas a $\text{pH}= 10$ con 500X.

Los diferentes difractogramas de rayos X presentados no dan información sobre la presencia del hierro en la muestra, lo que es de esperarse debido al pequeño porcentaje de dopaje (2%). Con el fin de confirmar la incorporación del Fe en las muestras se presentan a continuación los resultados de microscopía electrónica de barrido / Detector de Energía

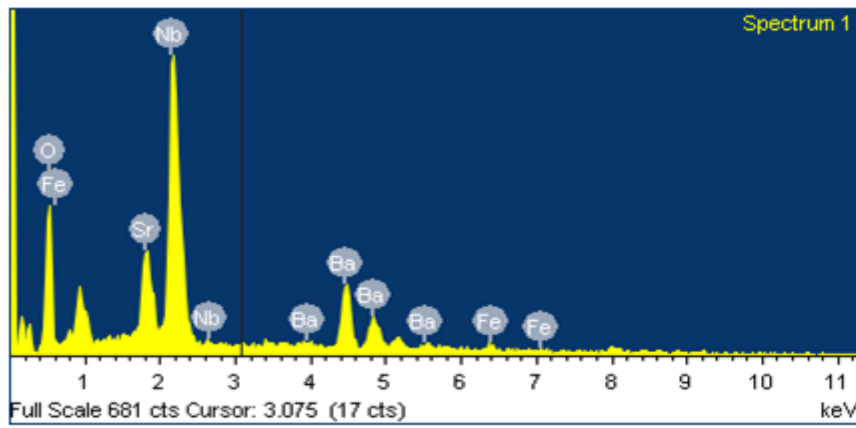
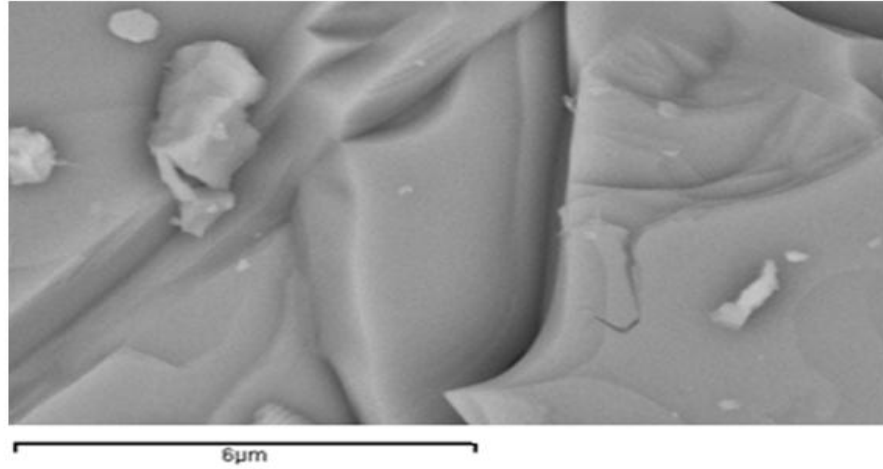
Dispersiva (SEM / EDS) presentando la composición elemental de la muestra (Figura 1.28).

En las tres imágenes se observa la micrografía SEM y el respectivo análisis EDS que registra la presencia del hierro, indicando su incorporación en la estructura.



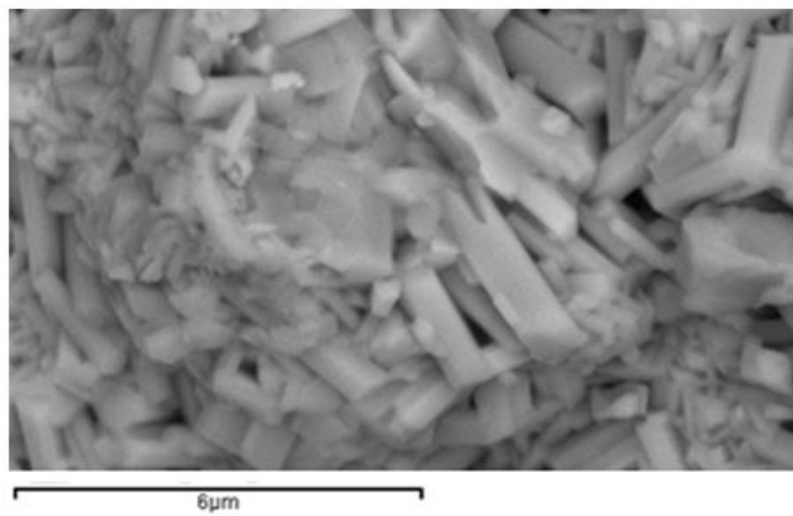
Element	Weight%	Atomic%
O K	22.05	64.89
Fe K	0.70	0.59
Sr L	15.14	8.13
Nb L	31.04	15.73
Ba L	31.08	10.66
Totals	100.00	

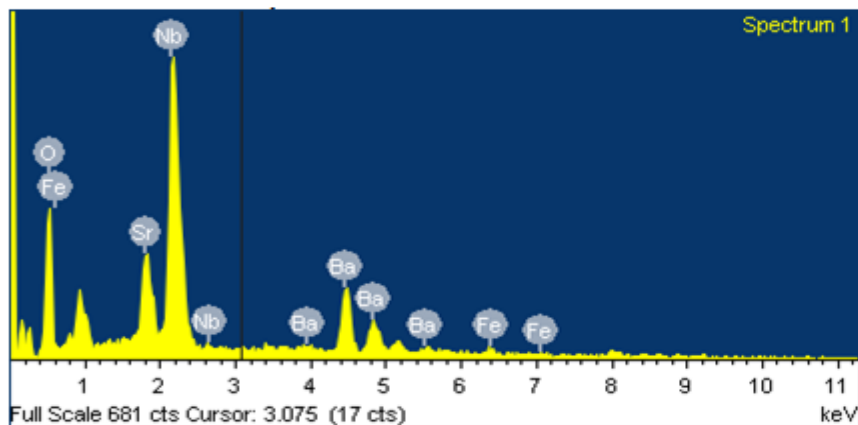
b)



Element	Weight%	Atomic%
O K	26.65	68.69
Fe K	0.31	0.23
Sr L	22.25	10.47
Nb L	37.28	16.55
Ba L	13.51	4.06
Totals	100.00	

c)





Element	Weight%	Atomic%
O K	27.97	71.10
Fe K	1.60	1.17
Sr L	8.02	3.72
Nb L	39.06	17.10
Ba L	23.34	6.91
Totals	100.00	

Figura 1.28. EDS obtenidos de la muestras de SBNF50 con 55% de barrio para tres sondeos diferentes.

La respuesta magnética de las muestras puede ser obtenida con el material en polvo, no así la respuesta eléctrica, que requiere de material sinterizado con buena densificación (pastillas). El proceso de densificación se detalla a continuación.

1.3 OBTENCIÓN DE PASTILLAS DE SBNF50

Como se observó en las diferentes micrografías SEM, los polvos tratados a 1300°C pasan por un proceso de presinterización debido a la alta temperatura, lo cual no es conveniente para una buena densificación. Por tal motivo, para la obtención de las pastillas se partió del polvo sin tratamiento térmico.

El polvo fue llevado al horno a 650°C por 4 h con el fin de eliminar la fase orgánica. Posteriormente se pesa la cantidad requerida para la obtención del material densificado.

Se requiere de pastillas con una alta densificación, para lo que es conveniente hacer uso de ligantes. Generalmente se utiliza el 2 % de ligante (para el caso, se usó PVB) respecto al peso del polvo. PVB (polivinil butiral), también conocido simplemente como Butiral (PVB), es un compuesto químico resultado de mezclar alcohol de polivinilo con butiraldehído. El material resultante es un polímero de gran adherencia y durabilidad, utilizado principalmente en la industria del vidrio. El PVB está en estado sólido, por lo que se requiere disolverlo con

acetona, la cantidad suficiente para cubrirlo, además de someterlo a ultrasonido por 10 min. Al ligante disuelto se le agrega la cantidad de muestra y se llevan al ultrasonido por cinco minutos con el fin de lograr una buena incorporación del ligante en la muestra. Posteriormente se hace una buena agitación de la mezcla para evaporar la acetona. A continuación, se pesa la cantidad requerida de mezcla y se lleva a la prensa, tal como se observa en la Figura 1.29.

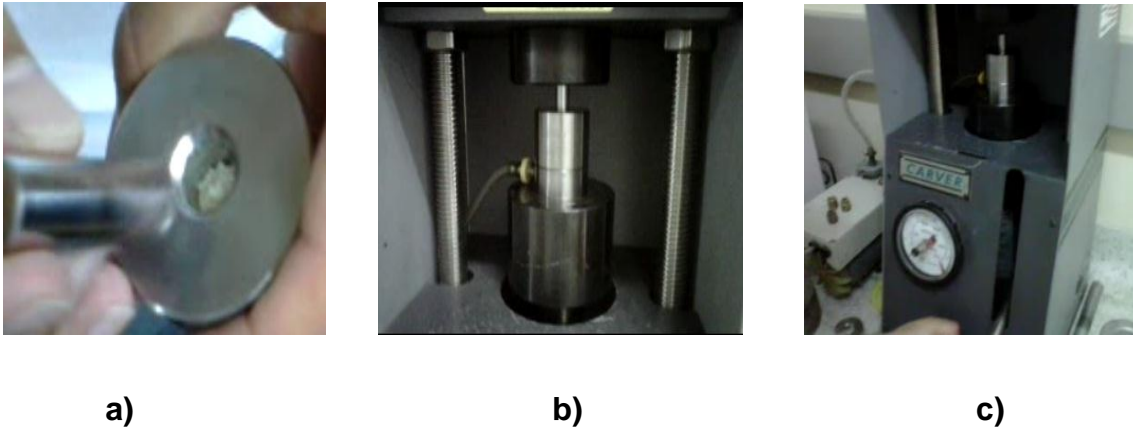


Figura 1.29. Equipo utilizado para densificar. (a) Troquel donde se pone la mezcla de SBNF50 más ligante. (b) Juego de troqueles ubicados en la prensa. (c) Prensa completa, facilitada por el grupo de Bajas Temperaturas (FISBATEM) de la Universidad del Cauca.

Un paso requerido en el proceso de densificación es obtener la curva de densificación en verde, que se obtiene graficando valores de densidad vs presión. El objetivo es encontrar la presión ideal ya que para una presión muy baja habrá presencia de poros y para una presión muy alta habrá laminación. Con el fin de encontrar esa presión ideal para las muestras obtenidas de SBNF50, en esta investigación se hicieron 7 pastillas que se sometieron a diferentes toneladas (1-6 Ton). En la Figura 1.30 se presentan las fotografías de algunas de las pastillas a diferentes presiones.



a)

b)

c)

d)

Figura 1.30. Fotografías de las pastillas en verde para diferentes presiones. a) 2 Ton, b) 3 Ton, c) 4 Ton, d) 5 Ton.

En la Figura 1.30a se presenta una pastilla de SBNF50 sometida a 2 toneladas, se logra apreciar un desgaste en la parte inferior, lo que indica que es muy delgada y puede que no soporte el tratamiento térmico. La pastilla de la figura 1.30b fue sometida a 3 toneladas, esta pastilla presentó una mejor consistencia, sin poros visibles y con una superficie más homogénea. Las pastillas sometidas a mayores presiones (4 y 5 Ton respectivamente) presentaron laminaciones (1.30c y 1.30d).

Obtenidas las pastillas se tomaron los datos de densidad para cada una, utilizando la Ecuación 1.1.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{peso}}{\pi r^2 h} \quad (1.1)$$

A continuación se presenta en la Figura 1.31 la curva de densidad vs presión para las siete pastillas.

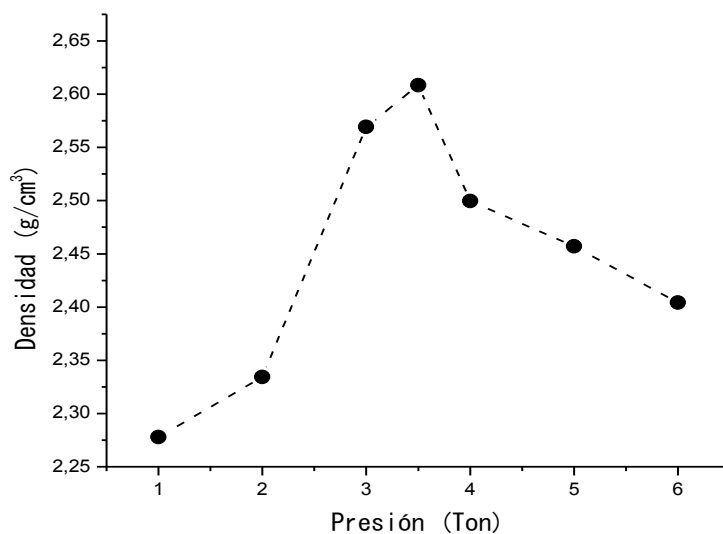


Figura 1.31. Curva de densificación para las 7 pastillas en verde realizadas en el laboratorio CYTEMAC con polvos de SBNF50.

Según la gráfica se puede observar que entre 3 y 4 toneladas se logra obtener una mayor densificación, por lo tanto se hicieron muestras a 3.5 toneladas. En la Figura 1.32 se presenta una fotografía de las pastillas obtenidas.



Figura 1.32. Pastilla de SBNF50 sometida a 3.5 Ton, durante 5 minutos.

Se hicieron en total 6 pastillas de SBNF50, 2 pastillas de cada muestra, es decir dos pastillas de muestras con 50% de bario, dos pastillas de muestras con 55% de bario y finalmente dos pastillas de muestras con 60% de bario, todas a pH=10; en la Figura 1.33 se presentan dos de ellas. Luego, fueron llevadas a tratamiento térmico con un incremento de 3°C/min hasta 650°C por 1 h y finalmente con el mismo incremento a 1300° C por 4 h, tratamiento térmico

para la obtención del SBNF50 y con el fin de cerrar los poros obteniendo una densificación final. En la Figura 1.34 se presentan las pastillas después de ser sometidas a alta temperatura, presentando un color más intenso y una mejor compactación.

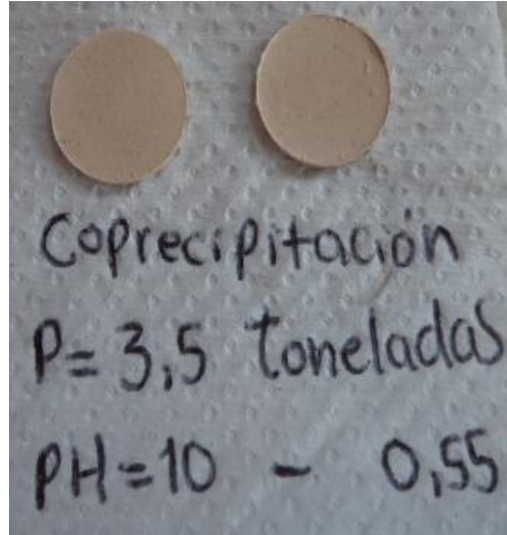


Figura 1.33. Pastillas obtenidas de polvos de SBNF50 con 55% de bario, hechos por coprecipitación controlada a pH=10 y densificadas a 3.5 Ton.

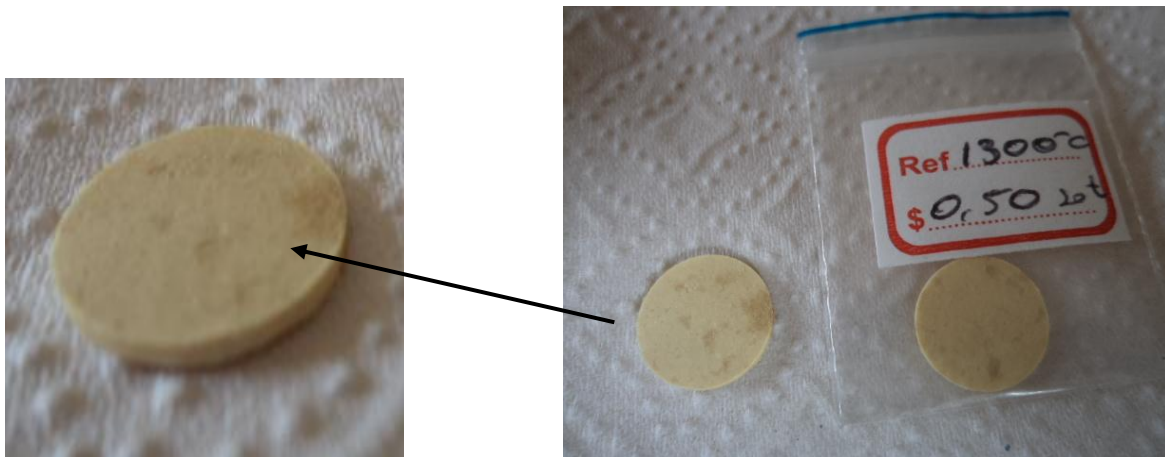


Figura 1.34. Pastillas de SBNF50 a pH=10, sometidas a 1300°C por 4 h.

Una vez obtenidas las pastillas ya sinterizadas se vuelve a medir la densidad pero esta vez utilizando el Principio de Arquímedes (Ecuación 1.2)

$$\rho_{pastilla} = \left(\frac{\text{peso en seco}}{\text{peso inmerso}} \right) \rho_{liquido} \quad (1.2)$$

Como primera medida se pesa la pastilla en seco para tener un dato de referencia y se coloca en ceros la balanza, posteriormente se pesa el beaker con agua, mas la canastilla que soporta la pastilla (figura 1.35a) y nuevamente se coloca en ceros la balanza. Finalmente se coloca la pastilla en la canastilla (figuras 1.35b-1.35d) y se toma el dato del peso inmerso de la pastilla. Una vez obtenidos estos datos se aplica la ecuación 1.2. para encontrar el valor de la densidad de cada una de las pastillas que van a ser medidas.



a)

b)

c)

d)

Figura 1.35. Implementos utilizados para medir densidad de las pastillas de SBNF50 realizadas en el laboratorio CYTEMAC. a) Beaker con agua mas canastilla. b) pastilla inmersa, sobre la canastilla, en el agua. c) y d) tomas de los implementos utilizados.

Para las medidas eléctricas estas pastillas deben ser electrodadas, proceso que se describirá en el capítulo siguiente.



CAPÍTULO II:

RESPUESTA ELÉCTRICA Y MAGNÉTICA

DEL SBNF50

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización eléctrica y magnética de las muestras de SBNF obtenidas por el método coprecipitación controlada, tratadas a 1300°C, para tres porcentajes de bario: 50%, 55% y 60%. Estas medidas fueron realizadas en el laboratorio de mediciones eléctricas y magnéticas del Instituto de investigación en materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) bajo la dirección del Dr. Raúl Valenzuela Monjarás y su grupo de investigación.

Se hicieron cuatro tipos de medidas eléctricas sobre el material prensado:

- ✓ Permitividad eléctrica en función de la frecuencia.
- ✓ Impedancia vs frecuencia.
- ✓ Permitividad imaginaria en función de la permitividad real, para una frecuencia dada (gráfico cole-cole).
- ✓ Impedancia imaginaria en función de la impedancia real (gráficos Nyquist).

A su vez, la caracterización magnética se hizo sobre el material en polvo y consistió en obtener la curva de histéresis, esto es, la respuesta magnética del material (magnetización) en función del campo magnético externo.

A continuación se presentan los resultados, iniciando la discusión con breve explicación del fundamento de la técnica.

II.1 Respuesta Eléctrica

La mayoría de los materiales cerámicos no son conductores de cargas móviles, por lo que no son conductores de electricidad. Esto se debe a que los enlaces iónicos y covalentes restringen la movilidad iónica y electrónica, haciendo de estos materiales buenos aislantes eléctricos (dieléctricos).

La cerámica dieléctrica es usada en dos áreas principales: la primera es la pérdida progresiva de dielectricidad de alta frecuencia, usada en aplicaciones tales como microondas y radio transmisores; la segunda, son los materiales con alta dielectricidad constante (ferroeléctricos). La capacidad de un condensador sólo depende de su geometría y del material que existe entre sus láminas. Así pues, el uso de un material con una

constante dieléctrica muy elevada permite desarrollar condensadores más pequeños con valores de capacitancia muy altos.

La magnitud de la constante dieléctrica (ϵ') depende del grado de polarización o desplazamiento de carga que ocurre en el material. Los materiales dieléctricos pueden ser clasificados dentro de dos grandes categorías: los materiales no ferroeléctricos (o dieléctricos normales o paraeléctricos) y los materiales ferroeléctricos [20].

Basado en el mecanismo de la polarización, se tienen tres clases: materiales polares, no polares y dipolares, cada uno de estos mecanismos contribuye a la polarización total del material, así:

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (3.1)$$

Siendo:

- α_T : polarización total del material
- α_e : contribución electrónica
- α_i : contribución iónica
- α_d : contribución orientacional
- α_s : contribución de carga espacial

No todos los materiales muestran todos los tipos de polarización. Experimentalmente, las cuatro contribuciones de α y ϵ' pueden ser separadas haciendo medidas a diferentes frecuencias, tal como se observa en la figura 2.1.

En un condensador ideal, tanto al aplicar un voltaje continuo como alterno no hay pérdidas de energía, sin embargo en un condensador real, un incremento del flujo de corriente continua durante la absorción no es recuperable en la descarga, produciéndose pérdida de energía. Además, si se aplica un campo alterno, el ángulo en ángulo de fase entre la corriente y el voltaje es algo menor que 90° . Esa desviación angular de ese valor es lo que se conoce como el ángulo de pérdidas (δ). La $\tan \delta$ es la medida de las pérdidas dieléctricas del condensador y se denomina factor de disipación.

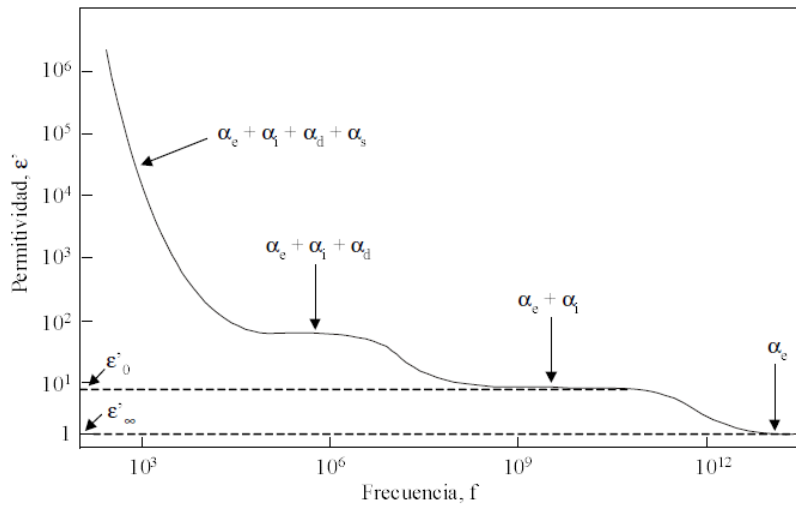


Figura 2.1. Efectos de la polarización en un dieléctrico [21].

En el proceso de polarización de un material se produce una polarización instantánea (α_∞), que no alcanza el valor nominal de la polarización (α_e), pero si continúa el proceso de polarización, el tiempo que transcurre hasta que el material pasa al estado excitado es lo que se denomina tiempo de relajación (τ) y la respuesta del material se conoce como *relajación dieléctrica*. Para explicar este fenómeno, Debye construyó un modelo de relajación cuyas ecuaciones relacionan la constante dieléctrica con el tiempo de relajación, partiendo de que las frecuencias a las cuales δ es significativa corresponden a la región donde ϵ' no es constante sino que varía entre ϵ_0' y ϵ_∞' . El valor de ϵ_0' es la denominada constante dieléctrica estática y el valor de ϵ_∞' es conocido como la constante dieléctrica óptica. Este último contiene contribuciones de α_e y solo puede ser obtenida a partir de medidas de índice de refracción. En esta zona se puede expresar la permitividad en forma compleja como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.3)$$

Siendo la parte real ϵ' equivalente a una medida de la constante dieléctrica y la parte imaginaria ϵ'' el factor de pérdidas; $\tan \delta$, viene dada por la relación ϵ''/ϵ' .

La variación de ϵ'' , ϵ' y $\tan \delta$ con la frecuencia puede observarse en la figura 2.2.

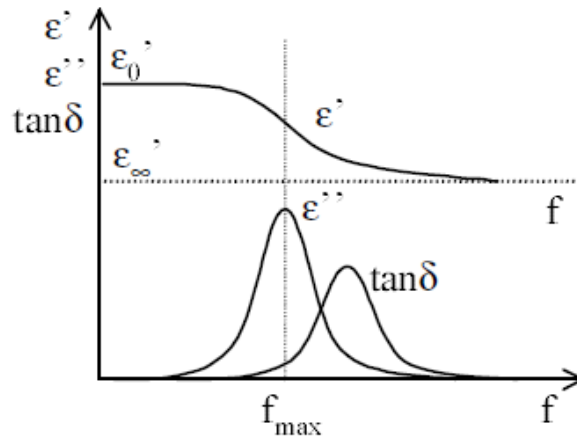


Figura 2.2. Representación ϵ'' , ϵ' y $\tan\delta$ frente a la frecuencia ^[21].

Se puede observar que ϵ'' tiene una dependencia característica con la frecuencia, pasando por un valor máximo que corresponde a la frecuencia para la que ϵ' experimenta el cambio máximo.

Los resultados pueden también presentarse como se observa en la figura 2.3, en la llamada representación Cole-Cole, en la cual ϵ'' se representa frente a ϵ' . En la práctica, la representación Cole-Cole no es exactamente semicircular, de igual modo pasa con los picos de las pérdidas dieléctricas ϵ'' que no son simétricos. Es decir, esta representación implicaría un único tiempo de relajación, mientras que la situación real es la existencia de una distribución de tiempos de relajación ^[21].

Otra herramienta de gran utilidad para el estudio de las propiedades eléctricas de los dieléctricos es la **espectroscopia dieléctrica** (a veces llamada espectroscopia de impedancia) que mide las propiedades dieléctricas de un medio como función de la frecuencia. El método se basa en la interacción de un campo externo con un momento dipolar eléctrico de la muestra, a menudo expresado como permitividad.

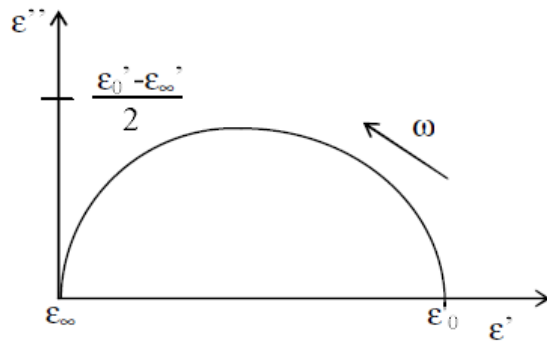


Figura 2.3. Representación de ϵ'' frente ϵ' para un material Debye puro ^[21]

La espectroscopia de impedancia (IS, por sus siglas en inglés) es un método capaz de brindar muchas características de los materiales. Se basa en la conductividad de los materiales, lo cual está íntimamente relacionado con la cantidad, el tipo y movilidad de portadores de carga.

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

En general, Z es dependiente de la frecuencia y es a partir de la respuesta $Z(\omega)$ vs. ω de donde se deriva la información acerca de las propiedades del material y del sistema electrodo-material. La impedancia está definida como una cantidad compleja, $Z(\omega) = Z' + jZ''$, y solo es real cuando se tiene un comportamiento resistivo puro, para el que la impedancia es completamente independiente de la frecuencia. Cuando Z es variable con la frecuencia, existen relaciones que conectan holísticamente las partes real e imaginaria ^[22].

II.1.1 Resultados y Análisis

Las muestras a medir son dieléctricas. El tipo de medida eléctrica que se realizó requiere de un montaje tipo capacitor eléctrico, por tal motivo se requiere electrodar las muestras formando un capacitor de placas paralelas (electrodo-pastilla-electrodo). En este caso las

pastillas fueron recubiertas con oro (Au) haciendo uso de la técnica de evaporación catódica (Sputtering).

El electrodo debe ser pequeño y requiere cubrir la pastilla con papel aluminio dejando visible sólo la región de interés para la evaporación, como se muestra en la figura 2.4. El equipo utilizado para electrodar las muestras fue el FINE COAT Ion Sputter JFC 1100 presentado en la figura 2.5.

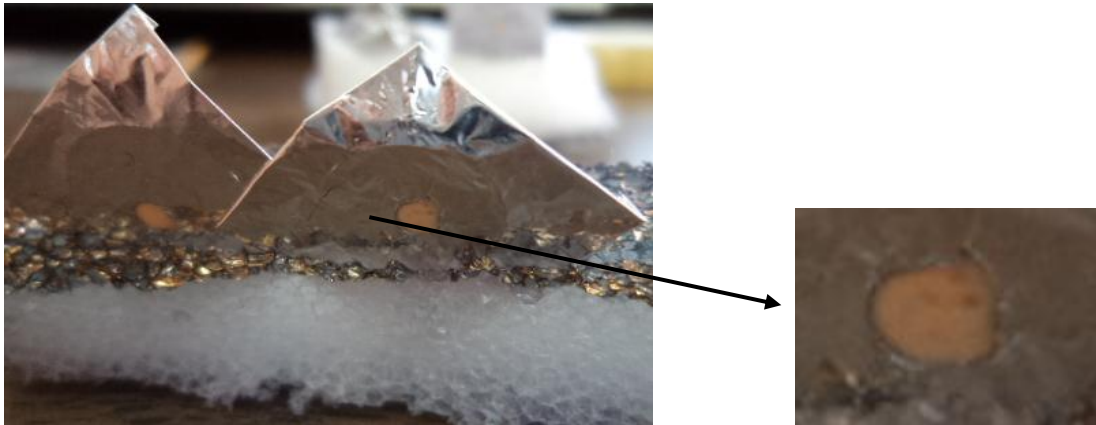


Figura 2.4. Pastilla de SBNF50 cubierta con papel aluminio dejando espacio únicamente para la superficie electrodata.

El proceso de electrodata se hace durante 5 minutos llevando lentamente el voltaje a 1 kV y 10 mA, hasta generar un impacto de iones energéticos del plasma sobre la pastilla (figura 2.5c), depositando el oro que dé como resultado el recubrimiento necesario.

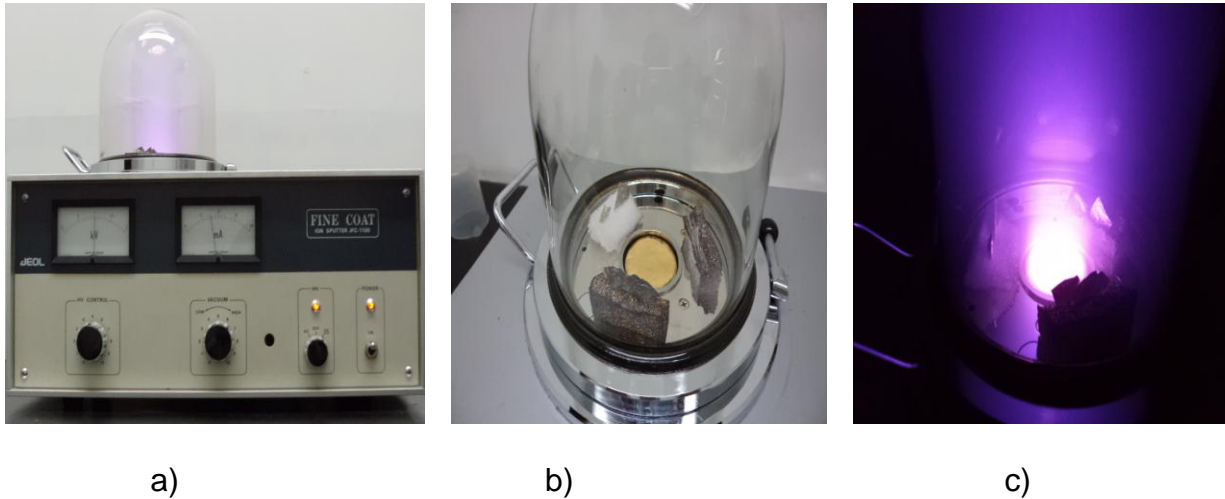


Figura 2.5. a) Equipo utilizado para electrodar las muestras de SBNF50. (FINE COAT Ion Sputter JFC 1100). b) Equipo con las muestras. c) Plasma iónico.

Para la caracterización eléctrica se utilizó un Analizador de impedancias 4192A LF de 5Hz-13MHz, que se presenta en la figura 2.6.

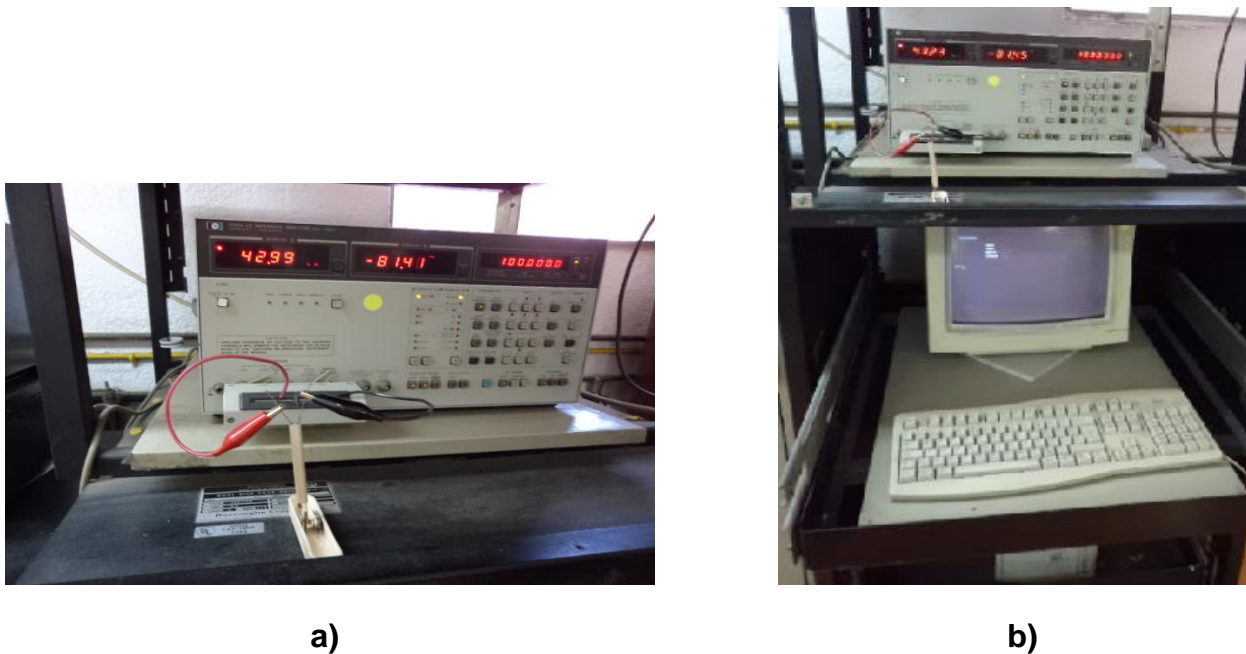


Figura 2.6. Equipo utilizado para realizar las mediciones de impedancia eléctrica. a) 4192A LF Analizador de impedancias de 5Hz-13MHz. b) Equipo completo. Analizador de impedancia conectado a PC que contiene el software hecho por los técnicos del laboratorio de propiedades eléctricas y magnéticas del IIM-UNAM.

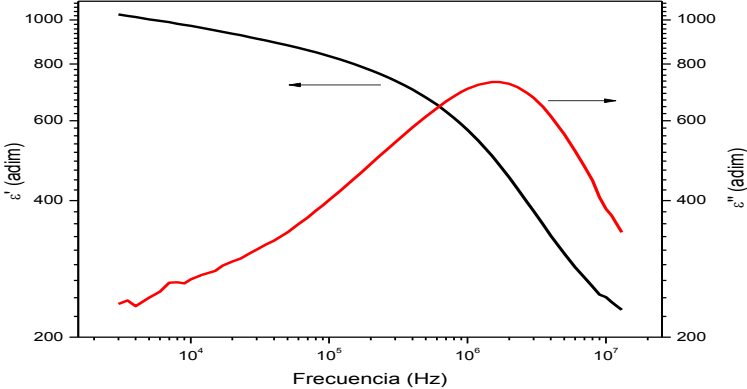
Con el fin de ver si, al igual que en la estructura, los diferentes porcentajes de bario afectan la respuesta eléctrica del SBNF50, se hicieron mediciones eléctricas a muestras con

porcentajes de bario diferentes (50% 55% y 60%). Los datos presentados a continuación son de muestras obtenidas por coprecipitación controlada a un pH de 10 y con un tratamiento térmico de 1300°C por 4h. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente (21°C)

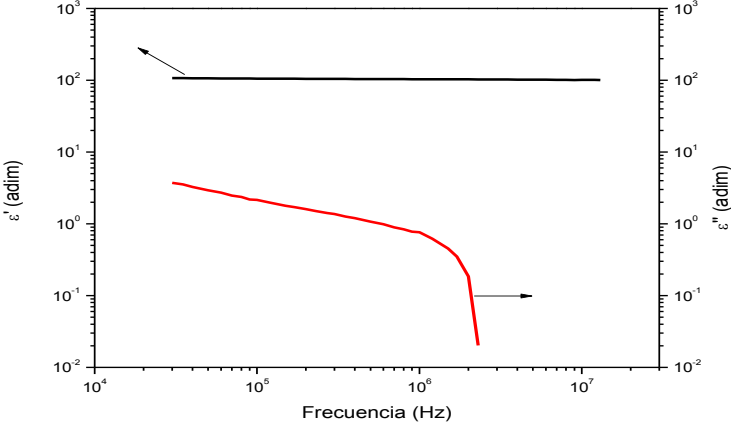
La parte real e imaginaria de la permitividad compleja fue usada para evaluar la dependencia con la frecuencia, tal como se presenta en la figura 2.7 en un grafico log-log. En la figura 2.7a se observa la existencia de un mecanismo de relajación simple en este rango de frecuencias, del tipo de los presentados por cerámicas ferroeléctricas tan conocidas como el titanato de bario [23, 24]. Se observa que para frecuencias más bajas de 10^3 Hz la componente real (ϵ') no presenta un cambio significativo frente al aumento de la frecuencia. Por encima de los 10^3 Hz, ϵ' disminuye continuamente mientras que la componente imaginaria pasa por un valor máximo. La frecuencia a la cual se presenta el máximo de ϵ'' se conoce como frecuencia de relajación (f_r) y está asociada a un determinado mecanismo de polarización activado entorno de esta frecuencia. En la figura 2.7b se observa que en el rango de frecuencia medida, ϵ' presenta una muy débil dependencia con la frecuencia, además, no se observan picos en ϵ'' caracterizando una desviación de la respuesta dipolar del sistema predicha por la teoría de Debye [25, 26]. Este hecho indica que el campo aplicado interactúa con el material no solo a través de la reorientación de los dipolos eléctricos [27-29] sino también a través del desplazamiento de los portadores de carga [25]. En la figura 2.7c existe una relajación de la componente real, ϵ' , mientras la componente imaginaria asciende para formar un máximo.

Como se observa, las tres muestras medidas presentan una respuesta diferente de la permitividad (ϵ) respecto a la frecuencia (F) siendo que, entre los rangos de frecuencia utilizados, las muestras correspondientes a 50 % de bario y 60% de bario presentan el típico comportamiento ferroeléctrico relaxor (fuerte dependencia de ϵ con F) mientras que para la muestra de 55% de bario no se aprecia tal dependencia. Una posible explicación para este comportamiento diferente puede basarse en que la polarización total para las muestras con 50% y 60 % de bario está compuesta de 3 tipos (electrónica, iónica y orientacional) mientras que la polarización total de la muestra con 55% de bario no presenta la contribución

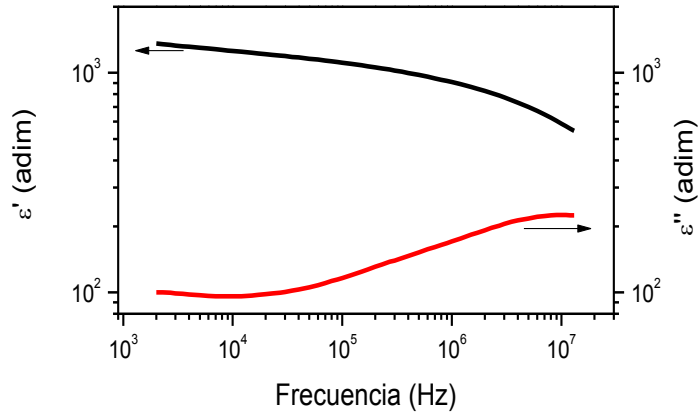
orientacional (debido a que no contiene fases espurias), de la figura 2.1 se puede inferir que el posible comportamiento relaxor de las muestras con 55% de bario se observaría para frecuencias mayores (entre 10^6 y 10^9) que las utilizadas.



a)



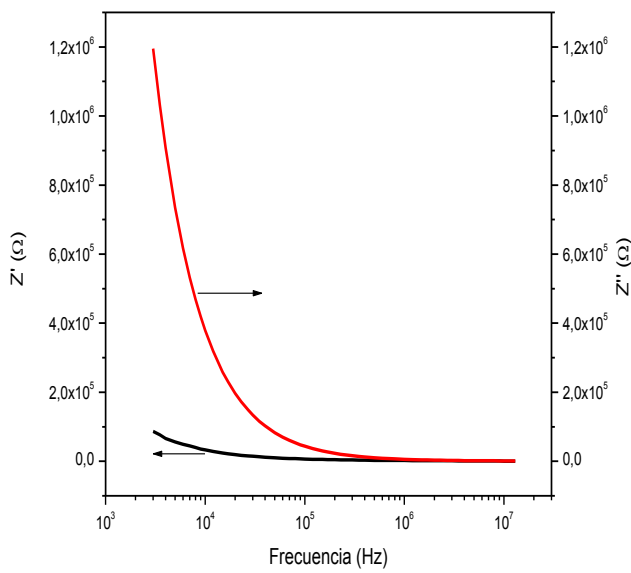
b)



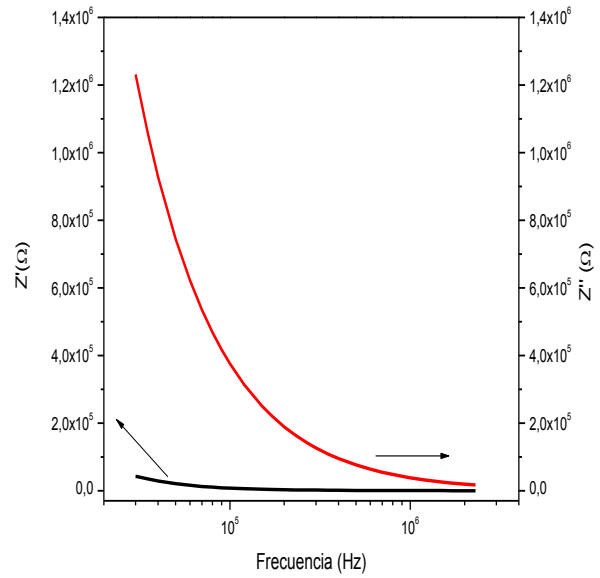
c)

Figura 2.7. Gráficos de permitividad dieléctrica, real e imaginaria, en función de la frecuencia, para muestras de SBNF50 con diferentes porcentajes de bario. a) 50% de bario. b) 55% de bario y c) 60% de bario.

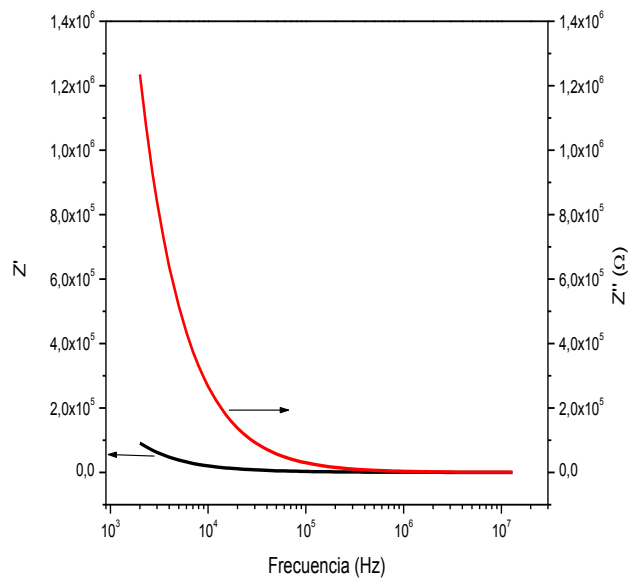
Para el caso de la impedancia el efecto del porcentaje de bario ya no es tan evidente. En la figura 2.8 se muestra la dependencia con la frecuencia de la impedancia dieléctrica, real e imaginaria. En todas las figuras (2.8 a, b, c) se observa una dispersión a bajas frecuencias seguida por una región “plateau”. La disminución de Z' puede ser debida a la baja dinámica de los procesos de relajación del material. La impedancia dieléctrica imaginaria, Z'' , de las muestras presenta un comportamiento ferroeléctrico característico: inicia como capacitor y al aumentar la frecuencia pasa a ser “conductor”, debido a una variación en el tipo de conducción, pasa de ser conducción iónica a conducción electrónica, ya que la frecuencia es tan alta que los iones no pueden desplazarse.



a)



b)

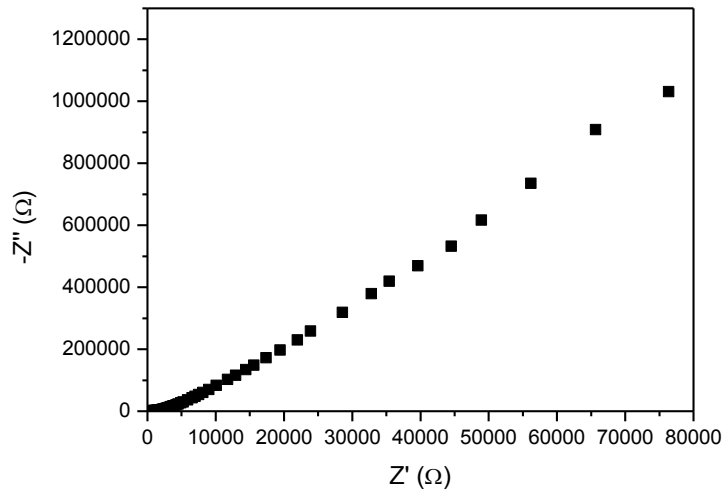


c)

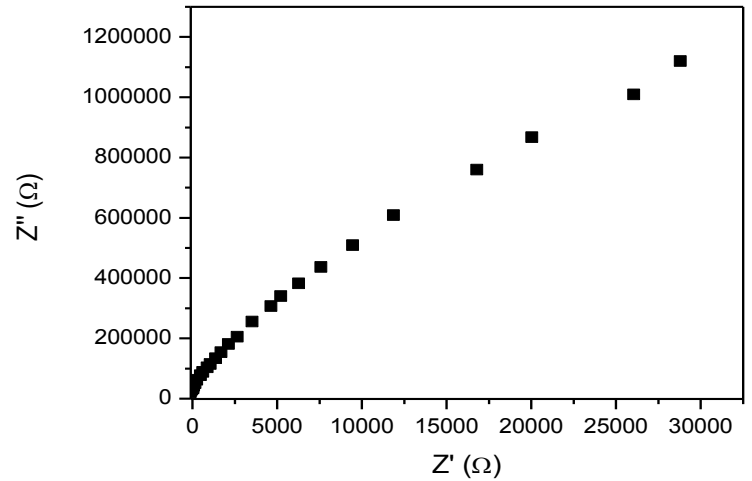
Figura 2.8. Gráficos de impedancia real, e imaginaria en función de la frecuencia para muestras de SBNF50 con diferentes porcentajes de bario: a) 50%, b) 55%, c) 60%.

En la figura 2.9 se presentan los gráficos de impedancia real en función de impedancia imaginaria (Nyquist). Normalmente en escala $Z'-Z''$ se obtiene un semicírculo, en este caso

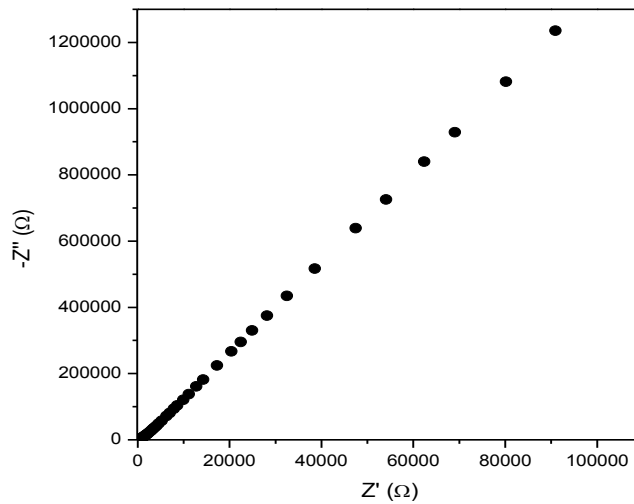
el semicírculo no se aprecia ya que el rango medido no es suficiente (en general en los $M\Omega$) solo se alcanza a ver la parte inicial que es casi una recta, no obstante, esto es más claro para la pastilla correspondiente a 55% de bario. Este gráfico no dice si es o no ferroeléctrico, solo dice que la muestra presenta un comportamiento capacitivo (dieléctrico).



a)



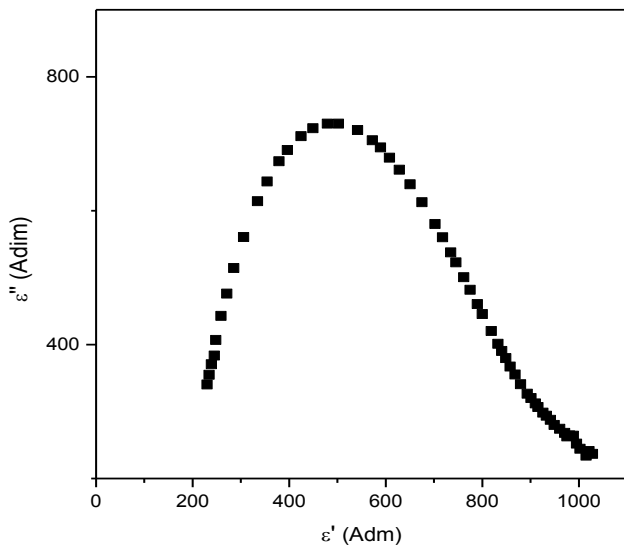
b)



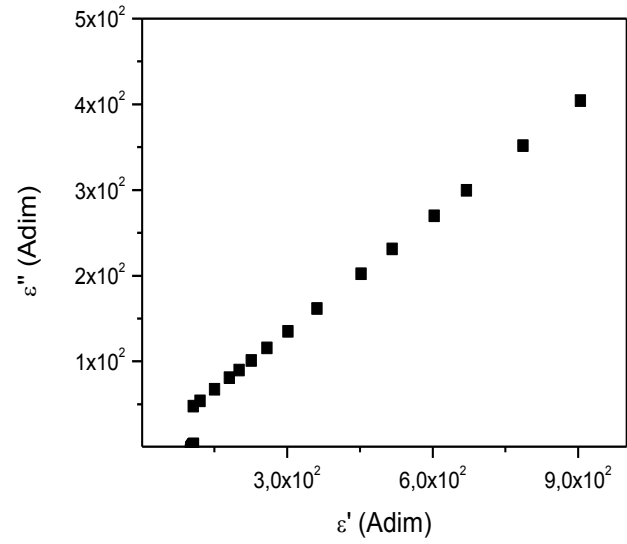
c)

Figura 2.9. Gráfico Nyquist de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario. a) 50%, b) 55% (semicírculo) y c) 60%.

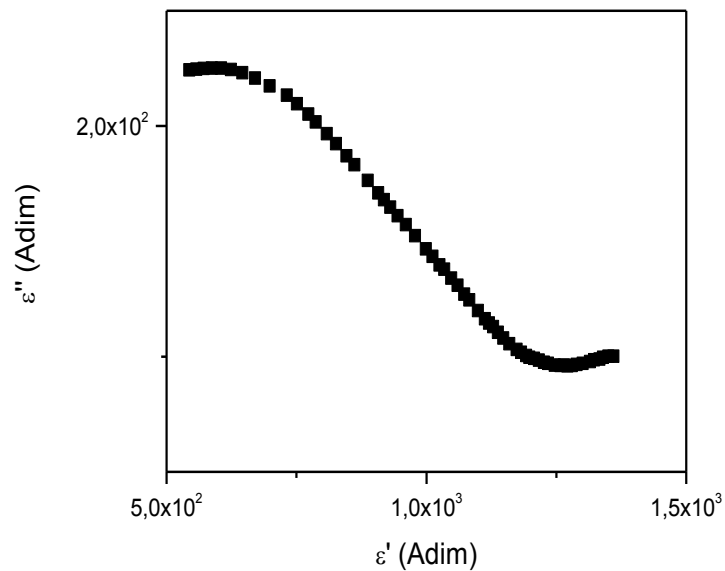
La figura 2.10 muestra gráficos de permitividad real en función de permitividad imaginaria (Cole-cole). Para altas frecuencias, la gráfica de permitividad presenta una relajación, es decir, muestra la relajación relacionada con los dipolos del material.



a)



b)



c)

Figura 2.10. Gráficos Cole-cole de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario. a) 50%, b) 55% y c) 60%.

II.2 Respuesta Magnética

El SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) es un conocido material ferroeléctrico. En esta investigación se dopó con hierro (SBNF) buscando no solo mantener este carácter ferroeléctrico sino también una respuesta magnética que le dé el carácter de material multiferroico.

En la literatura se reportan comúnmente respuestas del tipo antiferromagnéticas y solo en muy pocos casos, respuesta ferromagnética.

Existen diferentes técnicas analíticas para medir la respuesta magnética de un material, espectroscopia Mossbauer, medida de la susceptibilidad magnética, medida de la magnetización, entre otras. En esta investigación se utilizó un magnetómetro para medir la respuesta magnética en función del campo aplicado.

En la figura 2.11 se presenta una respuesta de tal tipo, conocida como *curva de histéresis*. Como se observa, cuando el campo externo es cero los dipolos del material se encuentran desalineados (1), dando como resultado una magnetización nula. Al aumentar el campo los dipolos empiezan a orientarse en su dirección (figura 2.11b) y el material tiene una magnetización neta. A un cierto valor del campo, conocido como campo de saturación, H_s , todos los dipolos se alinean (2), el material se satura y la magnetización llega a su valor máximo o de saturación, M_s . Hasta este punto el comportamiento es similar al de un material paramagnético o antiferromagnético. La diferencia entre ambos comportamientos se evidencia cuando el campo magnético es disminuido hasta cero. Si el material es paramagnético o antiferromagnético la curva de desmagnetización seguirá el mismo camino que la curva de magnetización, es decir, se recorrerá el camino inverso. Ahora, si el material es ferromagnético se evidenciará el comportamiento asociado a lo que se conoce como “memoria magnética”: los dipolos conservarán una alineación haciendo que la disminución de la magnetización no acompañe la disminución del campo, hasta el punto que cuando el campo magnético externo es igual a cero el material mantendrá una cierta magnetización conocida como magnetización remanente, M_r (tal como se observa en la figura 2.11). Si se desea desmagnetizar totalmente el material será necesario aplicar un campo magnético “negativo” al que se le conoce como campo coercitivo, H_c , que desalineará totalmente los

dipolos (3 en el gráfico). El ciclo se completará cuando este campo alcance su valor máximo, H_s , para saturar de nuevo el material.

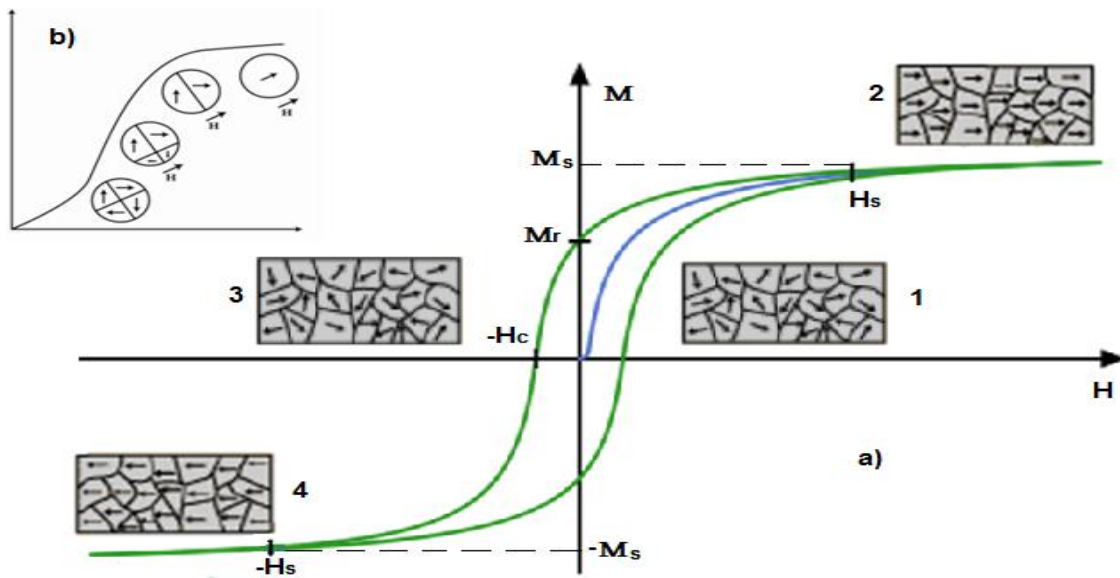


Figura 2.11. Curva de histéresis de materiales ferromagnéticos.

II.2.1 Resultados y Análisis

Las medidas magnéticas se realizaron en el magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés, Figura 2.12). El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, la cual se basa en que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende brinda información acerca del campo magnético.

El equipo está formado básicamente por unos electroimanes que generan un campo en dirección horizontal, unas bobinas sensoras que son las que van a detectar la señal que envía la muestra, y el portamuestra, que es un tubo vertical que se acopla con los objetos donde se deposita el polvo a medir (Figura 2.13a) y el cual vibra a una frecuencia conocida.

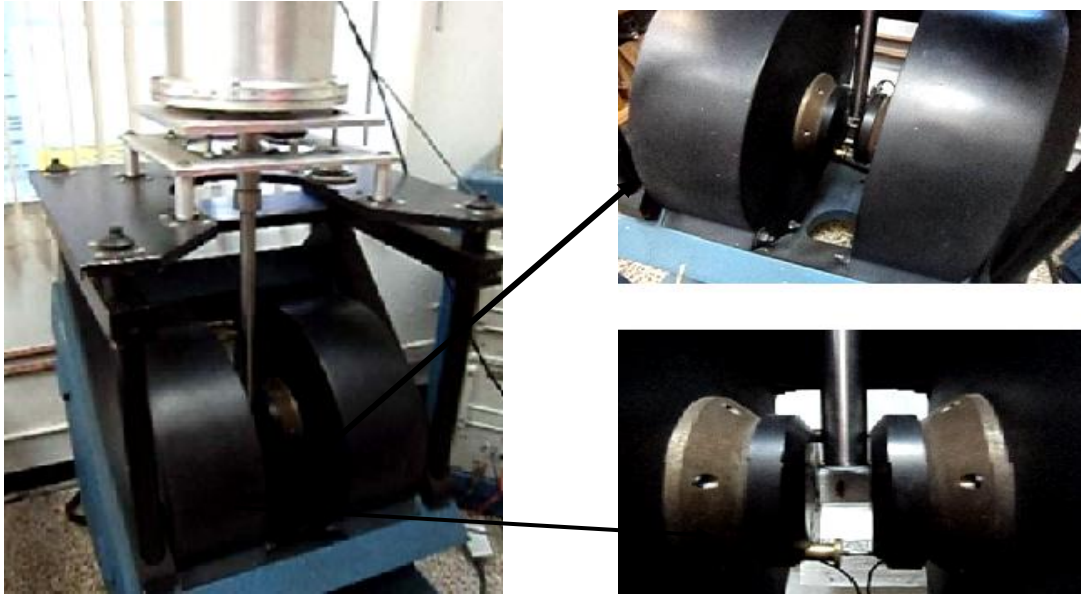


Figura 2.12. Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) utilizado para caracterización magnética de SBNF50. a) Equipo completo, b) Ampliación de los electroimanes, bobinas y portamuestras.

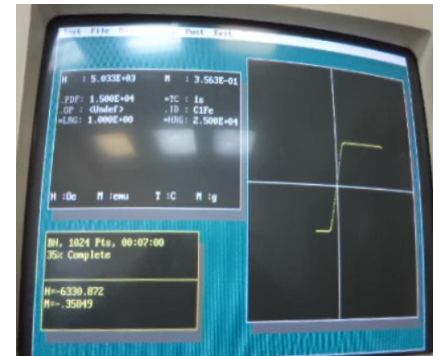
Como paso inicial se calibra el equipo con un patrón estándar que es una esfera de níquel, utilizando parámetros de medición conocidos (Figura 2.13b), como campo máximo (15000 Oe), masa del níquel (0.650 g), rango máximo (25000), campo de saturación ($H=5000$), magnetización en la saturación del campo ($M= 3.56 \times 10^{-1}$) y la curva de histéresis característica (Figura 2.13c), confirmando que el equipo va enviar una señal adecuada de la muestra que se quiere medir.



a)



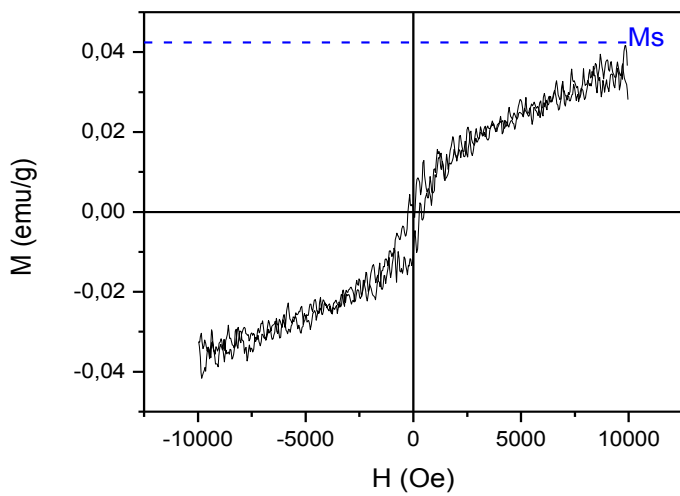
b)



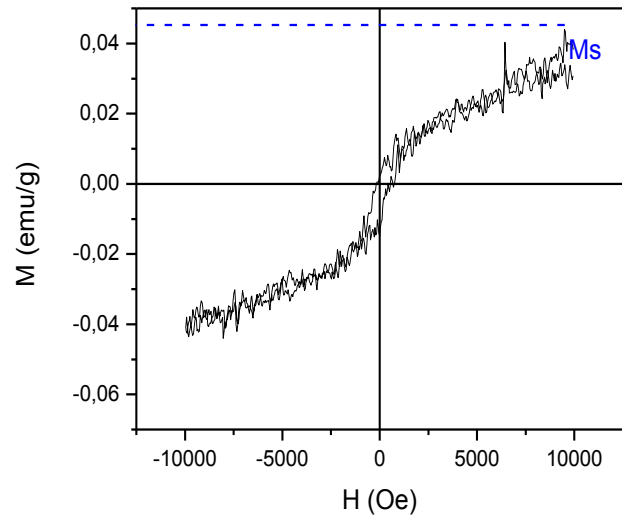
c)

Figura 2.13. a) Objetos donde se deposita el polvo a medir. b) Referencia de la esfera de níquel que se usó para calibrar el equipo. c) Curva de histéresis característica del níquel.

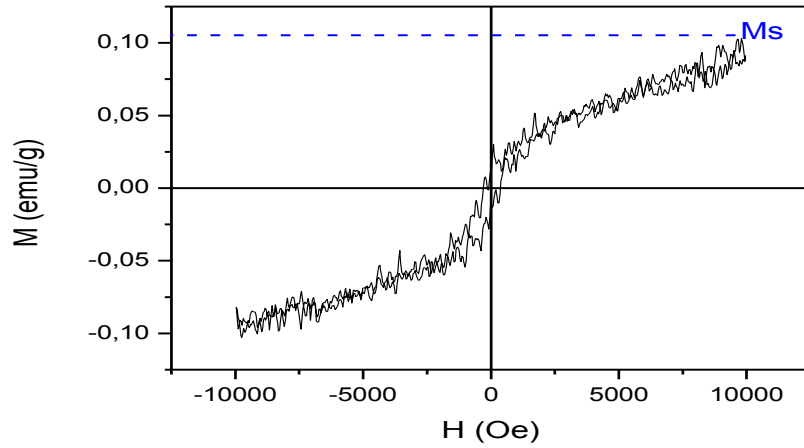
En la figura 2.14 se observan las curvas de histéresis para cada porcentaje de bario, en las figuras 2.14a, 2.14b y 2.14c se presentan las curvas de histéresis para porcentajes de bario de 50%, 55% y 60%, respectivamente, mostrando un comportamiento similar. En las graficas puede ser observado un pequeño campo coercitivo, no obstante, como ésta medida es del orden del ruido presente en todo el ciclo, no es posible afirmar que se tiene un comportamiento ferromagnético, así pues, las muestras de SBNF50 obtenidas responden de forma antiferromagnética [30-32]. No obstante en la curva de histéresis de la figura 2.14c, que corresponde a 60% de bario, se observa una magnetización de saturación mayor que para las anteriores, lo cual se refleja en la figura 2.15, donde se presentan las tres curvas de histéresis superpuestas diferenciándose la magnetización de saturación (para 50% y 55% de bario aproximadamente 0.045 emu/g, mientras que para 60% de bario aproximadamente 0.10 emu/g).



a)



b)



c)

Figura 2.14. Curva de histéresis de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario.
a) 50% b) 55% c) 60%

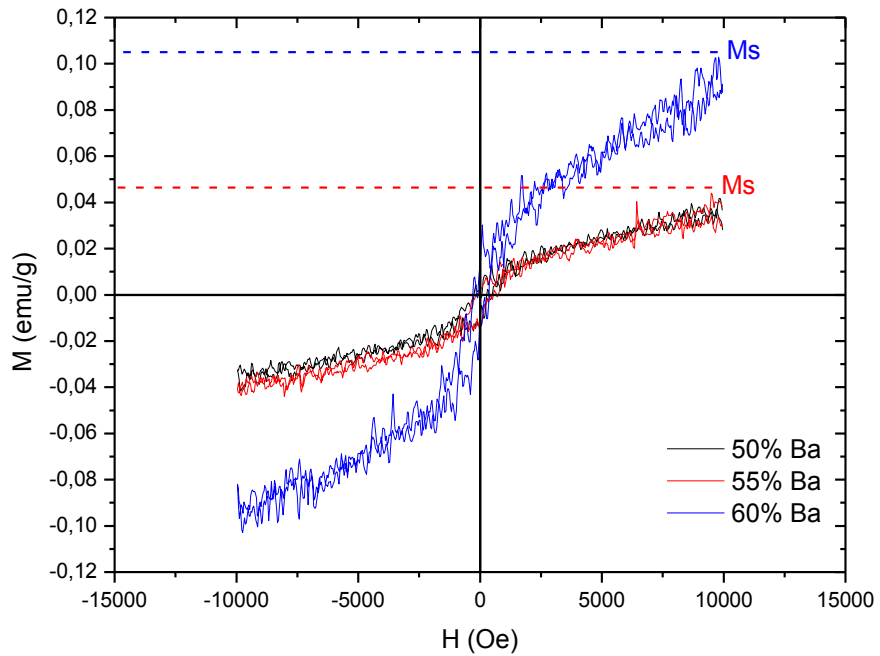


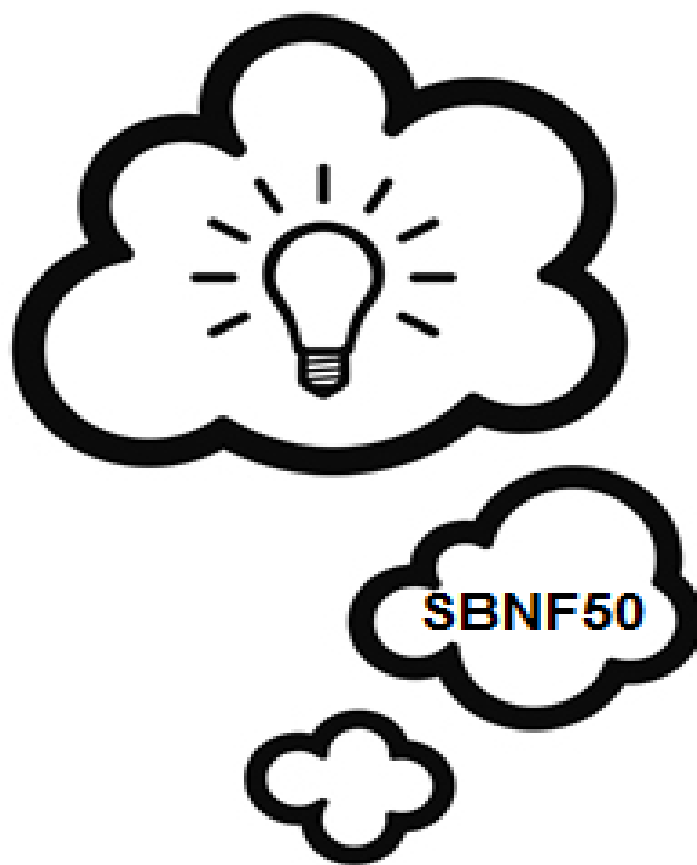
Figura 2.15. Superposición de curvas de histéresis de muestras de SBNF50 para diferentes porcentajes de bario.

RESUMEN DE RESULTADOS

A modo de conclusión de esta tercera etapa de la investigación alrededor de la obtención de un material multiferroico, a continuación se presentan los resultados resumidos en la tabla 1.

Porcentaje de bario	Microestructura	Respuesta Eléctrica $T=T_R$ $F = [10^3, 10^7] \text{ Hz}$	Respuesta Magnética $H = [-10^3, 10^3] \text{ Oe}$
50%	SBNF50 + Fases espurias	Ferroeléctrico relaxor	Antiferromagnético
55%	SBNF50	Dieléctrico	Antiferromagnético
60%	SBNF50 + Fases espurias	Ferroeléctrico relaxor	Antiferromagnético

* $T=T_R$ = Temperatura ambiente



CONCLUSIONES

El objetivo general de esta investigación, obtener polvos cerámicos nanométricos de SBNF50 con fase única, se logró a cabalidad. Durante la realización de esta investigación, se presentaron hipótesis, confrontaron resultados y analizaron datos, a partir de los cuales se llegó a las siguientes conclusiones:

1. El dopaje con hierro tuvo una fuerte influencia en los métodos de síntesis, sin dopaje el mejor método de obtención es pechini, mientras que con la adición del precursor de hierro el mejor método de obtención es coprecipitación controlada.
2. Para el método de coprecipitación controlada la redispersión del precursor pentóxido de niobio es fundamental para la obtención de fase única de SBNF50, el tiempo requerido fue 24 horas en continua agitación, ya que con 12 horas, como lo realizó Molano y colaboradores ^[11] y con 4 horas, como se probó en esta investigación, hay presencia de fases espurias.
3. Para la razón estequiométrica 50:50 Sr-Ba se obtuvo SBNF50 con presencia de niobatos de estroncio, lo que llevo a concluir que de algún modo el bario se estaba perdiendo. Lo anterior fue confirmado cuando se obtuvo SBNF50 como fase única usando una relación 50:55 Sr-Ba.
4. El efecto del pH en la obtención de SBNF50 es de gran importancia, ya que a pH 10 se obtuvo la fase esperada, con morfología y tamaño de partícula menor no así a pH 7.
5. El porcentaje de hierro no inhibió el comportamiento ferroeléctrico de las muestras de SBNF50. Este porcentaje llevó a la obtención de un material multiferroico ya que la respuesta magnética obtenida debe interpretarse como la de un antiferromagnético.

REFERENCIAS

- [1] H. Schmid, *Ferroelectrics* 162, 317 (1994).
- [2] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* 104, 6694 (2000).
- [3] G. A. Smolenski, *Zh. Tekh. Fiz.* 28, 2152 (1958).
- [4] G. A. Smolenski, I. E. Chupis, *Ups.Fiz.Nauk*, 137, 415 (1982).
- [5] E. Asher. *J. Appl.Phys.* 37, 1404 (1996).
- [6] K. Kato. *J. Magn.Magn.Mater.* 783, 31-34, (1983).
- [7] Francombe M. H. *Acta Crystallographica*, 13, 131-140, (1960).
- [8] Sung Yong Cho y M. S. Jang. *Ceramics Journal of the Korean Physical Society.* 49, 667-670, (2006).
- [9] Muñoz J.R, D. M. *monografía de trabajo de grado.* Universidad del Cauca, (2003).
- [10] Muñoz J.R. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* S1 (1): 435-439, (2009).
- [11] Molano W. A. *monografía de trabajo de grado.* Universidad del Cauca, (2010).
- [12] Patro P.K, *Physica B: Condensed Matter*, 400, 1-2, 237-242, (2007).
- [13] Chen W., et al, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 4-5, 647-653, (2006).
- [14] A. Vadivel M, et al. *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, 29, 221, (2006).
- [15] Pasricha R., Ravia V. *Materials Chemistry and Physics*, 94, 34–36, (2005).
- [16] J. E. Rodriguez P., *Journal Of The European Ceramic Society*, 21, 925 – 930, (2001).
- [17] Pechini M.P., *U.S: Patent*, 3, 231, 218, (1966).
- [18] Sandoval D., S. Gaona J., Caneiro A., *Scientia et Technica*, 36, 0122-1701, (2007).
- [19] Sandoval D., S. Gaona J., Caneiro A., *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28 (1), 29-37, (2008).
- [20] Chi Kao, K. *Dielectric Phenomena in Solids.* Eseevier Academic Press, (2004).
- [21] Prades T. Marta. *Tesis Doctoral.* Universitat Jaume I, (2011).
- [22] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Second Edition, (2005).
- [23] J. de los Santos, J. A. Eiras., *Revista Cubana de Física*, 19 (2), 101, (2002).
- [24] McNeal, M.P., S.J. Jang, R.E. Newnham, *J. App. Phys.*, 83 (6), 3288, (1998).
- [25] Macedo Z.S, Martinez A.L, Hernandez A.C, *Materials Research*, 6, 4, 577-581, (2003).
- [26] Elisalde C., Ravez J. , *J. Mat Chem.* , 11, 8, 1957-67, (2002).

- [27] Jonscher, A.K., *Nature*, 267, 673-678, (1977).
- [28] Jonscher, A.K, *J. Appl Phys.*, 32, R57-R70, (1999).
- [29] Niklasson, G.A. *J. Appl. Phys.*, 66, 9, 4350-59, (1989).
- [30] Youn-Ki Jun, Seong-Hyeon Hong, *Solid State Communications*, 144, 329–333, (2007).
- [31] Yin L.H., *Journal of Alloys and Compounds*, 10, 1016, (2009).
- [32] S. Bhaskar Reddy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303, e332–e334, (2006).

Anexo A₁. Pasantías Realizadas y Charlas impartidas

Durante la realización de esta investigación tuve la oportunidad de realizar dos pasantías, dando en ellas charlas acerca del trabajo presentado:

- ✓ Asistí al Taller de Jóvenes Investigadores de la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos realizado en la Universidad de la Habana, Cuba, durante los días 21, 22 y 23 de Junio de 2011. En esta estancia impartí una charla acerca de la investigación realizada en el laboratorio CYTEMAC en relación a los materiales cerámicos ferromagnéticos, en particular la obtención de SBN y SBNF por dos rutas químicas de interés.

- ✓ Realicé una Instancia de Investigación en el Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la Universidad Autónoma de México (UNAM), en la Ciudad de México D.F, desde el 7 de Noviembre hasta el 6 de Diciembre de 2011. Presentando dos charlas: Obtención de SBNF50 por dos métodos de síntesis y Presentación de resultados de las caracterizaciones estructural, morfológica, eléctrica y magnética realizadas durante esta visita.

Anexo A₂. Propuestas y Recomendaciones para Trabajos Futuros

- ✓ Una propuesta para trabajos futuros es realizar un análisis exhaustivo sobre prensado y obtención de pastillas, ya que estas pastillas son la base de la caracterización eléctrica. Es de interés hacerles caracterización tanto estructural como morfológica para asegurar que la fase deseada esté presente, que tenga una correcta densificación y que el tamaño de grano sea el indicado.
- ✓ Se puede además electrodar las pastillas con diferentes tipos de sustancias metálicas para ver el efecto de los electrodos en las muestras y comprobar si la conducción es de las pastillas o de los electrodos.
- ✓ Para la caracterización eléctrica sería de utilidad hacer espectroscopia de impedancia a varias temperaturas para poder hacer un análisis de la incidencia del hierro en las muestras, ya que podrían darse procesos térmicamente activados que puedan ser de interés.
- ✓ También se podría cambiar el porcentaje de hierro para ver si se presenta una respuesta ferromagnética.
- ✓ Verificar la hipótesis trabajada en el documento acerca de la pérdida de bario durante el proceso de obtención de SBNF50, experimentando para diferentes estequiometrias (SBNF33, SBNF75) distintos porcentajes de bario en la relación Sr:Ba.