

**INFLUENCIA DEL COBALTO EN LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA
FERROELECTRICO $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$**

CHRISTIAN FELIPE MEDINA SOLARTE

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2013**

**INFLUENCIA DEL COBALTO EN LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA
FERROELECTRICO $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$**

CHRISTIAN FELIPE MEDINA SOLARTE

**Trabajo de investigación como requisito para optar al título de Ingeniero
Físico**

**Directora
Dra. CLAUDIA FERNANDA
VILLAQUIRAN RAIGOZA
Jefe Departamento de Física**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2013**

Nota de Aceptación

Director _____
Dra. Claudia Fernanda Villaquirán

Jurado _____
Dra. Sonia Gaona Jurado

Jurado _____
Mag. Mónica Vargas

Fecha de Sustentación: Popayán, 26 de Abril 2013

CONTENIDO

	Pág.
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo 1: Marco Teórico	4
1.1 Ferroelectricidad	5
1.1.1 Ferroelectricos relaxores	6
1.2 Ferromagnetismo	7
1.3 Materiales multiferroicos	8
1.4 El Sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	9
1.5 Sistema SBN-Co	11
1.6 La estructura tungsteno-bronce	11
1.7 Método citrato-gel	15
1.8 Método de reacción por combustión	16
1.9 Técnicas de Caracterización	19
1.9.1 Espectroscopia infrarroja	20
1.9.2 Deconvolución de espectros IR	21
1.9.3 Difracción de rayos-X	21
1.9.4 Microscopia Electrónica de Transmisión	22
1.9.5 Microscopia Electrónica de barrido	22
1.9.6 Caracterización Eléctrica	22
1.9.7 Caracterización magnética	25
Capítulo 2 Marco experimental	27
2.1 Métodos de síntesis	28
2.1.1 Método citrato-gel	28
2.1.2 Método de reacción por combustión.	31
2.2 Caracterización microestructural	33
2.2.1 Espectroscopia infrarroja	33

2.2.2 Difracción de rayos X	34
2.2.3 Microscopia electrónica de transmisión	35
2.2.4 Microscopia electrónica de barrido	36
2.3 Procesamiento de los polvos cerámicos	37
2.3.1 Conformación del cuerpo en verde	38
2.3.2 Densificación de las muestras	38
2.3.3 Medidas de densidad	40
2.4 Caracterización magnética	40
2.5 Caracterización eléctrica	42
Capitulo 3 Método Citrato-gel: Síntesis y caracterización	43
3.1 Síntesis	44
3.2 Espectroscopia infrarroja	44
3.3 Difracción de rayos X	47
3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	48
Capitulo 4 Método de reacción por combustión: Síntesis y caracterización	60
4.1. Síntesis	51
4.2 Espectroscopia infrarroja	51
4.3 Difracción de rayos X	54
4.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	57
4.5 Microscopia Electrónica de barrido (MEB)	59
4.6 Caracterización eléctrica	60
4.7 Caracterización Magnética	64
Conclusiones	66
Presentaciones en eventos	68
Bibliografía	69

RESUMEN

En este documento se reportan los resultados obtenidos durante el proceso de síntesis, procesamiento y caracterización de polvos cerámicos del sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ por medio de los métodos químicos citrato-gel y de reacción por combustión,

El niobato de estroncio-bario, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN), presenta una estructura tipo tungsteno bronce para valores de x entre 0.25 y 0.75. Por tal motivo y basados en un trabajo anterior, se elegirán dos valores de x : 0.50 y 0.61. El cobalto utilizado para el dopaje del SBN entra a ocupar los sitios del Niobio, de la forma $Sr_xBa_{1-x}Nb_{2-y}Co_yO_6$ (SBN-Co); en esta propuesta se eligió el valor y : 0,08.

Se realizó un análisis sobre el efecto de los métodos de síntesis y la concentración de cobalto en los enlaces y la estructura cristalina de los polvos cerámicos obtenidos, para ello se caracterizó el polvo mediante espectroscopia infrarroja y rayos-X, se utilizó microscopía electrónica de transmisión y de barrido para la caracterización morfológica y la respuesta magnética de las muestras se realizó a través de curvas de magnetización vs campo magnético aplicado.

El método de reacción por combustión permitió la obtención del SBN50-Co con un pequeño porcentaje de una fase espuria y compuesto de partículas regulares y de tamaño nanométrico. Con la incorporación de cobalto en el SBN la respuesta ferroeléctrica fue atenuada pero no desaparecida, a su vez que adquirió una pequeña respuesta ferromagnética.

INTRODUCCION

Recientemente ha existido un gran interés por desarrollar materiales multifuncionales, en los cuales una o más propiedades se combinan en un mismo compuesto. Los compuestos multiferroicos tienen simultáneamente ordenamiento ferromagnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico. El acoplamiento entre las características ferroeléctrica y magnética en un mismo material puede dar lugar al efecto magnetoelectrónico, en el cual la dirección de la magnetización puede ser cambiada por un campo eléctrico aplicado y viceversa. Ya que el desarrollo de la electrónica a nanoescala se acerca a una etapa práctica, es bastante natural preguntarse cómo la estructura cristalina y el estado de polarización se ven influidos por la forma y el tamaño de partícula de los materiales multiferroicos. La síntesis de nanoestructuras multiferroicas con tamaño y forma controlable es fundamental no sólo en aplicaciones de nuevos dispositivos tales como memorias ferroeléctricas utilizadas para registro magnético, sino también desde un punto de vista fundamental [1].

De hecho, los materiales multiferroicos con significativo acoplamiento magnetoelectrónico (ME) podrían abrir prometedoras oportunidades para el diseño de nuevos dispositivos microelectrónicos y de espintrónica. Sin embargo, la mayoría de los ferroeléctricos magnéticos tienden a tener bajas temperaturas de ordenamiento magnético y son a menudo antiferromagnéticos, en los que el efecto magnetoelectrónico es intrínsecamente pequeño.

Para una mejor comprensión del desarrollo de la investigación en el capítulo 1, Marco Teórico, se abordan conceptos tales como: materiales ferroeléctricos, ferromagnéticos y multiferroicos, se hace una revisión de la estructura tungsteno bronce la cual se presenta el sistema en estudio. Adicionalmente, se presentan los métodos de síntesis, procesamiento y las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. En el capítulo 2 se

listan los materiales usados como precursores, se discute la metodología seguida en los proceso de síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos y densificación de las muestras cerámicas, también se describen los procesos seguidos para la caracterización de los polvos y las muestras cerámicas. En los capítulos 3 y 4 se presentan los resultados de la síntesis de polvos cerámicos, la caracterización microestructural y la correspondiente caracterización eléctrica y magnética de las muestras cerámicas obtenidas. Más adelante son presentados las conclusiones, los eventos en los que ha sido socializado el trabajo realizado y finalmente las referencias.

Capítulo I: Marco teórico

Dentro del marco teórico fueron abordados conceptos tales como ferroelectricidad, ferromagnetismo, materiales multiferroicos, métodos de síntesis y caracterización; características del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ puro y dopado con cobalto, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_6$.

1.1 Ferroelectricidad

Se denominan materiales ferroeléctricos a aquellos materiales que presentan un momento dipolar espontáneo y su polarización es reversible por la aplicación de un campo eléctrico externo. Los fenómenos asociados a la ferroelectricidad son completamente análogos a los fenómenos ferromagnéticos: el material está estructurado en dominios (*de Weiss*) con direcciones de polarización definidas, y existe una temperatura (temperatura de Curie) por encima de la cual el material deja de ser ferroeléctrico. La ausencia de centro de simetría es condición necesaria, pero no suficiente, para que se dé el fenómeno de la ferroelectricidad.

Una característica fundamental de estos materiales, es su curva de histéresis ferroeléctrica, representada en la figura 1.1. La curva de histéresis de la polarización, P , del material en función de un campo eléctrico externo oscilante (ac) puede caracterizar si el material es ferroeléctrico. La figura 1.1 presenta una curva de histéresis típica para un material ferroeléctrico a temperatura por debajo de la temperatura crítica ($T < T_C$) [2]. Para la minimización de la energía libre del sistema se requiere que los dipolos eléctricos en los materiales ferroeléctricos se orienten en la misma dirección en regiones denominadas de dominios ferroeléctricos,. La aplicación del campo eléctrico externo induce a la orientación de los dominios ferroeléctricos hasta la saturación (puntos C y G de la figura 1.1). Cuando el campo eléctrico es removido, los dominios ferroeléctricos permanecen orientados, permitiendo al material una polarización macroscópica remanente, P_r , (puntos D y H). Para desordenar la orientación de los

dominios ferroeléctricos, es necesaria la aplicación del campo eléctrico de intensidad igual a E_c , denominado campo coercitivo, con sentido contrario de polarización, volviéndola nula.

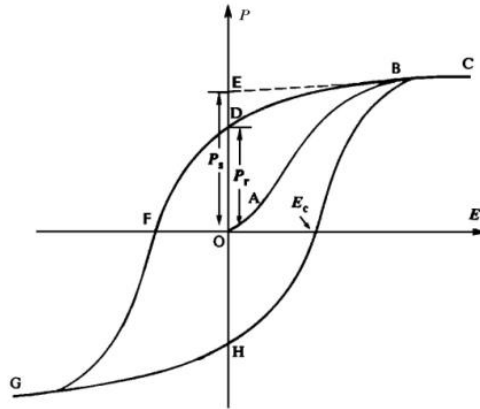


Figura 1.1 Curva de histéresis P vs E, típica para materiales ferroeléctricos. E_c es el campo coercitivo, P_s la polarización de saturación y P_r la polarización remanente [2].

En cuanto a las aplicaciones, los materiales ferroeléctricos generalmente cerámicos, se usan masivamente en las memorias portátiles USB o *pendrives*, ya que la polarización remanente representa una memoria eléctrica. También son utilizados en la fabricación de condensadores, detectores de infrarrojo, generación y detección de ultrasonidos, etc.

1.1.1 Ferroeléctricos relaxores

Los materiales ferroeléctricos relaxores se caracterizan por elevadas constantes dieléctricas y una distribución de máximos de permitividad en función de la temperatura. Otras características de los materiales ferroeléctricos relaxores son la distribución ancha de la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, por lo que no hay una temperatura de Curie determinada sino una “región de Curie” y la relajación dieléctrica, al aumentar la frecuencia, la constante dieléctrica disminuye y el pico de permitividad frente a la temperatura se mueve hacia temperaturas mayores; por el contrario, en los ferroeléctricos normales, el pico de la constante

dieléctrica difícilmente cambia con la frecuencia. Además, la polarización espontánea de los ferroeléctricos relaxores permanece más allá del máximo de la constante dieléctrica, aunque por encima de éste la fase es paraeléctrica (no polar) [3].

1.2 Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia de campo magnético exterior. Estos grupos se denominan dominios, y actúan como un pequeño imán permanente. Los dominios tienen tamaños entre 10^{-12} y 10^{-8} m³ y contienen entre 10^{21} y 10^{27} átomos [4]. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos. En ausencia de campo aplicado, los dominios tienen sus momentos magnéticos netos distribuidos al azar. Cuando se aplica un campo exterior, los dominios tienden a alinearse con el campo. Este alineamiento puede permanecer en algunos casos de acoplamiento muy fuerte cuando se retira el campo, creando un imán permanente. Las características esenciales del ferromagnetismo son: (i) los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado, apareciendo una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado y (ii) la susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es mucho mayor que 1.

La agitación térmica tiende a desalinearse los dominios; a temperatura ambiente, la energía térmica no es suficiente para desmagnetizar un material magnetizado, sin embargo, por encima de una cierta temperatura, llamada temperatura de Curie, el material se vuelve paramagnético, debido a que los efectos térmicos de desorden son mayores que los efectos de alineamiento de la interacción magnética entre dominios. Una forma de desmagnetizar un

material ferromagnético es entonces calentarlo por encima de esta temperatura.

1.3 Materiales multiferroicos

Los materiales multiferroicos son materiales en los cuales coexisten dos o más propiedades ferroicas: ferroelectricidad, ferromagnetismo y/o ferroelasticidad en la misma fase. Cuando posee las dos primeras propiedades se conoce como materiales magnetoeléctricos, los cuales se caracterizan por inducir una polarización eléctrica y una magnetización al ser sometidos a un campo eléctrico ó magnético, bajo condiciones específicas características del material [4].

Los materiales ferroeléctricos utilizados tecnológicamente poseen características tales como: altos valores de constante dieléctrica y temperatura de Curie, ciclo de histéresis adecuado y pérdidas dieléctricas bajas; sin embargo esta combinación de propiedades no hacen que el material posea un alto valor de susceptibilidad magnética. Por otro lado, los materiales magnéticos de alta susceptibilidad, no exhiben propiedades ferroeléctricas. El ordenamiento eléctrico requiere iones convenientemente situados que generen una alta polarizabilidad electrónica e iónica en la red cristalina y de una estructura que favorezca la generación de fuertes campos internos. El ordenamiento magnético exige una distribución ordenada de los iones de metales de transición con espines no compensados. Desafortunadamente, los iones altamente polarizables carecen de momentos magnéticos y los iones de metales de transición, generalmente, tienen baja polarizabilidad [5].

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

En el año 1960, Francombe [6] presentó el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN, como un material ferroeléctrico; hasta hoy este sistema ha sido ampliamente estudiado, tanto en la forma de monocristal como en la de cerámica. Este sistema en solución sólida con $0.25 < x < 0.75$, presenta estructura tetragonal tungsteno bronce (TBT) a temperatura ambiente. La presencia simultánea de cationes A monovalentes y divalentes conducen a la formación de sistemas con estructura TBT de acuerdo con la fórmula $\text{A}_6\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ [7]. La celda elemental del SBN es de este tipo, presentando una estructura de la forma $[(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4\text{C}_4][(\text{B}_1)_2(\text{B}_2)_8]\text{O}_{30}$ conformada por 10 octaedros de oxígeno ordenados de tal manera que forman tres tipos de sitios intersticiales A1, A2 y C [6, 7] (ocupados por los cationes Sr y Ba), los sitios B1 y B2 (ocupados por el Nb) se encuentran en el interior de los octaedros, como se puede observar en la figura 1.2 [7].

El origen de la ferroelectricidad en el SBN se debe al desplazamiento de los cationes que ocupan los sitios A y B con relación al centro de carga negativa de los iones oxígeno, formando de esta manera un dipolo eléctrico. Los cationes se desplazan solamente a lo largo del eje c, por este motivo el dipolo se forma en esta dirección (figura 1.3) [7], por lo que la polarización espontánea aparece a lo largo de la dirección [001] y la respuesta de las propiedades dieléctricas y piroeléctricas presentan anisotropía [7].

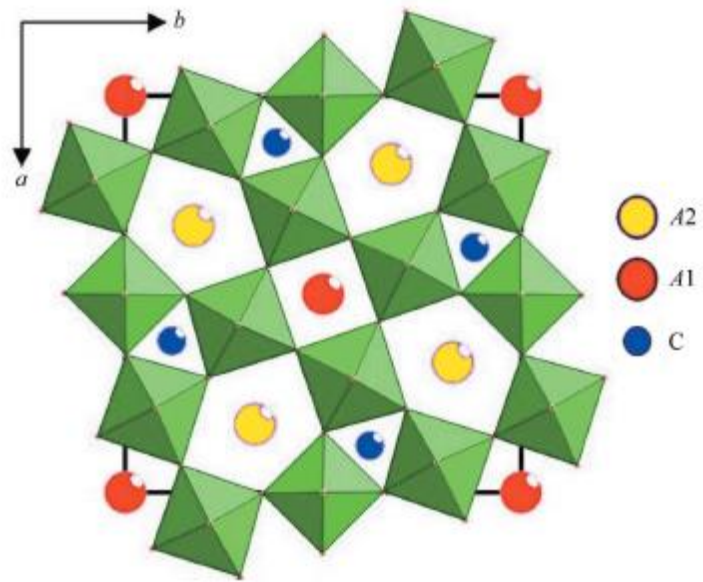


Figura 1.2. (a) Estructura tetragonal tungsteno bronce proyectada a lo largo del eje c [8].

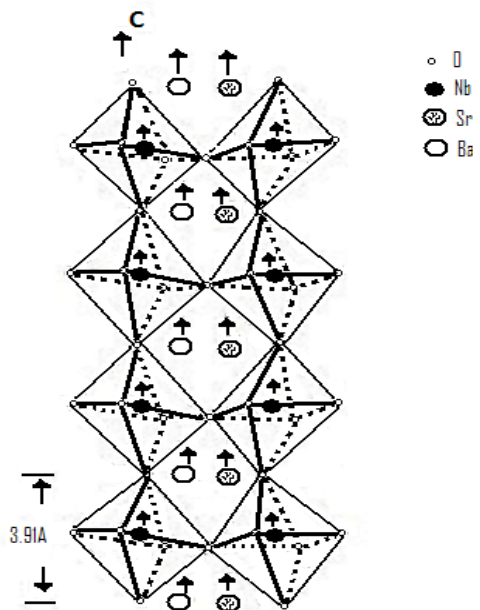


Figura 1.3. Desplazamiento catiónico a lo largo del eje c con respecto al centro de cargas negativas de los iones oxígeno, explicando el origen de la polarización en la estructura tetragonal tungsteno bronce [7].

1.5 Sistema SBN-Co

Muchas propiedades físicas en los materiales pueden variar de manera significativa debido al dopante utilizado que modifica las propiedades físicas debido a mecanismos completamente diferentes. Por ejemplo, el dopaje con Ce aumenta la sensibilidad foto-refractiva del SBN en dos órdenes de magnitud. Otro ejemplo bien conocido es que al introducir iones de K y Na en los sitios intersticiales de la red cristalina del SBN, se genera un nuevo tipo de cristal llamado KNSBN, que es especialmente adecuado para uso en moduladores láser de potencia media y espejos de conjugación de fase [9].

Cuando el cobalto es usado como catión dopante en los sitios del niobio (Nb^{+5}), que posee un radio iónico de 69 pm y el cobalto cuyos estados de oxidación +2 y +3 poseen radios iónicos de 72 y 63 pm respectivamente, se crean defectos tales como el Co''_{Nb} (Co^{+3}) y Co'''_{Nb} (Co^{+2}); el equilibrio eléctrico local se rompe debido a las cargas extras introducidas por el dopaje con un ión de valencia diferente, esto induce campos eléctricos que polarizan los átomos alrededor del ion dopante, conduciendo a cambios en la constante dieléctrica del material. Es posible que el mecanismo de sustitución este dado por [10]:



1.6 La estructura tungsteno-bronce

La estructura tungsteno-bronce en el SBN puede presentar diferentes simetrías y tipos de red que van de la monoclinica a la cúbica, existiendo dos formas más comunes: La primera es ortorrómbica, con grupo espacial $Cmm2$, con parámetros de red aproximadamente de $a, b=1.7 \text{ nm}, c= 0.39\text{nm}$. La segunda es tetragonal, con grupo espacial $P4bm$ y parámetros de red aproximadamente de $a, b = 1.2 \text{ nm}, c= 0.39 \text{ nm}$ [11].

La fórmula básica para un material ferroeléctrico con estructura tungsteno-bronce tetragonal es $(A1_x, A2_{1-x}, C)M_2O_6$. Esta estructura está formada por octaedros MO_6 como se muestra en la figura 1.4, que comparten esquinas y forman tres tipos de sitios intersticiales, A1, A2 y C, lo que se aprecia en las figura 1.5 y 1.6. Los octaedros de la estructura contienen dos sitios catiónicos, M(1) y M(2), rodeados por cuatro átomos de oxígeno en el mismo plano, formando un cuasi-cuadrado; arriba y abajo del catión M se posicionan otros dos átomos de oxígeno completando el octaedro. Los cationes M comúnmente encontrados en materiales con estructura tungsteno-bronce son átomos de tantalio, tungsteno, molibdeno y en el SBN, el niobio.

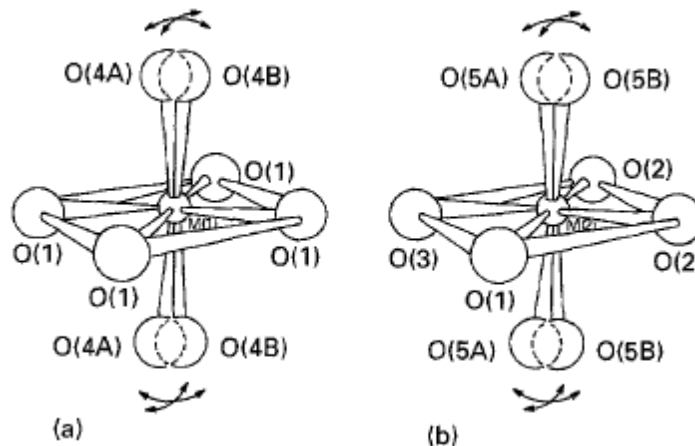


Figura 1.4 Octaedros de oxígeno en la estructura tungsteno bronce, donde se aprecian los sitios: (a) M(1) y (b) M(2) [11].

Uno de los tres sitios intersticiales creados por la red de octaedros es el A1, este sitio está rodeado por doce átomos de oxígeno formando un arreglo cubo-octaédrico (figura 1.4); los átomos de oxígeno que rodean el sitio A1 son los átomos O(2) y O(5A) u O(5B). El sitio A2 parece estar en un canal pentagonal distorsionado, una observación más detallada revela una coordinación prismática trigonal (figura 1.5); este tipo de coordinación puede ser pensada como un canal triangular que consiste en nueve átomos coordinados sobre el catión central. El sitio A2 está coordinado por los aniones O(1) y O(3), los cuales forman un triángulo encima y debajo del

cación A2, formando la base del prisma. A media altura, en posiciones escalonadas de los aniones O(1) y O(3) están los O(5A) u O(5B) y O(4A) u O(4B).

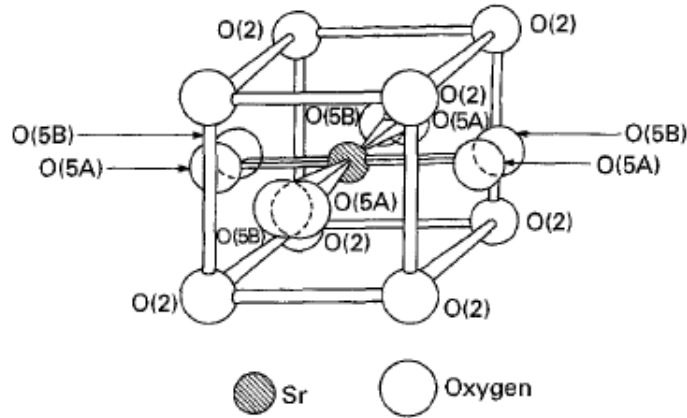


Figura 1.5. Cubo-Octaedro de coordinación de los átomos de oxígeno alrededor de estroncio en el sitio A1 [11].

Cuando dos cationes ocupan los sitios A1 y A2 en la estructura tungsteno-bronce, generalmente el catión más pequeño es el que se encuentra en el sitio A1. Esta preferencia de los cationes más pequeños por el sitio A1 ha sido siempre una paradoja, porque, cuando la estructura tungsteno-bronce se resolvió, el sitio A1 fue considerado de mayor tamaño que los sitios A2 y C, debido al mayor número de coordinación (12 contra 9 del sitio A2) [11]. Los sitios A1 y A2 pueden aceptar una gran variedad de cationes. Algunos de los más comunes son plomo, bario, calcio, estroncio, potasio, sodio y muchos de los elementos de tierras raras.

El sitio C es el más pequeño de los sitios intersticiales formados por la red de octaedros. Tiene una coordinación trigonal-prismática con un número de coordinación de nueve. El catión C está rodeado de dos grupos de aniones, O(1) y O(3). Estos forman dos triángulos, uno en la base y otro en la parte superior del prisma; en posiciones escalonadas, a media altura, formando un triángulo distorsionado, está un oxígeno O(4) y dos O(5). Los cationes más pequeños de la estructura usualmente están ubicados en los sitios C; los

cationes que comúnmente ocupan los sitios C son litio, magnesio y berilio, sitio vacío en el SBN

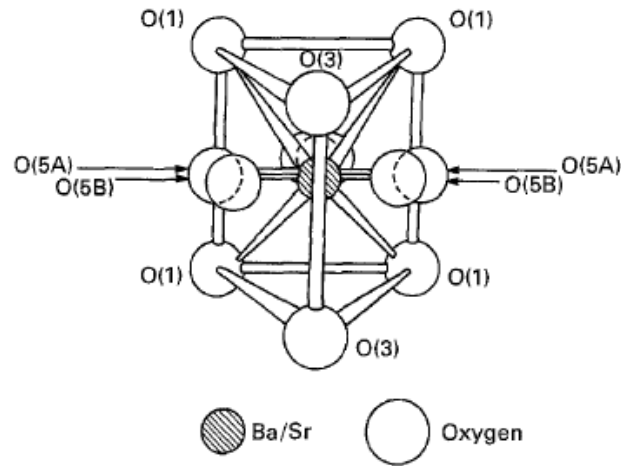


Figura 1.6. Coordinación prismática-trigonal de los oxígenos en torno a los cationes Ba/Sr que ocupan los sitios A2 y C [11].

Con el fin de tener un material ferroeléctrico, es necesario que algunos de los iones se desplacen dentro de la estructura para crear un dipolo. Para esta estructura son desplazados los cationes de los sitios M(1), M(2), A1, A2 y C (si están presentes). Este desplazamiento de los cationes crea una serie de dipolos orientados en la misma dirección (a lo largo del eje c), lo que hace de este material un ferroeléctrico. Esta familia de compuestos es muy útil para los materiales electrónicos debido a que muchos de ellos tienen valores muy altos en su constante dieléctrica, en los coeficientes piroeléctrico y en los electro-óptico. Muchos materiales que poseen esta estructura también son ferroeléctricos relaxores. Debido a que pueden ser fabricados en forma de monocristales y cerámicas tienen una gran variedad de aplicaciones en electrónica.

1.7 Método Citrato-gel

El método Citrato-gel se realiza en un medio líquido conformado por un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en las que son solubles un

amplio rango de sales metálicas. 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. El ácido cítrico es un ácido débil, tiene tres grupos carboxílicos y un hidroxilo para la coordinación con los iones metálicos y por lo tanto mejora la mezcla homogénea. Durante la deshidratación se suprime la precipitación de los precursores metálicos. Debido a la electronegatividad de los átomos de oxígeno, se da una interacción con los iones metálicos electropositivos, por lo tanto, a una temperatura relativamente baja de los precursores, pueden formar una sola fase homogénea [12].

En general, durante el método citrato-gel se adicionan las sales, que contienen los cationes de interés, a una solución compuesta de ácido cítrico disuelto en agua. Esta mezcla, en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización dando origen a un gel [12, 13]. Comúnmente, se utiliza una solución de ácido cítrico de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar de la siguiente manera [14]:

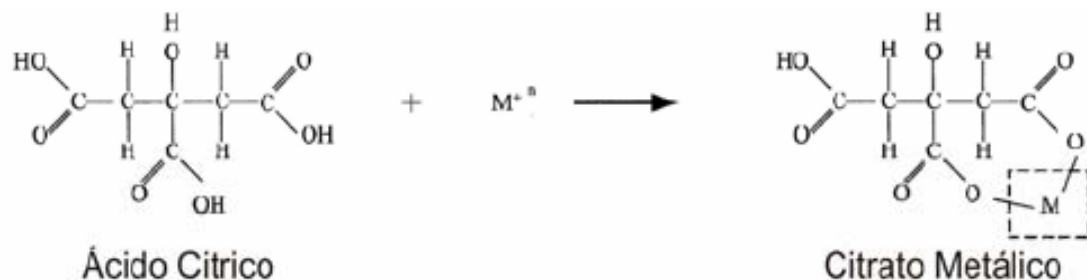


Figura 1.7. Reacción que presenta la quelación del catión.

El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen, dando como resultado el gel.

Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido del ácido carboxílico en el ácido cítrico es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de este gel, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 450°C.

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes al polímero, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea sintetizar. Utilizando este método se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes, con las siguientes características: (i) alta pureza del producto, semejante a la de los materiales de partida, (ii) homogeneidad a escala atómica y (iii) tamaño de partícula muy pequeño, del orden de los nanómetros.

1.8 Método de reacción por combustión

En 1967, Munir y colaboradores [15] desarrollaron el proceso de combustión en estado sólido que comenzó a implementarse como método de síntesis alternativo a las vías tradicionales. La síntesis por combustión es un método rápido, fiable y eficaz para obtener polvos cerámicos, metálicos, vidrios y cementos. En este proceso se utiliza como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso auto-sostenido. En algunos casos es posible activar el proceso, ya que la entalpía de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se autopropague. La reacción por combustión se puede realizar de varias formas, una de las cuales es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos usados en la síntesis. La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el

combustible, modificando con ello la energía liberada en la reacción y por tanto las características de los productos obtenidos [16]. Los combustibles más utilizados son el tetraformato de triazina (TFTA, $C_4H_{16}N_6O_2$), hidrazida Maleica ($C_4H_4N_2O_2$) y la carbohidrazida ($CO(N_2H_3)_2$), úrea (CON_2H_4), la glicina y el ácido cítrico ($C_6H_8O_7H_2$) [17]. Todos estos compuestos difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como de la morfología y composición de los productos obtenidos. Otro factor importante a considerar es la naturaleza de los precursores de los cationes metálicos que intervienen en la reacción. Se suelen utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y porque funden a bajas temperaturas garantizando con ello una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la de la descomposición del combustible. Los parámetros que pueden influenciar la síntesis por combustión son: la temperatura y el tiempo de reacción, forma y tipo de calentamiento, relación entre la concentración de nitratos y combustibles y los tipos de combustibles usados.

La forma y tipo de calentamiento utilizado en la síntesis por combustión, influye significativamente en la temperatura y en el tiempo de reacción, siendo que cuando la mezcla de nitratos y combustibles es calentada de forma convencional, a través de una placa de calentamiento, existe un gradiente de calor en la mezcla formada por los nitratos y el combustible. Este gradiente hace que se genere el inicio de la combustión en la región donde la temperatura es mayor, propagándose para los extremos donde la temperatura es menor. Cuando esta misma mezcla es sometida a calentamiento en un horno tipo mufla, es más homogéneo haciendo que la reacción se inicie casi instantáneamente en toda la mezcla. Así como estos factores influyen en la reacción de combustión, la forma del recipiente que

contiene la mezcla también influenciará en la reacción debido a una mayor o menor superficie de contacto con la fuente de calor.

La relación entre los nitratos y el combustible determina la temperatura de ignición y la autopropagación de la reacción de combustión, siendo que para mezclas estequiométricas (sumatoria de las valencias positivas igual a la sumatoria de las valencias negativas provenientes de los nitratos y el combustible), la temperatura alcanza un máximo y el tiempo de reacción un mínimo, y tiende a disminuir tanto para un aumento o disminución de la concentración de combustible. Para mezclas muy pobres o muy ricas en combustible, no ocurre la combustión, pues el exceso de combustible hace que haya una disminución de la temperatura debido a la absorción de calor por los gases, impidiendo así la autoignición. Para mezclas muy pobres de combustible, no hay calor suficiente para que ocurra la autoignición. La figura 1.9 muestra la relación entre la concentración de combustible con la temperatura de ignición.

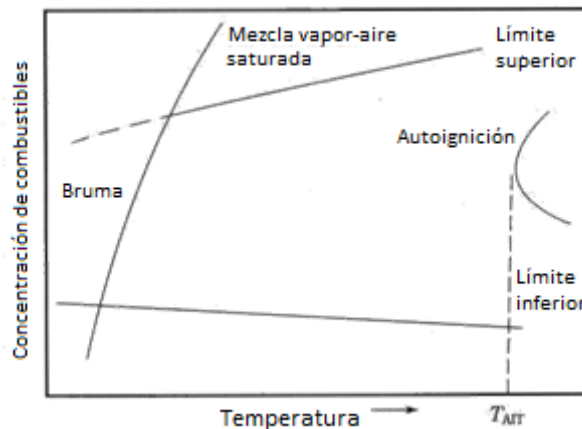


Figura 1.8. Relación entre la concentración de combustible con relación a la temperatura de autoignición.

Como se ha dicho anteriormente, existe una gran variedad de combustibles orgánicos que pueden ser utilizados en la reacción de combustión. La diferencia entre los combustibles está en su poder de reducción y la cantidad

de gas que ellos generan. La valencia asociada a los diferentes combustibles son: TFTA = +28, urea = +6, hidrazina = +16 y carbohidrazina = +5. La cantidad de gas producido por un mol de estos combustibles es: 4 moles, 15 moles, 7 moles y 6 moles respectivamente. Las diferencias entre el poder de reducción y la cantidad de gas formado para cada combustible afectarán directamente la temperatura y tiempo de combustión, el estado de aglomeración y la morfología del polvo.

1.9 Técnicas de caracterización

Existen diversos tipos de caracterización que permiten conocer las características de los materiales obtenidos y así su posible uso; a continuación se describen brevemente algunos de estos.

1.9.1 Espectroscopía infrarroja.

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR pasa a través de la muestra, parte de la radiación es absorbida por el material y otra parte es transmitida; el espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular. Los enlaces moleculares vibran a varias frecuencias dependiendo de los elementos y tipos de enlace presentes en un material; para un enlace dado, existen varias frecuencias específicas en los cuales estos pueden vibrar.

Esta técnica analítica instrumental permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al haberlo sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro. La región del espectro IR normal, queda comprendida entre 2.5 μm a 15 μm , medido en unidades de longitud de onda, que corresponde a 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda. El espectro de

infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de longitud de onda (μm) o de frecuencia (cm^{-1}) ante los valores de % de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de una banda de absorción. En la figura 1.10 se presenta un espectro infrarrojo correspondiente a SBN50.

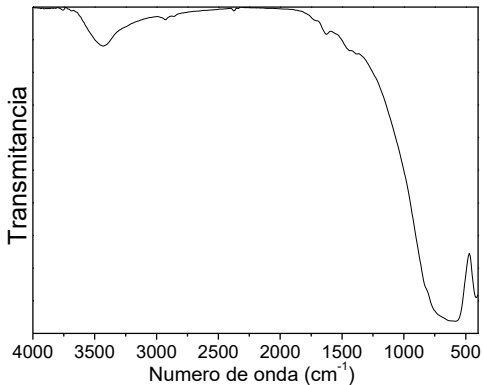


Figura 1.9. Espectro infrarrojo de SBN50 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$).

1.9.2 Deconvolución de espectros IR

Para el análisis del espectro se utilizó el software Fityk 0.9.2 [18] para realizar la deconvolución de las bandas obtenidas experimentalmente. Este procedimiento consiste en “descomponer” las bandas anchas del espectro IR obtenido, con el fin de determinar las bandas “fundamentales” que la componen. Este análisis utiliza funciones matemáticas de perfil para realizar el ajuste con respecto al espectro original. En esta investigación se utilizó una función de perfil tipo gaussiana. Para realizar las respectivas deconvoluciones a las bandas comprendidas entre un rango de 500-1000 cm^{-1} (rango en el cual se encuentran las bandas de interés asociadas al SBN) obtenidas directamente del espectrofotómetro; el proceso de deconvolución, permite descomponer las bandas anchas del espectro infrarrojo obtenidas, con el propósito de ubicar las bandas fundamentales que la componen. El programa utilizado maneja funciones matemáticas de perfil para realizar un ajuste en relación al espectro original. En nuestro caso se utilizó para el ajuste funciones tipo gaussianas.

1.9.3 Difracción de rayos-X (DRX).

Cuando un haz de rayos-X incide en un sólido, parte de este se dispersa en todas las direcciones debido a que interacciona con los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el camino, el resto del haz puede originar el fenómeno de difracción de rayos-X, que se da si existe una disposición ordenada de átomos y se cumplen las condiciones dadas por la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia entre los planos atómicos con el ángulo de incidencia del haz difractado. El uso de esta técnica permite determinar las fases presentes en el material, el tamaño de partícula del polvo cerámico y los parámetros de red de la estructura. Cuando se tiene un patrón de difracción sin presencia de “ruido”, lo cual generalmente se logra con un barrido muy lento, es posible realizar “refinamiento Rietveld” en la muestra; mediante este análisis es posible cuantificar las fases presentes, obtener el tamaño de partícula cuando la muestra analizada es polvo, determinar la estructura y la posición de los iones (en el caso de las muestras cerámicas) en la estructura. En la figura 1.11 se muestra el patrón de referencia del SBN50 perteneciente a la base de datos del programa XPERT [25].

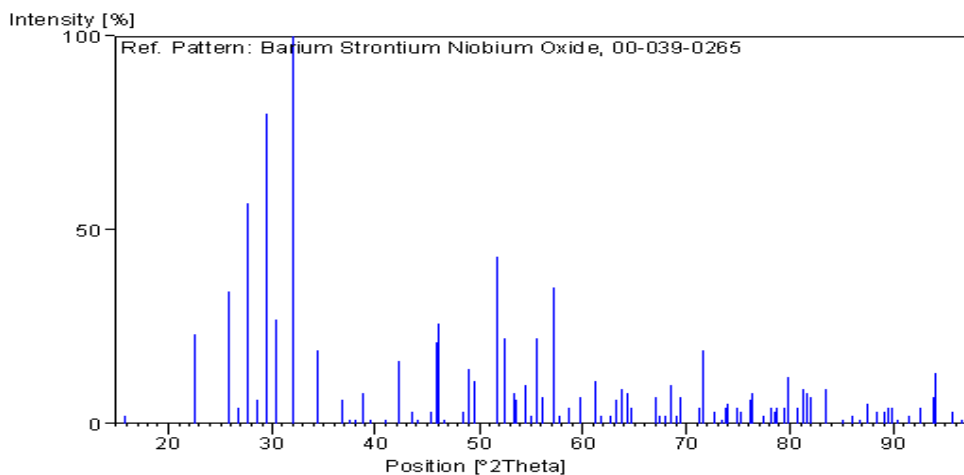


Figura 1.10. Difractograma SBN50 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$) PDF 00-039-0265

1.9.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para “iluminar” un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, se pueden observar estructuras que tengan un tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible. La longitud de onda más corta de la luz visible es de 4.000 Å (1 Å equivale a 10^{-10} m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es aproximadamente de 0,5 Å [19].

1.9.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. El haz genera la emisión de nuevos electrones de la superficie de la muestra, que, de modo análogo a un tubo de rayos catódicos, genera una imagen que puede ser analizada, dando así, información morfológica y topográfica de la superficie del sólido. Para la obtención de las imágenes, se utilizan dos tipos de señales distintas: la proveniente de los electrones electrodispersados (backscattered electrons – BSE) y la de los electrones secundarios (secondary electrons – SE), siendo, cada señal, resultado de una forma de interacción específica entre el haz de electrones incidente y el emitido por la muestra, pudiendo ser responsables por diferentes tipos de contraste y de información del material. Las señales se pueden catalogar de acuerdo a si son influenciadas principalmente por dispersión elástica o inelástica [20].

1.9.6 Caracterización Eléctrica (análisis termoeléctrico).

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura a una frecuencia fija. El estudio de estas dependencias permite conocer cómo es el paso del estado

ferroeléctrico (estado ordenado) al estado paraeléctrico (estado desordenado), donde desaparece la polarización espontánea característica de estos materiales. Esta transición ocurre a una temperatura determinada, conocida como temperatura de Curie (T_c), característica de cada material. Esta transición puede ser de tipo normal o de tipo difusa. Los ferroeléctricos normales se caracterizan por [21,22,23]:

- Pico bien definido de la permitividad dieléctrica real a la temperatura de transición, temperatura de Curie (T_c). El máximo de permitividad dieléctrica real y la temperatura a la cual ocurre este máximo, manifiestan una dependencia muy débil con la frecuencia.
- Las pérdidas dieléctricas evidencian características análogas, destacándose la coincidencia de las temperaturas de los valores máximos en ambos parámetros.
- Se cumple la Ley de Curie Weiss, dada por una dependencia lineal del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura.

Por su parte, los ferroeléctricos relaxores se caracterizan por:

- La temperatura para la cual se obtiene el máximo de permitividad dieléctrica real no está bien definida al mostrarse picos anchos en este comportamiento.
- Las pérdidas dieléctricas muestran su máximo a temperaturas inferiores al máximo de permitividad dieléctrica real. (ver figura 1.12)
- Hay una notable dependencia con la frecuencia de medición tanto para el máximo de permitividad dieléctrica real, como para el de $\tan \delta$. Para la permitividad dieléctrica el máximo disminuye su valor y la temperatura de aparición (T_m) aparece en valores mayores con el aumento de la frecuencia. En el caso de las pérdidas ($\tan \delta$) el máximo aumenta y la temperatura en el que aparece éste se corre a temperaturas mayores. Ver figura 1.13.

- No se cumple la ley de Curie-Weiss, y en su defecto, una dependencia potencial del inverso de permitividad dieléctrica real con la temperatura es obtenida

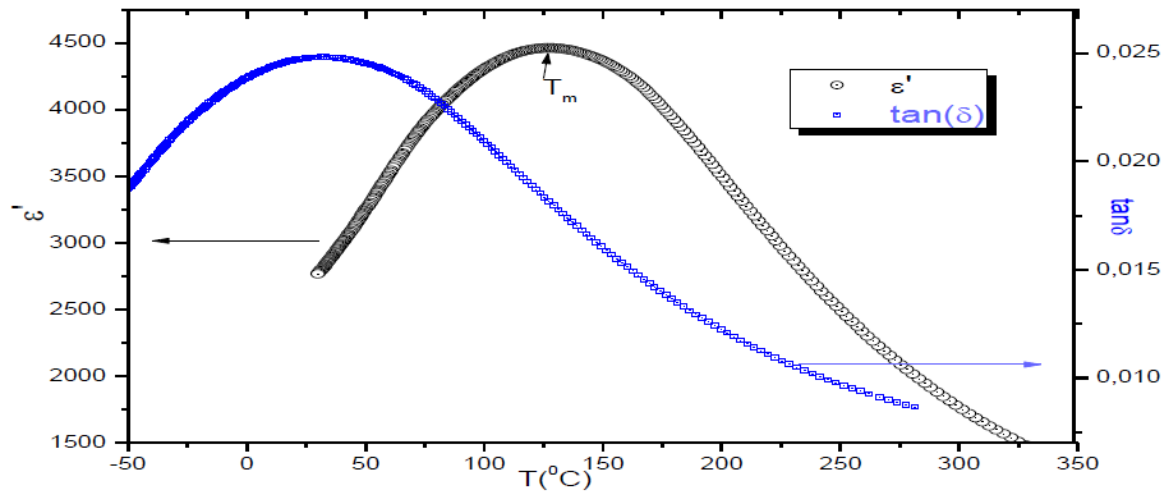


Figura 1.11 Corrimiento de las pérdidas ($\tan \delta$) con respecto a la Permitividad real en un ferroléctrico relaxor $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.80}\text{Ti}_{0.20})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) [24].

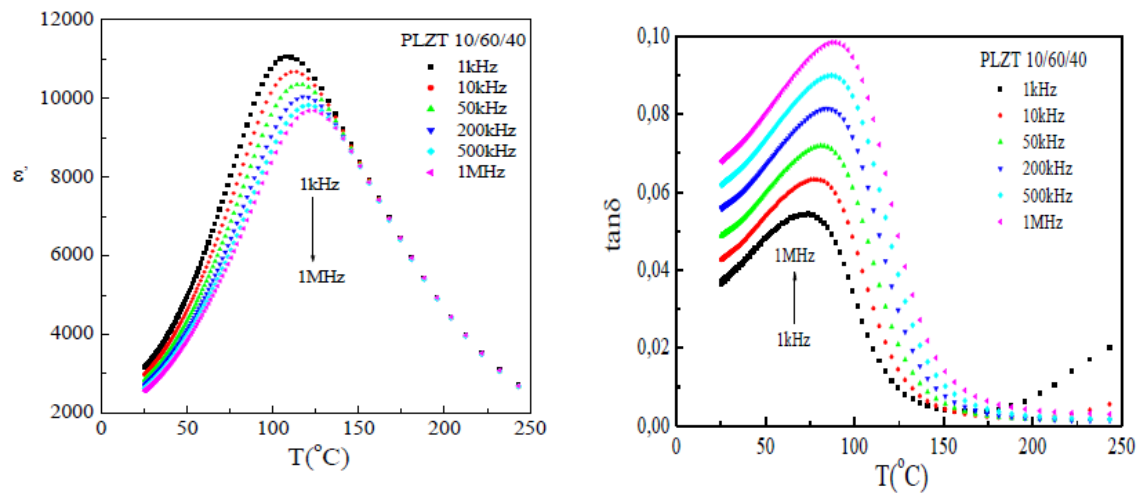


Figura 1.12 Corrimiento del máximo debido al aumento de la frecuencia de medición en (a) la permitividad real b) las pérdidas ($\tan \delta$) para un ferroléctrico relaxor PLZT (10/40/60) obtenido por el método de reacción en estado sólido [24].

La transición de fase es la frontera entre dos fases cristalinas de un sistema. Estas fases dependen únicamente de las coordenadas termodinámicas

(presión, temperatura, etc.). Por esta razón en los ferroeléctricos relaxores no puede asociarse la temperatura del máximo con una transición de fase. Es imposible que los cambios que sufre la estructura cristalina de un material durante la transición dependan de la frecuencia de medición.

1.9.7 Caracterización magnética

En la figura 1.14 (a) 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 1.14 (b)) y el material adquiere una magnetización neta. A un cierto valor del campo, conocido como campo de saturación, H_s todos los dipolos se alinean (2), el material se satura y la magnetización llega a su valor máximo o de saturación, M_s , hasta este punto el comportamiento es similar al de un material paramagnético. La diferencia entre ambos comportamientos se evidencia cuando el campo magnético es disminuido a cero. Si el material es paramagnético la curva de desmagnetización seguirá el mismo camino que la curva de magnetización, es decir, se recorrerá el camino inverso. Ahora, si el material es ferromagnético se evidenciará el comportamiento asociado a lo que se conoce como “memoria magnética” los dipolos conservarán una alineación haciendo que la disminución de la magnetización no acompañe la disminución del campo, hasta el punto que para campo magnético externo igual a cero el material mantendrá una cierta magnetización conocida como magnetización remanente, M_r (tal como se observa en la figura 1.10a). Si se desea desmagnetizar totalmente el material será necesario aplicar un campo magnético “negativo” al que se le conoce como campo coercitivo, H_c , que desalineará totalmente los dipolos (punto 3 en el gráfico). El ciclo se completará cuando este campo alcance su valor máximo, H_s , para saturar de nuevo el material.

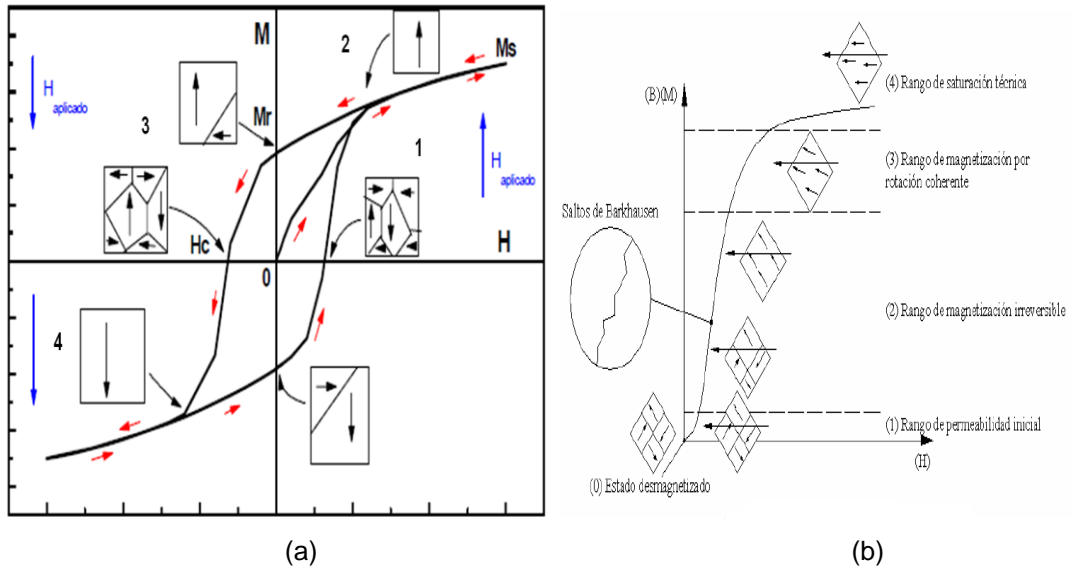


Figura 1.13. (a) Ciclo de histéresis del material en presencia de un campo magnético (b) proceso de magnetización

Capítulo II: Marco experimental

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se utilizó para la obtención de los polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_6$ con $y=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 con el fin de estudiar efecto de la concentración de cobalto en la estructura cristalina, a través de los métodos de síntesis Citrato-gel y reacción por combustión.

2.1 Métodos de Síntesis.

En este trabajo se sintetizó SBN-Co por dos métodos de síntesis diferentes: el método gel citrato y reacción por combustión, ya que estos métodos permiten obtener el compuesto de interés a menores temperaturas, por ejemplo el métodos de coprecipitación controlada el compuesto de interés se obtiene a una temperatura aproximada de 1300°C , además se tiene más control sobre la morfología y el tamaño de grano; a continuación se describirá el proceso seguido para la obtención de los polvos cerámicos mediante estos dos métodos.

2.1.1 Método gel-citrato: Uno de los requerimientos para un resultado óptimo al desarrollo este método es tener una solución de precursores sin ningún precipitado [25, 26], por lo tanto fueron utilizados los siguientes precursores ya que se puede garantizar la solubilidad de cada uno de ellos: carbonato de estroncio (SrCO_3 marca Aldrich 99.9% de pureza), carbonato de bario (BaCO_3 marca Mallinckrodt 99.9% de pureza), oxalato amoniacal de niobio ($\text{NH}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%, CBMM) y acetato de cobalto (II) tetrahidratado ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 97%, ACROS organics). En la figura 2.1 se muestra el esquema del proceso.

El carbonato de bario y el carbonato de estroncio fueron disueltos en una solución 0.3 M de ácido nítrico, la solución resultante se dejó en agitación hasta que se logró una solución transparente. Tanto el oxalato amoniacal de niobio y como el acetato de cobalto son solubles en agua por lo tanto no requiere la adición de ácido nítrico. Posteriormente se realizó la mezcla de

todos los precursores y el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, Panreac 99.5%) en un crisol de sílica vítrea y para garantizar la homogeneidad de la solución resultante se colocó el crisol sobre una plancha a una temperatura de $\sim 250^\circ C$ y en continua agitación a ~ 300 rpm. Se tuvo en cuenta una razón ácido cítrico:precursores de 4:1 molar [27]. Al disminuir el volumen de la solución debido a la evaporación del agua, empieza la formación del gel (figura 2.2b), momento en el cual se procedió a retirar el agitador magnético y llevar el crisol al interior de un horno precalentado a $\sim 600^\circ C$, donde se llevó a cabo un proceso de combustión, posterior eliminación de residuos orgánicos y obtención de los polvos cerámicos. En la figura 2.1 se muestra el esquema del proceso.



Figura 2.1 Etapas del método Citrato-gel.

Luego se dejó enfriar el horno a temperatura ambiente para retirar el crisol y extraer el polvo cerámico. El polvo se retiró con ayuda de una espátula y se maceró con el fin de obtener un polvo más fino (figura 2.3 (a) y (b)). En este estado los polvos cerámicos no alcanzan un punto óptimo de cristalización [27] por lo que fueron tratados térmicamente a 900°C durante 4 horas, la figura 2.4 muestra el aspecto final de los polvos cerámicos.



(a)

(b)

Figura 2.2 Síntesis por el método gel citrato, donde se presenta: (a) plancha calefactora y crisol y (b) formación del gel.



(a)

(b)

Figura 2.3 Síntesis por el método gel citrato, donde se presenta: (a) el producto de la calcinación del gel y (b) el polvo cerámico macerado



Figura 2.4 Aspecto final de los polvos cerámicos obtenidos por el método gel citrato, después del tratamiento térmico a 900°C/4h.

2.1.2 Método de reacción por combustión:

Los precursores utilizados para el desarrollo de este método fueron: carbonato de estroncio (SrCO_3 marca Aldrich 99.9% de pureza), carbonato de bario (BaCO_3 marca Mallinckrodt 99.9% de pureza), oxalato amoniacal de Niobio ($\text{NH}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99% CBMM) y acetato de cobalto (II) tetrahidratado ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 97%, ACROS organics). Inicialmente los precursores fueron diluidos en pequeñas cantidades de agua destilada (con o sin ácido nítrico) que permitiera su completa con el fin de obtener una solución trasparente (sin precipitados). Posteriormente se agregaron todos los precursores en un crisol de sílica vítrea al igual que los combustibles: úrea (CON_2H_4 , Merck 99.5%) y glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Merck 98%), cuyas cantidades fueron calculadas previamente manteniendo entre ellos una relación 50:50, la figura 2.5 muestra el esquema del proceso.

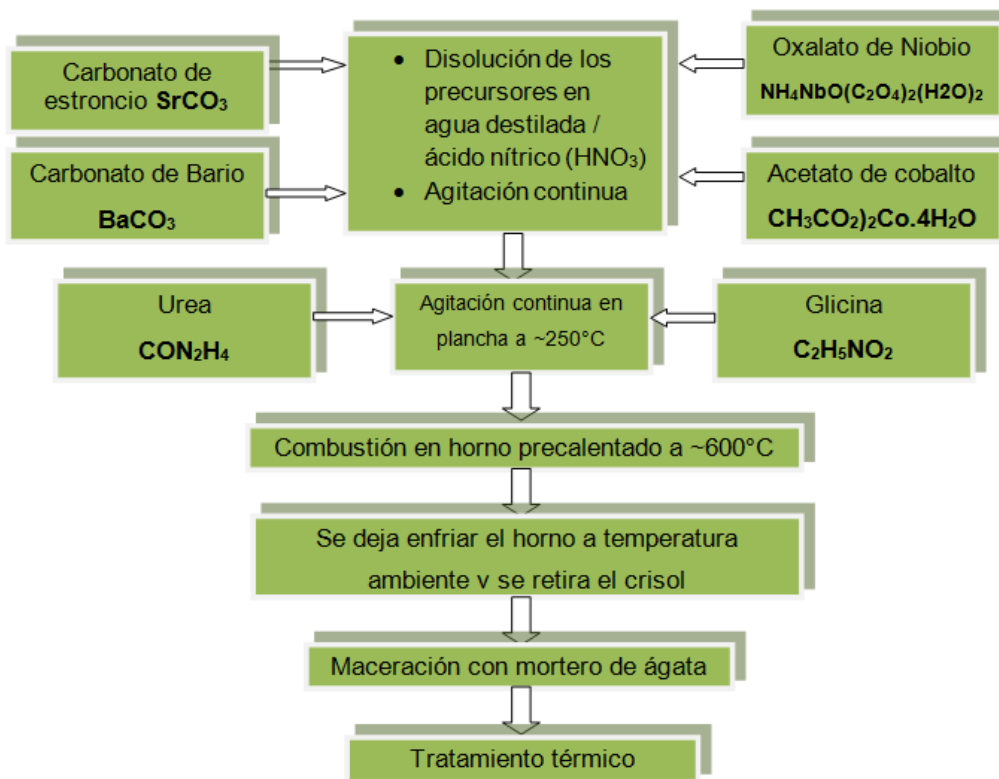


Figura 2.5 Etapas del método de reacción por combustión.

La solución se colocó en una plancha a una temperatura de $\sim 250^{\circ}\text{C}$ y en continua agitación a ~ 300 rpm para evaporar el agua presente en la solución. Cuando el volumen de la solución disminuyó considerablemente debido a la evaporación del agua se procedió a retirar el agitador magnético y se colocó el crisol en un horno precalentado a una temperatura de $\sim 600^{\circ}\text{C}$, donde se generó la combustión.



Figura 2.6 Horno en el que fue realizada la reacción por combustión.

Después se dejó enfriar el horno hasta la temperatura ambiente para poder retirar el crisol, el material obtenido se extrajo mediante una espátula y posteriormente fue sometido a maceración para romper los aglomerados y obtener así un polvo más fino. Los polvos cerámicos presentaron residuos de material orgánico, por lo que fueron tratados térmicamente a 900°C durante 4 horas, la figura 2.7 muestra el aspecto final de los polvos cerámicos.



Figura 2.7 Aspecto final de los polvos cerámicos obtenidos por el método de reacción por combustión, luego del tratamiento térmico a 900°C/4h.

2.2 Caracterización microestructural

A continuación se describen los aspectos más relevantes de las técnicas de caracterización que fueron utilizadas durante la realización de esta investigación.

2.2.1 Espectroscopia infrarroja

Los polvos cerámicos del sistema SBN-Co, obtenidos por los métodos citrato-gel y combustión, fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier utilizando el espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200 (figura 2.8) en un rango de medida entre 4000 y 400 cm^{-1} , este equipo se encuentra en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. Cada composición de los polvos cerámicos del sistema SBN-Co fue mezclada con bromuro de potasio (KBr, Fisher 99.9%),

en una relación 1:99 de muestra:KBr, mediante maceración en un mortero de ágata. Los polvos resultantes fueron compactados mecánicamente para formar pastillas, las cuales se colocaron en el interior del espectrofotómetro.



Figura 2.8 Espectrofotómetro Termo Electrón Nicolet IR200

2.2.2 Difracción de Rayos X

Los polvos cerámicos obtenidos por los métodos citrato-gel y combustión fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, por medio del difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 2.9 (a)), perteneciente al grupo de Fabricación de materiales semiconductores del Instituto interdisciplinario de las ciencias, Universidad del Quindío. Para el análisis fue usado radiación $CuK_{\alpha 1}$, un paso de 0.02° , un rango de medida 2θ de 20° a 60° , los análisis fueron realizados a temperatura ambiente. Los polvos cerámicos fueron colocados en un porta-muestras que se ubica al interior del equipo (figura 2.9 (b)); para el análisis de los difractogramas se utilizó la base de datos del programa P. EXPERT [28].

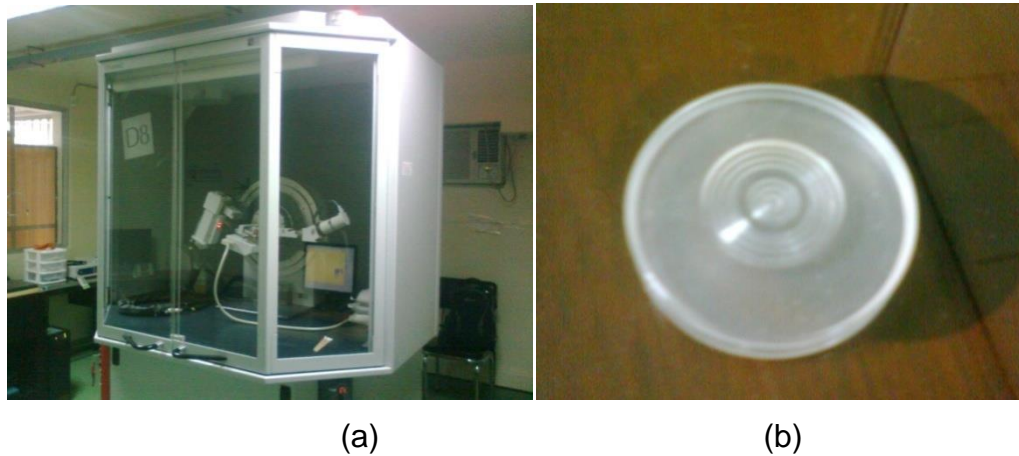


Fig. 2.9 (a) Difractómetro Bruker D8 Advance, (b) Porta-muestras.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para realizar el análisis por microscopía electrónica de transmisión fue utilizado el microscopio JEOL-JEM 1200 EX con filamento de tungsteno como fuente de electrones, perteneciente a la unidad de microscopía de la Universidad del Cauca, con la colaboración de la bióloga Patricia Mosquera. Los polvos cerámicos del sistema SBN-Co obtenidos por los métodos de reacción por combustión y citrato-gel, fueron dispersos en alcohol isopropílico y se hizo uso de ultrasonido para destruir los posibles aglomerados presentes en la muestra; posteriormente se procedió a fabricar una membrana que funciona como soporte para una rejilla metálica en la cual se depositó la muestra, finalmente las muestras depositadas en la rejilla fueron puestas en un vástago que se introdujo en el microscopio electrónico de transmisión para observar la morfología y el tamaño de partícula.



Figura 2.10. Microscopio Electrónico de Transmisión de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca.

2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En los análisis de microscopia electrónica de barrido, se empleó un SEM marca FEI, de la serie PHENOM modelo 2008 (Figura 2.11 a), perteneciente al Centro de excelencia en nuevos materiales de la Universidad del Valle, con la colaboración del ingeniero físico Félix Rodríguez. A través de un cañón de electrones en su parte alta (semejante a un tubo de rayos catódicos), emite electrones al vacío que son desviados hacia zonas específicas de la muestra por medio de potentes bobinas que hacen las veces de lentes electromagnéticas (figura 2.11 b). En la interacción de los electrones emitidos por el SEM con la muestra analizar, se producen tres tipos de señales de interés: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. En el caso específico del PHENOM, se tienen detectores para los secundarios, los cuales proveen información de la superficie y para los retrodispersados, que permiten determinar diferentes fases de composición química que haya en una muestra (sin llegar a identificar compuestos).

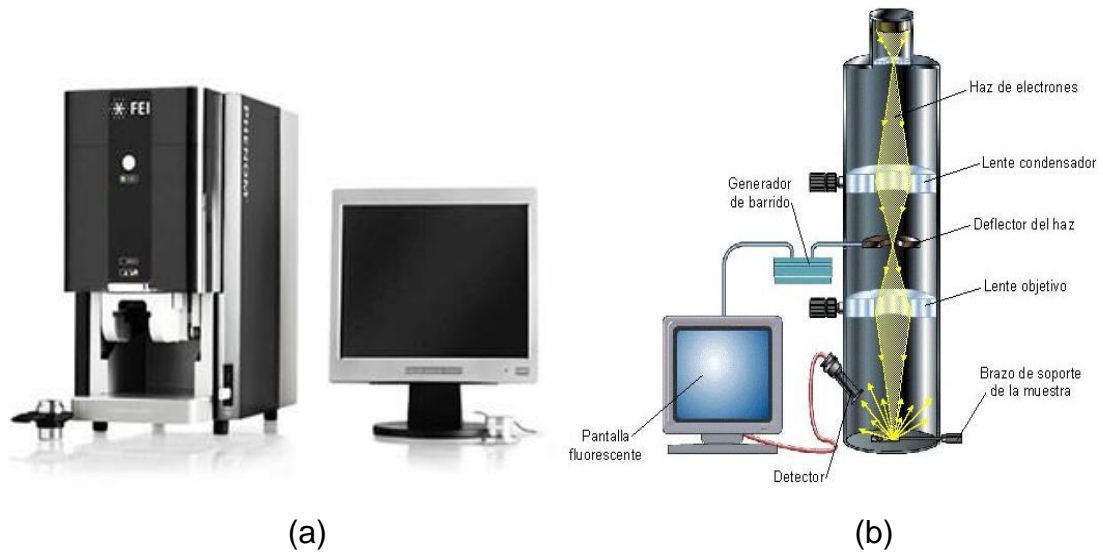


Figura 2.11 (a) Microscopio electrónico de barrido FEI, serie PHENOM modelo 2008. (b) Interior del microscopio electrónico de barrido.

Se usó un porta-muestra (figura 2.12), que se cubrió con una cinta adhesiva de carbono, para favorecer la conducción electrónica, sobre la cual se depositó la muestra en polvo.



Figura 2.12 Porta-muestra utilizado en el microscopio electrónico de barrido.

2.3 Procesamiento de los polvos cerámicos

Con los polvos cerámicos del sistema SBN-Co se conformaron cuerpos en verde (pastillas), las cuales fueron densificadas posteriormente mediante el proceso de sinterización.

2.3.1 Conformación del cuerpo en verde

Los polvos cerámicos fueron compactados en forma de cilindros de aproximadamente de 11 mm de diámetro y ~1.2 mm de espesor. Para esto, se les adicionó un ligante (butiral de polivinilo (PVB) diluido en acetona) a los polvos cerámicos. La compactación se realizó en una prensa uniaxial que se encuentra en laboratorio de Física de Bajas Temperaturas (Fisbatem) de la Universidad del Cauca a cargo del profesor Gilberto Bolaños. La prensa utilizada se puede apreciar en la figura.



Figura 2.13 Prensa uniaxial utilizada en la compactación de los polvos cerámicos de SBN-Co.

Para encontrar un punto en el cual el cuerpo en verde alcanzara un máximo de densidad, los polvos cerámicos fueron compactados a diferentes presiones y posteriormente se midió la densidad de cada muestra geoméricamente. En la siguiente gráfica se observa que al compactar a a una presión de 433 MPa se obtiene el valor máximo de densidad para el cuerpo en verde.

2.3.2 Densificación de las muestras

Las muestras fueron sinterizadas en un horno de alta temperatura, para este proceso se variaron los parámetros temperatura y tiempo para obtener una

óptima densificación. En primer lugar se sinterizaron las muestras a diferentes temperaturas por un tiempo de una hora, para encontrar el punto de mejor densificación, posteriormente en la temperatura donde se obtuvo el mayor valor de densidad, 1200°C, se varió el tiempo de sinterización, obteniéndose el mayor valor de densidad para un tiempo de 3 h.

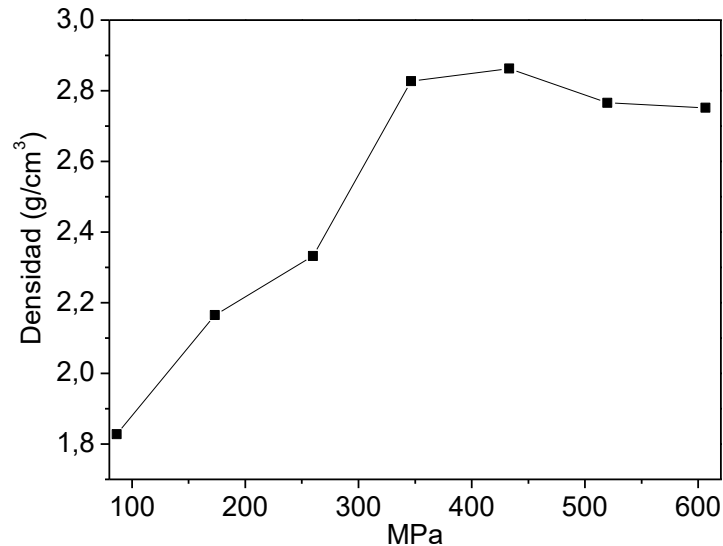


Figura 2.14 Densidad del cuerpo en verde vs. Presión

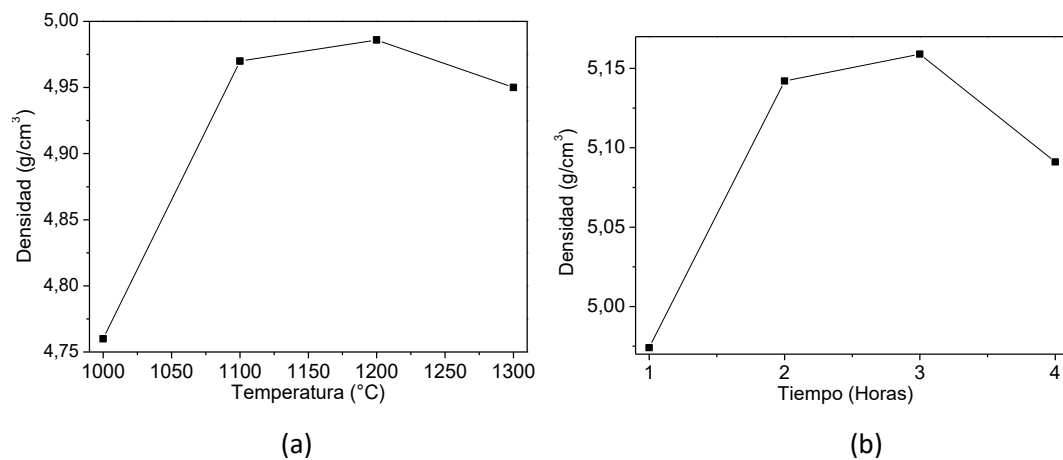


Figura 2.15. (a) Densidad vs. temperatura de sinterización manteniendo el tiempo constante en una hora y (b) densidad vs. tiempo de sinterización manteniendo la temperatura constante a 1200°C.

2.3.3 Medición de densidad

A través del principio de Arquímedes fue calculada la densidad (masa/volumen) de los cuerpos cerámicos. El procedimiento consistió en sumergir cada pastilla, previamente pesada (m_s), en un recipiente con agua destilada; el sistema empleado para la medición de la densidad también fue pesado con anterioridad (m_b). Al sumergir la pastilla en el sistema, el valor registrado en la balanza (m_T) y los parámetros, obtenidos anteriormente son remplazados en la ecuación (5), calculando de esta manera la densidad experimental de la pastilla:

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_T - m_b} \rho_L \quad (2)$$

Donde:

ρ_s = densidad de la pastilla

m_s = masa de las pastilla en el aire

m_T = masa del recipiente + agua destilada + pastilla

m_b = masa del recipiente + agua destilada

ρ_L = densidad del agua destilada

2.4 Caracterización magnética

Para las medidas de magnetización en función del campo, se empleó el sistema Physical Property Measurement System (PPMS) modelo 6000 (figura 2.16) en su modo VSM (Magnetómetro de Muestra Vibrante) (figura derecha y recuadro rojo izquierda), perteneciente al Centro de excelencia en nuevos materiales de la Universidad del Valle, con la colaboración del ingeniero

físico Félix Rodríguez, que consta de un motor transportador lineal para hacer vibrar la muestra a una frecuencia de 40Hz y una amplitud de 2mm (una aceleración aproximada de 13g durante un ciclo); un set de bobinas para la detección y la electrónica necesaria para manejar el motor, transportar y detectar la respuesta de las bobinas de recolección. Además, de la interfaz gráfica que provee el software para la automatización y control del sistema.



Figura 2.16 Sistema de Medición de Propiedades Físicas con el módulo de Magnetómetro de Muestra Vibrante (recuadro rojo izquierda).

Respecto al montaje de la muestra, el polvo cerámico es encapsulado en un porta-muestras plástico que no ofrece ninguna respuesta magnética (figura 2.17) y éste a su vez se ajusta de tal forma que quede centrado en el interior de un soporte de latón (figura 2.18). Hecho esto, se adhiere el a una varilla plástica y se introduce la muestra al interior de la bobina del VSM.



Figura 2.17 Porta muestra plástico con el polvo cerámico en su interior utilizado por el sistema PPMS.



Figura 2.18 Soporte de latón con el porta muestra en su interior.

2.5 Caracterización eléctrica

Para poder realizar la caracterización eléctrica a nuestras pastillas fue necesario electrodar las muestras sinterizadas, es decir formar una especie de capacitor de placas paralelas (electrodo- pastilla-electrodo), para ello fue necesario recubrir una parte de las caras de la pastilla con oro, para la deposición del oro se utilizó un método conocido como evaporación catódica o Sputtering, lo primero que se hizo fue recubrir las pastillas con aluminio dejando una abertura circular donde se deposita el oro, para esta deposición se utilizó el equipo FINE COAT Ion Sputter JFC 1100 presentado en la figura 2.19



Figura 2.19. Equipo utilizado para electrodar las muestras de SBN50 y SBN61. (FINE COAT Ion Sputter JFC 1100).

Finalmente la muestra está lista para la caracterización eléctrica, para ello se utilizó un analizador de impedancia 4192A LF de 5Hz-13MHz

Capítulo 3: Método Citrato-gel, Síntesis y caracterización

3.1 Síntesis

Se realizó la síntesis de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ con $y=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, mediante el método citrato-gel siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1.

3.2 Espectroscopia infrarroja

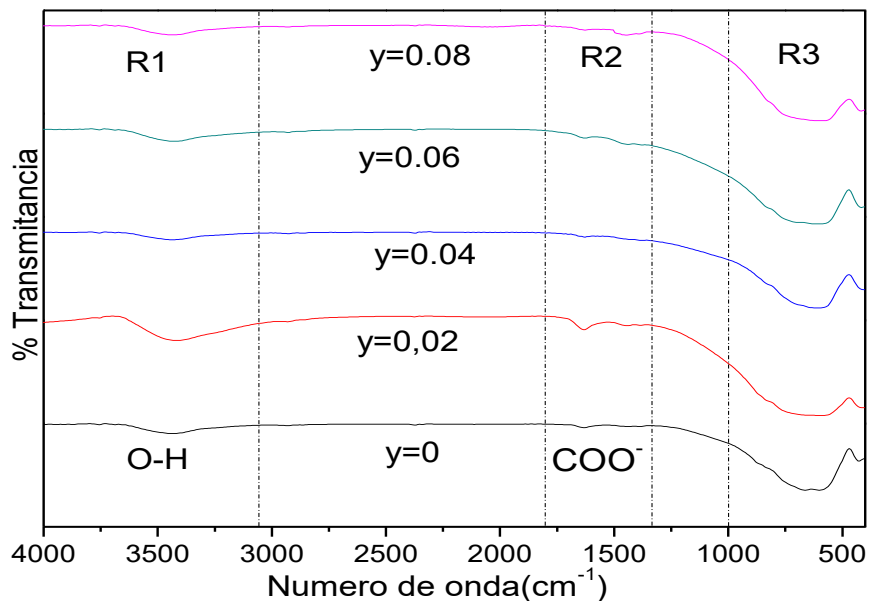


Figura 3.1 Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método citrato-gel.

En la figura 3.1, se presentan los espectros FT-IR obtenidos para las diferentes concentraciones estudiadas, en un rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . En este rango se presentan bandas en tres regiones diferentes, las cuales pueden ser identificadas como:

- La banda ubicada en torno a 3500 cm^{-1} (R1) se identifica como agua estructural [29].

- Entre 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (R2) se encuentran pequeñas variaciones asociadas a residuos de carbonatos (CO_3^{2-}) [25].

Entre 1000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} (R3) se encuentran las bandas correspondientes a los grupos funcionales relacionadas con los iones metálicos que conforman el sistema SBN-Co, por tanto esta es la región de interés y esto se corroboró mediante el proceso de deconvolución.

Los espectros, resultado del proceso de deconvolución se presentan en la figura 3.2. En la figura 3.2(a) y (b) se observan bandas a $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 656\text{ cm}^{-1}$ asociadas al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [30], la banda a $\sim 568\text{ cm}^{-1}$ se asocia a enlaces Ba-O [31], la ubicada a $\sim 741\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a enlaces Sr-O [32], también se aprecia una banda a 864 cm^{-1} asociada a enlaces Ba-O [33], la cual experimenta desplazamiento a menores números de onda (856 cm^{-1}), cuando el porcentaje del dopante es mayor e igual que 4% de cobalto, para esas mismas concentraciones de dopante la banda asociada a enlaces Sr-O aparece a un número de onda de 717 cm^{-1} , también se observa que las bandas ubicadas a $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 864\text{ cm}^{-1}$ presenta un corrimiento a $\sim 557\text{ cm}^{-1}$ y 856 cm^{-1} respectivamente debido a que el cobalto se presenta sus dos estados de oxidación (+2 y +3) los cuales tienen radios iónicos de 72 pm y 63 pm en los lugares del niobio (+5) con radio iónico de 69 pm, la diferencia entre ellos puede generar una variación en el tamaño de los octaedros en la estructura (distorsión de poliedros). Los enlaces Co-O presentan una banda en 715 cm^{-1} [34], la cual puede estar superpuesta con la banda correspondiente al enlace Sr-O de similar valor (717 cm^{-1}).

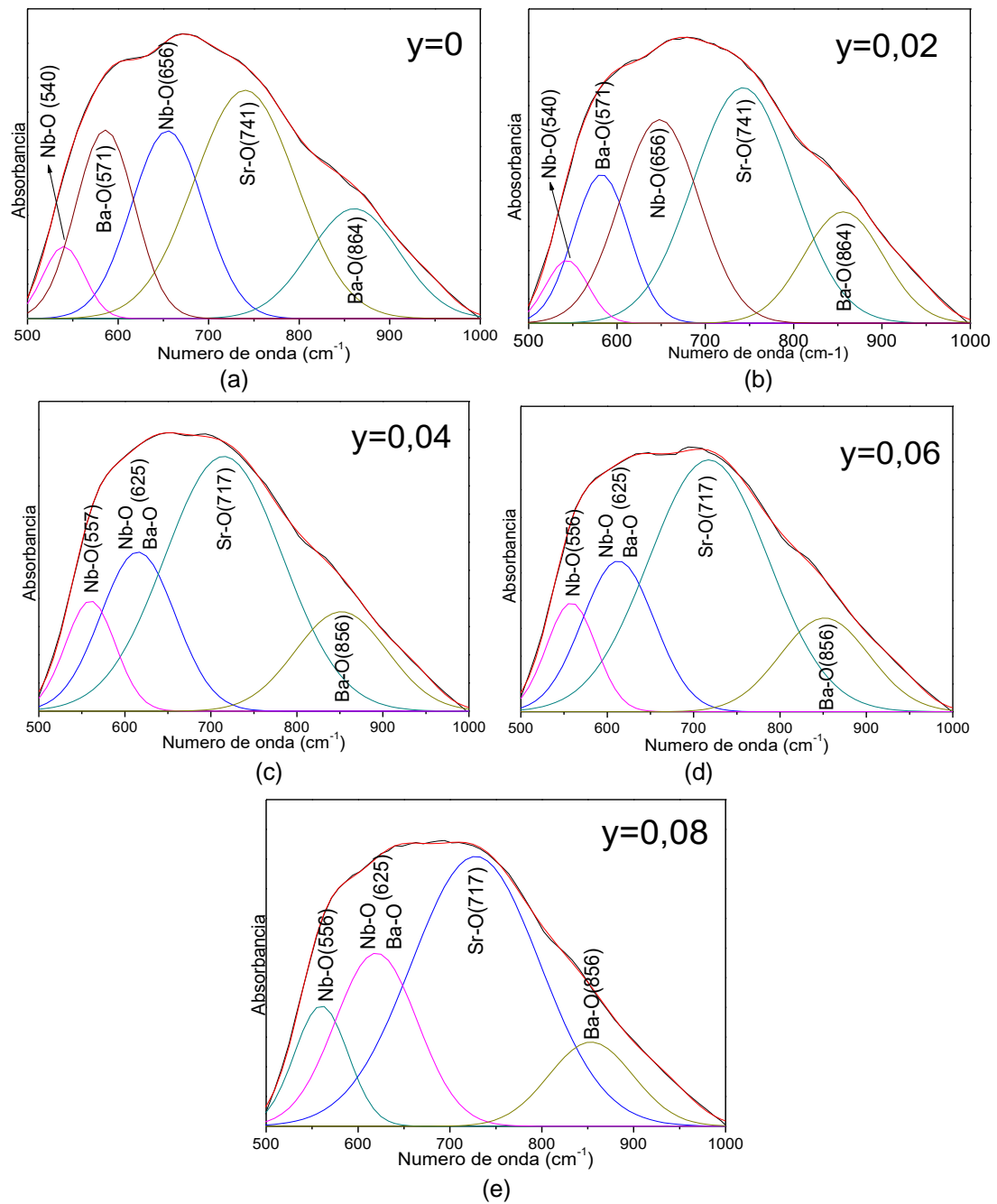


Figura 3.2 Deconvoluciones de los espectros IR de polvos cerámicos de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$. (a) $y=0$, (b) $y=0.02$, (c) $y=0.04$, (d) $y=0.06$, (e) $y=0.08$, sintetizados por el método citrato-gel y tratados térmicamente a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

3.3 Difracción de rayos X

En la figura 3.3 se presentan los difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$, con diferentes concentraciones de cobalto (valores de y) y tratados térmicamente a 900°C por 4 horas sintetizados por el método citrato-gel.

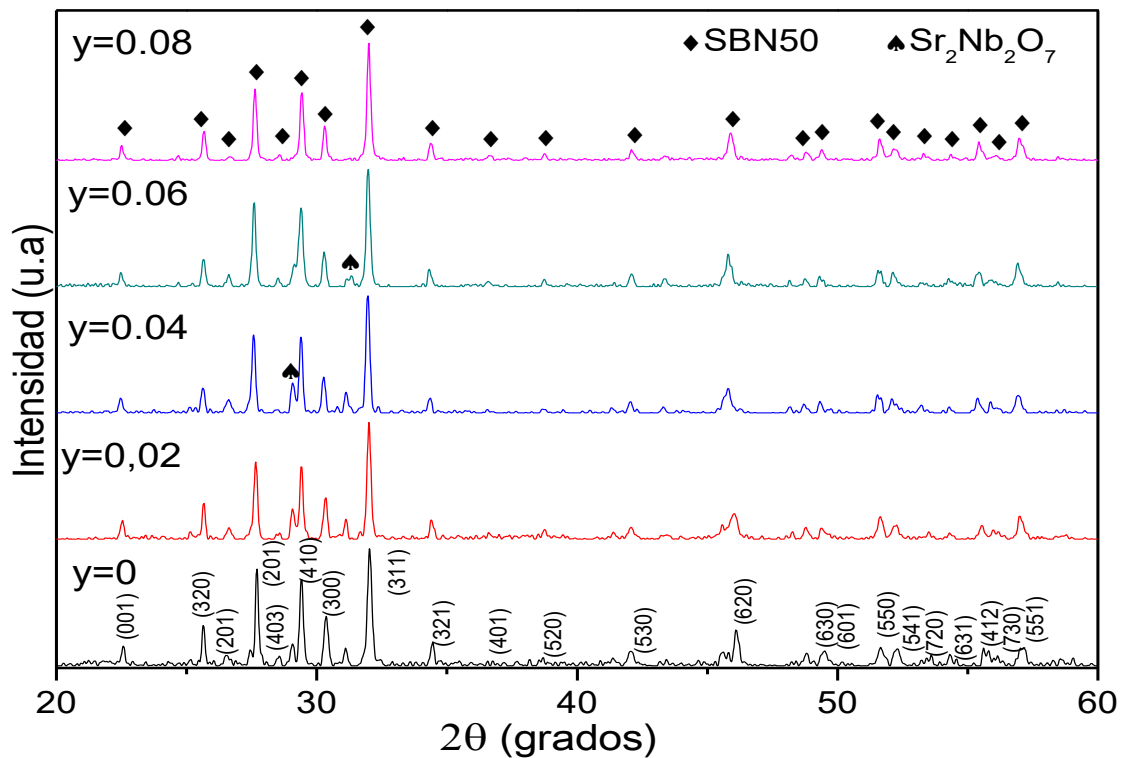


Figura 3.3 Difractograma de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ calcinados a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ sintetizados por el método Citrato-gel.

Tal y como se observa en estos difractogramas se logró obtener una fase única de SBN50 (00-039-0265) con simetría tetragonal y grupo espacial $P4bm$ [28], sólo para una concentración de cobalto, $y=0,08$. En los difractogramas de las restantes concentraciones se observa que el SBN50 es la fase mayoritaria, sin embargo se encuentran pequeños picos de la fase espuria niobato de estroncio ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) (00-028-1247) [28]. De los resultados se observa que el método citrato-gel no es del todo adecuado

para la síntesis de este compuesto, a pesar de que fue posible obtener la fase pura para una concentración. En la figura 3.4 se presenta la región entre 31° y 33° donde se observa un desplazamiento del pico (311) a ángulos menores lo que representa un aumento en los parámetros de red de la celda unitaria.

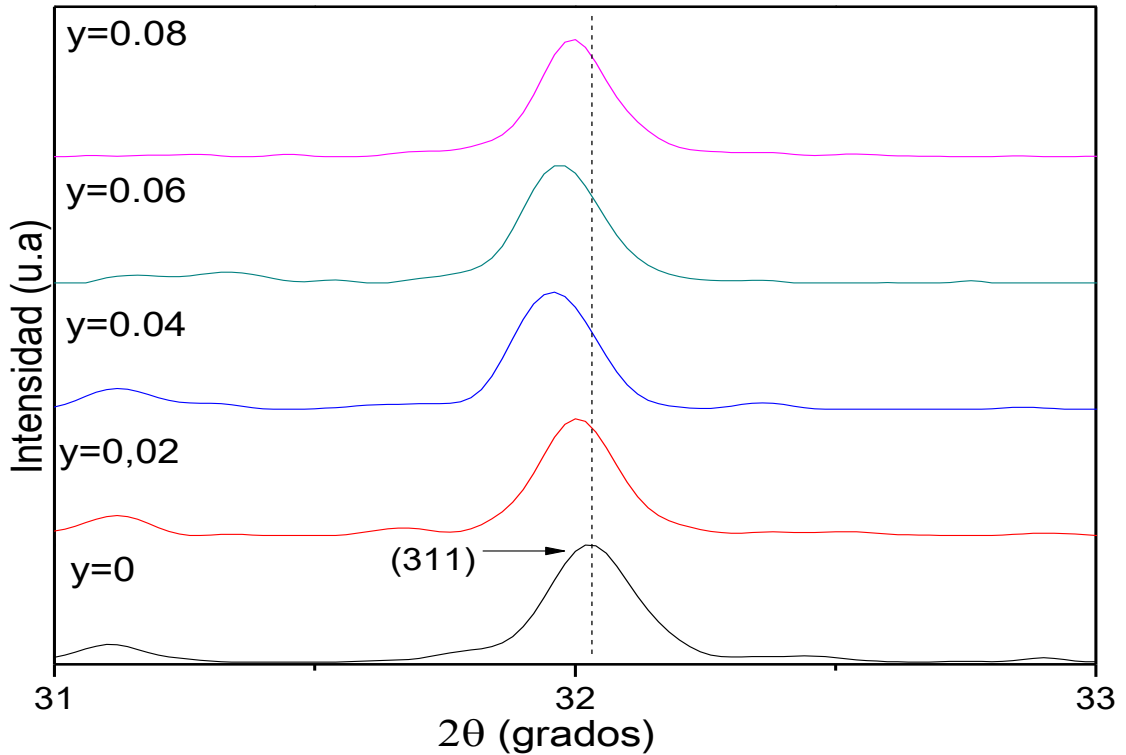


Figura 3.4 Ampliación de la región entre 31° y 33° del difractograma presentado en la figura 3.3.

3.3 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 3.5 se muestra las micrografías correspondientes a polvos cerámicos de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método Citrato-gel.

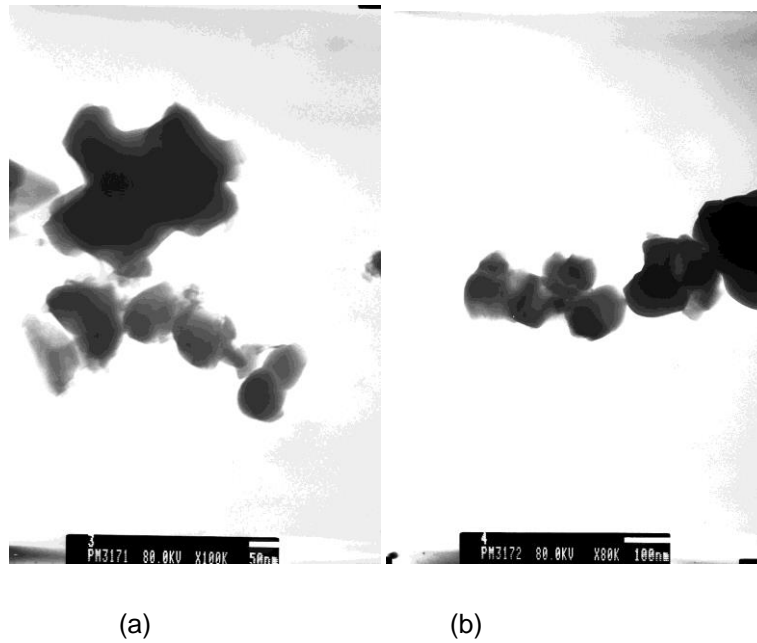


Figura 3.5 Microscopía electrónica de trasmisión para polvos cerámicos $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método Citrato-gel y calcinados a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$. (a) $y=0$, (b) $y=0,08$.

Como se puede observar en las micrografías la concentración de cobalto no afecta la morfología de partículas, en ambas imágenes se aprecian formas esféricas y paralelepípedos con tamaño comprendido entre 50 y 100 nm, se observa también la presencia de aglomerados.

Capítulo 4: Método de reacción por combustión, Síntesis y caracterización

4.1 Síntesis

Debido a que no se consiguió obtener SBN-Co con fase única mediante el método gel citrato, se optó por utilizar el método de reacción por combustión.

4.2 Espectroscopia infrarroja

Los polvos cerámicos del sistema SBN-Co y calcinados a 900°C fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). A continuación se muestran los resultados.

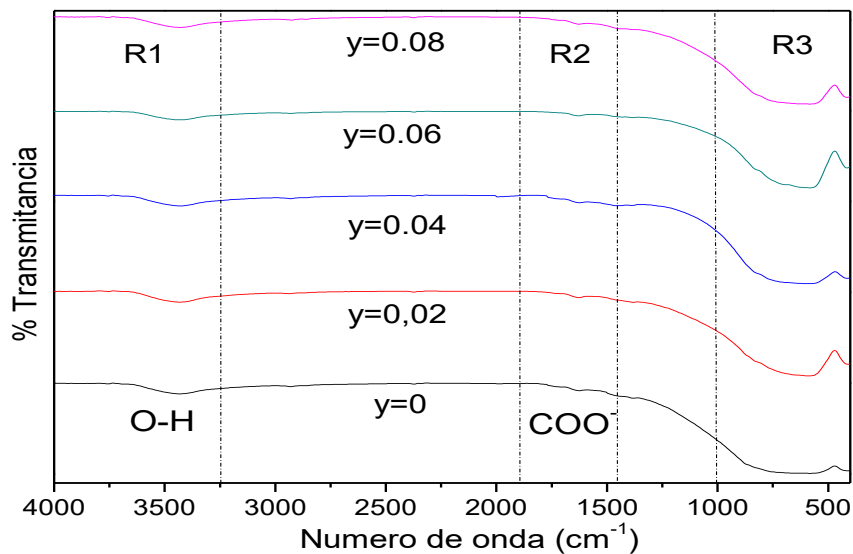


Figura 4.1 Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método de reacción por combustión y calcinados 900°C/4h.

En la figura 4.1, se presentan los espectros FT-IR obtenidos para las diferentes dopajes de cobalto ($y=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$). En este rango se presentan bandas en tres regiones diferentes, así:

- La banda ubicada en torno a 3500 cm^{-1} (R1) se identifica como agua estructural [35].
- Entre 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (R2) se encuentran pequeñas variaciones asociadas a residuos de carbonatos (CO_3^{2-}) [35].

- Entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} (R3) se encuentran las bandas correspondientes a los grupos funcionales asociados con los iones que conforman la estructura del SBN-Co, por tanto esta es la región de interés y la que fue sometida al proceso de deconvolución que se presentan en la figura 4.2.

En la figura 4.2(a), correspondiente al SBN sin dopaje se observan bandas a $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ asociadas al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [36], la banda a $\sim 575\text{ cm}^{-1}$ se asocia a enlaces Ba-O [37], la ubicada a $\sim 717\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a enlaces Sr-O [38], también se aprecia una banda a 864 cm^{-1} asociada a enlaces Ba-O [39]. Para un dopaje de 2% de cobalto (figura 4.2(b)), se observa un corrimiento en las bandas asociadas a los enlaces Nb-O, debido posiblemente al inicio de la distorsión del octaedro NbO_6 . En la figura 4.2(c), correspondiente a un dopaje de 4% de cobalto, se observa que las bandas ubicadas a $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 864\text{ cm}^{-1}$ presenta un corrimiento a $\sim 557\text{ cm}^{-1}$ y 856 cm^{-1} , debido a que el cobalto se presenta sus dos estados de oxidación (+2 y +3) los cuales tienen radios iónicos de 72 pm y 63 pm y ocupan los lugares del niobio (+5) con radio iónico de 69 pm, la diferencia entre ellos puede generar una variación en el tamaño de los octaedros en la estructura (distorsión de poliedros). Los enlaces Co-O presentan una banda en 715 cm^{-1} [40], la cual esta superpuesta con la banda correspondiente al enlace Sr-O de similar valor (717 cm^{-1}).

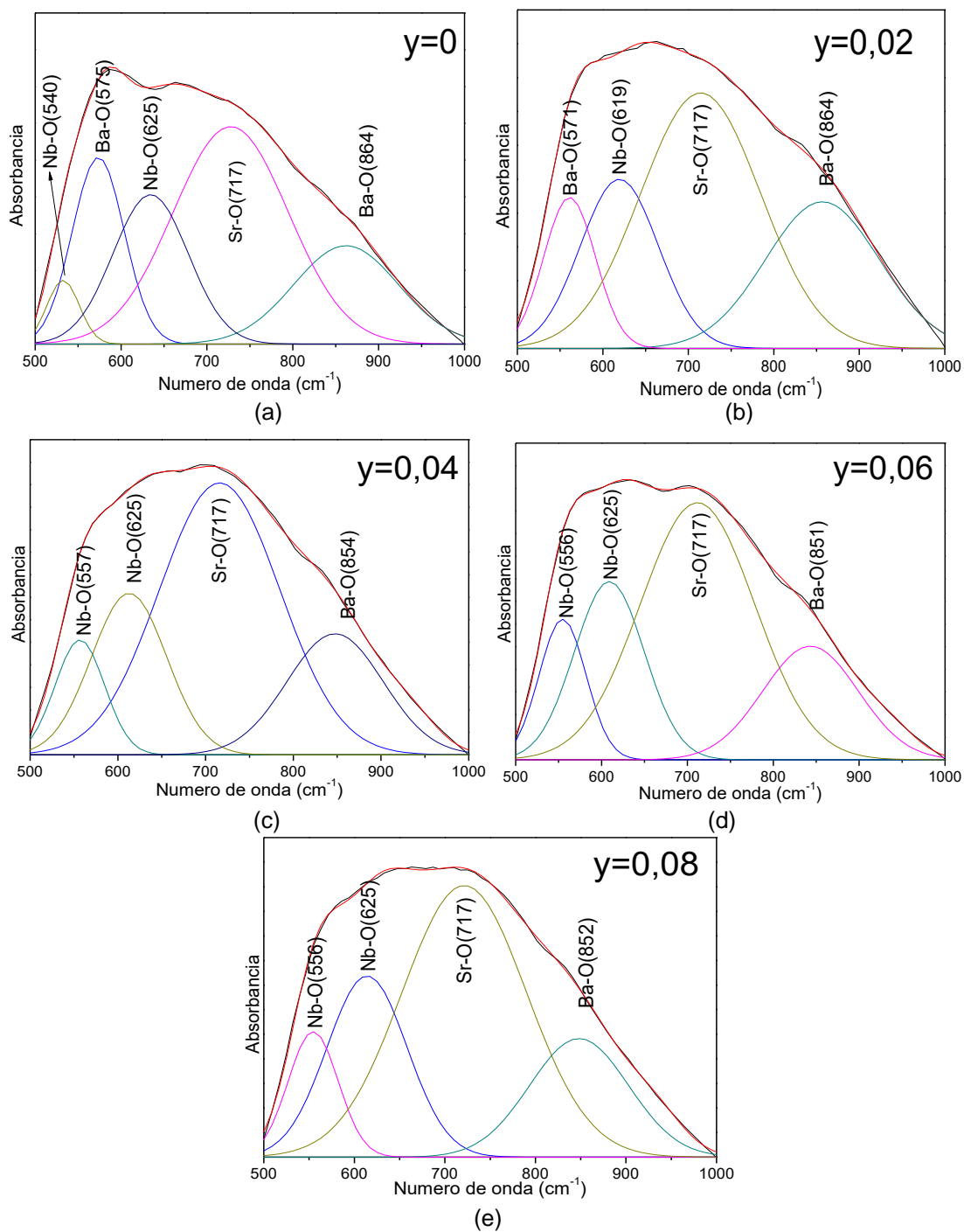


Figura 4.2 Deconvoluciones de los espectros IR de polvos cerámicos de $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$. (a) $y=0$, (b) $y=0.02$, (c) $y=0.04$, (d) $y=0.06$, (e) $y=0.08$, sintetizados por el método de reacción por combustión y calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

4.3 Difracción de rayos X

En la figura 4.3 se presentan los difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$, con diferentes concentraciones de cobalto (valores de y) y tratados térmicamente a 900°C por 4 horas.

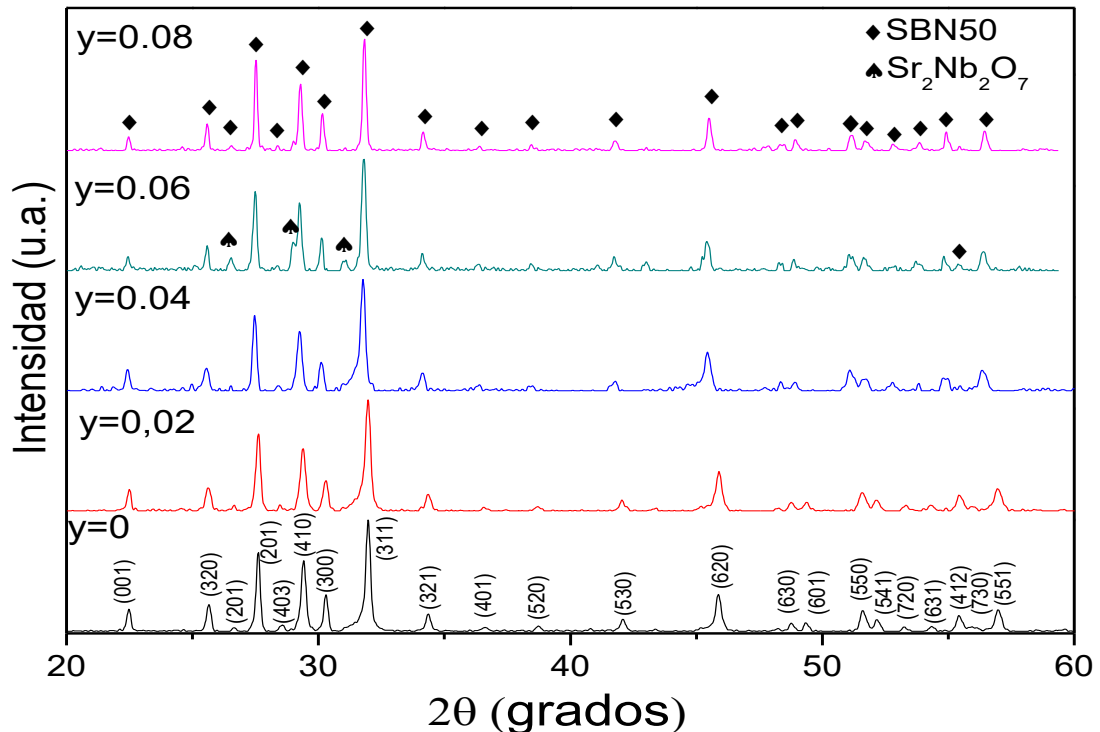


Figura 4.3 Difractogramas de rayos de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método de reacción por combustión y calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Tal y como se observa en estos difractogramas se logró obtener la fase pura del SBN50 (00-039-0265) con simetría tetragonal y grupo espacial $P4bm$ [28], para todas las concentraciones de cobalto a excepción de $y=0,06$ donde se aprecian pequeños picos que corresponden a una fase no deseada, niobato de estroncio ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) (00-028-1247) [28]. En la figura 4.4 se presenta la región entre 31° y 33° , de este patrón de difracción, donde se observa un desplazamiento del pico (311) a ángulos menores, lo que representa un aumento en los parámetros de red de la celda unitaria, sin que se genere una transición de fase.

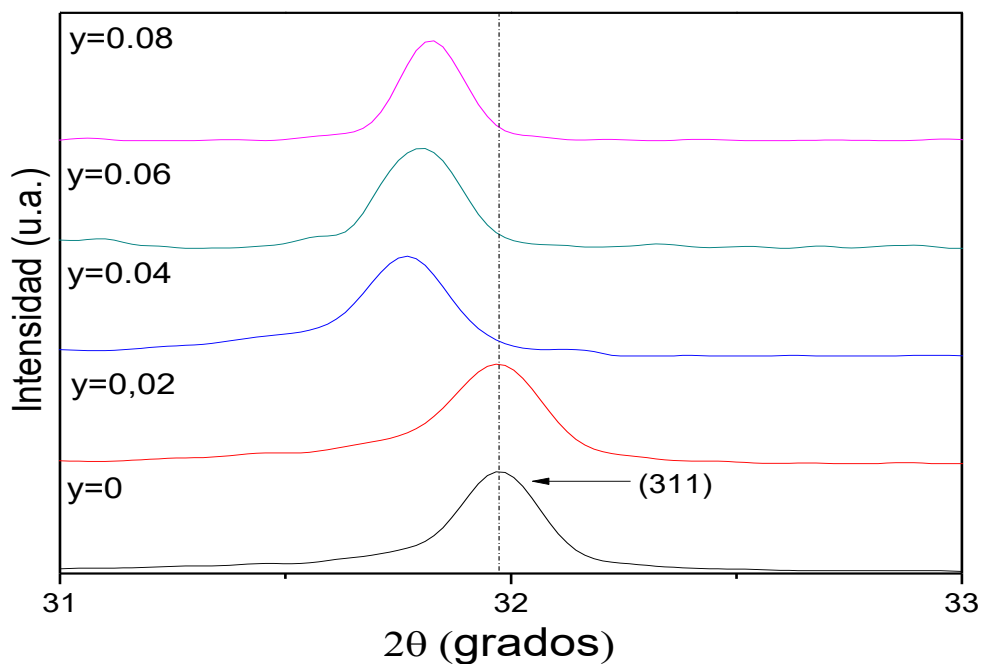


Figura 4.4 Ampliación de la región entre 31° y 33° del difractograma presentado en la figura 4.3.

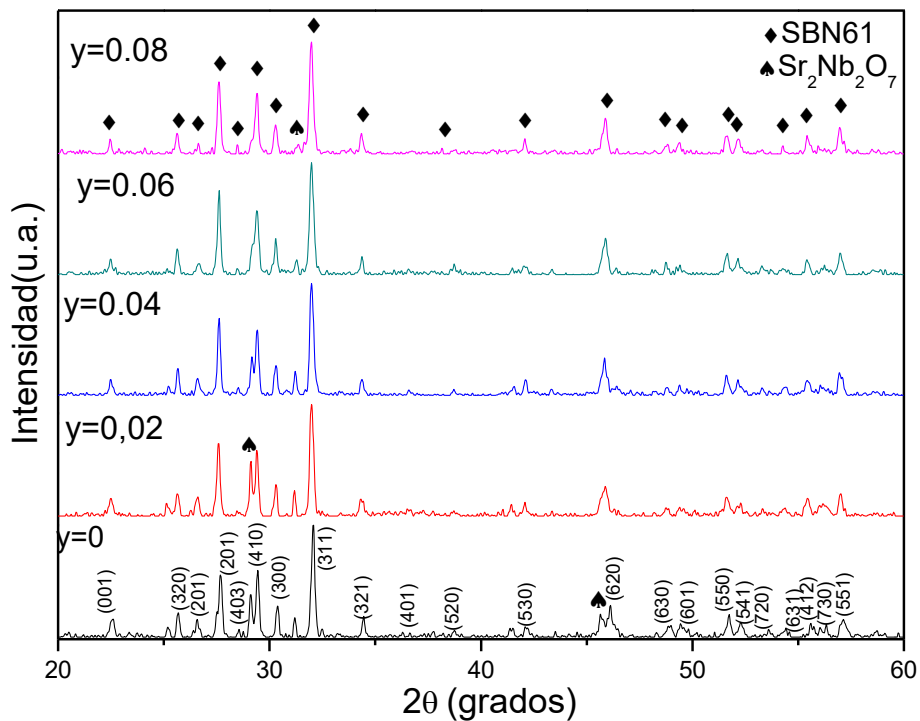


Figura 4.5 Difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método de reacción por combustión y calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

En la figura 4.5 se observan los difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$, con diferentes concentraciones de cobalto (valores de y) y tratados térmicamente a 900°C sintetizados por el método de reacción por combustión. A diferencia de lo obtenido para el SBN50, para esta nueva estequiometría no fue posible obtener la fase única, presentándose siempre una fase espuria de niobato de estroncio. Este resultado está de acuerdo con la literatura [1]: para mayor concentración de estroncio se requiere mayor temperatura de calcinación, los polvos de SBN61 fueron calcinados a la misma temperatura (900) que los polvos de SBN50 lo que dio como resultado la formación de la fase espuria de niobato de estroncio. Como se observa en la figura 4.5 la fase espuria va disminuyendo con el aumento del dopaje, siendo mínima su presencia para la máxima concentración de cobalto ($y=0,08$). De forma similar a lo observado en el difractograma de SBN50 para la región entre 31° y 33° , para SBN61 se observó un desplazamiento del pico (311) a ángulos menores, tal como se observa en la figura 4.6. Nuevamente esto puede ser explicado a un aumento en los parámetros de red de la celda unitaria, sin que se genere una transición de fase.

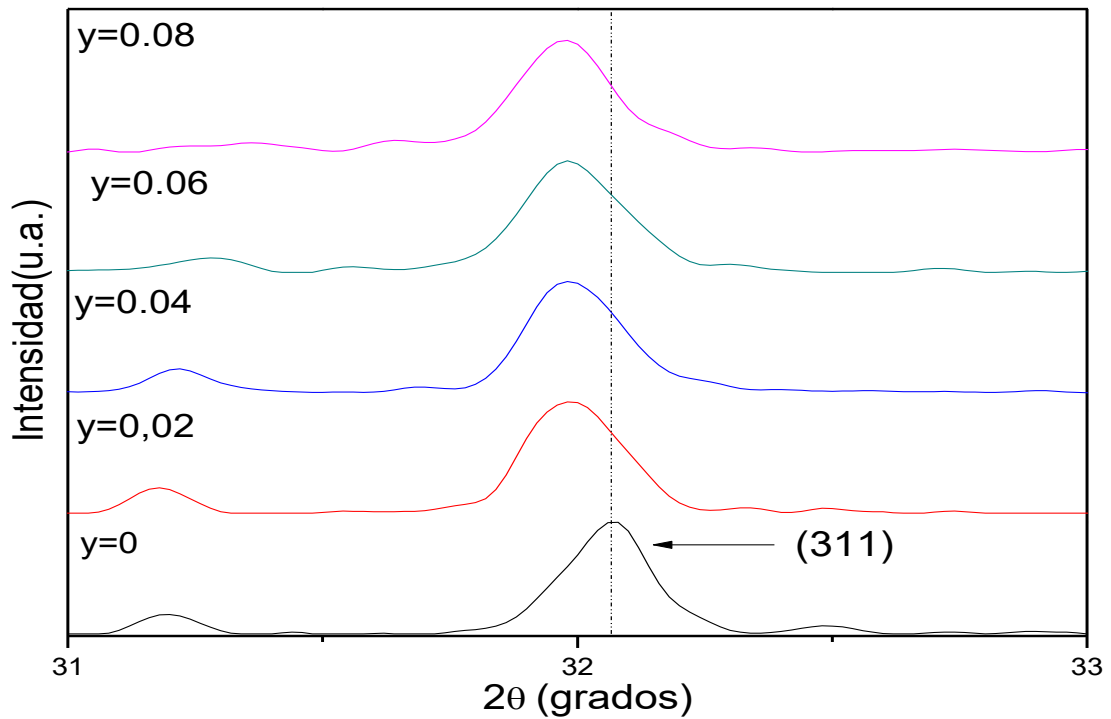


Figura 4.6 Ampliación de la región entre 31° y 33° del difractograma presentado en la figura 4.5.

4.4 Microscopía electrónica de transmisión

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las micrografías correspondientes a polvos cerámicos de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ para $x=0,50$ y $x=0,61$ respectivamente. Para ambas estequiometrías se compararon las micrografías de polvos sin dopajes ($y=0$) y para el mayor dopaje ($y=0,08$) respectivamente, sintetizados por el método de reacción por combustión.

Los polvos cerámicos de SBN50 sin dopaje (figura 4.7(a)), poseen partículas tamaño comprendido entre 150 y 500 nm donde se aprecian formas hexagonales mientras que las partículas de los polvos dopados tienen un tamaño comprendido entre 30 y 100 nm pero sin forma regular.

Los polvos de SBN61 sin dopar (figura 4.8(a)) se observan partículas amorfas de tamaño comprendido entre 20 y 200nm mientras que para los polvos dopados las partículas no poseen forma definida y la presencia de aglomerados no permite definir un rango de tamaño.

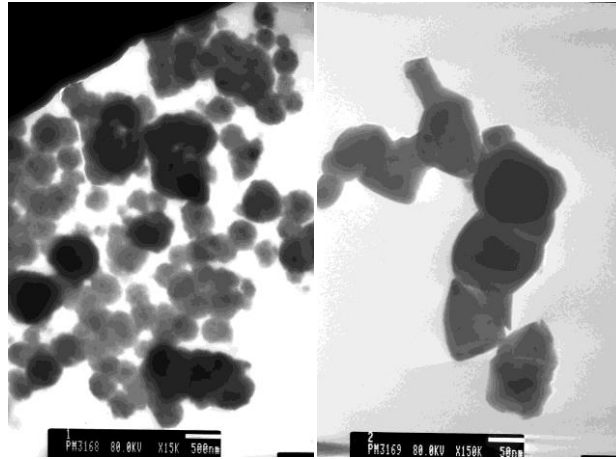


Figura 4.7 Microscopía electrónica de trasmisión para polvos cerámicos $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ calcinados a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ sintetizados por el método Citrato-gel con (a) $y=0$, (b) $y=0,08$.

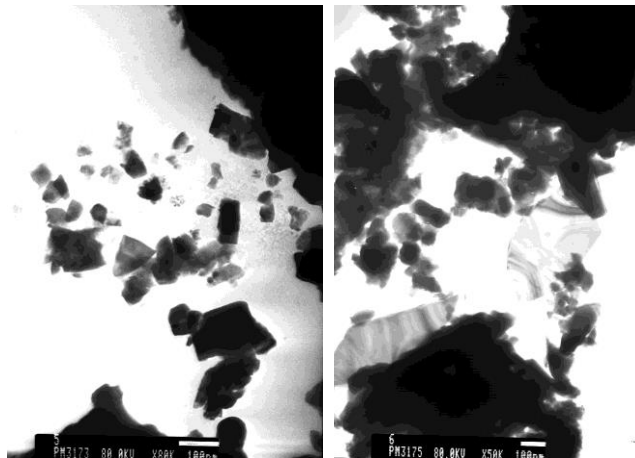


Figura 4.8 Microscopía electrónica de trasmisión para polvos cerámicos $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ calcinados a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ sintetizados por el método Citrato-gel, con (a) $y=0$, (b) $y=0,08$.

4.5 Microscopía electrónica de barrido

En las micrografías de la figura 4.9 se aprecia la presencia de aglomerados en los polvos cerámicos, característica de los polvos obtenidos por el método de reacción por combustión. También se puede apreciar en las micrografías la porosidad de estos aglomerados especialmente acentuada en los polvos cerámicos de SBN61 con $y=0$.

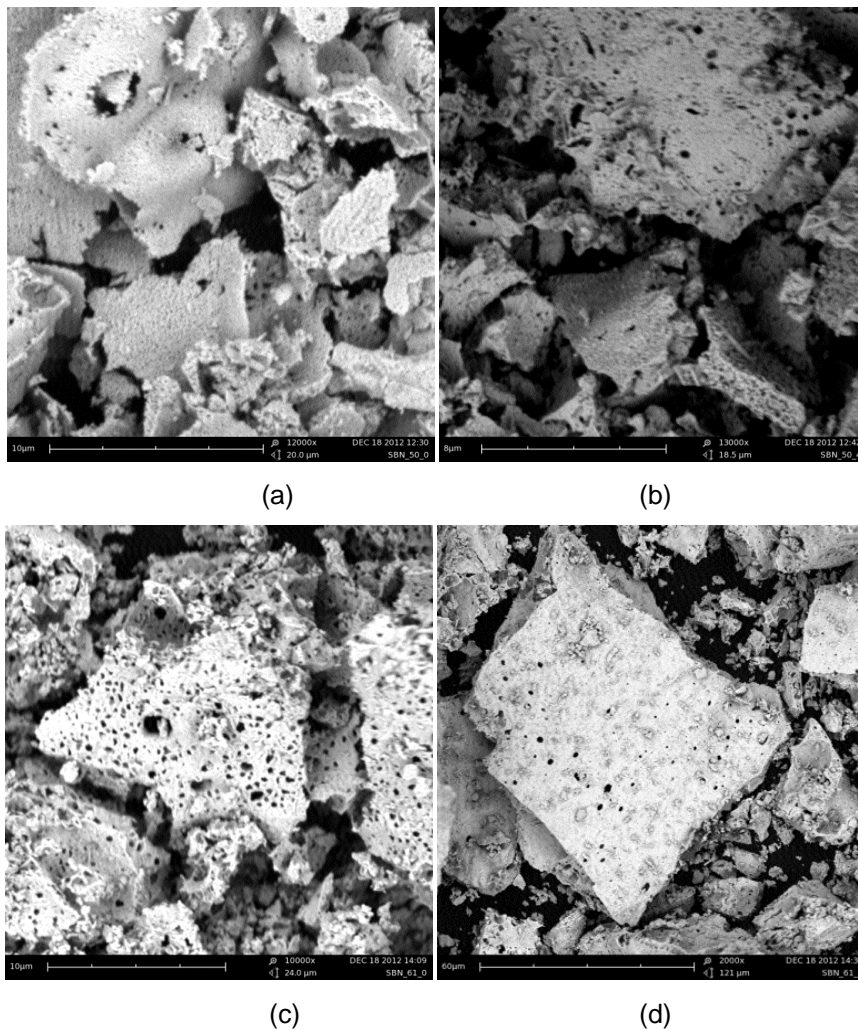


Figura 4.9 Microscopía electrónica de Barrido para polvos cerámicos $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ calcinados a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ sintetizados por el método de combustión con (a) $x=0,5$, $y=0$ (12000X), (b) $x=0,5$, $y=0,08$ (13000X), (c) $x=0,61$, $y=0$ (10000X) y (d). $x=0,61$, $y=0,08$ (10000X)

4.6 Caracterización eléctrica

En las figuras 4.10 y 4.11 se muestra el comportamiento de la constante dieléctrica con la temperatura cuando se somete a diferentes frecuencias el material densificado de SBN50 y SBN61, tanto dopados como sin dopar. Como se observa en la figura 4.10 el máximo es difuso y dependiente de la frecuencia, lo que evidencia el comportamiento de ferroeléctrico relaxor con $T_m=90^\circ\text{C}$ para SBN50 y $T_m=65^\circ\text{C}$ para SBN61.

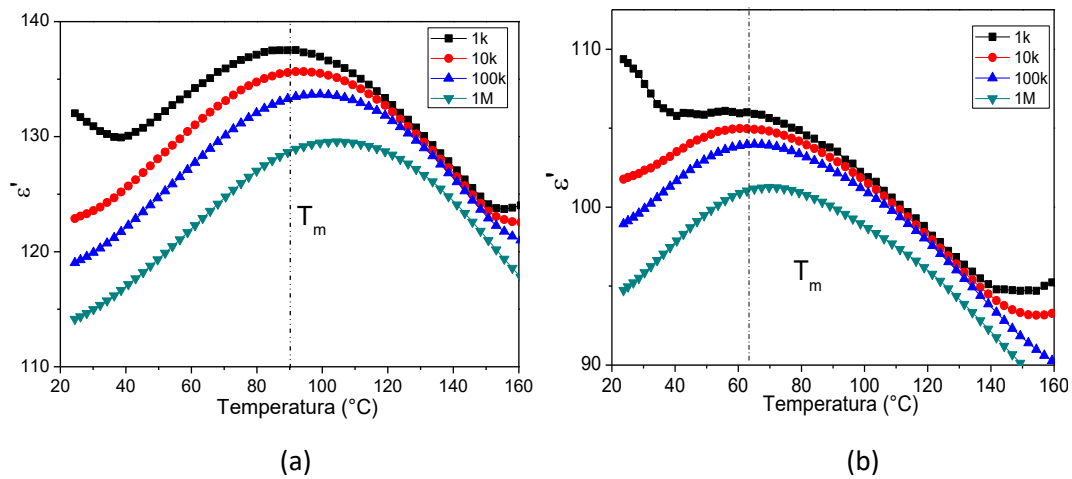


Figura 4.10 Constante dieléctrica vs temperatura a diferentes frecuencias correspondientes a material densificado de (a) SBN50, (b) SBN61 sin dopar.

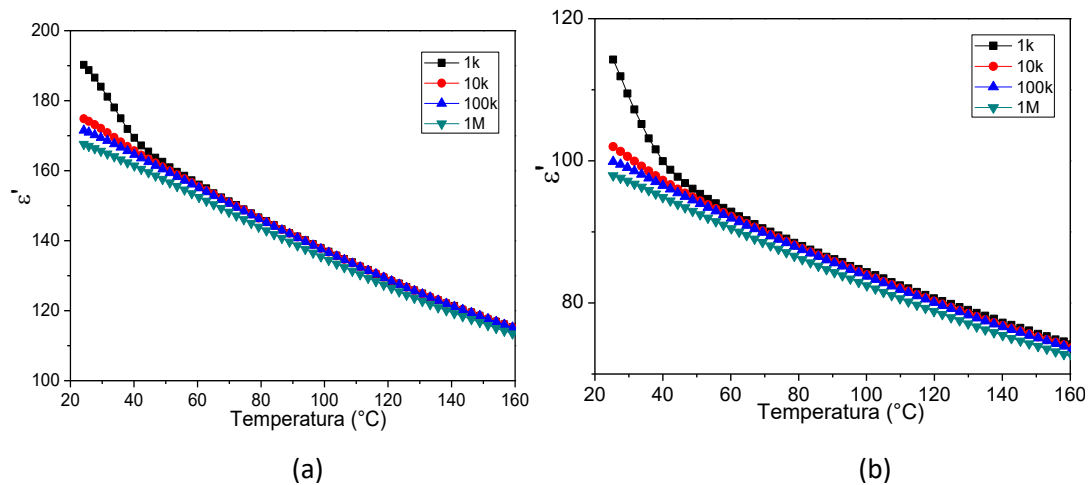


Figura 4.11 Constante dieléctrica vs temperatura a diferentes frecuencias correspondientes a material densificado de (a) SBN50, (b) SBN61 dopados con cobalto ($y=0,08$).

La figura 4.11 corresponde material densificado de SBN50 y SBN61 dopados con cobalto. En el rango de temperatura analizado no se observa ningún máximo ya que para las concentraciones de cobalto estudiadas los máximos se presentan por debajo de la temperatura ambiente. El descenso de la temperatura de aparición se debe a la tensión interna en la celda unitaria generada por el aumento de los parámetros de red ocasionados por el dopaje con cobalto y el aumento en la concentración de estroncio [41].

El análisis anterior puede ser confirmado con el comportamiento de la parte real de la constante dieléctrica en función la frecuencia (figuras 4.12 y 4.13). Se observa que a bajas frecuencias la parte real de la constante dieléctrica tiene valores altos y decrece hasta permanecer constante a altas frecuencias lo que afirma el comportamiento de ferroeléctrico relaxor. Para las muestras dopadas (figura 4.13) el descenso de la constante dieléctrica es más rápido con respecto a las muestras sin dopar lo que indica que el dopaje con cobalto atenúa la respuesta ferroeléctrica pero no la desaparece. La dispersión presente a bajas frecuencias puede ser atribuida a la polarización interfacial de tipo Maxwell-Wagner (polarización de cargas espaciales, orden estructural de largo alcance y relajación por defectos) [42].

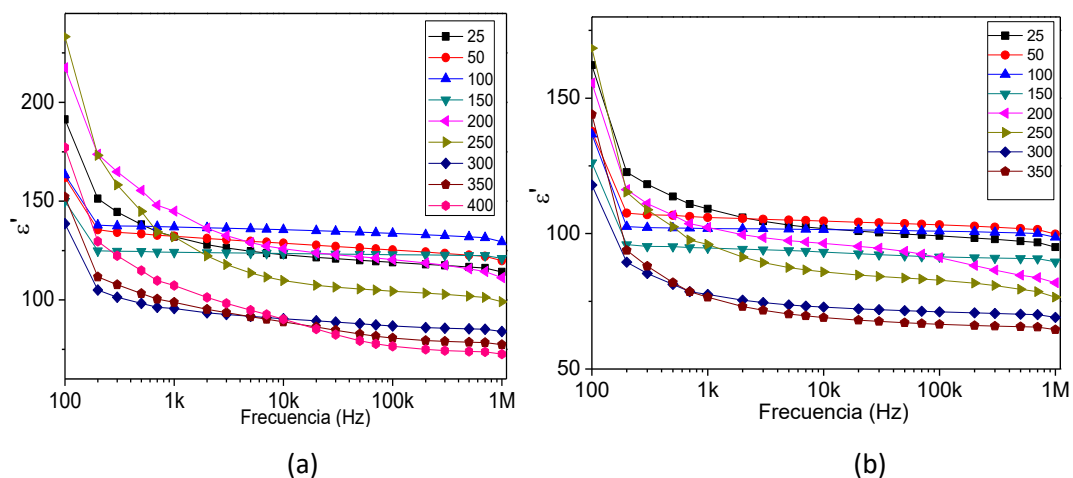


Figura 4.12 Constante dieléctrica vs frecuencia a diferentes temperaturas correspondientes a material densificado de. (a) SBN50, (b) SBN61 sin dopar.

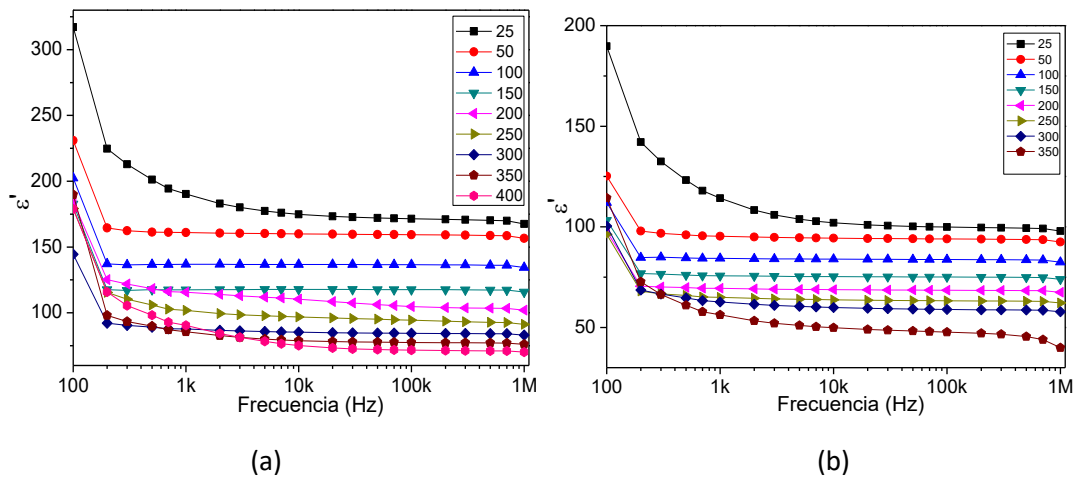


Figura 4.13 Constante dieléctrica vs frecuencia a diferentes temperaturas correspondientes a material densificado de (a) SBN50, (b) SBN61 dopados con cobalto ($y=0,08$).

Los gráficos de pérdida dieléctrica en función de la frecuencia para diferentes temperaturas correspondientes material densificado de SBN50 y SBN61 dopadas como sin dopar se muestran en las figuras 4.14 y 4.15. Se observa una fuerte dependencia del máximo de pérdidas con la frecuencia lo que nuevamente evidencia el comportamiento relaxor. Con la respuesta de las muestras dopadas se observa un corrimiento de los máximos de pérdidas a frecuencias menores con respecto a los máximos de las muestras sin dopar, lo que afianza lo afirmado acerca del efecto del cobalto sobre la respuesta ferroeléctrica.

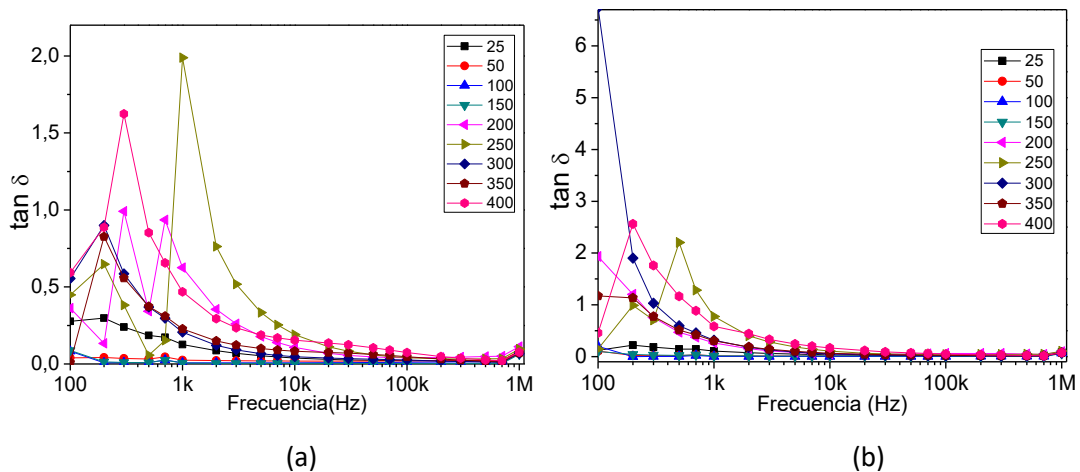


Figura 4.14 $\tan \delta$ vs frecuencia a diferentes temperaturas correspondientes a material densificado de. (a) SBN50, (b) SBN61 sin dopar.

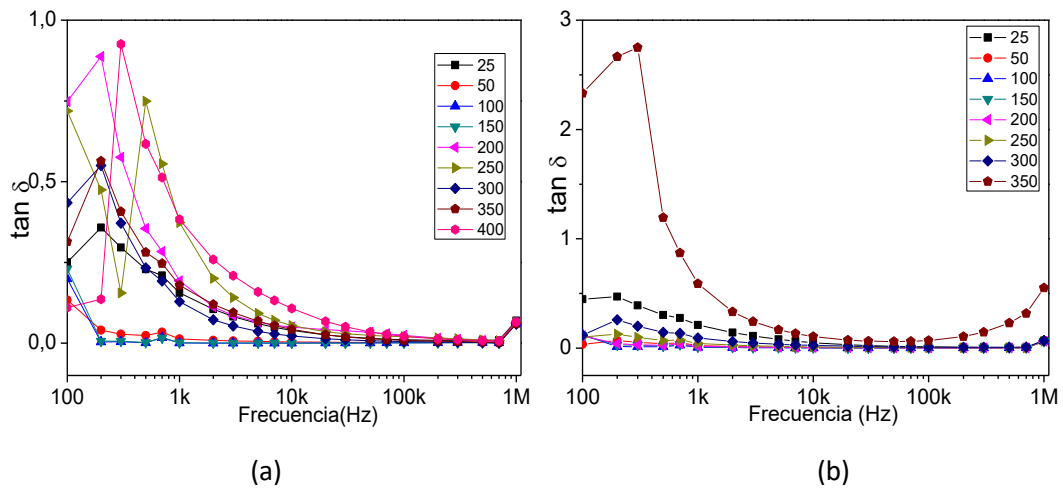


Figura 4.15 $\tan \delta$ vs frecuencia a diferentes temperaturas correspondientes a material densificado de. (a) SBN50, (b) SBN61 dopados con cobalto ($y=0,08$).

En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran los gráficos de pérdida dieléctrica en función de la temperatura a diferentes frecuencias de material densificado de SBN50 y SBN61 dopadas y sin dopar respectivamente. Para el SBN50 sin dopar se observa un máximo alrededor de los 50°C que es menor al máximo de la temperatura de aparición ($T_m=90^\circ\text{C}$), mientras que para el SBN61 se observa que el máximo está por debajo de la temperatura ambiente, el cual está por fuera del rango analizado.

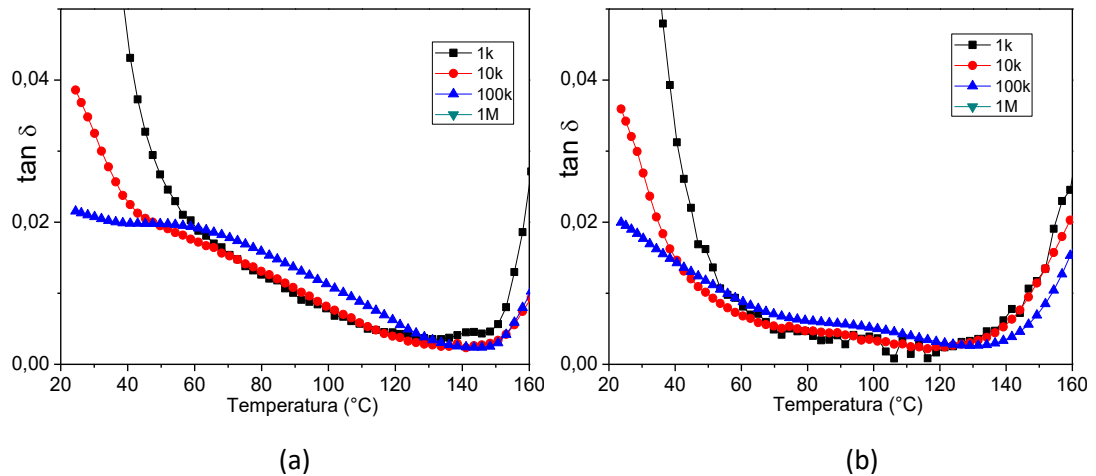


Figura 4.16 $\tan \delta$ vs temperatura a diferentes frecuencias correspondientes a material densificado de (a) SBN50, (b) SBN61 sin dopar..

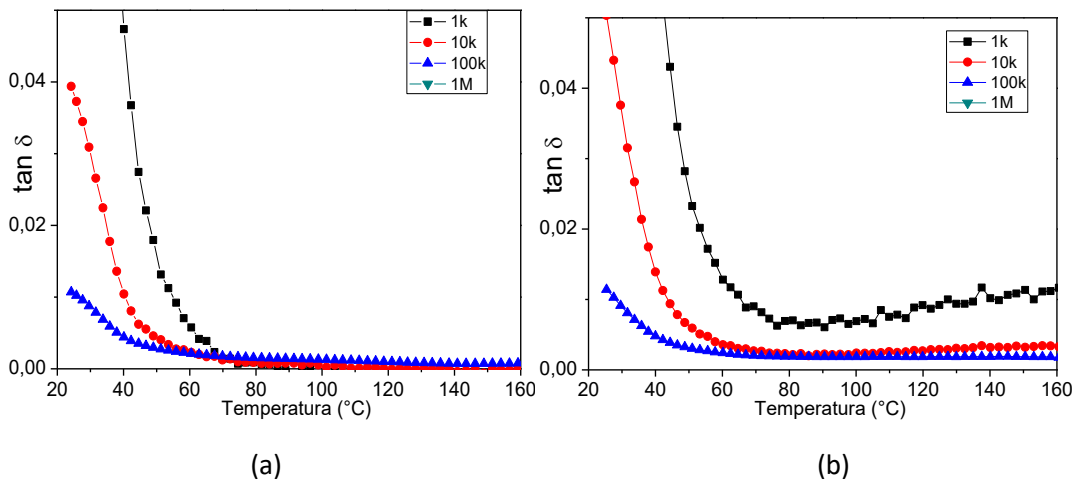


Figura 4.17 $\tan \delta$ vs temperatura a diferentes frecuencias correspondientes a material densificado de. (a) SBN50, (b) SBN61 dopados con cobalto ($y=0,08$).

Para las muestras de SBN dopadas no se observan máximos para $\tan \delta$ debido a que estos se presenta por debajo de la temperatura de aparición y como se mostró anteriormente la inclusión del cobalto genera un descenso de T_m por lo tanto es esperable que los máximos de $\tan \delta$ se presentarían a más bajas temperaturas.

4.7 Caracterización magnética

A continuación se muestran las curvas de magnetización con respecto al campo magnético aplicado (histéresis magnética) de los polvos cerámicos de SBN50 y SBN61 dopados con cobalto con $y=0,08$ con el fin de determinar el efecto del cobalto al ser introducido en la estructura cristalina de un material ferroeléctrico como el SBN.

Se observa en los gráficos que con el campo magnético aplicado aparece una pequeña respuesta ferromagnética a pesar de que no se ha alcanzado la magnetización de saturación. Para el sistema SBN50 con $y=0,08$ los valores de magnetización remanente y campo coercitivo son: $M_r=0.49 \times 10^{-4}$ emu/g y $H_c=22$ Oe respectivamente, mientras que para el sistema SBN61, con $y=0,08$

los valores obtenidos fueron: $M_r=2.3 \times 10^{-4}$ emu/g y $H_c=57$ Oe donde podemos observar que el cobalto confiere al SBN de una respuesta ferromagnética.

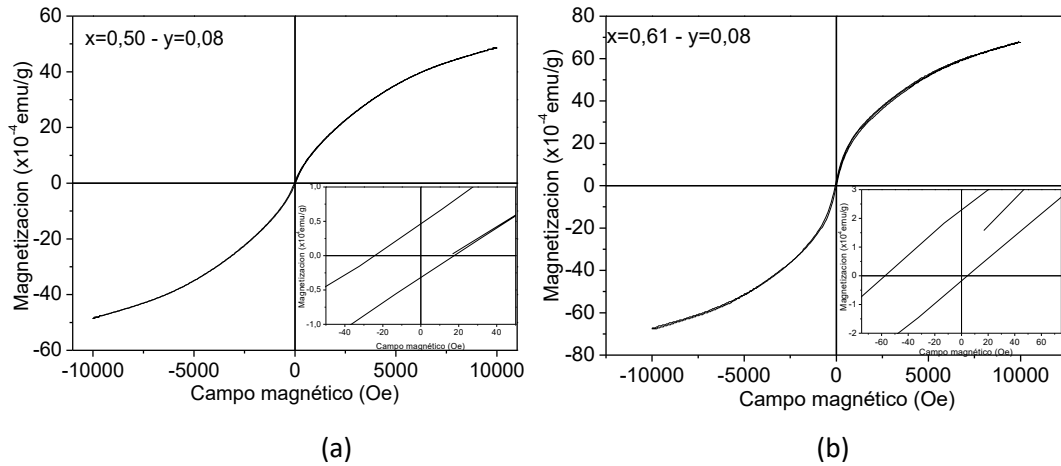


Figura 4.18 Curvas de magnetización vs campo magnético. (a) polvos cerámicos de SBN50 con $y=0,08$. (b) polvos cerámicos de SBN61 con $y=0,08$ sintetizados por el método de combustión y calcinados $900^{\circ}\text{C}/4\text{h}$.

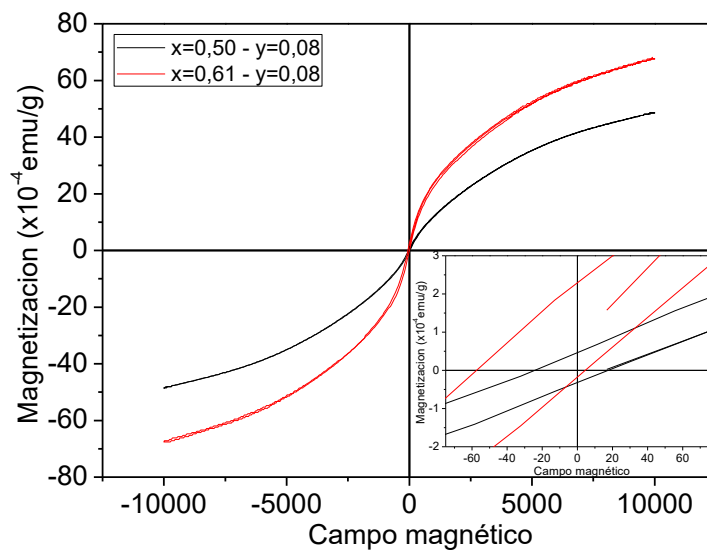


Figura 4.19 Superposición de curvas de magnetización vs campo magnético de polvos cerámicos de SBN50 y SBN61 con $y=0,08$ sintetizados por el método de combustión y calcinados $900^{\circ}\text{C}/4\text{h}$.

CONCLUSIONES

- ✓ El método citrato-gel no fue del todo adecuado para la obtención de la fase pura del SBN ya que esta fue encontrada para una sola estequiometría, en las restantes se encontró una fase espuria identificada como niobato de estroncio en pequeña cantidad. Por este método se obtuvieron partículas de forma regular y de tamaño nanométrico.

- ✓ El método de reacción por combustión permitió una considerable reducción de las fases espurias en la mayoría de estequiometrias estudiadas, mientras se mantuvo la relación Sr/Ba en 50:50 la fase del SBN fue obtenida en mayor grado de pureza y las partículas obtenidas fueron de forma regular y de tamaño nanométrico. Para la relación 61:39 (Sr/Ba) aparece la fase espuria identificada en mayor porcentaje.

- ✓ Con la inclusión de cobalto en la estructura, los espectros FTIR presentan corrimiento de sus bandas, debido posiblemente a la distorsión del octaedro NbO_6 , generada por la sustitución del Nb^{+5} por el Co^{+2} y Co^{+3} , que poseen diferente radio iónico.

- ✓ La inclusión de cobalto en la estructura cristalina del SBN genera un aumento de los parámetros de red de la celda unitaria que se evidencia en el corrimiento a menores ángulos de los picos en los difractogramas de rayos-X.

- ✓ Los sistemas SBN50 y SBN61 obtenidos son ferroeléctricos relaxores y en las muestra dopadas con cobalto a pesar de atenuar la respuesta ferroeléctrica, no la desaparece, conservando su comportamiento relaxor.

- ✓ A partir de las mediciones de la constante dieléctrica se encontró que el aumento de la concentración de estroncio y el dopaje con cobalto generan

un descenso de la temperatura de aparición (T_m), especialmente en las muestras dopadas, esta temperatura se registra por debajo de la temperatura ambiente.

✓ Con la inclusión de cobalto, el SBN adquiere un comportamiento ferromagnético lo que se evidencia en las curvas que relacionan el campo aplicado y la magnetización.

PRESENTACIONES EN EVENTOS

Presentaciones orales

Medina C., Tirado-Mejía L., Gaona S., Raigoza C.F.V. *Efecto del pH en las características de polvos cerámicos del sistema $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ Sintetizados por el método Citrato-gel.* VI Congreso internacional de materiales CIM-2011, Universidad de los andes, Bogotá, Colombia.

Bibliografía

-
- [1] Zhang X. Y., Dai J. Y., Lai C. W., Synthesis and characterization of highly ordered BiFeO₃ multiferroic nanowire arrays, *Progress in Solid State Chemistry*, 33, 2-4, 147-151, 2005.
- [2] Lines, M.E.; Glass, A.M. Principles and applications of ferroelectric and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [3] Villegas M., Materiales cerámicos ferroeléctricos relaxores basados en PbO, *Sociedad española de cerámica y vidrio*, vol 3, pp. 473-483. 1992.
- [4] KHOMSKII D.I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306, 1–8, 2006.
- [5] SKINNER, S. Magnetically Ordered Ferroelectric Materials. *IEEE transactions on parts materials and packaging*, 6, No. 2, 1970.
- [6] Francombe M. The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates. *Acta Crystallographica*, Vol. 13, 1960, 131.
- [7] Chernaya T. S. et al. Structural Conditionality for the Quadratic Nonlinear Susceptibility of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ Crystals. *Crystallography Reports*, 2007, Vol. 52, No. 6, 1056–1060.
- [8] Podlozhenov S. Structure of strontium barium niobate Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) in the composition range 0.32 ≤ x ≤ 0.82. *Acta Crystallographica*, 62, 2006, pp. 960-965.
- [9] Li M. et al. Structural and dielectric investigation of doped Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ crystals. *Journal of applied physics*, 89, 2001, 5644-5646.
- [10] Li M. et al. Influence of Ce and Co doping ions on photorefractive effect of SBN:61 crystals. *Journal of Crystal Growth*, 211, 225-229, 2000.
- [11] Trubelja M. et al. A study of positional disorder in strontium barium niobate. *Journal and materials science*. 31, 1996, 1435-1443.
- [12] Berchmans J. et al. Structural and electrical properties of Ni_{1-x}Mg_xFe₂O₄ synthesized by citrate gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 279 (2004) 103–110.

-
- [13] PECHINI M.P. Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and Processes For Producing Some. U.S: Patent, 3, 231, p. 218, January 25, 1966.
- [14] THOMPSON M.S, WISEMAN G.H. Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. *Ceram. Int.*, p.: 281-288, 1989.
- [15] MUNIR Z.A., HOLT J.B. The combustion synthesis of refractory nitrides. *Journal of Materials Science Letters*, p. 710-714, 1987.
- [16] HWANG C. C, WU T.Y., WAN J, TSAI J.S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Materials Science and Engineering: B*, p. 49-56, 2004.
- [17] MANOHARAN S. S., PATIL K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 4, p 1012-1015, 1992.
- [18] <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>. Fityk 0.9.2 a curve fitting and data analysis program. Marcin Wojdyr, 2010.
- [19] Ipohorski, M. *Microscopia electrónica de láminas delgadas*, 1993, Universidad general de San Martín, Argentina.
- [20] MANNHEIMER W. A. *Microscopia dos materiais*. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.
- [21] Lin Huh-Tswen, Van Aken David C; and Huebner. W., "Modeling the dielectric Response and Relaxation Spectra of Relaxor Ferroelectrics", *Journal of the American Ceramic Society*, 82, No. 10, 2698-2704 (1999).
- [22] Smolienskii G. A., "Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition", *Journal of Physics Society of Japan*, 28, Suplemento, 26-30 (1970).
- [23] Kirillov V. V., Isupov, V. A., "Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition" *Ferroelectrics* 5, 3-9 (1973).

-
- [24] García O., Peláiz A., Calderón F., Amorín H. "Dielectric behavior of PLZT x/80/20 ferroelectric ceramics", *Ferroelectrics*, 294 203-210 (2003).
- [25] Li Y. et al. Low temperature preparation of nanocrystalline Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ powders using an aqueous organic gel route, *Materials Research Bulletin*, 39, 365–374, 2004.
- [26] Rendón J. et al. Síntesis y caracterización de perovskitas de LaCoO₃ por el método citrato, *Revista colombiana de física*, VOL. 38, No. 2, 2006, 906-909.
- [27] Medina C., Tirado-Mejía L., Gaona S., Raigoza C.F.V. Efecto del pH en las características de polvos cerámicos del sistema Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ Sintetizados por el método Citrato-gel. Congreso internacional de materiales CIM-2011.
- [28] Programa P. Expert, pdf: 00-039-0265, 01-073-0126.
- [29] NAKAMOTO K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. 5th edition*, 1997.
- [30] LANFREDI S., GÉNOVA D., BRITO I., LIMA A.&NOBRE M. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 990-1001, 2011.
- [31] SHARMA P.&VIRKH.S. Fabrication of Nanoparticles of Barium Carbonate/Oxalate Using Reverse Micelle Technique, *The Open Surface Science Journal*, 1, pp. 34-39, 2009.
- [32] DALAL P. V.&SARAF K. B. Growth of strontium oxalate crystals in agar-agar gel, *Bull. Mater.Sci.*, 34, 2, pp. 377–381, 2011.
- [33] TODERAŞ M.,FILIPS., &ARDELEAN I. Structural study of the Fe₂O₃-B₂O₃-BaO glass system by FTIR spectroscopy, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8, 3, pp. 1121–1123, 2006.

-
- [34] Athawale A., Majumdar M., Singh H., Navinkiran K., Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles/Fibres in Alcoholic Medium using γ -ray Technique, Defence Science Journal, Vol. 60, No. 5, September 2010, pp. 507-513
- [35] NAKAMOTO K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B. 5th edition, 1997.
- [36] Lanfredi S., Gênova D., Brito I., Lima A. and Nobre M. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder, Journal of Solid State Chemistry, pp. 990-1001, 2011.
- [37] SHARMA P.&VIRKH.S. Fabrication of Nanoparticles of Barium Carbonate/Oxalate Using Reverse Micelle Technique, The Open Surface Science Journal, 1, pp. 34-39, 2009.
- [38] Dalal P. V. and Saraf K. B. Growth of strontium oxalate crystals in agar-agar gel, *Bull. Mater.Sci.*, 34, 2, pp. 377–381, 2011.
- [39] Toderas M., Filips., and Ardelean I. Structural study of the Fe₂O₃-B₂O₃-BaO glass system by FTIR spectroscopy, Journal of optoelectronics and advanced materials, 8, 3, pp. 1121–1123, 2006.
- [40] Athawale A., Majumdar M., Singh H., Navinkiran K., Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles/Fibres in Alcoholic Medium using γ -ray Technique, Defence Science Journal, Vol. 60, No. 5, September 2010, pp. 507-513
- [41] Wang L., Sui W., Luan S., Song R., Tan J. Sintering behavior and dielectric properties of Ce doped strontium barium niobate ceramics with silica sintering additive, Materials Chemistry and Physics, Vol 134, pp. 531–535, 2012.
- [42] Jigajeni S.R., Tarale A.N., Salunkhe D.J., Joshi P.B, S.B. Kulkarni. Dielectric, magnetoelectric and magnetodielectric properties in CMFO-SBN composites, Ceramics International, vol 39, pp. 2331–2341, 2013.