

# Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química  
e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

*“Fabricación de un material semiconductor  
basado en  $BaTiO_3$ , mediante el dopado con  
 $Nb_2O_5$ ”*

**T e s i s**

Que para Obtener el Título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales  
con Especialidad en Ingeniería de Materiales

P r e s e n t a :

**Iván Alejandro Velasco Dávalos**

Asesora: M. en C. Beatriz H. Zeifert

México, D.F.

Junio 2006





SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DEPARTAMENTO DE PRÁCTICAS, VISITAS Y TITULACIÓN



T-051-06

México, D F., a 24 de mayo del 2006

Al C Pasante  
**IVAN ALEJANDRO VELASCO DAVALOS**

Av Paseo de los Bosques # 242  
Colonia Bosques de la Hacienda  
Cuautitlan Izcalli  
Estado de México  
C P 54768

Boleta.  
**2000320676**

Carrera:  
**IMM**

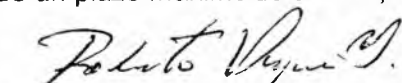
Generación:  
**2000-2004**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C M en C Beatriz Henrieta Zeifert, sea orientadora en el Tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción, Tesis Individual, con el título y contenido siguiente


**“Fabricación de un material semiconductor basado en  $BaTiO_3$  mediante el dopado con  $Nb_2O_5$  “**

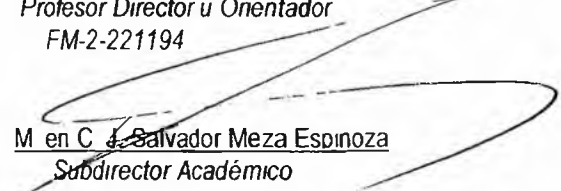
- Resumen
- Introducción
- I - Antecedentes
- II - Metodología
- III - Resultados y discusión
- Conclusiones
- Referencias bibliográficas

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado

  
Dr J Roberto Vargas García  
Presidente de Academia

  
M en C Beatriz Henrieta Zeifert  
Profesor Director u Orientador  
FM-2-221194

  
M en C Blanca Zamora Celis  
Jefa del Depto de Prácticas  
Visitas y Titulación

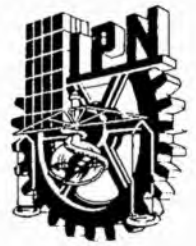
  
M en C Salvador Meza Espinoza  
Subdirector Académico



SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



### DEPARTAMENTO DE PRÁCTICAS, VISITAS Y TITULACIÓN

T-051-06

México D F a 02 de Junio del 2006

**C. IVAN ALEJANDRO VELASCO DAVALOS**

Boleta:  
**2000320676**

Carrera:  
**IMM**

Generación:  
**2000-2004**

Presente

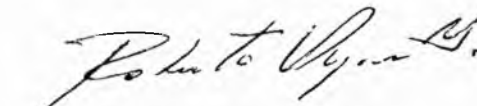
Los suscritos tenemos el agrado de informar a Usted que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado


**“Fabricación de un material semiconductor basado en  $BaTiO_3$  mediante el dopado con  $Nb_2O_5$ ”**


encontramos que el citado trabajo **TESIS INDIVIDUAL**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESION** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron

Atentamente

**JURADO**

  
**Dr. Jorge Roberto Vargas García**  
**Presidente**

  
**Dra. Lucia Téllez Jurado**  
**Vocal**

  
**M en C Beatriz Henrieta Zeifert**  
**Secretario**

## **Dedicatorias.**

A MIS PADRES por darme la vida, por su apoyo, por su incondicional esfuerzo en alentarme y llevarme por el camino en cada momento.

A mi Mamá por ser la parte sensible, amorosa y alegre de mi vida

A mi Papá por brindarme las herramientas necesarias para ser una persona de bien y formar mi carácter

A MIS HERMANOS por estar a mi lado en todo momento.

A Lili por ser mi cómplice, .

A mis Abuelitas.

A LILIA por ser la luz que me guía en la vida, por tu amor, confortación, comprensión y paciencia (NVJXS F y L)

A mi profe Carlos por sus sabios consejos de siempre.

A toda mi familia y todas las personas que tuvieron un lugar en mi vida.

## **Agradecimientos.**

A ese ente enigmático

A las instituciones publicas que dieron parte a mi formación académica, cultural y profesional

Al IPN por darme cobijo y complementar mi formación académica

**SOLO LECTURA**

## Índice General

	Pág.
Resumen.....	1
Introducción.....	2
1. Antecedentes.....	4
1.1 Características del BaTiO <sub>3</sub> Puro.....	4
1.2 Estructura Cristalina del BaTiO <sub>3</sub> .....	6
1.3 Modificaciones del BaTiO <sub>3</sub> para uso en Capacitores Dieléctricos.....	7
1.3.1 Composiciones Convencionales.....	7
1.3.2 Soluciones Sólidas.....	9
1.3.3 Materiales de Grano Fino.....	10
1.4 Química de Defectos en la Estructura Cristalina.....	11
1.4.1 Consideraciones Generales.....	12
1.4.2 Defectos en Óxidos no Estequiométricos.....	17
1.4.2.1 Óxidos con Deficiencia de Oxígeno.....	17
1.4.2.2 Óxidos con Deficiencia de Metal.....	18
1.4.3 Difusión.....	20
1.4.3.1 Mecanismo de Vacancia.....	20
1.4.3.2 Mecanismo Intersticial.....	21
1.4.3.3 Mecanismo de Desalojo por Intersticiales.....	21
1.4.3.4 Mecanismo de Divacancia.....	21

1.4.4 Defectos en Estructuras Tipo Perovskita.....	22
1.4.4.1 Consideraciones Generales.....	22
1.4.4.2 Incorporación de Impurezas Anisovalentes.....	23
1.4.5 Elementos Dopantes en BaTiO <sub>3</sub> .....	24
1.5 Procesamiento de Cerámicos.....	28
1.5.1 Compactación Isostática.....	28
1.5.2 Sinterización.....	29
1.6 Determinación de Parámetros de Red.....	30
1.6.1 Método Nelson-Riley.....	30
1.7 Propiedades Relevantes.....	33
1.7.1 Aplicaciones del BaTiO <sub>3</sub> .....	33
1.7.2 Conducción Eléctrica.....	33
1.7.3 Propiedades Dieléctricas.....	35
1.7.4 Capacitores Cerámicos.....	37
1.7.5 Antecedentes Históricos.....	38
1.7.6 Ferroelectricidad en Capacitores Tecnológicos.....	39
1.7.7 Tecnología en Capacitores Cerámicos.....	41
1.7.8 Estructura de un Capacitor.....	42
1.7.9 Capacitores Dieléctricos Multicapa.....	45

2. Metodología.....	49
2.1 Diagrama Experimental.....	49
2.2 Materia Prima.....	51
2.3 Determinación de las Condiciones de Homogeneización.....	51
2.4 Volumen de la Celda Unitaria como Función de la Concentración de Nb <sup>5+</sup> .....	53
2.5 Determinación del Punto de Mínima Resistividad.....	54
2.6 Caracterización Microestructural.....	54
2.7 Determinación de la Temperatura de Curie.....	55
3. Resultados y Discusión.....	56
3.1 Tratamiento Térmico.....	56
3.2 Resistividad.....	59
3.3 Microestructura.....	61
3.4 Temperatura de Curie.....	63
3.5 Conclusiones.....	64
4. Referencias .....	65



## Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1.1.1 Constante dieléctrica contra temperatura para diferentes tamaños de grano (Cerámicos AVX).....	5
Figura 1.2.1 Estructura de perovskita que presenta el BaTiO <sub>3</sub> .....	6
Figura 1.3.1.1 Representación de una estructura policristalina.....	8
Figura 1.3.1.2 Cambios relativos en la constante dieléctrica contra temperatura...	9
Figura 1.3.3.1 Tamaño de grano límite para la formación de dominios ferroeléctricos.....	11
Figura 1.5.1.1 Etapas del prensado isostático.....	28
Figura 1.7.3.1 Diagramas de circuito equivalente: (a) celda capacitadora; (b) corriente de carga y pérdida; (c) tangente de pérdida de un dieléctrico típico.....	35
Figura 1.7.6.1. Curva de histéresis ferroeléctrica.....	40
Figura 1.7.6.2 Constante dieléctrica relativa y tangente de pérdida para el BaTiO <sub>3</sub> policristalino.....	40
Figura 1.7.8.1 Capacitor de disco.....	43
Figura 1.7.8.2 Esquema de un capacitor cerámico multicapa.....	44
Figura 1.7.9.1 Cambios en la constante dieléctrica relativa con respecto a la temperatura para diferentes tamaños de grano (Cerámicos AVX).....	46
Figura 2.1 Diagrama de flujo experimental.....	50

Figura 3.1.1 Cambio volumétrico en la celda unitaria del BaTiO <sub>3</sub> como función del tiempo de sinterización a una temperatura constante de 1500 °C...	57
Figura 3.1.2 Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Nb <sup>5+</sup> .....	58
Figura 3.1.3 Difractogramas correspondientes a cada concentración de dopante en el BaTiO <sub>3</sub> .....	59
Figura 3.2.1 Efecto de la resistividad con respecto a la concentración de Nb <sup>5+</sup> ....	60
Figura 3.3.1 Efecto del tamaño de grano con respecto a la concentración de Nb <sup>5+</sup> .....	62
Figura 3.3.2 Microestructura de piezas sinterizadas a 1500°C durante 5 horas utilizando (a) 0.05 % at, (b) 0.2 % at (c) 0.5 % at, (d) 1.0 % at de Nb <sup>5+</sup> .....	63
Figura 3.4.1 Transición de Curie a diferentes concentraciones de Nb <sup>5+</sup> .....	63

---

---

**Índice de Tablas**

	Pág.
Tabla 1.4.1.1 Nomenclatura Kröger-Vink para defectos del tipo iónico.....	12
Tabla 1.7.7.1 Constantes Dieléctricas a 25 °C.....	42
Tabla 2.2.1 Características específicas comerciales del BaTiO <sub>3</sub> y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	51
Tabla 2.3.1 Condiciones de operación del horno Carbolite CTF 12/66/550.....	52
Tabla 2.4.1 Condiciones de operación del difractómetro de rayos X (Siemens D5000).....	53
Tabla 3.1.1 Volumen de la celda unitaria como función del tiempo de sinterización.....	56
Tabla 3.2.1 Dispositivos de BaTiO <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Nb <sup>5+</sup> y su resistividad correspondiente.....	60

**Índice de Ecuaciones**

	Pág.
Ecuación 1.4.1.1.....	14
Ecuación 1.4.1.2.....	14
Ecuación 1.4.1.3.....	15
Ecuación 1.4.1.4.....	15
Ecuación 1.4.1.5.....	15
Ecuación 1.4.1.6.....	15
Ecuación 1.4.1.7.....	15
Ecuación 1.4.1.8.....	16
Ecuación 1.4.1.9.....	16
Ecuación 1.4.1.10.....	16
Ecuación 1.4.2.1.....	17
Ecuación 1.4.2.2.....	17
Ecuación 1.4.2.3.....	17
Ecuación 1.4.2.4.....	18
Ecuación 1.4.2.5.....	18
Ecuación 1.4.2.6.....	18
Ecuación 1.4.2.7.....	18
Ecuación 1.4.2.8.....	18
Ecuación 1.4.2.9.....	19

Ecuación 1.4.2.10.....	19
Ecuación 1.4.2.11.....	19
Ecuación 1.4.2.12.....	19
Ecuación 1.4.2.13.....	19
Ecuación 1.4.2.14.....	20
Ecuación 1.4.2.15.....	20
Ecuación 1.4.3.4.....	22
Ecuación 1.4.5.1.....	25
Ecuación 1.4.5.2.....	26
Ecuación 1.4.5.3.....	26
Ecuación 1.4.5.4.....	26
Ecuación 1.4.5.5.....	27
Ecuación 1.4.5.6.....	27
Ecuación 1.4.5.7.....	27
Ecuación 1.6.1.1.....	30
Ecuación 1.6.1.2.....	31
Ecuación 1.6.1.3.....	31
Ecuación 1.6.1.4.....	31
Ecuación 1.6.1.5.....	31

Ecuación 1.6.1.6.....	31
Ecuación 1.6.1.7.....	31
Ecuación 1.6.1.8.....	32
Ecuación 1.6.1.9.....	32
Ecuación 1.6.1.10.....	32
Ecuación 1.6.1.11.....	32
Ecuación 1.7.2.1.....	33
Ecuación 1.7.2.2.....	33
Ecuación 1.7.2.3.....	33
Ecuación 1.7.2.4.....	34
Ecuación 1.7.2.5.....	34
Ecuación 1.7.2.6.....	34
Ecuación 1.7.2.7.....	34
Ecuación 1.7.2.8.....	34
Ecuación 1.7.3.1.....	35
Ecuación 1.7.3.2.....	35
Ecuación 1.7.3.3.....	35
Ecuación 1.7.3.4.....	35
Ecuación 1.7.3.5.....	36

Ecuación 1.7.3.6.....	36
Ecuación 1.7.3.7.....	36
Ecuación 1.7.3.8.....	36
Ecuación 3.1.....	56
Ecuación 3.2.1.....	59
Ecuación 3.2.2.....	59

SOLO LECTURA

## Resumen

El Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) se comporta como un aislante eléctrico. Sin embargo, agregando un dopante en la cantidad adecuada, se mejora la conductividad eléctrica presentando un carácter semiconductor. La semiconducción es una condición necesaria para construir sensores tales como termistores de Coeficiente Positivo de Resistividad con respecto a la Temperatura (CPRT), capacitores, etc.

El objetivo de este trabajo fue encontrar la concentración adecuada de Niobio ( $\text{Nb}^{5+}$ ) que debe ser disuelto para lograr que el  $\text{BaTiO}_3$  sea semiconductor.

Se prepararon piezas con diferentes concentraciones de  $\text{Nb}^{5+}$  (0.05 – 1% at) partiendo de una mezcla de polvos de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.99 % pureza); posteriormente se compactaron y se fabricaron pastillas de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor. Después, las pastillas fueron sometidas a un tratamiento térmico de solubilización al cuál se logra una difusión eficaz y se calcularon los parámetros de red de la celda unidad mediante difracción de rayos X. Se encontró que el tratamiento adecuado es de 1500 °C – 5h. La muestra que tuvo menor resistividad fue la que contenía 0.2 % at. de  $\text{Nb}^{5+}$ . Mediante Microscopía Electrónica de Barrido se encontró que, en general, el tamaño de grano va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de dopante agregado; y se empleó un Calorímetro Diferencial de Barrido hallando que, a una concentración de 0.2 % at. de  $\text{Nb}^{5+}$ , la temperatura de Curie disminuye a 112.91°C.



## Introducción

Los materiales cerámicos son materiales que comúnmente contienen elementos metálicos y no metálicos. Las propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas, así como sus diversas aplicaciones, dependen del arreglo atómico y de la microestructura. Estos materiales son los que han registrado más avances para la industria aeroespacial y electrónica <sup>[1]</sup>.

El titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) es un cerámico con estructura tetragonal que tiene un comportamiento ferroeléctrico; esto es, es un dipolo eléctrico permanente que permite una gran polarización en respuesta a un campo eléctrico. Cuando este material sobrepasa la temperatura de transición conocida como de Curie o también llamada temperatura crítica, que en este caso es de  $120^\circ\text{C}$ , sufre una transformación a la fase cúbica llamada perovskita. Este material de celda unitaria simétrica es paraeléctrico, y sólo es posible una pequeña polarización cuando el campo eléctrico aplicado causa un pequeño dipolo inducido <sup>[2]</sup>.

El  $\text{BaTiO}_3$  puro se comporta como un aislante eléctrico, sin embargo, la red cristalina de perovskita puede ser fácilmente modificada por sustitución catiónica; esto es, agregando un dopante en la cantidad adecuada, se logra mejorar la conductividad eléctrica convirtiéndose éste en un conductor tipo-n <sup>[3-5]</sup>. El niobio es uno de los cationes más comúnmente empleados para reducir la temperatura de Curie, y al mismo tiempo, para controlar el crecimiento de grano <sup>[4]</sup>. Cuando la cantidad de niobio se incrementa de 0.3 a 0.5% at., el  $\text{BaTiO}_3$  se convierte nuevamente en un material aislante <sup>[3,6]</sup>. Esto es debido a la formación de defectos iónicos los cuales compensan la carga extra del elemento donador <sup>[7]</sup>. El  $\text{BaTiO}_3$  dopado con  $\text{Nb}^{5+}$  es un material ampliamente utilizado para construir dispositivos tales como termistores de Coeficiente Positivo de Resistividad con respecto a la Temperatura (CPRT), capacitores, etc <sup>[8-9]</sup>.

La intención de agregar elementos dopantes donadores de electrones, como es el caso de  $\text{Nb}^{5+}$ , es la de crear regiones semiconductoras dentro de los granos de  $\text{BaTiO}_3$ . Se crea un exceso de carga positiva pero, la condición de neutralidad eléctrica de la red, requiere que esa carga positiva sea compensada por defectos iónicos negativos o por electrones libres <sup>[10]</sup>.

La resistividad eléctrica del titanato de bario dopado con elementos donadores de electrones crece enormemente al elevar la temperatura en pequeños intervalos; este efecto es llamado Coeficiente Positivo de Resistividad con respecto a la Temperatura (CPRT), y ocurre cuando se trabaja cerca de la temperatura de Curie ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) donde sucede la transición de ferroeléctrico a paraeléctrico <sup>[11]</sup>. Este parámetro es muy importante para determinar la temperatura de operación de los dispositivos electrónicos <sup>[12]</sup>.

Cuando se agregan solutos anisovalentes al  $\text{BaTiO}_3$  como es el caso de  $\text{Nb}^{5+}$ , se rompe la neutralidad eléctrica del material, por lo que se estimulan mecanismos que tienden a reestablecer el equilibrio eléctrico. Uno de estos mecanismos libera electrones lo que mejora la conductividad del material; sin embargo, ya que los mecanismos de compensación ocurren simultáneamente, a una determinada concentración de  $\text{Nb}^{5+}$  agregado, el  $\text{BaTiO}_3$  alcanza un máximo nivel de conductividad. Además, al agregar el soluto, se tendrá repercusiones tanto en la microestructura como en la temperatura de Curie <sup>[13]</sup>.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue encontrar la concentración adecuada de  $\text{Nb}^{5+}$  que se difunde para lograr que el  $\text{BaTiO}_3$  sea semiconductor. Para ello, se estableció un tratamiento térmico adecuado al cuál el  $\text{Nb}^{5+}$  se difunde de manera efectiva dentro de la celda unitaria de  $\text{BaTiO}_3$ ; se fijó la concentración de  $\text{Nb}^{5+}$  a la que corresponde una resistividad eléctrica mínima y por último, se determinaron las repercusiones en la microestructura, así como en la temperatura de Curie.

## 1 Antecedentes

### 1.1 Características del BaTiO<sub>3</sub> Puro.

El BaTiO<sub>3</sub> se fabrica generalmente al hacer reaccionar BaCO<sub>3</sub> con TiO<sub>2</sub> a una temperatura aproximada de 1100 °C. Cabe mencionar que los métodos químicos de preparación han llegado a ser muy populares. El polvo precipita de una solución empleando oxalatos u óxidos alcalinos. Esto permite temperaturas de calcinación menores a 700 °C. Cualquiera que sea la técnica, la tendencia actual es producir los polvos con un control de pureza, relación Ba/Ti y el tamaño de partícula mejorados. Esto ayuda a conseguir microestructuras reproducibles y propiedades dieléctricas constantes en el producto sinterizado <sup>[14]</sup>.

Cuando el cerámico de BaTiO<sub>3</sub> se enfría desde los 125°C, la celda unitaria (la cual es cúbica a altas temperaturas) se vuelve tetragonal y adquiere una carga dipolar en su lado menor. Esto crea tensiones en el cerámico. Cuando los granos son mayores a 3 μm, se favorece la formación de paredes de dominios a 90°. Esto tiende a disminuir las tensiones y, por lo tanto, el material alcanza una constante dieléctrica, a temperatura ambiente, de 1500-1900 <sup>[14]</sup>.

Cuando en el proceso se controla el crecimiento del tamaño de grano a 1.5 μm o menos, no se forman los dominios a 90°. Por lo tanto, el material mantiene los esfuerzos residuales y la constante dieléctrica va de 2500-3500. En la figura 1.1.1 se hace la comparación de las constantes dieléctricas contra la temperatura de BaTiO<sub>3</sub> no dopado con granos grandes y pequeños <sup>[14]</sup>.

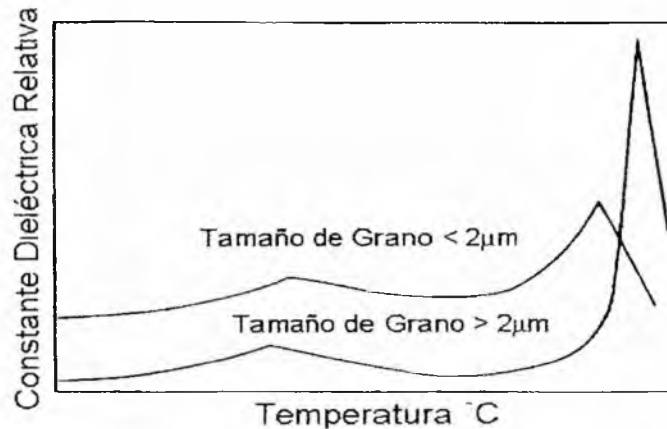


Figura 1.1.1 Constante dieléctrica contra temperatura para diferentes tamaños de grano.

Los picos de constante dieléctrica del  $\text{BaTiO}_3$  están cerca de  $120^\circ\text{C}$ . Otros picos más pequeños se presentan en las transiciones de tetragonal - ortorrómbico y de ortorrómbico - romboédrico, a las temperaturas de  $17^\circ\text{C}$  y  $-70^\circ\text{C}$  respectivamente.

La forma estable a temperatura ambiente es la tetragonal y tiene comportamiento ferroeléctrico. Como resultado, exhibe histéresis en la polarización cuando se aplica un campo eléctrico. Para aplicaciones capacitivas, se debe eliminar esta ferroelectricidad para minimizar las pérdidas de energía invertida para despolarizar el material <sup>[14]</sup>.

La magnitud de la constante dieléctrica puede considerarse como la responsable de los dipolos en las celdas unitarias; es decir, de sus desplazamientos de carga bajo un voltaje aplicado. Cuando se alinean los dipolos con voltaje de corriente directa cambia la constante dieléctrica y el material es, por lo tanto, un dieléctrico no lineal. Esto es a diferencia de un no-ferroeléctrico un dieléctrico lineal en el cual la constante dieléctrica no es función del voltaje aplicado <sup>[14]</sup>.

El descubrimiento del  $\text{BaTiO}_3$  abrió la presente era de los materiales cerámicos dieléctricos.

Su alta constante dieléctrica fue descrita por primera vez en los estados unidos en 1942. El  $\text{BaTiO}_3$  ha llegado a ser en la actualidad el material dieléctrico básico para construir capacitores.

Se comenzó utilizando en combinación con otros materiales. Los principales requisitos para su aplicación son su alta capacitancia y capacitancia estable sobre el rango de temperatura de uso del componente. El rango de temperatura utilizado es de  $-55$  a  $125$  °C, o segmentos dentro de ese rango. La formulación de los dieléctricos base titanato son un tanto empíricos, pero sus composiciones están basadas en muchos principios teóricos <sup>[15]</sup>.

## 1.2 Estructura Cristalina del $\text{BaTiO}_3$ .

El  $\text{BaTiO}_3$  es un material cerámico cristalino que a temperatura ambiente presenta estructura tetragonal y tiene un comportamiento ferroeléctrico, pero cuando este material sobrepasa la temperatura de transición o también llamada temperatura crítica que en este caso es de  $120$ °C, sufre una transformación a la fase cúbica llamada perovskita. Este material de celda unitaria simétrica es paraeléctrico <sup>[1]</sup>.

El  $\text{BaTiO}_3$  al tener estructura de perovskita, presenta en las esquinas de un cubo los átomos de bario; los átomos de oxígeno llenan los sitios centrados en las caras y un átomo de titanio ocupa el sitio centrado en el cuerpo tal como se muestra en la figura 1.2.1<sup>[1]</sup>.

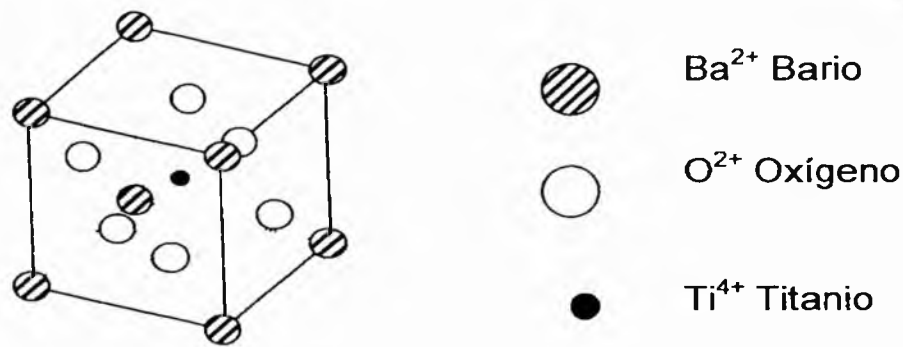


Figura 1.2.1 Estructura de perovskita que presenta el  $\text{BaTiO}_3$ .

### 1.3 Modificaciones del BaTiO<sub>3</sub> para uso en Capacitores Dieléctricos.

Para aplicaciones capacitadoras, el BaTiO<sub>3</sub> se modifica de tal manera que la constante dieléctrica ( $K$ ) es menos dependiente de la temperatura. De manera alternativa, se incrementa significativamente  $K$  cambiando su pico cerca de la temperatura ambiente <sup>[14]</sup>.

#### 1.3.1 Composiciones Convencionales.

La red cristalina de perovskita del BaTiO<sub>3</sub> puede ser fácilmente modificada por sustituciones catiónicas. Cuando el ion que se quiere sustituir tiene la misma carga que el ion que se quiere reemplazar; por ejemplo, Sr<sup>2+</sup> por Ba<sup>2+</sup> o Zr<sup>4+</sup> por Ti<sup>4+</sup>, entonces el efecto de la solución sólida puede ser muy grande. Muchas sustituciones tienen el efecto de mover el pico más importante de la constante dieléctrica (es decir, el punto de Curie) hacia temperaturas más bajas <sup>[14]</sup>.

Las composiciones de capacitores designadas comercialmente como Z5U, están diseñadas para tener un pico alto de constante dieléctrica justo debajo de la temperatura ambiente. Estos tienen tamaños de grano  $\geq$  a 3 $\mu$ m y contienen BaTiO<sub>3</sub> con alrededor de 15% mol de CaZrO<sub>3</sub>. El zirconio incrementa la altura del pico de la constante dieléctrica disminuyendo el punto de Curie y acercando las tres transiciones cristalográficas a la temperatura ambiente, y el calcio ensancha el pico favoreciendo la estabilidad térmica, es decir, los cambios en  $K$  no son muy abruptos con respecto a los cambios en la temperatura.

Para algunas aplicaciones capacitadoras, la constante dieléctrica no debe variar de más de 15% de -55 a 125°C. Esto se logra en composiciones de constantes dieléctricas intermedias (comercialmente conocidos como X7R o BX), las cuales contienen regularmente iones adicionales con carga más alta que los iones a los que reemplazan; por ejemplo, Nb<sup>5+</sup> por Ti<sup>4+</sup> o Nd<sup>3+</sup> por Ba<sup>2+</sup>.

Estos iones donadores inhiben el crecimiento de grano durante la sinterización cuando se presentan en concentraciones de alrededor de 1% o más <sup>[16]</sup>, y con tamaños de grano de 1  $\mu\text{m}$ . Su estabilidad se obtiene construyendo el cerámico con una inhomogeneidad controlada. Se hace reaccionar previamente  $\text{BaCO}_3$  (calcinado) y  $\text{TiO}_2$  con polvo de  $\text{BaTiO}_3$ . Esto elimina cerca del 15 % de  $\text{CO}_2$  que podría impedir la densificación si está presente durante la sinterización. Cuando dicho  $\text{BaTiO}_3$  calcinado se mezcla con un dopante donador y posteriormente sinterizado, sólo una pequeña cantidad del donador se difunde dentro de los granos de  $\text{BaTiO}_3$ . Por lo tanto, el cerámico sinterizado tiene una concentración muy baja del donante en los núcleos del grano, pero existe una solubilidad considerable del dopante en las regiones que rodean los núcleos en donde se da lugar al crecimiento del grano (figura 1.3.1.1) <sup>[14,17]</sup>.

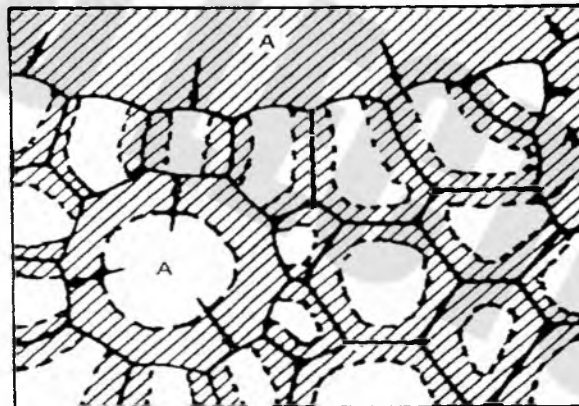


Figura 1.3.1.1 Representación de una estructura policristalina.

Los cerámicos que tienen tamaño de grano cerca de 1  $\mu\text{m}$  y que son fabricados a partir de polvos con tamaño de partícula de 0.75  $\mu\text{m}$ , tienen sólo una pequeña cantidad del dopante en apenas 40% del total del volumen. Las relaciones en volumen de las dos regiones son determinadas por la relación de tamaño de cristalita del polvo original con el tamaño de grano del cerámico sinterizado <sup>[14]</sup>.

El cerámico sinterizado muestra dos picos de constante dieléctrica (figura 1.3.1.2), una a 125 °C aproximadamente provocado por los núcleos de granos sin dopar, y un segundo pico a temperaturas más bajas como consecuencia de regiones de crecimiento de grano altamente dopados [14,16].

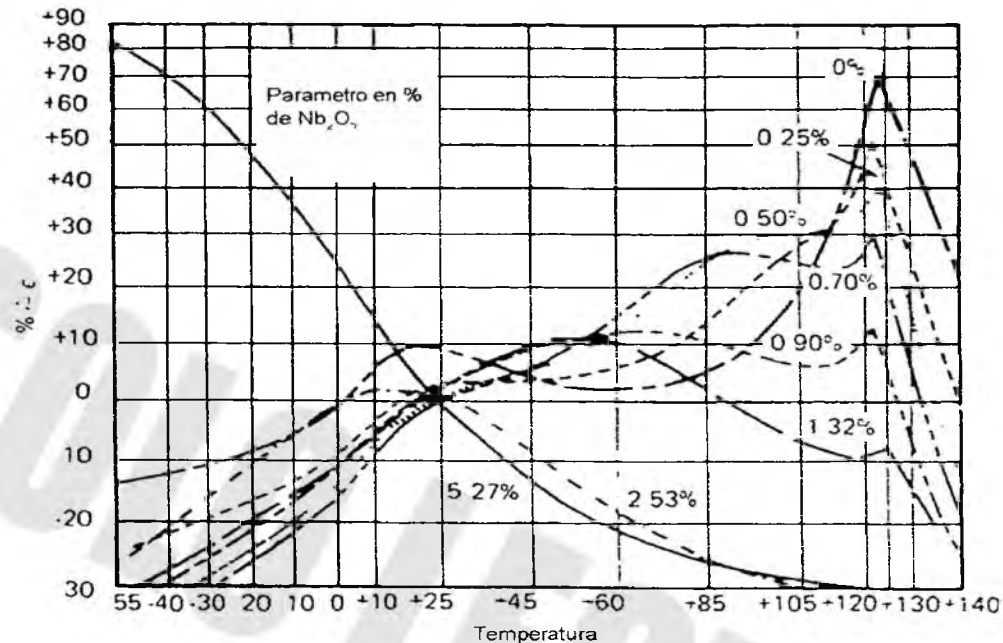


Figura 1.3.1.2 Cambios relativos en la constante dieléctrica contra temperatura.

### 1.3.2 Soluciones Sólidas.

Una solución sólida se forma cuando, al adicionar átomos de soluto a un material disolvente, la estructura cristalina se mantiene relativamente y no se forma ninguna otra estructura. Además, aparecen defectos puntuales debido a las impurezas sustitucionales o intersticiales. En la primera de ellas, los átomos de soluto reemplazan o sustituyen a los átomos del disolvente. Existen varios factores que determinan el grado de solubilidad. Una condición es el factor tamaño: cantidades apreciables de soluto pueden acomodarse en un disolvente sólido sólo si la diferencia entre radios atómicos es menor del 15% [18].



La solución sólida con un componente isoestructural ensancha el pico de Curie. Esto fue percibido por primera vez en soluciones sólidas de  $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$  y muchas de tales combinaciones son conocidas en la actualidad <sup>[15]</sup>.

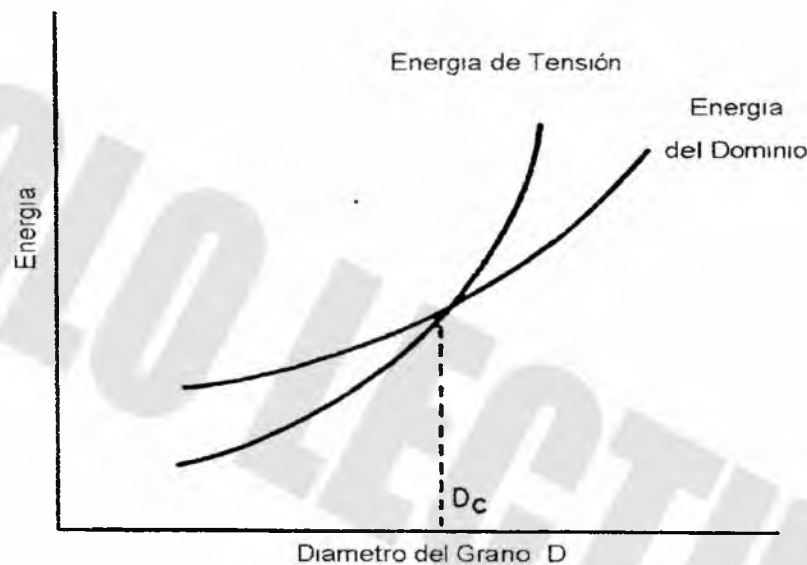
La magnitud del ensanchamiento del pico que acompaña la solución sólida no permite a sí mismo una capacitancia útil contra la temperatura característica. Sin embargo, el proceso de solubilidad limitada o no equilibrada puede promover la formación de dos o más soluciones sólidas, cada una con sus picos de Curie correspondientes. Cuando una fase con un pico alto de permitividad coexiste con un material de baja permitividad, su pico de permitividad resultante es menos intenso <sup>[15]</sup>.

### 1.3.3 Materiales de Grano Fino.

La reducción de tamaño de grano del cerámico de  $\text{BaTiO}_3$  por debajo de  $1 \mu\text{m}$  de diámetro tiene un efecto de decremento en la capacitancia contra la temperatura. La microestructura de un cerámico de grano grande contiene maclas a "90°" formados para reducir los esfuerzos de tensión generados cuando el eje  $c$  se alarga pasando de una simetría cúbica a tetragonal; en el estado de tensión se exhibe la más alta permitividad <sup>[15]</sup>.

Los planos de límite en los dominios tienen energía superficial proporcional al cuadrado del diámetro de grano; la energía de tensión responsable de la formación de dominios, efecto del volumen, se relaciona con el cubo del diámetro del grano. Como se indica en la figura 1.3.3.1, cuando se disminuye el tamaño de grano, se alcanza un tamaño crítico  $D_c$  en donde es energéticamente menos costoso soportar una energía de tensión que disminuirlo por formación de maclas.

El cerámico en el cuál se presenta esta condición, tendrá un tamaño de grano promedio del orden de  $1\ \mu\text{m}$  o menos y no será maclado; es decir, cada grano comprende dominio sencillo y tiene una orientación de polarización espontánea, tiene tensión, y tiende a ser cúbica. La permitividad de un cerámico bajo esta condición será más grande que estando sin tensión interna, teniendo un valor a temperatura ambiente de 2000 aproximadamente, comparado con 1400 para granos más grandes <sup>[15]</sup>.



#### 1.3.3.1 Tamaño de grano límite para la formación de dominios ferroeléctricos.

### 1.4 Química de Defectos en la Estructura Cristalina.

Las estructuras de los materiales cerámicos contienen una gran diversidad de imperfecciones y defectos al igual que los materiales metálicos; en este caso, el proceso básico de difusión en sólidos iónicos requiere la presencia de defectos puntuales en la estructura cristalina <sup>[17]</sup>.

### 1.4.1 Consideraciones Generales.

Para describir convenientemente los procesos que involucran defectos reticulares en los cerámicos, es necesario contar con una notación apropiada para el efecto. La notación mas utilizada es la de Kröger Vink (ver tabla 1.4.1.1) [17].

La conductividad está, por lo tanto, estrechamente relacionada a la existencia de estos defectos iónicos, de los cuales hay cuatro tipos: (1) Vacancias catiónicas, (2) intersticios catiónicos, (3) vacancias aniónicas, y (4) intersticios aniónicos. La tabla de abajo muestra la nomenclatura Kröger-Vink, mencionada anteriormente, para los diferentes tipos de defectos iónicos [15].

Tabla 1.4.1.1 Nomenclatura Kröger-Vink para defectos del tipo iónico.

Símbolo	Definición*
$M_M$	Catión en un sitio de red regular
$X_X$	Anión en un sitio de red regular
$V_M$	Vacancia catiónica
$V_M''$	Carga efectiva en una vacancia catiónica
$M_i$	Catión en un sitio intersticial
$M_i^{**}$	Carga efectiva en un intersticio catiónico
$X_i$	Anión en un sitio intersticial
$X_i''$	Carga efectiva en un intersticio aniónico
$V_X$	Vacancia aniónica
$V_X^{**}$	Carga efectiva en una vacancia aniónica

\* Se hace referencia a una red MX [15]

Dado que en muchos sistemas cerámicos los átomos del material pueden ser visualizados como iones con cierta carga eléctrica, los defectos reticulares tendrán en muchos casos, una carga eléctrica asociada. Consideremos los varios defectos que podrían existir en un compuesto imaginario MX, en donde M generalmente representa un catión y X un anión <sup>[17]</sup>.

Vacancias. Cuando hay un sitio reticular vacante se denota como  $V_M$  o  $V_X$  si ese lugar vacante debiera ser ocupado por un catión M o por un anión X respectivamente <sup>[17]</sup>.

Átomo Intersticial. Los iones que ocupan un intersticio en la red son denotados por  $M_i$  o  $X_i$  si el intersticio es ocupado por un ion M o X respectivamente.

Asociaciones. Es posible que varios defectos estén asociados. Esto se expresa encerrando a los defectos asociados dentro de un paréntesis. Por ejemplo  $(V_M V_X)$ .

Sustituciones. El lugar que el ion está sustituyendo se indica como subíndice. Por ejemplo, si un ion de Na estuviera colocad en un sitio reticular M se indicaría como  $Na_M$  <sup>[17]</sup>.

Electrones libres y Huecos electrónicos. Hay materiales cuyas condiciones permiten la existencia de electrones libres o huecos electrónicos. En tales casos se denotan como  $e'$  o como  $h^*$ . El apóstrofe indica una carga eléctrica negativa mientras que el punto indica una carga eléctrica positiva <sup>[17]</sup>.

Iones desubicados. Es posible que en algunos casos un ion M esté colocado en un sitio correspondiente a un ion X, lo cual se expresa como  $M_X$  <sup>[17]</sup>.

Defectos asociados con una carga eléctrica. Un ion se asocia con una carga eléctrica lo cual se denota por un signo  $+$  o uno  $-$  como superíndice, por ejemplo  $\text{Na}^+$ . Sin embargo, si un ion está ausente en la red cristalina, entonces la vacancia correspondiente tendrá una carga eléctrica asociada, lo cual se expresa como un apóstrofe o un punto colocados como superíndice. Por ejemplo, en el caso del ion  $\text{Na}^+$ , la vacancia se denotaría como  $V'_{\text{Na}}$  [17].

Los defectos pueden ser generados en un sólido por (1) equilibrio termodinámico (Schottky, Frenkel), (2) sustitución química, (3) oxidación o reducción, y (4) radiación energética. Los defectos termodinámicos de Schottky y Frenkel se pueden clasificar como defectos inherentes, cualquiera de ellos siempre están presentes en un sólido iónico en cualquier temperatura por arriba del cero absoluto. La formación de estos defectos incrementa la entropía del sólido, por ello disminuye la energía libre en su conjunto [15].

Las relaciones para la formación del defecto Schottky está dado por:



y por:

$$n_s = n e^{-w_s/2kT} \quad (1.4.1.2)$$

Donde  $n_s$  es la concentración de los defectos Schottky y  $w_s$  es la energía de activación para la formación del defecto. Los defectos Schottky normalmente se forman en estructuras fuertemente empaquetadas (cúbica centrada en las caras, hexagonal) tales como los haluros alcalinos, óxidos MO y el corundo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) cuando tales estructuras no acomodan fácilmente iones intersticiales. Se considera que las vacancias aniónicas y catiónicas se forman por separado y migran a la superficie del cristal, por ello, se incrementa el volumen y disminuye su densidad [15].

La relación para los defectos Frenkel se puede escribir como:



o



y

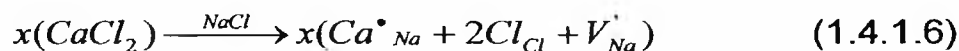
$$n_f = (nn^*)^{1/2} e^{-w_f/2kT} \quad (1.4.1.5)$$

donde  $n_f$  es la concentración de los defectos Frenkel,  $n^*$  es el número de sitios intersticiales, y  $w_f$  es la energía de activación de la formación de defectos. Los defectos Frenkel se forman en estructuras más abiertas ( $\text{CaF}_2$ ), donde hay una disparidad de carga y de tamaño entre los cationes y los aniones.

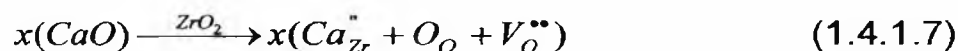
Se incluyen también sólidos tales como  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , y haluros de Ag y Cu. Los sólidos Frenkel son por lo regular conductores electrónicos a bajas temperaturas, debido a que prevalecen enlaces covalentes, por ejemplo, en los haluros de Cu [15].

La sustitución química puede tener como resultado cualquiera de los cuatro defectos formados en un cristal y se indican de la siguiente manera:

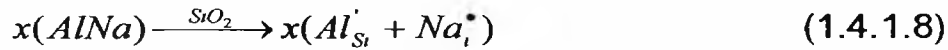
1. Vacancia catiónica:



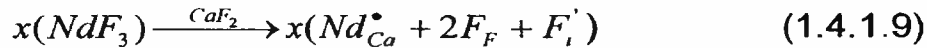
2. Vacancia aniónica



## 3. Intersticio catiónico

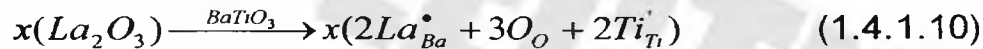


## 4. Intersticio aniónico



Las limitaciones en la sustitución son que los iones impactados deben estar dentro del  $\pm 15\%$  del tamaño iónico como se mencionó con anterioridad, que no hay gran disparidad en el estado de valencia, y su estructura de coordinación es similar <sup>[15]</sup>.

Cualquier otra condición lleva a la sustitución limitada del ion en la red principal. La sustitución química también puede utilizarse para cambiar la valencia en el material, por ejemplo:



En donde se indica una reducción de iones  $\text{Ti}^{4+}$  al estado  $\text{Ti}^{3+}$  dando lugar a una compensación del incremento de la carga en el sitio A en el  $\text{BaTiO}_3$ . La yuxtaposición de iones  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  en sitios equivalentes facilita la transferencia o brinco de electrones de los iones  $\text{Ti}^{3+}$  a los iones  $\text{Ti}^{4+}$  con un incremento de la conducción tipo n, dependiendo de la concentración de los iones  $\text{Ti}^{3+}$  <sup>[15]</sup>.

Este mecanismo define otro tipo de defecto puntual, el polaron, que es un hueco o un electrón atrapado en un átomo, un ion o una vacancia en particular. El hueco o electrón y su campo de polarización pueden ser considerados como una partícula cuando se propaga a través del cristal, normalmente por el brinco de un ion al otro como se indicó anteriormente.

Si la dimensión del campo de polarización es pequeña comparada con la dimensión de la red en el cristal, esta entidad es descrita como un pequeño polaron <sup>[15]</sup>.

#### 1.4.2 Defectos en Óxidos no Estequiométricos.

Los defectos puntuales que se forman en los óxidos como resultado del equilibrio en el ambiente de fase gaseosa puede ocurrir de dos formas diferentes: (1) por deficiencia de oxígeno (exceso de metal) o (2) por deficiencia de metal (exceso de oxígeno) con respecto a la composición estequiométrica <sup>[15]</sup>.

##### 1.4.2.1 Óxidos con Deficiencia de Oxígeno.

Para tal óxido, el conjunto de reacciones estequiométricas se puede escribir como:



La vacancia de oxígeno se forma por la transferencia de un átomo de oxígeno en un sitio de red normal al estado gaseoso:



Cuando la vacancia tiene dos electrones atrapados, puede comportarse como un donador y puede llegar a ser simple o doblemente ionizado. Esto podría conducir a una conducción del tipo n a altas temperaturas en óxidos de valencia modificada tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, y CaO. Los electrones libres también pueden llegar a asociarse con cationes de valencia variable y ocurrir las siguientes reacciones <sup>[15]</sup>:

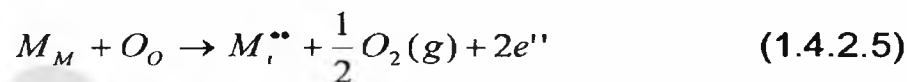






La ecuación (1.4.2.3) es la reacción más común y lleva a una conducción de salto tipo n en óxidos tales como  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$ , y  $Nb_2O_5$ .

En el caso de exceso de átomos metálicos, tales átomos pueden encontrarse en los intersticios:



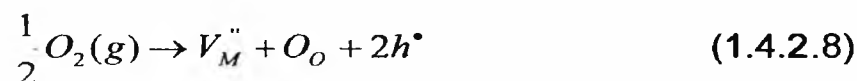
El átomo neutral  $M_i$  puede ser posteriormente ionizado:



De nuevo, el estado ionizado simple es el más común y lo lleva a una conducción del tipo n en óxidos tales como  $ZnO$  [15].

#### 1.4.2.2 Óxidos con Deficiencia de Metal.

En óxidos del tipo MO las vacancias catiónicas se pueden formar a través de la reacción del óxido con el oxígeno del ambiente:



Los huecos presentes en la vacancia pueden ser excitados y transferidos a otras partes del cristal:



Esta condición lo lleva a una conducción del tipo p en óxidos tales como MnO, NiO, FeO, y CoO. Como un defecto de valencia, la ecuación (1.4.2.9) se puede escribir como:

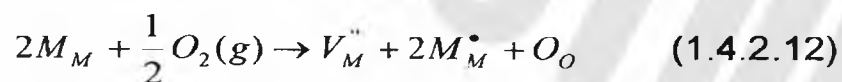


Con exceso de oxígeno, intersticios neutros de átomos de oxígeno se pueden formar así:



pero esta condición no es muy común en redes de óxidos.

La relación de la presión parcial de oxígeno para la conducción en óxidos con deficiencia de metal se puede expresar a partir de:



La constante de equilibrio,  $k_T$  para esta reacción a una temperatura T es:

$$k_T = \frac{[M_M^{\bullet}]^2 [V_M''] [O_O]}{(P_{O_2})^{1/2} [M_M]^2} \quad (1.4.2.13)$$

donde  $[O_O]$  y  $[M_M] \sim 1$  y  $V_M'' = \frac{1}{2} [M_M^{\bullet}]$ . Cuando la conductividad,  $\sigma$ , es proporcional a  $[M_M^{\bullet}]$  (por ejemplo,  $[Ni^{3+}]$ ), podemos obtener la ecuación:

$$\sigma = KP_{O_2}^{1/6} \quad (1.4.2.14)$$

De esta manera, si la  $P_{O_2}$  se incrementa, la conductividad  $\sigma$ , también se incrementa. En óxidos con deficiencia de oxígeno puede mostrarse, de manera muy similar, que el efecto del incremento de la  $P_{O_2}$  es justamente lo opuesto, esto es,

$$\sigma = KP_{O_2}^{-1/6} \quad (1.4.2.15)$$

Dependiendo de la presión parcial de oxígeno, puede ocurrir una conducción tipo n a muy bajas  $P_{O_2}$  o tipo p para muy altas  $P_{O_2}$ . Para intervalos de  $P_{O_2}$  donde las concentraciones de vacancias metálicas o de oxígeno tienen magnitud similar, el óxido es esencialmente estequiométrico y entonces predominará la conducción iónica [15].

### 1.4.3 Difusión.

Como se indicó anteriormente, la difusión de la red en sólidos iónicos es llevada a cabo por la presencia de defectos puntuales en la estructura. Los mecanismos de difusión se presentan a continuación [15].

#### 1.4.3.1 Mecanismo de Vacancia.

La difusión se presenta por un mecanismo de vacancia cuando un átomo o un ion en un sitio de red normal saltan hacia un sitio de red equivalente o una vacancia. Esto mueve la vacancia hacia un sitio excitado por el átomo; de esta manera, el átomo migra en dirección opuesta a la vacancia. La migración de la vacancia es importante en materiales tales como NaCl, ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> y MgO. Puede notarse que la vacancia porta una carga opuesta a la del ion [15].

#### **1.4.3.2 Mecanismo Intersticial.**

Si un átomo en un sitio intersticial se mueve hacia un sitio intersticial cercano, el proceso de difusión se describe como migración intersticial. Dicho movimiento o brinco del átomo intersticial conlleva una considerable distorsión de la red, y este mecanismo es posible sólo cuando el átomo intersticial es más pequeño que los átomos en las posiciones normales de la red, o en vidrios en donde la estructura abierta permite la migración de los iones hidróxido o alcalinos por medio de este mecanismo <sup>[15]</sup>.

#### **1.4.3.3 Mecanismo de Desalojo por Intersticiales.**

Si la distorsión llega a ser muy alta para provocar un mecanismo intersticial, los átomos intersticiales podrían moverse debido a otro mecanismo. En el mecanismo de desalojo por intersticiales, un ion intersticial empuja a uno de sus vecinos más cercanos localizado en un sitio reticular hacia otra posición intersticial y por sí mismo ocupa un sitio de red de un átomo desplazado.

En el mecanismo de desalojo por intersticiales pueden distinguirse dos tipos de movimientos atómicos. Si el átomo de una red normal es empujado en la misma dirección que el átomo intersticial, el salto es denominado colindar. Este mecanismo es muy importante en haluros de Ag, por ejemplo, la migración de grandes iones intersticiales de  $Ag^+$  pueden provocar severas distorsiones en la red <sup>[15]</sup>.

#### **1.4.3.4 Mecanismo de Divacancia.**

Las vacancias catiónicas y aniónicas pueden unirse y migrar juntas a través del sólido. La migración puede considerarse como disociativa si se rompe temporalmente y se vuelve a formar; o no-disociativa si no ocurre tal rompimiento. Este último mecanismo requiere de menor energía para su propagación.

El mecanismo de divacancia puede incluir transporte de materia sin acompañamiento de transporte de carga cuando las cargas en las vacancias se compensan unas a otras. Las diferencias entre las conductividades medidas, los coeficientes de difusión y la relación de Nernst-Einstein son, por lo regular, atribuibles a esta causa. En cualquier evento, la ecuación de Nernst-Einstein debe ser modificada para reflejar las diferencias en todos los mecanismos de difusión como se muestra a continuación:

$$\sigma_i = \sigma t_i = \frac{n_i (ez_i)^2 D_i}{kT} B \quad (1.4.3.4)$$

donde el parámetro de movilidad, B, está relacionado con todos los mecanismos de difusión como: B = 1.27 (vacancia), 1.0 (intersticio), 1.38 (desalajo por intersticiales-colinear), 3.0 (desalajo por intersticiales-no colinear), y B << 1.0 (divacancia) <sup>[15]</sup>.

#### **1.4.4 Defectos en Estructuras Tipo Perovskita.**

La estructura de perovskita tiene la fórmula genérica ABO<sub>3</sub>, donde uno de los cationes, generalmente el catión A es considerablemente más grande que el otro <sup>[19]</sup>.

##### **1.4.4.1 Consideraciones Generales.**

La química de defectos de cualquier compuesto depende principalmente de su estructura cristalina y de sus propiedades químicas de las especies químicas constituyentes. Los diferentes tipos de defectos en la red son influenciados por la estructura y pueden formarse en concentraciones considerables; de la misma manera, la estructura influencia la movilidad de los defectos y, por lo tanto, de las especies químicas.

Estas movibilidades determinan si se puede alcanzar el equilibrio de dichos defectos o no dentro de lapsos adecuados y diferentes temperaturas, así como a qué punto durante el enfriamiento del material se elimina efectivamente la población de defectos de red. La carga y tamaño de las especies atómicas afectan la selección de los defectos más favorecidos, así como su habilidad de ser oxidados o reducidos determina la dirección y la cantidad de la no estequiometría y la concentración resultante de portadores electrónicos <sup>[19-21]</sup>.

#### 1.4.4.2 Incorporación de Impurezas Anisovalentes.

Las impurezas juegan un papel importante en el equilibrio de la química de defectos de los titanatos tipo perovskita. Debido a que no hay evidencia de las impurezas intersticiales, sólo se consideran impurezas sustitucionales. Las impurezas sustitucionales isovalentes no causan algún efecto en la concentración de defectos, debido a que no cambian la carga local. Por otra parte, impurezas sustitucionales anisovalentes, aquellas cuya carga difiere de los iones a los cuales se está reemplazando, requieren la formación de defectos de compensación de carga opuesta para mantener la neutralidad de la carga total <sup>[20-21]</sup>.

Cationes sustitucionales de carga menor al ion que se va reemplazar son comúnmente llamados impurezas receptoras. Debido a que representan una deficiencia de carga positiva y, por lo tanto porta una carga de defecto negativa, requieren la presencia de defectos de compensación de carga positiva tales como vacancias de oxígeno o huecos. Las impurezas receptoras típicas centradas en  $MTiO_3$  incluyen  $Al_{Ti}^{\cdot}$ ,  $Na_M^{\cdot}$  y  $Mg_{Ti}^{\cdot\cdot}$ . Cationes sustitucionales de mayor carga son llamados impurezas donadoras y pueden ser compensados por electrones o por vacancias de titanio o sitios comprendidos por M. Ejemplos típicos incluyen  $La_M^{\cdot}$  y  $Nb_{Ti}^{\cdot}$ .

Debido a que las especies químicas con menor estado de oxidación son mucho más abundantes en la naturaleza que aquellos con mayor estado de oxidación, los titanatos tipo perovskita sin dopar siempre contienen un exceso de impurezas tipo receptoras en cantidades suficientes para dominar la química de defectos bajo muchas circunstancias <sup>[21]</sup>.

#### 1.4.5 Elementos Dopantes en BaTiO<sub>3</sub>.

Se ha asociado una cantidad de aditivos con la habilidad de disminuir la permitividad contra la temperatura característica del BaTiO<sub>3</sub> <sup>[15]</sup>.

Un método para obtener electrones para el transporte de carga eléctrica consiste en añadir impurezas al semiconductor o doparlo de tal manera que se forme una solución sólida sustitucional. La diferencia del número de electrones de valencia entre el material dopante (tanto si acepta como si dona electrones) y el material matriz hace que crezca el número portadores de carga tanto negativos (tipo-n) o positivos (tipo-p) <sup>[10]</sup>.

La intención de agregar elementos dopantes donadores de electrones es la de crear regiones semiconductoras dentro de los granos de BaTiO<sub>3</sub>, ya que un elemento que juegue el papel de catión con una valencia diferente a la de los cationes de la matriz y en solución sólida sustitucional podría generar portadores de carga eléctrica como una forma de compensar este desequilibrio <sup>[10]</sup>.

Si el catión de reemplazo tiene valencia menor que el original, podrían liberarse huecos electrónicos, y si el catión de reemplazo tiene una valencia mayor que el catión original, podrían liberarse electrones <sup>[17,19]</sup>.

Por ejemplo, al adicionar  $\text{Nb}^{5+}$  para obtener composiciones de  $\text{BaTi}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_3$  donde  $x < 0.5$  %mol, el comportamiento semiconductor se explica con la siguiente ecuación de incorporación de impureza:



La notación empleada es la de Kröger-Vink y en la ecuación anterior se explica que los iones de niobio ocupan los sitios de Ti, y debido a que el Nb tiene una valencia mayor que el Ti, se comporta como un donador. Por cada dos átomos de niobio incorporados dentro de la red, hay un átomo de oxígeno que está relativamente en exceso en la estructura de perovskita. A bajas concentraciones de niobio, este oxígeno se libera dejando tras de él dos electrones que dan como resultado un comportamiento semiconductor. En este caso, la carga del donador se compensa por electrones,  $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] = n$  [20].

Sin embargo, hay evidencia que esto no es así de simple. El desequilibrio se puede compensar también con la generación de vacancias, por ejemplo de Ba, de Ti u oxígeno intersticial que no contribuyen a la conducción eléctrica [11,17]. Al incrementar la concentración, el material se vuelve aislante. Esto implica que el oxígeno en exceso es retenido dentro de la red y esto se ha confirmado por mediciones gravimétricas.

A elevadas temperaturas, el  $\text{BaTiO}_3$  sin dopar, es un semiconductor tipo-p; pero al doparlo con un elemento donador, como es el caso de  $\text{Nb}^{5+}$ , da como resultado propiedades de tipo-n. El siguiente mecanismo, puede describir la incorporación de  $\text{Nb}^{5+}$  [10].

El  $\text{Nb}^{5+}$  disminuye la temperatura de Curie y produce un material de grano fino que es resistente a la degradación bajo tensión de temperatura-voltaje.



En este caso, la carga del donador debe ser balanceada por una carga negativa equivalente debida a defectos iónicos.

Los siguientes modelos representan las posibles maneras de compensación para el elemento donante, de forma que el material resultante presenta una sola fase <sup>[20]</sup>

(i) Modelo de vacancia de Ba: Utilizando la constante de equilibrio se puede ver que la concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de vacancias de bario <sup>[20]</sup>; es decir,  $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}]$ . El  $Nb_2O_5$  sustituye a  $2TiO_2$ .



(ii) Modelo de vacancia de Ti: De la misma manera, la concentración de iones sustitucionales debe ser igual a cuatro veces la concentración de vacancias de titanio; es decir,  $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$ . El  $Nb_2O_5$  sustituye a  $2\frac{1}{2}TiO_2$ .



(iii) Modelo de oxígeno intersticial: La concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de oxígenos intersticiales; es decir,  $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 2[O_i^{\bullet}]$ . El  $Nb_2O_5$  sustituye a  $2TiO_2$ .



(iv) Igual número de  $V_{Ba}''$  y  $V_{Ti}''''$ : La concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de vacancias de bario más cuatro veces la concentración de vacancias de titanio; es decir,  $[Nb_{Ti}'''' ] = 2[V_{Ba}'' ] + 4[V_{Ti}'''' ]$ . El  $Nb_2O_5$  sustituye a  $2TiO_2$ .



Consecuentemente, si el porcentaje de los iones de  $Nb^{5+}$  en los sitios de  $Ti^{4+}$  se incrementan, (el número de donadores se incrementa), entonces la concentración de vacancias catiónicas se incrementa (receptores) y, por consiguiente, la concentración de vacancias de oxígeno disminuye.

Cuando la concentración de vacancias de oxígeno llega a ser insignificante, el proceso de equilibrio llega a ser controlado por los defectos que le siguen en volatilidad como vacancias de Ba y de Ti [10].

Vamos a considerar el efecto del Nb en la concentración de los portadores de carga electrónica en el  $BaTiO_3$  cuando hay una variación de la estequiometría denotado por la desviación de un parámetro "r", de la unidad. El parámetro "r" está definido como:

$$r = \frac{[Ba_{Ba}]}{[Ti_{Ti}]} \quad (1.4.5.6)$$

donde  $[Ba_{Ba}]$  es la concentración de cationes de bario y  $[Ti_{Ti}]$  es la concentración de cationes de titanio. El parámetro r puede diferir de la unidad dentro del límite de solubilidad de BaO y  $TiO_2$ . Para el  $BaTiO_3$  dopado con Nb la no-estequiometría catiónica adopta la forma:

$$r = \frac{[Ba_{Ba}]}{[Ti_{Ti}] + [Nb_{Ti}]} \quad (1.4.5.7)$$

de aquí, se pueden distinguir tres casos,  $r = 1$ ,  $r > 1$  y  $r < 1$ . En este caso, se empleará la forma  $r < 1$ , en donde hay un exceso de Ti debido a que la materia prima empleada para este trabajo presenta esta característica <sup>[10]</sup>.

Con  $r < 1$ , el déficit Ba corresponde a la concentración de vacancias de Ba. Su formación puede ser ilustrada mediante la ecuación 1.4.5.2. mencionada anteriormente <sup>[10]</sup>.

## 1.5 Procesamiento de Cerámicos.

### 1.5.1 Compactación Isostática.

Compactar piezas con dimensiones alargadas, formas complejas o de gran volumen, no es fácil por un método convencional; es por eso que se emplea la compactación isostática. Los pasos de este método se muestran en la figura 1.5.1.1 <sup>[22]</sup>.

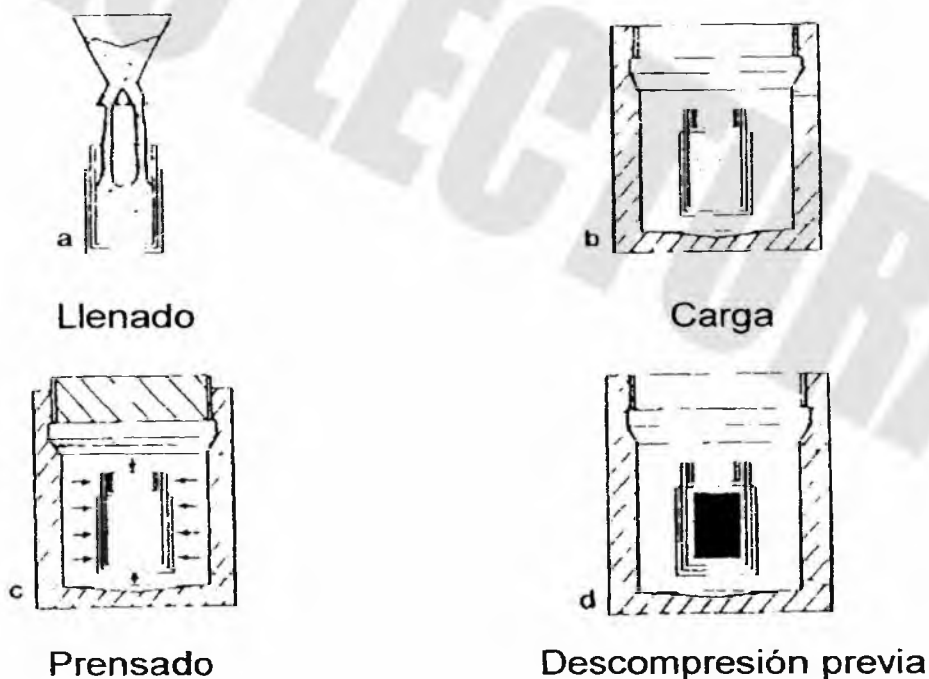


Figura 1.5.1.1 Etapas del prensado isostático.

Los moldes flexibles se llenan y se sellan por separado. Los moldes deben ser llenados mientras se colocan sobre una mesa vibratoria con el fin de obtener un empaquetamiento uniforme. Por lo regular se les hace vacío para evitar que quede aire dentro. Una vez listos, los moldes son colocados en una cámara con líquido a presión y son compactados. Después de la descompresión, se retiran los moldes y se saca la pieza <sup>[22]</sup>.

En compactación isostática, la presión es aplicada al polvo en todas direcciones reduciendo así los problemas de falta de uniformidad que aparecen en el caso del compactado uniaxial. Después del conformado, el polvo cerámico quedará constituido en un cuerpo monolítico con cierta resistencia mecánica. Dentro de esta entidad podremos distinguir dos tipos de porosidad: la porosidad abierta que es la que está comunicada con la superficie de la pieza y la porosidad cerrada que es inaccesible a la superficie. A partir de estas definiciones, se pueden distinguir varios tipos de densidad: la densidad global ( $\rho$ ) que es la que toma en cuenta el volumen de las partículas y de todos los tipos de porosidad, mientras que la densidad aparente ( $\rho_{ap}$ ) no incluye el volumen de la porosidad abierta. Finalmente, la densidad teórica, ( $\rho_t$ ) es la densidad de la pieza sin tomar en cuenta ningún tipo de porosidad <sup>[22]</sup>.

### **1.5.2 Sinterización.**

Las piezas en verde previamente secas y con acabado superficial son tratadas térmicamente en una mufla u horno para obtener la microestructura y las propiedades deseadas. Este proceso, llamado quemado, se describe en tres etapas: (1) Reacciones preliminares a la sinterización, (2) Sinterizado y (3) Enfriamiento.

El término sinterizado se utiliza para describir la consolidación del producto durante el quemado.

La consolidación implica que, dentro del producto, las partículas se unen para formar un agregado que tiene resistencia propia; al momento de sinterizar, se da por entendido que ha ocurrido una reducción de volumen y, en consecuencia, la densificación [22].

Los cambios microestructurales observados durante la sinterización pueden ser resumidos en varias etapas: una etapa inicial donde hay formación de cuellos entre partículas, redondeamiento de partículas y poros, y un encogimiento mínimo; una etapa intermedia en donde hay una densificación importante y un incipiente crecimiento de grano; un primer tipo de etapa final donde la porosidad aislada o cerrada se mueve hacia las fronteras de grano, la porosidad pequeña desaparece y los poros grandes se reducen lentamente; y otro tipo de etapa final en donde el crecimiento de grano no es homogéneo, la porosidad pequeña desaparece pero la porosidad grande crece en tamaño [22].

## 1.6 Determinación de Parámetros de Red.

### 1.6.1 Método Nelson – Riley [23-24].

La difracción de rayos X en un material cristalino ocurre siempre y cuando se satisfaga la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1.6.1.1)$$

Ésta ecuación impone condiciones muy rigurosas sobre  $\lambda$  y  $\theta$  para cualquier cristal dado. En el método de difracción de rayos X sobre polvos, el material es reducido a un polvo muy fino sobre el que se hace incidir un haz monocromático de rayos X. Cada partícula de polvo es un pequeño cristal o un arreglo de cristales pequeños orientados aleatoriamente con respecto al haz incidente de rayos X, de tal manera que la probabilidad de que algunos de los cristales estén orientados correctamente es muy alta. Los conjuntos de planos de red serán capaces de producir la difracción.

La distancia interplanar entre planos cristalográficos para una estructura tetragonal, se calcula de la manera siguiente:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2 \quad (1.6.1.2)$$

donde  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , son los planos cristalográficos,  $a$  y  $c$  son los parámetros correspondientes a la red tetragonal. Para simplificar la ecuación y calcular el parámetro "a", se toman las reflexiones que provengan de los planos  $(h, k, 0)$ . De esta manera, se obtiene:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) \quad (1.6.1.3)$$

de donde

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (1.6.1.4)$$

ahora, sustituyendo en la ley de Bragg

$$\lambda = 2 \left( \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \right) \text{sen} \theta \quad (1.6.1.5)$$

por lo tanto,

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{2 \text{sen} \theta} \quad (1.6.1.6)$$

de esta manera se calculan los parámetros de red "a". Un parámetro de red "a<sub>0</sub>" representativo de un patrón de difracción dado, se puede calcular empleando la función de Nelson-Riley, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$a = k \left( \frac{\cos^2 \theta}{\text{sen} \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (1.6.1.7)$$

en donde  $k$  es una constante de proporcionalidad,  $a$  es el parámetro de red y  $\theta$  la posición angular. Se realiza un análisis de regresión lineal de los valores de "a" en función del término entre paréntesis. La intersección de la línea de regresión con el eje de las coordenadas corresponde al valor de "a<sub>0</sub>". Los valores de "a<sub>0</sub>" han mostrado tener una incertidumbre de 0.01 Å°.

El mismo procedimiento se utiliza para calcular el valor de "c" pero ahora se toman las reflexiones que provengan de los planos (0, 0, l). De esta manera, se obtiene:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{c^2} l^2 \quad (1.6.1.8)$$

de donde

$$d = \frac{c}{l} \quad (1.6.1.9)$$

ahora, sustituyendo en la ley de Bragg

$$\lambda = 2 \left( \frac{c}{l} \right) \text{sen} \theta \quad (1.6.1.10)$$

por lo tanto,

$$c = \frac{\lambda l}{2 \text{sen} \theta} \quad (1.6.1.11)$$

de esta manera se calculan los parámetros de red "c". Se emplea la función de Nelson-Riley para calcular un parámetro de red "c<sub>0</sub>" representativo de un patrón de difracción dado. Se realiza un análisis de regresión lineal de los valores de "c" en función del término entre paréntesis. La intersección de la línea de regresión con el eje de las coordenadas corresponde al valor de "c<sub>0</sub>".

## 1.7 Propiedades Relevantes.

### 1.7.1 Aplicaciones del BaTiO<sub>3</sub>.

Una nueva era en la industria de los capacitores comenzó durante la segunda guerra mundial, con el descubrimiento del alto valor de la constante dieléctrica del BaTiO<sub>3</sub>. Esto permitió construir materiales con capacitancias de varias órdenes de magnitud más altas que las usadas hasta ese entonces. Posteriormente en 1955, se descubre que la resistividad eléctrica del BaTiO<sub>3</sub> dopado con elementos donadores de electrones crece enormemente al elevar la temperatura en pequeños intervalos <sup>[13]</sup>.

### 1.7.2 Conducción Eléctrica.

La conducción eléctrica es aquella propiedad la cuál relaciona el flujo de corriente a través de un material bajo un campo aplicado. El flujo o densidad de corriente también puede ser definido en términos de parámetros de medición, o en términos de propiedades del material como <sup>[15]</sup>:

$$j_c = \sigma \frac{dV}{dx} = \sigma E \quad (1.7.2.1)$$

$$j_c = \frac{I}{A} \quad (1.7.2.2)$$

$$j_c = n q \mu E \quad (1.7.2.3)$$

donde  $j_c$  ( $A/m^2$ ) es la densidad de corriente,  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}m^{-1}$ ) es la conductividad,  $dV/dx$  es el gradiente de voltaje o campo eléctrico,  $\mu$  ( $m^2/V-seg$ ) la movilidad,  $n$  la concentración de los portadores de carga, y  $q = ez$  (coulombs) es la carga de los portadores ( $e = 1.6 \times 10^{-19} C$  y  $z =$  valencia o carga de los portadores).



De la ecuación (1.7.2.3) se pueden desarrollar expresiones para la conductividad en términos de medición de parámetros:

$$\sigma = \frac{1}{r} \frac{d}{A} \quad (1.7.2.4)$$

y

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = R \frac{A}{d} \quad (1.7.2.5)$$

o en términos de los parámetros del material,

$$\sigma = nq\mu \quad (1.7.2.6)$$

donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica ( $\Omega - m$ ), R (ohms) es la resistencia simple, A es su área ( $m^2$ ), y d su espesor en (m). Para más de un tipo de portadores de carga presentes, la conductividad resultante se puede definir como la suma de las conductividades componentes ( $\sigma_f$ ) como:

$$\sigma = \sum_i n_i (ez)_i \mu_i = \sum_i \sigma_i \quad (1.7.2.7)$$

y

$$\sigma_i = \sigma t_i \quad (1.7.2.8)$$

donde  $t_i$  ( $0 \leq t_i \leq 1$ ) es el número de transferencia que representa la fracción de la corriente total o la conductividad atribuible a los portadores de carga móviles,  $i$  puede corresponder a huecos o electrones, aniones o cationes. Dependiendo de qué portadores de carga predominen, el sólido puede clasificarse como conductor electrónico (tipo n o p) o iónico [15]. Se ha concluido que materiales de  $BaTiO_3$  dopados con  $Nb^{5+}$  con tamaños uniformes de grano  $> 10 \mu m$  tienen un buen desempeño de Coeficiente Positivo de Resistividad con respecto a la Temperatura [25].

### 1.7.3 Propiedades Dieléctricas.

A partir de la ecuación (1.7.3.1) y de las celdas capacitoras ilustradas en la figura 1.7.3.1, se pueden desarrollar las siguientes expresiones para la celda de la constante dieléctrica relativa  $k'$ , la carga total  $Q$  (coulombs) y la capacitancia  $C$  (faradays) <sup>[15]</sup>:

$$D = \varepsilon_0 E_a = \varepsilon_0 k' E \quad (1.7.3.1)$$

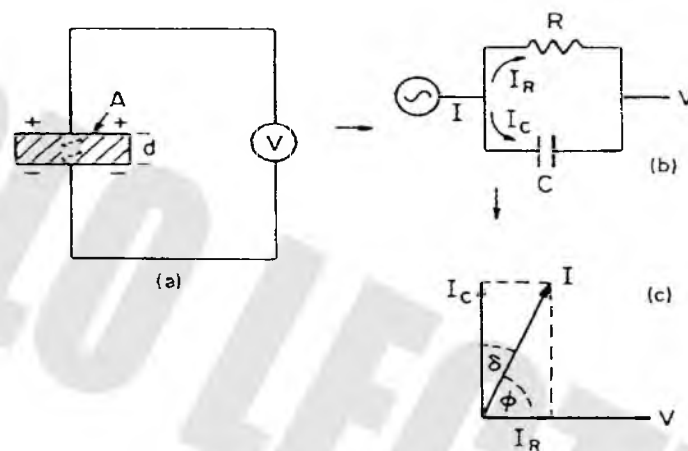


Figura 1.7.3.1 Diagramas de circuito equivalente: (a) celda capacitadora; (b) corriente de carga y pérdida; (c) tangente de pérdida de un dieléctrico típico.

$$k' = \frac{D}{\varepsilon_0 E} = \frac{Q/A}{\varepsilon_0 V/d} \quad (1.7.3.2)$$

Por lo tanto,

$$Q = \varepsilon_0 k' \frac{A}{d} V = CV \quad (1.7.3.3)$$

donde

$$C = \varepsilon_0 k' \frac{A}{d} \quad (1.7.3.4)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.7.3.5)$$

y

$$k' = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (1.7.3.6)$$

En las expresiones anteriores,  $A$  representa el área de la celda capacitadora,  $d$  su espesor,  $C_0$  y  $C$  las capacitancias del aire y el material respectivamente,  $V$  el voltaje suministrado a través de la celda, y  $\varepsilon$  la permitividad del material ( $F/m$ ). Por lo tanto,  $k'$  representa la relación de las permitividades o el cambio almacenado en la celda capacitadora con respecto al aire o vacío como dieléctrico<sup>[15]</sup>.

Para el caso de una señal sinusoidal  $V$ , la ecuación (1.7.3.3) se puede escribir como:

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \quad (1.7.3.7)$$

por lo tanto,

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 \varepsilon_0 k' V \quad (1.7.3.8)$$

donde  $I$  representa el flujo de corriente bajo cierta carga de capacitancia en un tiempo  $t$ . No obstante, para un dieléctrico real, la corriente  $I$  tiene componentes vectoriales  $I_C$  e  $I_R$  como se muestra en la figura 1.7.3.1 como condición para pérdida dieléctrica, representada por el circuito análogo de una resistencia en paralelo con un capacitor. La corriente  $I_C$  representa la corriente capacitadora proporcional a la carga almacenada en el capacitor. La corriente  $I_R$  es una corriente de conducción ac en fase con el voltaje el cual representa la pérdida de energía o la energía disipada en el dieléctrico<sup>[15]</sup>.

#### 1.7.4 Capacitores Cerámicos.

El crecimiento fenomenal que ha tenido la tecnología de los circuitos integrados viene acompañada de un incremento en el consumo de componentes de circuitos discretos tales como los resistores y los capacitores. Su consumo se proyecta a 6% por año en promedio <sup>[15]</sup>.

La función básica de un capacitor es el almacenamiento de energía. El capacitor separa porciones de corriente directa y de corriente alterna de una señal mezclada. Las corrientes alternas también son separadas por los capacitores de acuerdo a la frecuencia, y sus características de carga/descarga de las combinaciones resistencia-capacitancia se aplican en circuitos de programación. Físicamente las tareas de gran escala tales como almacenamiento de alta energía y la corrección del factor poder engloban diferentes tipos de capacitores <sup>[15]</sup>.

Las propiedades de los materiales dieléctricos cerámicos las cuales determinan con detalle la forma en que se lleva a cabo la función de almacenamiento de energía y se muestran a continuación:

Constante dieléctrica relativa al vacío; comúnmente conocida como constante dieléctrica o permitividad, mide la respuesta de los mecanismos de polarización dieléctrica cuando se le aplica un campo eléctrico.

Factor de disipación, factor poder y factores de pérdida; estos parámetros miden la ineficiencia de la red en los procesos de polarización.

Resistencia aislante, es una medida de la eficiencia del bloqueo de corriente directa.

Frecuencia de temperatura y resistencia al campo dependientes de los parámetros anteriores <sup>[15]</sup>.

### **1.7.5 Antecedentes Históricos.**

El desarrollo tecnológico de los dieléctricos cerámicos ha sido ampliamente influenciado por la demanda del mercado crecimiento de la industria electrónica, además de la miniaturización de los equipos que requieren el uso de capacitores. El incremento de la constante dieléctrica disponible de menos de 10 para porcelanas convencionales a, efectivos 100,000 en capacitores de barrera de potencial en el límite de grano ha sido decisivo en la reducción de tamaño. Además, se ha desarrollado capacitores ideales para circuitos de películas delgadas y gruesas <sup>[15]</sup>.

En donde es de principal importancia la minimización de la pérdida dieléctrica es en circuitos de alta frecuencia, se han desarrollado capacitores cerámicos con factores de disipación extraordinariamente bajas y constantes de tiempos muy largos.

Tecnológicamente, la fabricación de cerámicos ha ido a la par con la gama de las propiedades del material, proveyendo de geometrías que capitalizan las propiedades las cuales son apropiadas para los métodos de ensamble usados de equipos electrónicos. Los circuitos híbridos por ejemplo, emplean capacitores tipo chip con características eléctricas y geometrías físicas bien definidas las cuales son instaladas mediante métodos de ensamble automatizados <sup>[15]</sup>.

### 1.7.6 Ferroelectricidad en Capacitores Tecnológicos.

El descubrimiento de la ferroelectricidad en el  $\text{BaTiO}_3$  en 1940 hizo posible el diseño de constantes dieléctricas en capacitores cerámicos arriba de dos órdenes de magnitud más grandes que los conocidos hasta entonces <sup>[15]</sup>.

La ferroelectricidad proviene de una simetría cristalina pobre. Es decir estructuras con poca simetría como la tetragonal, romboédrica, etc.

Los dipolos eléctricos se forman de manera espontánea, termodinámicamente hablando. Esos dipolos crean un campo eléctrico que polariza otra zona del material para al final, crear un dominio.

Las regiones polarizadas espontáneamente, con una dirección preferencial, son llamadas dominios. Las relaciones de las orientaciones de los dominios con otros se rigen por la simetría del cristal. En la familia de materiales de  $\text{BaTiO}_3$  los cuales son base de la mayoría de los capacitores cerámicos, la estructura cristalina es cúbica o pseudocúbica llamada perovskita. La polarización espontánea puede orientar paralelamente cualquier borde de la celda unidad pseudocúbica, de manera que los dominios adyacentes tienen  $180^\circ$  o cerca de  $90^\circ$  entre sí. El dominio estructural de un cerámico fabricado de titanato suele ser muy complejo. Esto es resultado de la microestructura sinterizada y de patrones de esfuerzos al azar debidos a los cambios dimensionales anisotrópicos, los cuales se desarrollan al enfriar por debajo de la temperatura de Curie. (Ver figura 1.7.6.2) <sup>[15]</sup>.

Los dominios también pueden ser orientados por un campo eléctrico externo aplicado, cuyo efecto resultante es el incremento del componente de polarización en la dirección de campo. A la temperatura de Curie la polarización espontánea desaparece, pero los efectos significantes del campo aplicado en la permitividad persiste hasta  $50^\circ\text{C}$ . Si se elimina el campo aplicado, algunas regiones conservan la nueva orientación mientras que otras se revierten.

El comportamiento de un capacitor se describe generalmente en relación con el carácter polar espontáneo o la curva de histéresis ferroeléctrica asociada. (Ver figura 1.7.6.1) <sup>[15]</sup>.

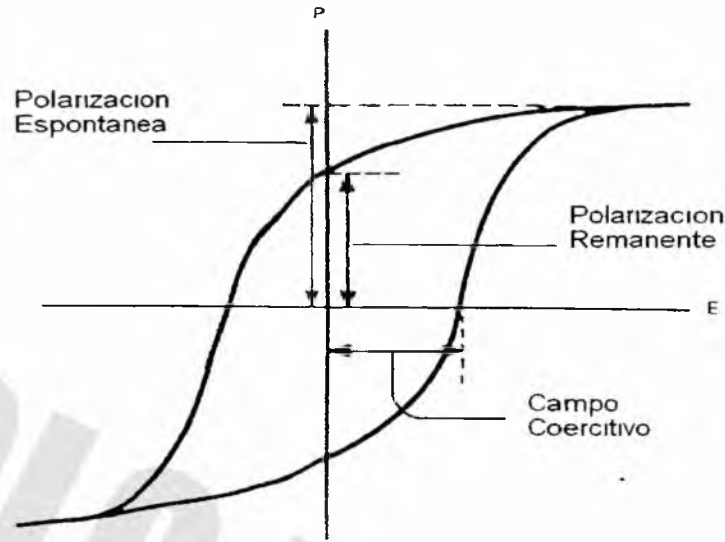


Figura 1.7.6.1. Curva de histéresis ferroeléctrica.

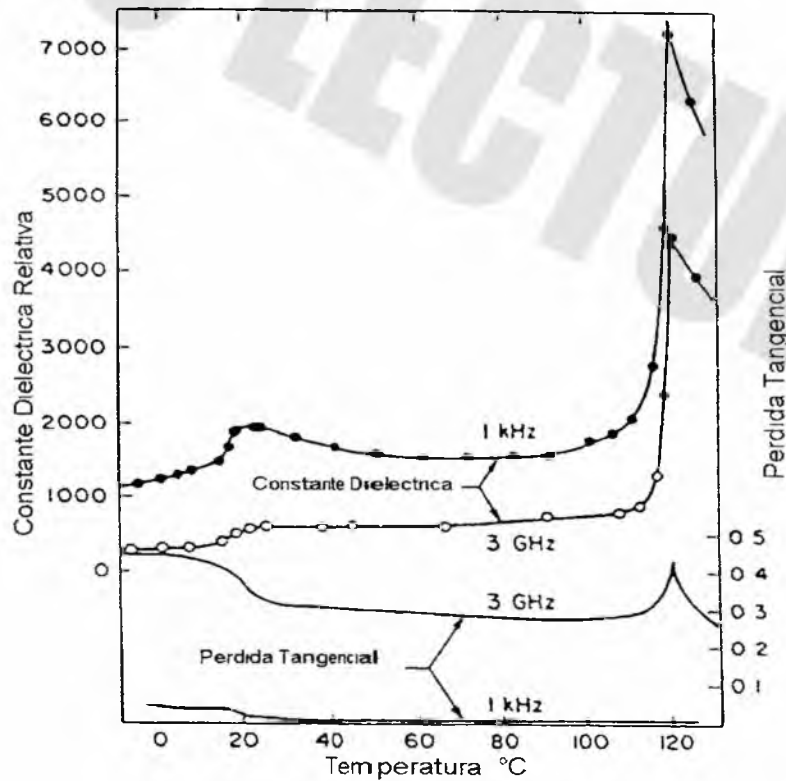


Figura 1.7.6.2 Constante dieléctrica relativa y pérdida tangencial para el BaTiO<sub>3</sub> policristalino.

### 1.7.7 Tecnología de Capacitores Cerámicos.

El  $\text{BaTiO}_3$  es la base para numerosos electrocerámicos de importancia tecnológica, entre los más ampliamente usados se encuentran los dispositivos de capa con barrera potencial como capacitores y termistores de Coeficiente Positivo de Resistividad con respecto a la Temperatura (CPRT) <sup>[8]</sup>.

Cerca de la mitad de los capacitores producidos a nivel mundial son capacitores tipo “disco” de capa sencilla. Poco más de la mitad son dispositivos multicapa (MLC) y de frontera de grano (BL). Aprovechando las ventajas que poseen estos últimos, se ha desarrollado un tipo de capacitor que muestra un desempeño único. Este capacitor es llamado de frontera de grano múltiple. (MBL). Los capacitores BL y los MLC son fabricados de  $\text{BaTiO}_3$  policristalino <sup>[14,26]</sup>.

Los capacitores cerámicos multicapa fueron desarrollados originalmente en los Estados Unidos. Sin embargo, en los últimos años, las manufactureras predominantes se encuentran en Japón. Los capacitores cerámicos han llegado a ser dominante debido a que son pequeños y fiables, y pueden manufacturarse por procesos altamente mecanizados y por costos muy efectivos.

En su forma más simple, un capacitor consiste en un par de placas metálicas paralelas separadas por espacio libre. Cuando un voltaje es aplicado a través de las placas, se desarrolla una carga en ellas que es proporcional al voltaje aplicado. Si un material aislante es colocado entre las placas, la carga entre ellas se incrementa por el factor  $k$ , llamado constante dieléctrica relativa. El valor de esa constante dieléctrica depende de la naturaleza de los enlaces electrónicos y del arreglo atómico del material aislante. El valor de  $k$  es muy alto para muchos cerámicos como se muestra en la tabla 1.7.7.1. <sup>[14]</sup>.



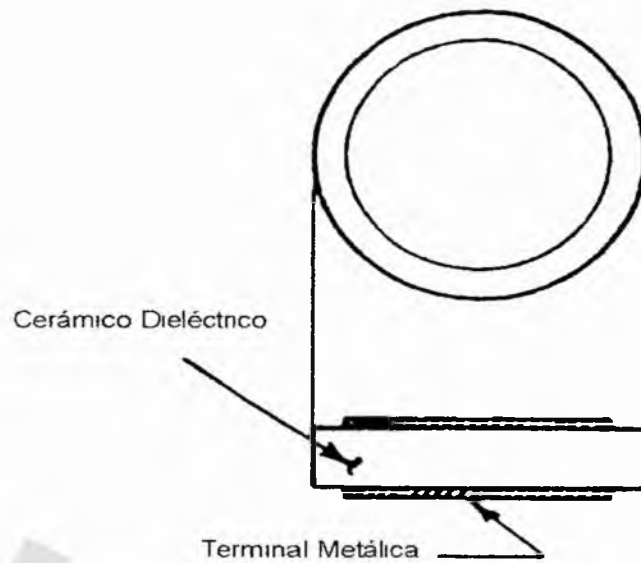
Tabla 1.7.7.1 Constantes Dieléctricas a 25 °C.

Material	$k$
Teflón	2.1
Vidrio de Sílice	3.8
PVC	4.6
$Al_2O_3$	9.9
$MgTiO_3$	20
$TiO_2$	100
$CaTiO_3$	160
$SrTiO_3$	320
$BaTiO_3$	1000-2000
$Ba(TiZr)O_3$	$\approx 10,000$
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$\approx 18,000$

Los altos valores de  $k$  junto con la buena estabilidad térmica y su resistencia a la humedad coloca a los dieléctricos cerámicos como una elección popular para ser utilizados como capacitores. La selección actual de un dieléctrico para aplicaciones particulares como capacitores depende de cómo la constante dieléctrica es influenciada por factores tales como temperatura ambiente o la frecuencia y/o magnitud del voltaje aplicado; el ambiente requerido para sinterizar el material en una forma policristalina densa también es una consideración importante <sup>[14]</sup>.

### 1.7.8 Estructura de un Capacitor.

Los capacitores de disco tienen una capa dieléctrica sencilla que limita su capacidad máxima (ver figura 1.7.8.1).



Capacitor de Disco Ensamblado

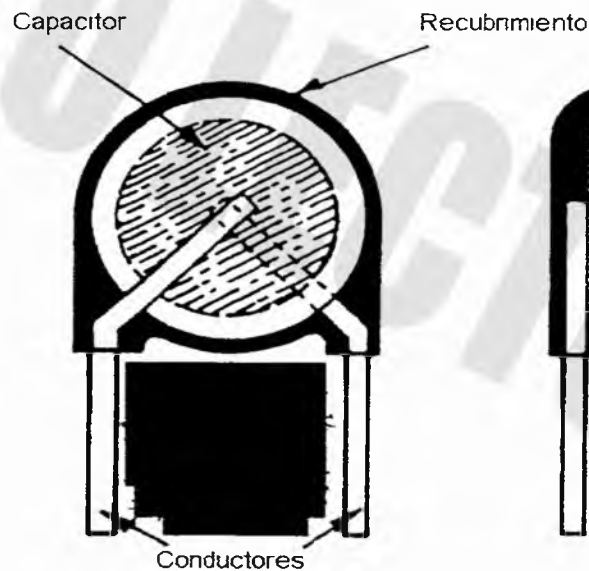


Figura 1.7.8.1 Capacitor de disco.

Esto se mejoró en el capacitor cerámico multicapa, que es un bloque monolítico cerámico que contiene dos series de compensación, electrodos planos interlaminados. Este se extiende a dos superficies opuestas del dieléctrico de cerámica (ver figura 1.7.8.2) <sup>[14]</sup>.

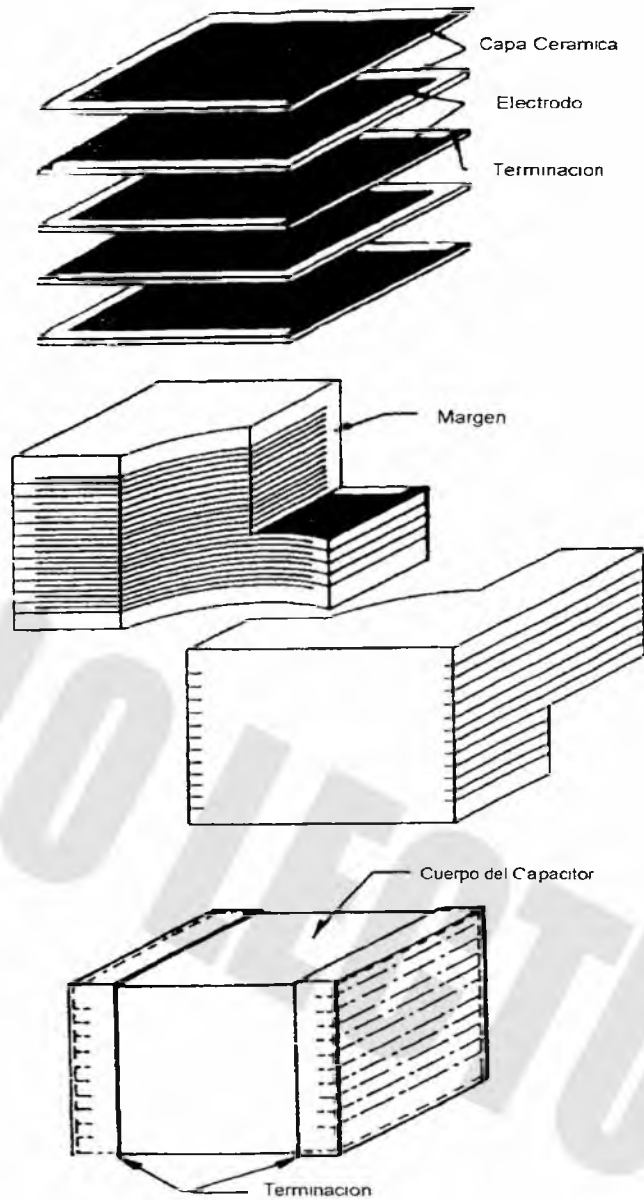


Figura 1.7.8.2 Esquema de un capacitor cerámico multicapa.

Esta estructura aparentemente simple requiere una gran sofisticación en el material y en la manufactura para producirlo fiablemente en las cantidades requeridas que requieren los equipos electrónicos actuales.

El desarrollo de esta tecnología ha incrementado potencialmente el uso de capacitores multicapa al mismo tiempo que se ha incrementado el uso de circuitos integrados base silicio.

La estructura monolítica de los capacitores cerámicos multicapa requiere que los electrodos enterrados y el dieléctrico cerámico sean compatibles entre sí y con los procesos de manufactura. Esto abarca un proceso de sinterización apropiado para ambos <sup>[14]</sup>.

### **1.7.9 Capacitores Dieléctricos Multicapa.**

Algunas de las propiedades de los dieléctricos utilizados como capacitores cerámicos multicapa se muestran en la tabla 1.7.9.1. Existen cuatro categorías principales de dieléctricos <sup>[14]</sup>:

1. Materiales de compensación de temperatura de alta carga efectiva Q, baja constante dieléctrica, K.
2. Materiales de K intermedia, llamados X7R o BX.
3. Formulaciones de alta constante dieléctrica, conocidos como Z5U o Z5V.
4. No homogéneos, materiales de capa de barrera que pueden tener su K arriba de 100,000.

En la figura 1.7.9.1 se muestra el comportamiento de estos materiales dieléctricos con respecto a la temperatura <sup>[14]</sup>.

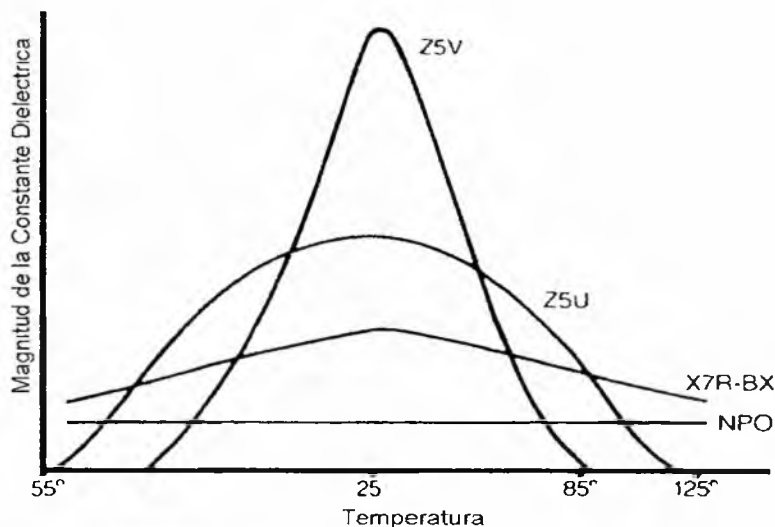


Figura 1.7.9.1 Cambios en la constante dieléctrica relativa con respecto a la temperatura para diferentes tamaños de grano.

Los materiales de compensación de temperatura contienen entre 5 y 50 % de  $\text{BaTiO}_3$ . Sus coeficientes de temperatura pueden oscilar entre los  $+150 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  con una constante dieléctrica de 30 a un coeficiente de temperatura de  $-2200 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  con constantes dieléctricas menores a 100. Estas formulaciones normalmente tienen valores excesivos de  $Q$  de 1000. En las primeras formulaciones, óxidos con coeficientes positivos y negativos tales como  $\text{BaTiO}_3$ , titanato de calcio, titanato de estroncio y titanato de magnesio fueron mezclados para obtener el comportamiento de temperatura deseado <sup>[14]</sup>.

Las formulación más popular de esta clase es el material NPO (con cambio de capacitancia de  $\pm 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  desde  $-55$  a  $+125^\circ\text{C}$ ). Las formulaciones modernas de NPO contienen una gran proporción de neodimio, samario y otros óxidos de tierras raras, y tienen constantes dieléctricas de 70 o más. Estos materiales tienen mucha estabilidad de voltaje y tienen su espesor dieléctrico mínimo determinado ampliamente por las restricciones físicas de manufactura y las fallas de tamaño más que por los requerimientos de comportamiento dieléctrico <sup>[14]</sup>.

Los dieléctricos de constante intermedia  $K$  contienen de 80-97% de  $\text{BaTiO}_3$ . Contienen en su mayoría  $\text{BaTiO}_3$ , son por lo regular dopantes donadores y sinterizados con un tamaño de grano pequeño (menor a  $2 \mu\text{m}$ ). Su variación de la

constante dieléctrica es <15% entre -55 y +125°C. La estabilidad térmica proviene del gradiente de solubilidad del dopante que existe en los granos pequeños que resulta en composiciones con dos puntos de Curie en lugar de un solo pico en la constante dieléctrica. También contienen otras cantidades pequeñas de otros aditivos (por lo regular una pequeña cantidad de zirconato de calcio y una tierra rara) que ayudan a contrarrestar la pérdida de constante dieléctrica por debajo de la temperatura ambiente.

Los materiales de alta constante dieléctrica son formulaciones de BaTiO<sub>3</sub> relativamente homogéneas que tienen granos más grandes.

Su consecuente K alta resulta de la adición de solutos isovalentes que cambian el punto de temperatura de Curie a la región de temperatura ambiente. Por lo regular se emplea zirconato de calcio para ello. Con un comportamiento de Z5U (pérdida de capacitancia arriba del 50% a 85 °C) se observan constantes dieléctricas de más de 8000 a temperatura ambiente <sup>[14]</sup>.

Por otro lado, un material Z5V es un dieléctrico diseñado homogéneamente para una constante dieléctrica máxima. Una  $k$  arriba de 15,000 a temperatura ambiente con alta pérdida de capacitancia (82%) a 85°C es obtenida sustituyendo el titanato de estroncio en vez de zirconato de calcio en el sistema de BaTiO<sub>3</sub>.

Finalmente, los materiales de capa de barrera de potencial utilizan dieléctricos base titanato en su condición de baja resistencia en conjunción con regiones de alta resistividad localizadas <sup>[14]</sup>.

Existen dos clasificaciones importantes de estos dispositivos de barrera externa y capacitores de barrera interna. Los capacitores de barrera externa están hechos de composiciones de BaTiO<sub>3</sub> que se vuelven semiconductores por reducción. Las superficies externas se convierten en aislantes delgados por oxidación. Mediante esta técnica se pueden fabricar dispositivos de bajo voltaje con más de 3  $\mu\text{F}/\text{pulg}^2$ .

Los capacitores de barrera interna utilizan por lo regular titanato de estroncio o  $\text{BaTiO}_3$ . Este tipo de material se vuelve semiconductor por la adición de dopantes donadores de bajo nivel. Los dopantes receptores se depositan en los límites de grano. Por lo tanto, el cerámico resultante contiene una red con uniones P-N de alta resistencia cuyas capacitancias hacen al cerámico con constantes dieléctricas altamente efectivas <sup>[14]</sup>.

SOLO LECTURA

## 2 Metodología

### 2.1 Diagrama Experimental

Las metas a conseguir durante este trabajo fueron:

- ✓ Establecer la temperatura a la cuál el  $\text{Nb}^{5+}$  se difunde de manera efectiva dentro de la celda unitaria de  $\text{BaTiO}_3$

Lo anterior se hizo tomando como base el dopaje con 0.03 % at. de  $\text{Nb}^{5+}$ . Se sinterizó a 1500 °C y se varió el tiempo entre 1 y 10 horas. Con ayuda del difractómetro de rayos X (Siemens D5000) y mediante el método de Nelson-Riley, se determinaron los parámetros de red. Se graficó el volumen de la celda unidad con respecto al tiempo de sinterización y se determinó a qué tiempo se alcanza la máxima difusión.

- ✓ Fijar la concentración de  $\text{Nb}^{5+}$  difundido en el  $\text{BaTiO}_3$  para que éste tenga una resistividad eléctrica mínima.

Para fijar la concentración en la cuál se tiene la mínima resistividad, se prepararon dispositivos eléctricos partiendo de las pastillas sinterizadas para posteriormente colocar contactos de plata y alambre de cobre. La consolidación de este dispositivo se hizo con ayuda de resina epóxica.

- ✓ Determinar las repercusiones del dopado en la microestructura, así como en la temperatura de Curie.

Para determinar las repercusiones en la microestructura se empleó el microscopio electrónico de barrido (JEOL 6300) y se midió el tamaño de grano. Se graficó el tamaño de grano en función de la cantidad de dopante para observar su influencia.

La temperatura de Curie se determinó con ayuda de un calorímetro diferencial de barrido (DSC Setaram 2000). Se graficó el flujo de calor en función de la temperatura para saber de qué manera influye el dopaje en la temperatura de transición.



A continuación se presenta un diagrama de flujo correspondiente al desarrollo experimental:

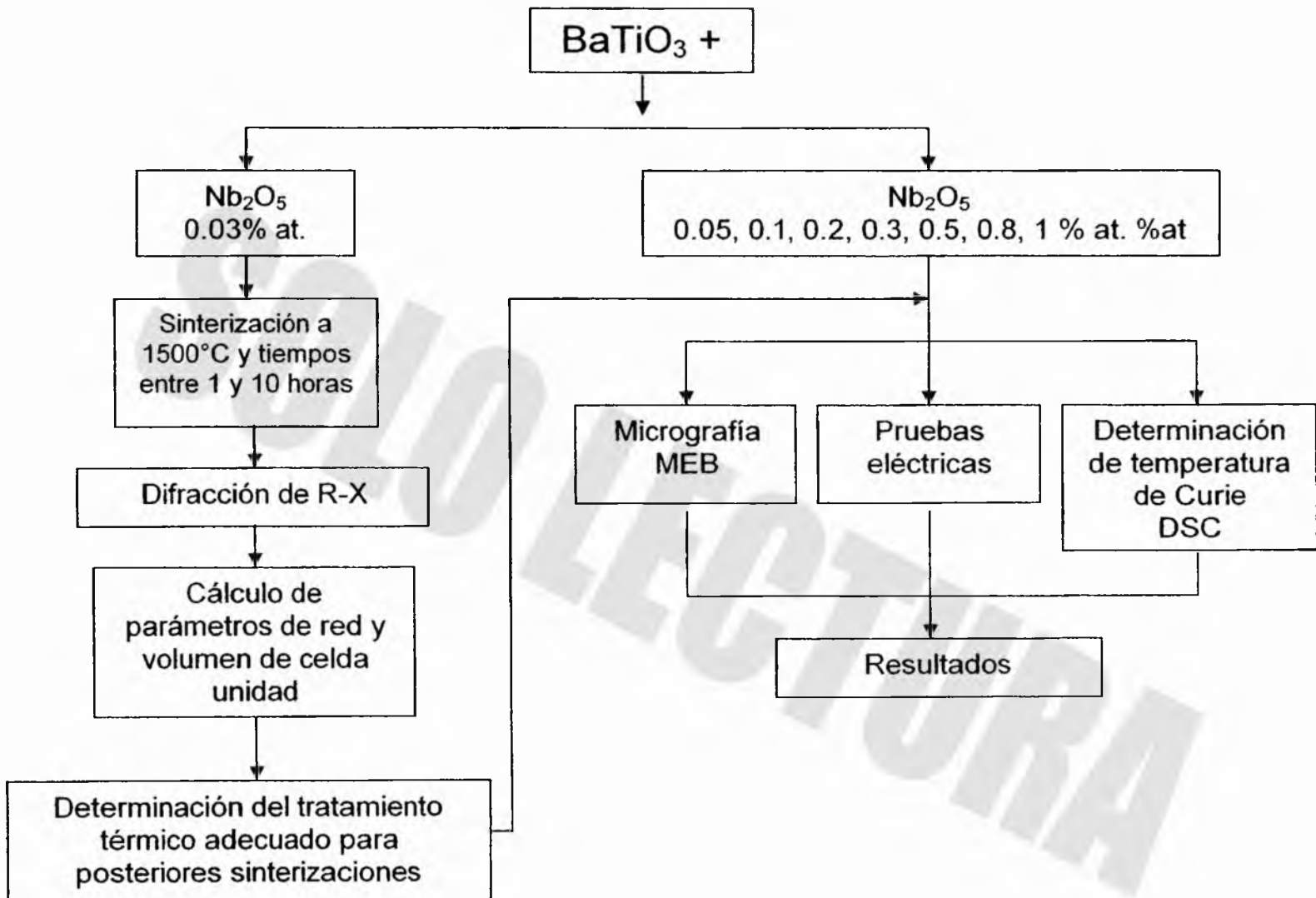


Figura 2.1. Diagrama de flujo experimental.

## 2.2 Materia Prima.

Se mezclaron polvos de BaTiO<sub>3</sub> (Merck) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich) con agua desionizada en botes de polietileno mediante rodillos por un tiempo de 12 horas continuas. La mezcla homogénea se hace con ayuda de bolas de zirconia de 1 cm de diámetro (relación 10:1) que fueron lavadas previamente con HNO<sub>3</sub> al 10 % Vol.

Tabla 2.2.1 Características específicas comerciales del BaTiO<sub>3</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Polvos	Fase	Pureza %	M. molecular g mol <sup>-1</sup>	P. F. °C	ρ aparente Kg m <sup>-3</sup>	Tam. de partícula μm
MERK BaTiO <sub>3</sub>	T	99.998	233.24	1625	1400	0.45
ALDRICH Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	R	99.998	265.81	1490	4400	0.84

## 2.3 Determinación de las Condiciones de Homogeneización.

En esta etapa se lleva a cabo la medición de parámetros de red en muestras homogeneizadas a diferentes temperaturas y tiempos.

Se llevó a cabo la compactación isostática del polvo (300 MPa) con ayuda de una prensa (Autoclave Engineering) <sup>[27]</sup>, y un molde de látex para fabricar cilindros compactados de los polvos y posteriormente fueron cortados con una microcortadora (Struers Minitom) para obtener pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor.

La difusión se llevó a cabo térmicamente (método convencional) en una mufla (Carbolite CTF 12/66/550) comenzando a trabajar el dopaje de  $\text{Nb}^{5+}$  a una concentración de 0.3% atómico para que se pueda lograr la sustitución de los átomos de  $\text{Ti}^{4+}$  por los de  $\text{Nb}^{5+}$  [9,26].

El tratamiento térmico de homogeneización consistió en someter las muestras a diferentes tiempos, con la finalidad de obtener la difusión de manera efectiva y poder así determinar las condiciones óptimas de tiempo y temperatura en el horno. La temperatura máxima considerada para este tratamiento fue de  $1500^{\circ}\text{C}$ , tomando en cuenta que la temperatura de fusión de este cerámico es de  $1600^{\circ}\text{C}$ . Para este proceso, fue utilizado un crisol de platino como portamuestras que no reacciona con los materiales iniciales. La Tabla 2.3.1 indica los tratamientos térmicos aplicados a todas las muestras para determinar difusión efectiva el  $\text{Nb}^{5+}$  dentro de la celda de  $\text{BaTiO}_3$ .

Tabla 2.3.1 Condiciones de operación del horno Carbolite CTF 12/66/550.

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Velocidad de calentamiento $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Tiempo total de permanencia min.	Velocidad de enfriamiento $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	Medio
1400	10	1	10	Aire
1500	10	1	10	Aire
1500	10	5	10	Aire
1500	10	10	10	Aire

## 2.4 Volumen de la Celda Unitaria como Función de la Concentración de Nb<sup>5+</sup>.

Para determinar los parámetros de red se empleó un difractómetro de rayos X (Siemens D5000) y se manejaron las condiciones indicadas en la Tabla 2.4.1.

Tabla 2.4.1 Condiciones de operación del difractómetro de rayos X (Siemens D5000).

Parámetro	Condiciones
Radiación K <sub>α</sub>	Cu (λ=1.54055 Å)
Velocidad de barrido	1.0 grado /s
Colimador de entrada	6mm
Colimador de salida	1 mm
Rango de análisis	20 a 110 grados 2θ

Con los resultados obtenidos en difracción, se hicieron los cálculos correspondientes para determinar los parámetros de red mediante el método Nelson-Riley como se indicó en el apartado 1.6 y, de esta manera, el volumen final de la celda unidad para encontrar el tratamiento térmico adecuado.

Previendo la obtención de una solución sólida sustitucional, y tomando en cuenta que el radio iónico del Nb<sup>5+</sup> (64 pm) es ligeramente mayor que el de Ti<sup>4+</sup> (61pm) [28] se supuso que, después de la difusión, el volumen final de la celda unitaria iba a disminuir conforme se incrementa la concentración del dopante en comparación con la celda de BaTiO<sub>3</sub> puro.

## 2.5 Determinación del Punto de Mínima Resistividad.

Para determinar el punto de mínima resistividad se fabricaron dispositivos con diferentes concentraciones de Niobio.

Se preparó otra serie de pastillas con concentraciones de Nb<sup>5+</sup> difundido (0.05 – 1% at.) Se controló la rugosidad de la superficie con ayuda de una lija del número 600 para evitar variaciones de la intensidad de corriente debidas a asperezas en la pieza. Las muestras fueron limpiadas en un baño ultrasónico para posteriormente colocar contactos de plata por medio de evaporación y a través de máscaras para proveer un contacto óhmico circular de 0.5 cm de diámetro.

Una vez colocados los contactos, se utilizó tintura de plata para soldar en frío alambres de cobre. Finalmente todo el dispositivo se sumerge en resina epóxica (epolyglas) de alta resistencia para consolidar el dispositivo. Se hicieron las mediciones de resistividad mediante un electrómetro (Keithley modelo 6517A) y de esta manera, se determinó la concentración a la cual la resistividad eléctrica resultó ser mínima.

## 2.6 Caracterización Microestructural

Para el caso del análisis microestructural, se toman pastillas de las diferentes concentraciones y se eliminan asperezas con ayuda de una lija del número 600 y 1200 y después se les dio acabado espejo con alúmina 0.5 $\mu$ m y 0.03 $\mu$ m.

Posteriormente se lavaron en baño ultrasónico para eliminar la alúmina residual. El ataque se realizó térmicamente en una mufla Carbolite por arriba de la temperatura de sinterización; en este caso se someten a una temperatura de 1400 °C durante 15 minutos.

Por último, cada pastilla fue analizada en el microscopio electrónico de barrido (JEOL 6300) para medir el tamaño de grano promedio con ayuda de un analizador de imágenes (Image-Pro plus V.4.0) y se localizó la pastilla que tiene una mayor homogeneidad. Los tamaños promedio de los granos son estadísticamente significativos según la norma ASTM E-112 <sup>[29]</sup>.

## **2.7 Determinación de la Temperatura de Curie**

Para determinar la influencia del dopante sobre la temperatura de Curie, las pastillas sinterizadas fueron lijadas y limpiadas en baño ultrasónico como se describió con anterioridad. Posteriormente se lleva a cabo el análisis empleando un calorímetro diferencial de barrido (DSC Setaram 2000).

### 3 Resultados y Discusión.

#### 3.1 Tratamiento Térmico.

Los valores de distancia interplanar  $d$  obtenidos en los difractogramas de las piezas fabricadas fueron comparados con los valores estándares presentes en la carta JCPDF N° 5-0626 de  $\text{BaTiO}_3$  para analizar cualitativamente por difracción de rayos X. Posteriormente se hicieron los cálculos necesarios para obtener los parámetros de red mediante el método Nelson-Riley explicado en el punto 1.6 de este trabajo.

El volumen final de la celda unidad, se calculó de la siguiente forma:

$$V = a^2 c \quad (3.1)$$

En la Tabla 3.1.1 se muestra la variación del volumen de la celda unitaria en función del tiempo de sinterización a 1500 °C.

Tabla 3.1.1 Volumen de la celda unitaria como función del tiempo de sinterización.

Volumen / Å <sup>3</sup>	Temperatura / °C	Tiempo de Sinterización / h
64.3602	1500	1 h
64.8754	1500	3 h
65.2446	1500	5 h
65.2542	1500	10 h

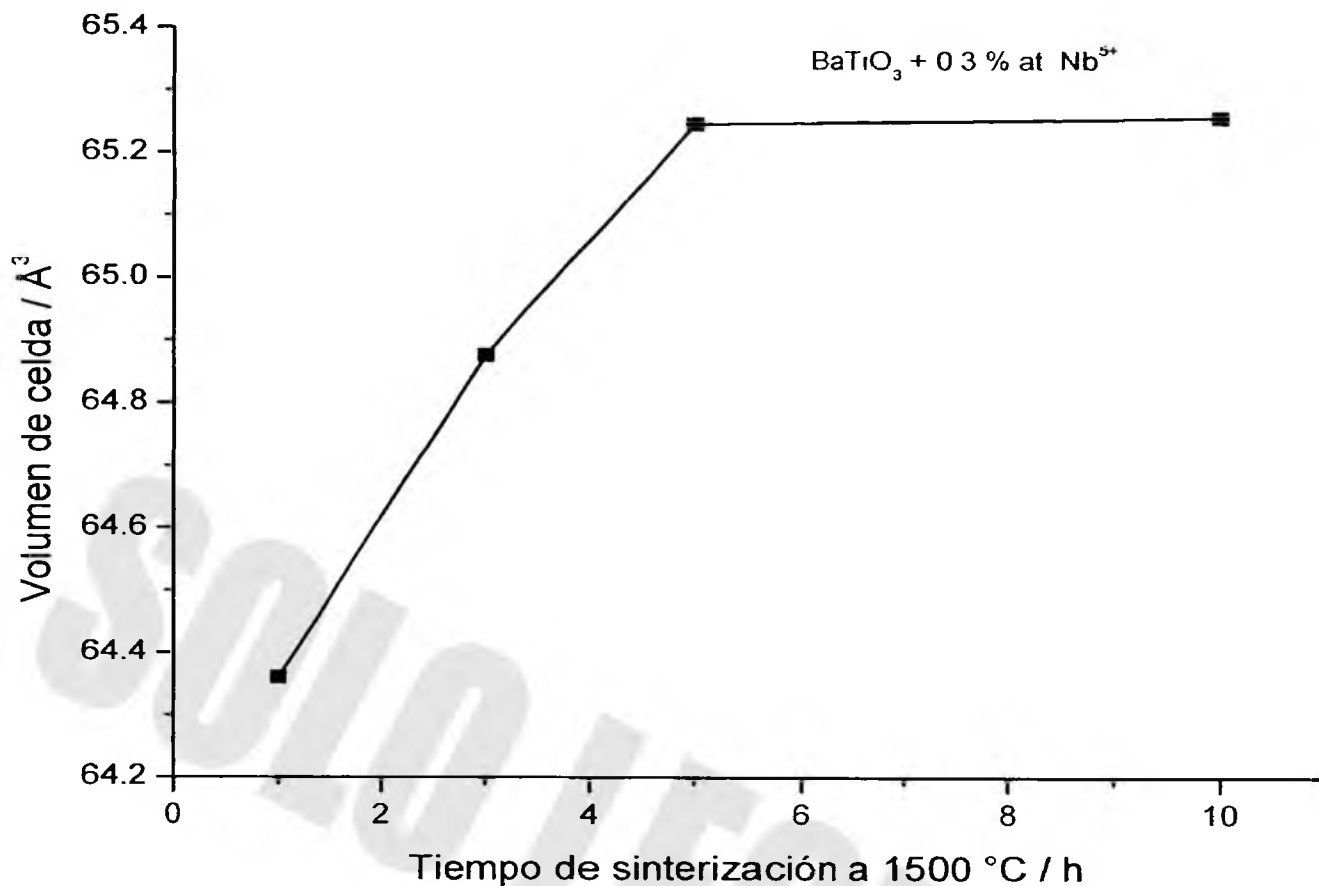


Figura 3.1.1 Cambio volumétrico en la celda unitaria del BaTiO<sub>3</sub> como función del tiempo de sinterización a una temperatura constante de 1500 °C.

En la figura 3.1.1 se puede observar que a un tiempo de sinterización mayor a 5 horas, el volumen de la celda unitaria se mantiene constante; por lo tanto, se determinó que el tratamiento adecuado para lograr la completa difusión de Nb<sup>5+</sup> dentro de la celda de BaTiO<sub>3</sub> es de 1500 °C – 5h.



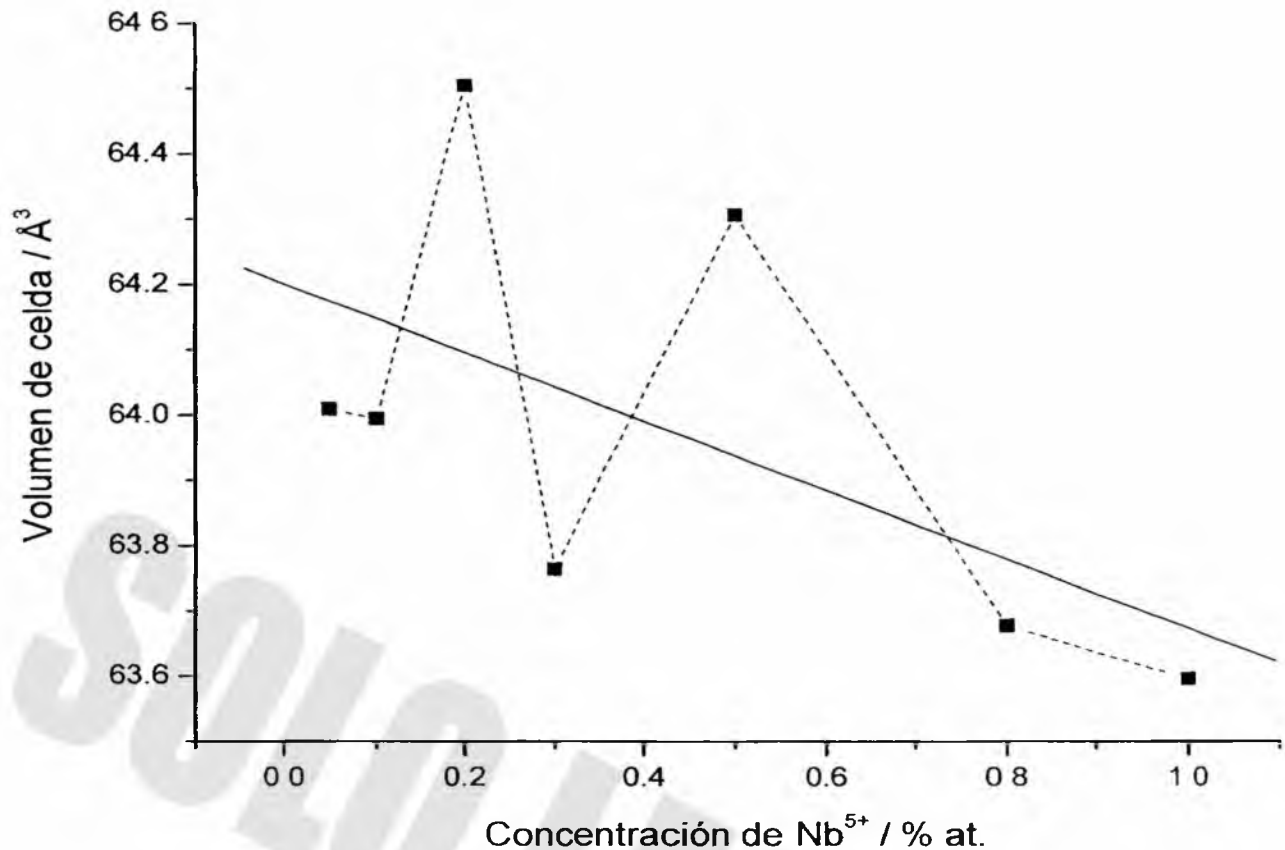


Figura 3.1.2 Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Nb<sup>5+</sup>.

El volumen de la celda unitaria del BaTiO<sub>3</sub> disminuye conforme aumenta la concentración de Nb<sup>5+</sup>, como se observa en la figura 3.1.2. Esto sugiere que la incorporación del dopante es una solución sólida sustitucional. Sin embargo, no se cumple la predicción de incremento del volumen con respecto a la concentración de Nb<sup>5+</sup> basado en el tamaño de los radios iónicos. Esto puede atribuirse a que los radios iónicos son similares. En la figura 3.1.3 se puede corroborar que hubo una incorporación del Nb<sup>5+</sup> dentro de la celda de BaTiO<sub>3</sub>, ya que en los difractogramas correspondientes a cada concentración de dopante se observa un leve desplazamiento de los picos.

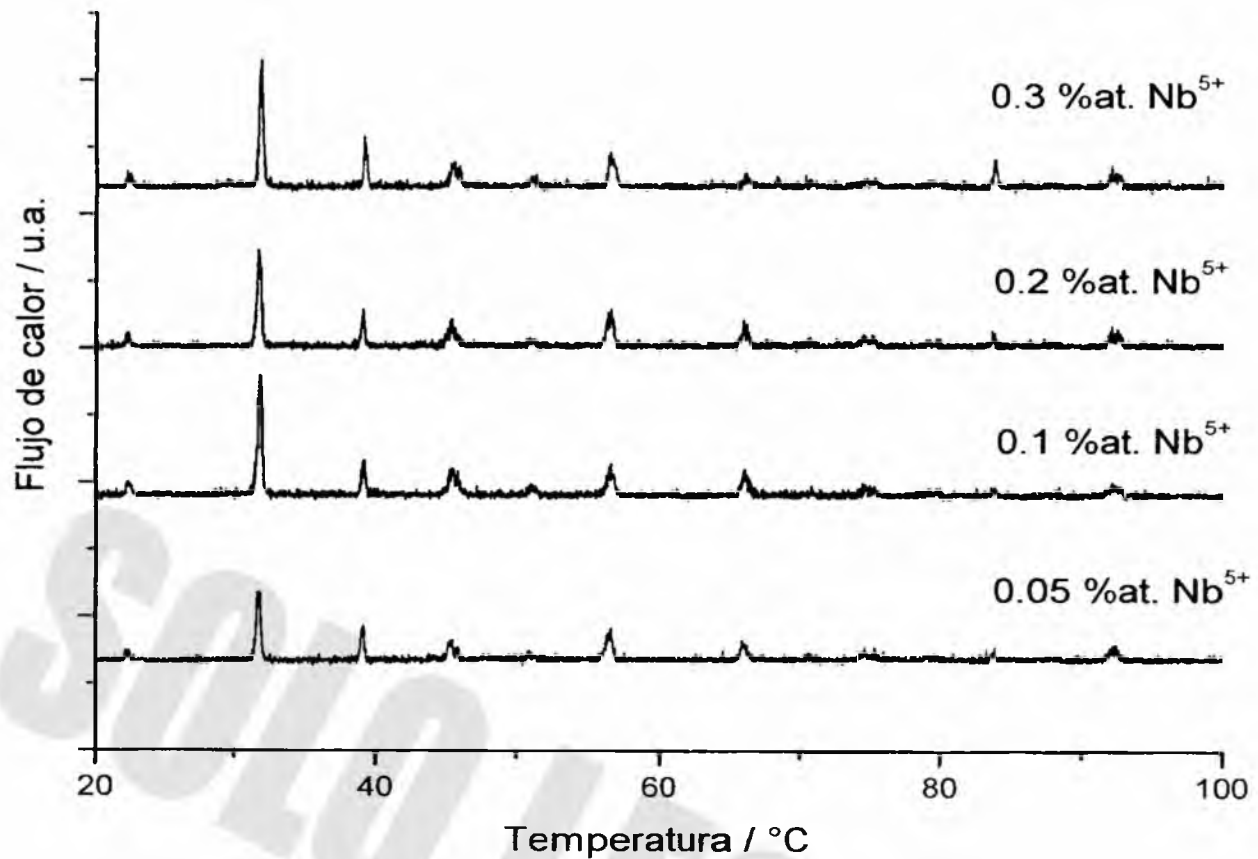


Figura 3.1.3 Difractogramas correspondientes a cada concentración de dopante en el BaTiO<sub>3</sub>.

### 3.2 Resistividad.

Los valores de resistividad se calcularon mediante la ley de Ohm, tomando en cuenta que el voltaje aplicado para realizar las pruebas fue de 100 V.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.2.1)$$

donde  $R$  es la resistencia,  $V$  el voltaje aplicado e  $I$  la intensidad de corriente.

y,

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3.2.2)$$

donde  $\rho$  es la resistividad,  $R$  la resistencia calculada anteriormente,  $A$  el área superficial de la pastilla muestra y  $l$  el espesor de la misma. En la Tabla 3.2.1 se muestran los dispositivos de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Nb<sup>5+</sup> con sus respectivas resistividades obtenidas.

Tabla 3.2.1 Dispositivos de BaTiO<sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Nb<sup>5+</sup> y su resistividad correspondiente.

Concentración / % at. Nb <sup>5+</sup>	Resistividad ( $\rho$ ) / $\Omega$ *cm
0.05	$7.81 \times 10^8$
0.1	$7.22 \times 10^4$
0.2	$2.78 \times 10^4$
0.3	$5.56 \times 10^9$
0.5	$7.81 \times 10^8$
0.8	$2.05 \times 10^{10}$
1.0	$4.17 \times 10^{10}$

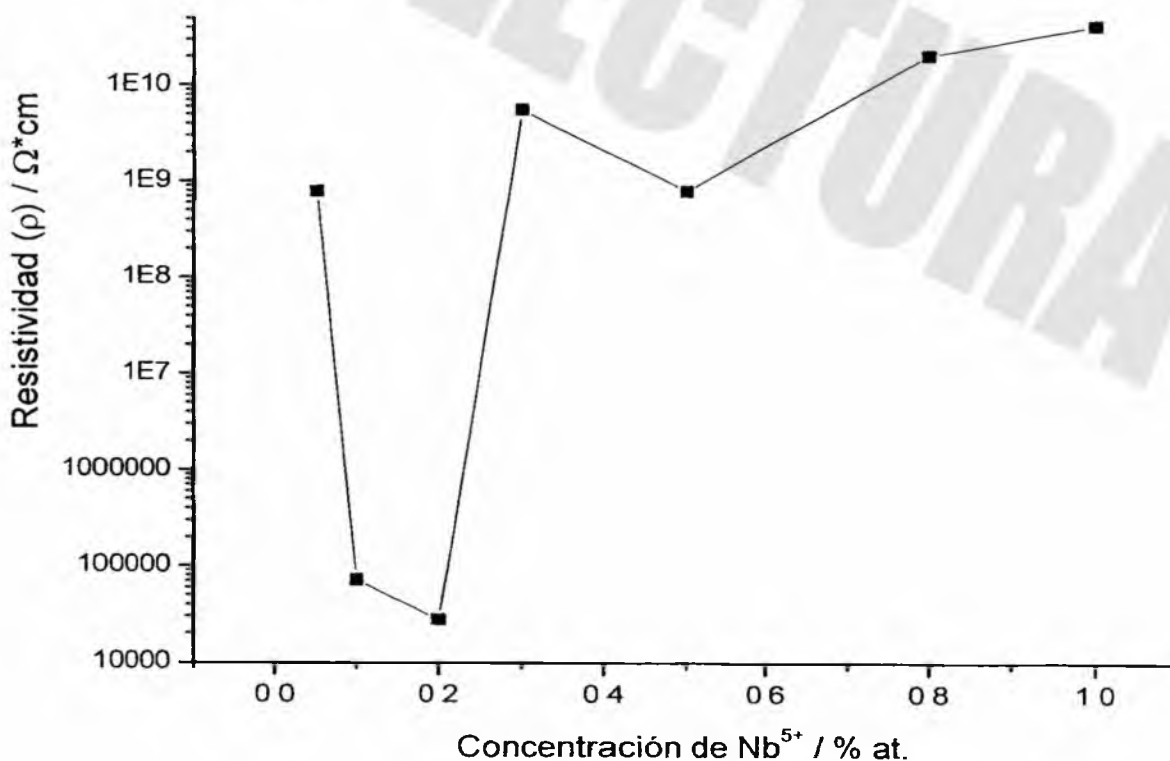
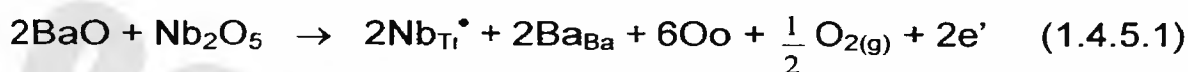


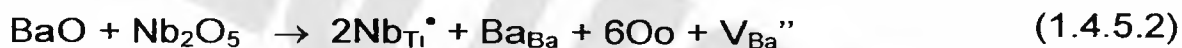
Figura 3.2.1 Efecto de la resistividad con respecto a la concentración de Nb<sup>5+</sup>.

Los mecanismos mediante los cuales se neutraliza el desequilibrio eléctrico producido por las adiciones de niobio son los descritos en el apartado 1.4.5 (Elementos Dopantes en BaTiO<sub>3</sub>) de este trabajo; sin embargo, en algunas regiones de concentración, uno de los mecanismos domina sobre el otro.

De la figura 3.2.1 se desprende que a 0.2 % at. de Nb<sup>5+</sup> el mecanismo que impera es el de la ecuación 1.4.5.1 pues se observa que el Nb<sup>5+</sup> ocupa los sitios de Ti<sup>4+</sup> y los electrones generados facilitan la semiconducción.



Mientras que, a mayores concentraciones, el mecanismo preponderante es el de vacancias de bario las cuales no contribuyen a la semiconducción, como se muestra en la ecuación 1.4.5.2 [10].



### 3.3 Microestructura.

Se obtuvieron las micrografías correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a concentraciones de Nb<sup>5+</sup> que van de 0.05 a 1.0% at. Posteriormente para el análisis, se midió el tamaño de grano mediante la ayuda del analizador de imágenes Image-Pro plus V.4.0.

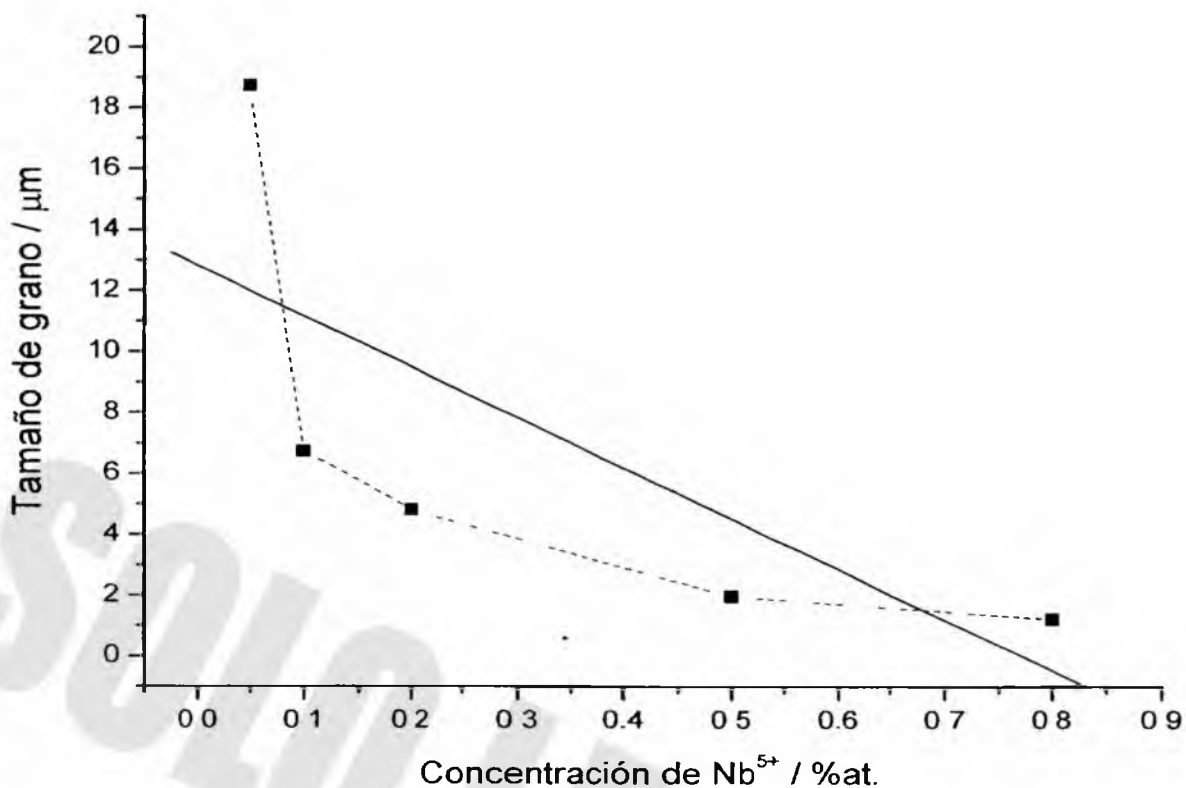


Figura 3.3.1 Efecto del tamaño de grano con respecto a la concentración de Nb<sup>5+</sup>.

En la figura 3.3.1 puede observarse que el tamaño de grano tiende a disminuir conforme se va aumentando la cantidad de Nb<sup>5+</sup> difundido.

En la figura 3.3.2 se observa que a una concentración de 0.2 % at. de Nb<sup>5+</sup> (a) la distribución de grano es uniforme a diferencia de las otras. A grandes concentraciones de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> queda algo de soluto que no se disuelve y que se localiza en la frontera de grano obstaculizando su crecimiento. De la misma manera, en (d) puede observarse que comienza a aparecer otra fase por lo que se determina que a una concentración de 1.0% at. de Nb<sup>5+</sup> se crean grandes tensiones en la red <sup>[18]</sup>.

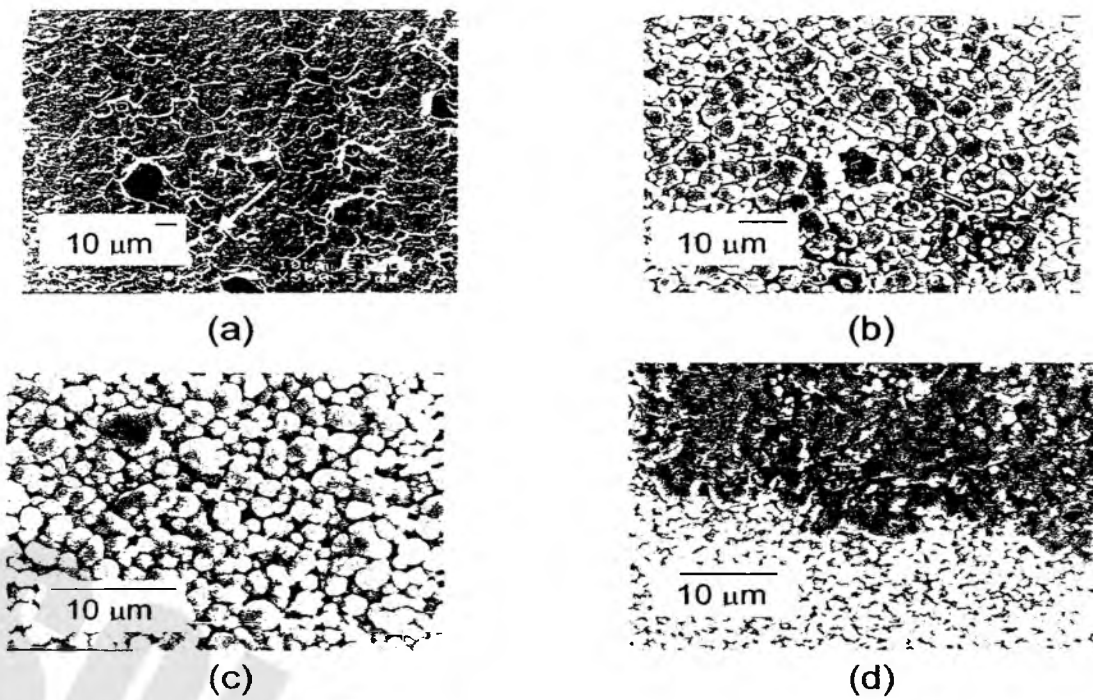


Figura 3.3.2 Microestructura de piezas sinterizadas a 1500°C durante 5 horas utilizando (a) 0.05 % at, (b) 0.2 % at (c) 0.5 % at, (d) 1.0 % at de  $\text{Nb}^{5+}$ .

### 3.4 Temperatura de Curie.

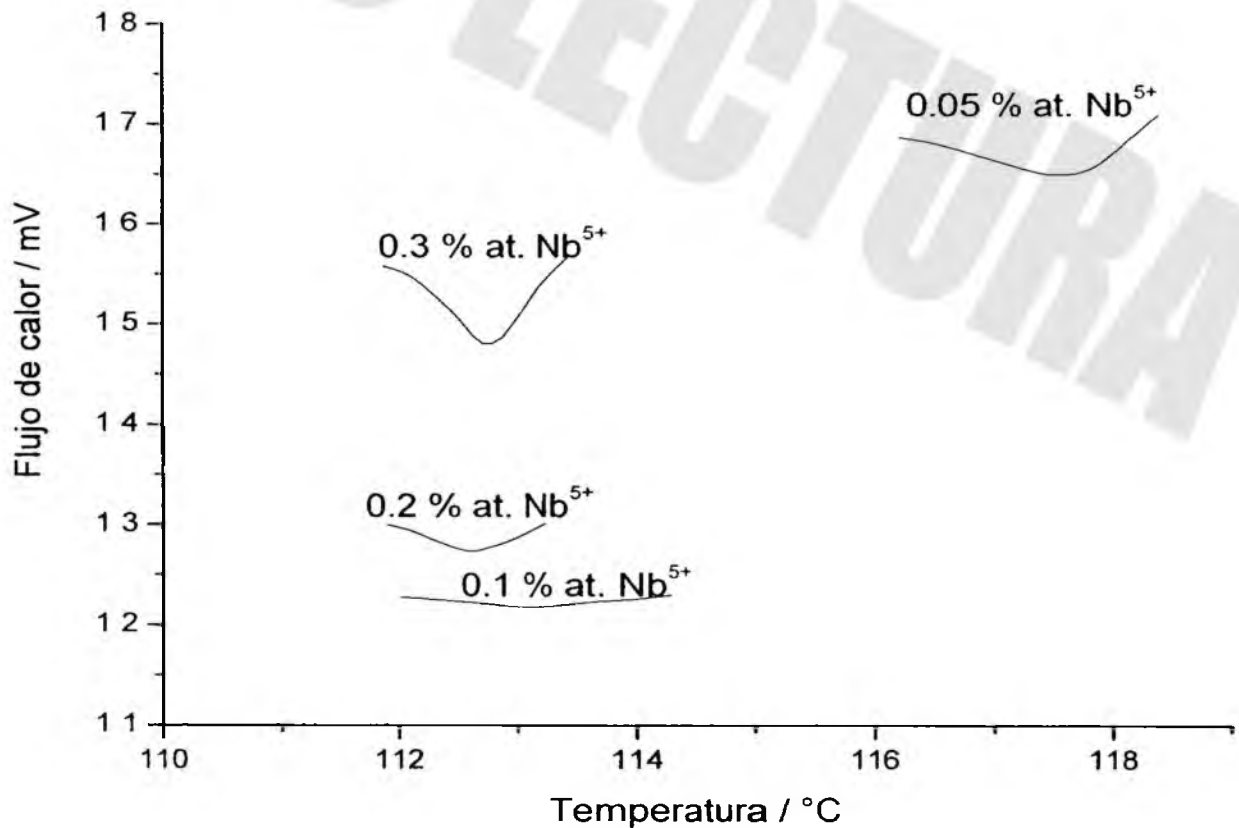


Figura 3.4.1 Transición de Curie a diferentes concentraciones de  $\text{Nb}^{5+}$ .

En la figura 3.4.1 se puede observar que la temperatura de transición disminuye de 120°C (BaTiO<sub>3</sub> sin dopar) hasta 112.91°C a una concentración de 0.2 % at. de Nb<sup>5+</sup>. Al agregar un soluto, siempre se generarán deformaciones elásticas en la celda unitaria <sup>[18]</sup>.

Dados los tamaños relativos de los cationes Ti<sup>4+</sup> y Nb<sup>5+</sup>, la sustitución produce una disminución en el parámetro de red, es decir, un encogimiento de la celda unitaria (figura 3.1.2) que la lleva a ser menos tetragonal o, equivalentemente, más cúbica. Esto significa que se requiere de menos energía para lograr la transición alotrópica de tetragonal a cúbica y por lo tanto la temperatura de Curie disminuye a medida que se agrega Nb<sup>5+</sup>.

### 3.5 Conclusiones.

- 1) Se puede lograr una buena difusión del Nb<sup>5+</sup> en BaTiO<sub>3</sub> usando un tratamiento térmico de 1500°C-5h.
- 2) La menor resistividad se presentó en la muestra de BaTiO<sub>3</sub> dopado con 0.2 %at. de Nb<sup>5+</sup>.
- 3) La influencia sobre la microestructura del Nb<sup>5+</sup> en el BaTiO<sub>3</sub> repercute en que al agregar una mayor concentración, el tamaño de grano va disminuyendo.
- 4) De igual manera, al incrementar la concentración del dopante, la temperatura a la cual el BaTiO<sub>3</sub> sufre una transición de tetragonal a cúbica disminuye notablemente hasta alcanzar un valor de 112.91 °C para una concentración de 0.2 %at. de Nb<sup>5+</sup>.

## Referencias.

1. J. F. Shackelford, *Ciencia de los Materiales para Ingenieros*, Pearson Education, México, 1995.
2. D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, International Thomson. 1998.
3. S. H. Yoon, K. H. Lee y H. Kim, Effect of Acceptors on the Segregation of Donors in Niobium-Doped Barium Titanate Positive Temperature Coefficient Resistors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 2463-72 (2000).
4. J. F. Fernández, P. Durán y C. Moure, Influence of the Doping Method on X7R Based-BaTiO<sub>3</sub> Capacitors, *Ferroelectrics*, Vol. 127, pp. 47-52. 1992.
5. M. Y. Zhao, Studies on Phase Transition and PTC Effect of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 195, pp. 141-144. 1997.
6. M. N. Rahaman y R. Manalert, Grain Boundary Mobility of BaTiO<sub>3</sub> Doped with Aliovalent Cations, *Journal of the European Ceramic Society* 18, 1063-1071 (1998).
7. T. B. Wu y J. N. Lin, Transition of Compensating Defect Mode in Niobium-Doped Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [3] 759-64 (1994).
8. A. Yamada y Y. M. Chiang, Nature of Cation Vacancies Formed to Compensate Donors during Oxidation of Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [4] 909-14 (1995).
9. M. Kuwabara y H. Yanagida, *Ceramic Semiconductors, Positive Temperature Coefficient (PTC) Materials*, S. Saito, Elsevier, New York, pp 286-92, 1985.
10. J. Nowotny, Defect Structure: Electrical Properties and Transport in Barium Titanate. VII Chemical Diffusion in Nb-Doped BaTiO<sub>3</sub>. *Ceramics International* 20, pp 265-75, 1994.



11. J-P. Michenaud y C. Guillot, About the Interpretation of the PTC Effect in Nb-Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, *Ferroelectrics*, vol. 127, pp 41-46, 1992.
12. Y. Y. Lu, C. H. Lai y T. Y. Tseng, Effect of Soaking Time on the Temperature Coefficient of Resistivity of Semiconducting Barium Titanate PTCR Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [9] 2461-64 (1994).
13. C. Gómez y H. Balmori, Estado Actual de las Investigaciones de BaTiO<sub>3</sub> VIII Seminario México-Japón, Cd. de México. Julio 1994.
14. L. M. Levinson, *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker Inc, NY, 1988.
15. R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties and Applications*, second edition, Urbana Illinois, pp. 47-49.
16. M. Kahn, Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped Barium Titanate, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 455-457 (1971).
17. W. D. Kingery, H. K. Bowen y U. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
18. W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Reverté, España, 2000.
19. S. I. Shirasaki y K. Kakegawa, *Structure-Property-Relationships in Perovskite Electronic Ceramics*, Fine Ceramics. S. Saito, Elsevier, New York. pp 150-61, 1985.
20. H. M. Chan, M. P. Harper y D. M. Smyth, Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO<sub>3</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [6] 507-10 (1988).
21. C. P. Araujo, *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
22. J. S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1988.

23. B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Adison-Wesley, Reading, MA, E.U.A., 1978.
24. M. R. Gallego, La Difracción de los Rayos X, Alhambra, Madrid, 1982.
25. T. F. Lin y C. T. Hu, Influence of Stoichiometry on the Microstructure and Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Semiconducting Barium Titanate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 73 [3] 531-36 (1990).
26. H. Sun, L. Zhang y X. Yao, Calculation of Ultraslow Dielectric Relaxation of Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 75 [9] 2379-82 (1992).
27. S. H. Yoon, J. H. Lee y D. Y. Kim, Effect of the Liquid Phase Characteristic on the Microstructures and Dielectric Properties of Donor-(Niobium) and Acceptor-(Magnesium) Doped Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc., 86 [1] 88-92 (2003).
28. Handbook of Chemistry and Physics, 81a ed. U.S.A., 2000-2001,
29. Norma E-112, 1983 Annual Book of ASTM Standard, Volume 03 Metallography; Nondestructive Testing, ASTM, Easton, 1983.