



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

*“Disolución de Nb en BaTiO₃ mediante
Aleación Mecánica”*

T e s i s

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad
en Ingeniería Metalúrgica.

P r e s e n t a :

Ingeniero Iván Alejandro Velasco Dávalos

Director de Tesis: Dr. Carlos Gómez Yáñez
Director de Tesis: Dr. José de Jesús Cruz Rivera



México, D.F.

1° agosto 2008



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 26 del mes de JUNIO del 2008 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de La ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada:

“DISOLUCIÓN DE Nb EN BaTiO₃ MEDIANTE ALEACIÓN MECÁNICA”

Presentada por el alumno:

VELASCO

Apellido paterno

DÁVALOS

materno

IVÁN ALEJANDRO

nombre(s)

Con registro: B

0	5	1	7	4	6
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de: **MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ

Director de Tesis

DR. JOSÉ DE JESÚS CRUZ RIVERA

M. en C. ALBERTO ARENAS FLORES

DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSE JAVIER CASTRO ARELLANO





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México; D. F. el día 28 del mes julio del año 2008, el (la) que suscribe Iván Alejandro Velasco Dávalos alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro B051746, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Carlos Gómez Yáñez y cede los derechos del trabajo intitulado "Disolución de Nb en BaTiO₃ mediante Activación Mecánica", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección ialexvd11@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Iván Alejandro Velasco Dávalos.

Nombre y firma

Dedicatorias.

A MIS PAPÁS 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 HERMANITOS por estar a mi lado en todo momento.

A mis Abuelitas.

A LILIA por ser mi cómplice en cada día, por tu amor, confortación, comprensión y paciencia. NVJXS. TE AMO

A mi profe Carlos por sus sabios consejos de siempre y su apoyo.

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

Agradecimientos.

A las Instituciones Públicas que dieron parte a mi formación académica, humana y profesional.

Al IPN por darme cobijo y complementar mi formación.

A los Doctores:

José de Jesús Cruz Rivera

Alberto Arenas Flores

Alejandro Cruz Ramírez

José Antonio Romero Serrano

Jesús G. Godínez Salcedo

por sus valiosas aportaciones.

Índice General

Resumen.....	1
Abstract.....	3
Introducción.....	4
1 Antecedentes.....	7
1.1 Generalidades del BaTiO ₃ puro.....	7
1.2 Estructura cristalina del BaTiO ₃	9
1.3 Química de Defectos en la Estructura Cristalina.....	9
1.3.1 Consideraciones Generales de la Química de Defectos.....	9
1.3.2 Defectos en Estructuras tipo Perovskita.....	14
1.4 Incorporación de Impurezas Anisovalentes.....	16
1.4.1 Elementos Dopantes en BaTiO ₃	17
1.4.2 BaTiO ₃ Dopado con Elementos Donadores.....	23
1.4.3 Materiales de Grano Fino.....	27
1.5 Cinética de la Incorporación de Nb en BaTiO ₃	28
1.5.1 Fases Secundarias en BaTiO ₃	31
1.5.2 Efecto de la Actividad de Oxígeno en la Solubilidad del BaTiO ₃	32
1.6 Termistores.....	35
1.6.1 Termistores NTC.....	36
1.6.2 Termistores PTC.....	37
1.7 Procesamiento de Cerámicos.....	38
1.7.1 Activación Mecánica.....	38
1.7.2 Activación Térmica.....	41
1.8 Determinación de Parámetros de Red.....	42
1.8.1 Método Nelson-Riley.....	42
1.9 Propiedades Eléctricas – Consideraciones Generales.....	44
1.9.1 Conductividad Eléctrica.....	45
1.9.1.1 Complicaciones en la Interpretación de la Conductividad Eléctrica.....	46

1.9.1.2	Transporte Electrónico en un Monocristal de BaTiO ₃	47
1.9.1.3	Efecto de Elementos Donadores en el tiempo requerido para el Equilibrio.....	48
1.9.1.4	Impacto de los Límites de Grano en las Propiedades.....	48
1.9.2	Propiedades Dieléctricas.....	49
1.9.3	Espectroscopía de Impedancia.....	51
1.9.3.1	Diagramas de Bode.....	53
2	Metodología.....	57
2.1	Diagrama Experimental.....	57
2.2	Materia Prima	58
2.3	Determinación de Condiciones de Activación Mecánica.....	58
2.4	Determinación de Condiciones de Activación Térmica.....	59
2.5	Activación Mecánica de BaTiO ₃ + Nb ₂ O ₅ a diferentes concentraciones.....	60
2.6	Fabricación de Dispositivos Eléctricos	61
2.6.1	Compactación y Sinterización de los Polvos.....	61
2.7	Caracterización Microestructural.....	62
2.8	Propiedades Eléctricas.....	62
2.8.1	Determinación del Punto de Mínima Resistividad.....	62
2.8.2	Evaluación de Impedancia.....	63
2.8.3	Determinación de Constante Dieléctrica y Pérdida Dieléctrica.....	63
2.8.4	Medición de Resistividad en función de la Temperatura.....	63
3	Resultados y Discusión.....	64
3.1	Difusión del Dopante.....	64
3.2	Medición del Tamaño de Partícula.....	66
3.3	Activación Mecánica (A.M.) a diferentes concentraciones.....	67
3.4	Caracterización Microestructural.....	71
3.5	Propiedades Eléctricas.....	74
3.5.1	Resistividad.....	74

3.5.2 Impedancias, constante dieléctrica k y pérdida dieléctrica.....	76
3.5.3 Pruebas de Resistividad vs Temperatura.....	82
3.6 Comparación Cualitativa General.....	83
4 Conclusiones.....	85
Referencias.....	86
Apéndice A.....	89
A1 Resistencia.....	89
A2 Inductancia.....	89
A3 Capacitancia.....	90
A4 Circuitos RL en serie.....	91
A5 Circuitos RC en serie en corriente alterna.....	92
A6 Representación Vectorial o Fasorial de una Función Sinusoidal.....	96

Índice de Figuras

N° de Figura	Descripción	Página
1.1.1	Constante dieléctrica contra temperatura para diferentes tamaños de grano.....	8
1.2.1	Estructura de Perovskita que presenta el BaTiO ₃	9
1.4.1.1	Representación de una estructura policristalina donde la zona sombreada es rica en dopante.....	18
1.4.1.2	Cambios relativos en la constante dieléctrica contra temperatura.....	19
1.4.2.1	Resistividad a temperatura ambiente del BaTiO ₃ como función de la concentración del elemento donador, en este caso La ³⁺ ...	24
1.4.2.2	Conductividad al equilibrio del BaTiO ₃ como función de la actividad de oxígeno (p(O ₂)) con 216 ppm Nb ⁵⁺ que reemplaza al Ti ⁴⁺ . Las líneas punteadas muestran la conductividad del BaTiO ₃ sin dopar para hacer la comparación y A/B representa la relación Ba/Ti.....	25
1.4.2.3	Diagrama simplificado de Kröger-Vink para el BaTiO ₃ que contiene pequeñas cantidades de dopante donador.....	26
1.4.2.4	Conductividad al equilibrio del BaTiO ₃ dopado con elemento donador como función de la actividad de oxígeno con varios niveles de donadores diferentes (reemplazo de Nb ⁵⁺ por Ti ⁴⁺ en ppm).....	26
1.4.3.1	Tamaño de grano límite para la formación de dominios ferroeléctricos.....	28
1.6.1	Resistencia eléctrica dependiente de la temperatura de diferentes tipos de termistores.....	36
1.9.2.1	Diagramas de circuito equivalente: (a) Celda capacitadora; (b) Corriente de carga y pérdida, (c) Tangente de pérdida de un	

	dieléctrico típico.....	50
1.9.3.1	Representación gráfica de impedancia.....	53
1.9.3.1.1	Osciloscopio empleado para realizar las mediciones.....	56
2.1	Diagrama de flujo esquemático del procedimiento experimental.....	57
3.1.1	Comparación de la mezcla de BaTiO ₃ + 3 % at. de Nb ⁵⁺ sin moler y la activación mecánica a diferentes tiempos. De Nb ₂ O ₅ sólo puede observarse un pequeño pico principal indicado con la flecha.....	64
3.1.2	Comparación de la mezcla de BaTiO ₃ + 3 % at. de Nb ⁵⁺ sin moler y la activación mecánica a diferentes tiempos en el plano (111).....	65
3.1.3	Variación del volumen de la celda de BaTiO ₃ al ser dopada con Nb ⁵⁺ en diferentes tiempos por activación mecánica.....	66
3.2.1	Micrografías que muestran el tamaño de partícula del BaTiO ₃ sin moler (a) y el de activación mecánica a una concentración de 0.15 % at. de Nb ⁵⁺ (b).....	67
3.3.1	Comparación de la mezcla sin moler y la activación mecánica de mezclas con diferentes concentraciones de dopante. Las condiciones de molienda y caracterización fueron las mismas en todos los casos.....	68
3.3.2	Comparación de la mezcla sin moler y la activación mecánica a diferentes concentraciones del dopante en el plano (111)....	69
3.3.3	Variación de los parámetros de red de la celda con respecto a la concentración de Nb ⁵⁺ activado mecánicamente.....	69
3.3.4	Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Nb ⁵⁺ activado mecánicamente.....	70
3.3.5	Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Nb ⁵⁺ activado térmicamente.....	71
3.4.1	Micrografías típicas que muestran el tamaño de grano del BaTiO ₃ a una concentración de 0.1 % at. de Nb ⁵⁺ (a), 0.3 % at.	

	de Nb ⁵⁺ (b) y 1.0 % at. de Nb ⁵⁺ (c) obtenidos por activación mecánica.....	72
3.4.2	Comportamiento del tamaño de grano en función de la concentración de Nb ⁵⁺ en A.M.....	73
3.4.3	Comportamiento del tamaño de grano en función de la concentración de Nb ⁵⁺ en A.T.....	74
3.5.1.1	Comportamiento de la resistividad con respecto a la concentración de Nb ⁵⁺ por A.M.....	75
3.5.1.2	Comportamiento de la resistividad con respecto a la concentración de Nb ⁵⁺ por A.T.....	76
3.5.2.1	Variación de la impedancia en función de la cantidad de dopante agregado por Activación Mecánica.....	77
3.5.2.2	Variación de la impedancia en función de la cantidad de dopante agregado por Activación Térmica.....	78
3.5.2.3	Comparación de impedancias en función de la cantidad de dopante por Activación Térmica y Activación Mecánica.....	79
3.5.2.4	Variación de la constante dieléctrica k (a) y pérdida dieléctrica (b) en función de la cantidad de dopante por Activación Mecánica.....	80
3.5.2.5	Variación de la constante dieléctrica k (a) y pérdida dieléctrica (b) en función de la cantidad de dopante por Activación Mecánica.....	81
3.5.3.1	Variación de la resistividad en función de la temperatura para las diferentes concentraciones de dopante por Activación Mecánica.....	82
3.5.3.2	Variación de la resistividad en función de la temperatura para las diferentes concentraciones de dopante por Activación Térmica.....	83
A1.1	Representación de una resistencia.....	89
A2.1	Representación esquemática de una inductancia.....	89
A3.1	Representación esquemática de un capacitor.....	90

A4.1	Representación de un circuito RL en serie.....	91
A4.2	El voltaje y la corriente se encuentran en fase.....	92
A5.1	Representación de un circuito RC en serie en corriente alterna.....	93
A5.2	El voltaje y la corriente se encuentran en desfasados $\frac{1}{4}$	93
A5.3	Construcción del diagrama fasorial y el triángulo de tensiones	94
A5.4	Construcción del triángulo de tensiones para obtención de la impedancia.....	94
A6.1	Representación de un <i>versor</i> en el plano complejo.....	96
A6.2	Representación de un <i>fasor</i> en el plano complejo.....	97
A6.3	Representación vectorial o fasorial de tres f.e.m. desfasadas en el espacio.....	98
A6.4	Diagrama de Fresnel representando los desfasamientos.....	98

Índice de Tablas

N° de Tabla	Descripción	Página
1.3.1.1	Nomenclatura Kröger-Vink para defectos del tipo iónico.....	10
2.2.1	Características específicas comerciales de los polvos de BaTiO ₃ y Nb ₂ O ₅	58
2.3.1	Parámetros de molienda que fueron controlados para determinar las condiciones de la activación mecánica.....	59
2.3.2	Condiciones específicas para la difracción de rayos X de los polvos activados mecánicamente.....	59
2.4.1	Condiciones de operación del horno Carbolite CTF 12/66/550	60
2.5.1	Parámetros de molienda empleados para las concentraciones (0.05-1.0%at. Nb ⁵⁺	61
3.6.1	Comparación general cualitativa de propiedades obtenidas por dopaje activado mecánicamente (A.M.) y térmicamente (A.T.).....	84

Resumen

El Titanato de Bario (BaTiO_3) es un aislante eléctrico. Sin embargo, agregando un dopante en la cantidad adecuada, se mejora la conductividad eléctrica, la cual es necesaria para construir termistores.

El objetivo de este trabajo fue encontrar la concentración adecuada de Niobio (Nb^{5+}) que debe ser disuelto para lograr la mejor conductividad en BaTiO_3 cuando el dopante ha sido disuelto por activación mecánica, así como comparar los resultados con el proceso de activación térmica. Se observó también la influencia del proceso sobre el tamaño promedio de grano y en las propiedades eléctricas; específicamente el efecto de coeficiente positivo de resistividad con respecto a la temperatura (CPRT).

Se utilizó de una mezcla de polvos de BaTiO_3 (99% de pureza, Merck) y 3 % at. de Nb_2O_5 (99.5% de pureza, Aldrich) la cual fue molida en molino planetario a diferentes tiempos que van de 30 a 540 min. Mediante ello se determinó que a 480 min se logra una difusión eficaz. Una vez fijadas las condiciones de molienda, se prepararon muestras con diferentes concentraciones de Nb^{5+} (0.05 – 1% at). Posteriormente se llevó a cabo la difracción de rayos X de las muestras y con ello se calcularon los parámetros de red de la celda unidad mediante el método Nelson-Riley. Se observó un ensanchamiento de los picos y una disminución de los parámetros de red posterior a la activación mecánica.

Se conformaron pastillas de 1 cm de diámetro y 0.5 mm de espesor las cuales fueron sinterizadas a $1500^\circ\text{C}/5\text{h}$. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido se observó que el tamaño de grano disminuyó conforme aumentó la cantidad de dopante agregado.

Posteriormente se fabricaron dispositivos eléctricos y se encontró una resistividad eléctrica mínima en la muestra dopada con 0.25 % at. de Nb^{5+} , una constante dieléctrica y una pérdida dieléctrica relativamente altas en 0.1 y 0.2% at. de Nb^{5+} , impedancias relativamente bajas de 0.1 a 0.2%at. de Nb^{5+} y, comportamientos irregulares del coeficiente de resistividad con respecto a la temperatura.

Abstract

Barium titanate (BaTiO_3) behaves as an electrical insulator. Nevertheless, adding a dopant in a suitable quantity, the electrical conductivity is improved presenting a conducting character. Electrical conduction is a necessary condition to construct Positive Temperature Coefficient of Resistivity (PTCR) devices as thermistors.

The aim of this work was to find the suitable concentration of Niobium (Nb^{5+}) that must be dissolved to achieve a semiconductor behavior of BaTiO_3 when dopant is activated mechanically; moreover, a comparison with thermal activation was made. The influence of mechanical activation was observed in both the average size of the grain and electrical properties; including the PTC effect.

Raw materials, BaTiO_3 (99% of purity, Merck) and 3 at. % of Nb_2O_5 (99.5% of purity, Aldrich) were grinded in a planetary mill at different times ranging from 30 to 540 min. It was found that at 480 minutes of milling time effective dissolution is achieved. Once the milling conditions were set, samples were prepared with different concentrations of Nb^{5+} (0.05 - at 1%). Afterwards X-ray diffraction of the samples was carried out and the lattice parameters were calculated using the Nelson-Riley method. There was a widening of the peaks and a decrease in unit cell parameters, as the Nb^{5+} concentration was increased.

Discs of 1 cm of diameter and 0.5 mm thick which were sintered at 1500 °C during 5h. By scanning electron microscopy it was showed that grain size decreased while dopant added is increased.

Subsequently, electrical devices were manufactured and the following characteristics were found: a minimal electrical resistivity occurred at concentrations ranging from 0.05 to 0.25% at. of Nb^{5+} , dielectric constant and dielectric loss relatively high at 0.1 and 0.2%. of Nb^{5+} , impedances relatively low at 0.1 to 0.2%. of Nb^{5+} and no clear trend was observed in PTC case.

Introducción

El Titanato de Bario (BaTiO_3) es el material ferroeléctrico más estudiado recientemente y ha llegado a ser muy importante debido a sus aplicaciones prácticas, por ejemplo, por su gran estabilidad química y mecánica, por sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y porque es relativamente fácil fabricar cuerpos cerámicos policristalinos ^[1].

El BaTiO_3 es un material aislante con una banda de energía grande (3.05 eV) a temperatura ambiente y puede llegar a ser semiconductor cuando se le dopa con pequeñas concentraciones de iones anisovalentes como elementos donadores. La semiconducción puede ser producida cuando se reemplazan los iones de Ba por iones trivalentes (La^{3+} , Sb^{3+} o Y^{3+}) o los de Ti por iones pentavalentes (Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+}), adquiriendo una estructura llamada también de Perovskita ^[2-3].

Las impurezas juegan un papel importante en el equilibrio de la química de defectos de los titanatos tipo perovskita. La incorporación de impurezas isovalentes no tiene algún efecto en la población de defectos; sin embargo, las impurezas anisovalentes (valencia diferente a la de aquellos que reemplaza) requieren de la formación de defectos de compensación de carga opuesta para mantener la neutralidad eléctrica. 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. La conductividad está, por lo tanto, estrechamente relacionada a la existencia de estos defectos iónicos, tales como vacancias catiónicas y aniónicas e intersticios catiónicos y aniónicos ^[2-5].

En 1955, se descubre que la resistividad eléctrica del BaTiO_3 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 es posible cuando se

trabaja cerca de la temperatura de Curie (120°C). Se ha insistido en la búsqueda de mezcla de fases, así como diversos métodos y elementos dopantes que eleven el CPRT, logrando así mayor sensibilidad a los cambios de temperatura ^[3-6].

Se sabe que las propiedades dieléctricas dependen en gran manera del tamaño de grano. Los cerámicos de BaTiO₃ con granos gruesos muestran una constante dieléctrica más baja a temperatura ambiente que los de grano fino. Muchos autores ^[4] consideran que cuando se tiene un tamaño de grano menor a 700 nm, ocurre una transformación de fase de tetragonal a pseudocúbica y la constante dieléctrica es muy baja. En el BaTiO₃ dopado con elementos donadores, el efecto es mucho más complejo porque es necesario considerar el efecto de la adición de los dopantes ^[4-8].

Actualmente se estudia la síntesis de BaTiO₃ dopado con elementos donadores por activación térmica u otras técnicas como condensación de vapor, combustión, termoquímicas, sol-gel y precipitación química. Sin embargo algunas de éstas técnicas presentan diversos problemas como por ejemplo, requerimiento de altas temperaturas y tiempos largos de permanencia en hornos, descomposición de precursores, aglomeración de partículas debido a su tamaño nanométrico, entre otros. Por otro lado, se reporta que se ha iniciado el estudio de la síntesis de materiales nanoestructurados mediante rutas mecanoquímicas ^[9-15].

Mediante activación mecánica es posible difundir los dopantes a temperatura ambiente, lo que ahorra energía. Además se puede lograr un tamaño de grano de orden nanométrico ya que la molienda fractura las partículas debido a la constante deformación de las partículas a alta velocidad. Por otro lado, la homogeneidad química de la mezcla también se mejora puesto que en la molienda se realiza una mezcla muy eficiente. La desventaja es que se puede generar contaminación proveniente del medio de molienda ^[14-19].

Debido a lo antes citado, el objetivo de esta investigación fue encontrar la concentración adecuada de Nb^{5+} que debe ser disuelto para lograr la mejor conductividad en el BaTiO_3 , así como comparar la disolución de Nb^{5+} dentro de la red de BaTiO_3 entre el proceso convencional (activación térmica) y el empleo de la activación mecánica.

1 Antecedentes

1.1 Generalidades del BaTiO₃ Puro

Con la producción del BaTiO₃ se inició la era actual de los materiales cerámicos dieléctricos. Su alta constante dieléctrica fue reportada por primera vez en los Estados Unidos en 1942. Este material ha llegado a ser en la actualidad el material dieléctrico básico para construir capacitores.

El BaTiO₃ se fabrica generalmente al hacer reaccionar BaCO₃ con TiO₂ a una temperatura aproximada de 1100 °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. Lo cual ayuda a conseguir microestructuras reproducibles y propiedades dieléctricas constantes en el producto sinterizado ^[1].

Se reporta en la literatura ^[1] que cuando los granos son mayores a 3 μm, se favorece la formación de paredes de dominios ferroeléctricos a 90°. Esto tiende a disminuir los esfuerzos residuales y, por lo tanto, el material alcanza una constante dieléctrica, a temperatura ambiente, de 1500-1900 ^[1]. Cuando el proceso se controla y el tamaño de grano es de 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 ^[1]. En la figura 1.1.1 se hace la comparación de las constantes dieléctricas contra la temperatura de BaTiO₃ no dopado con granos grandes y pequeños ^[1].

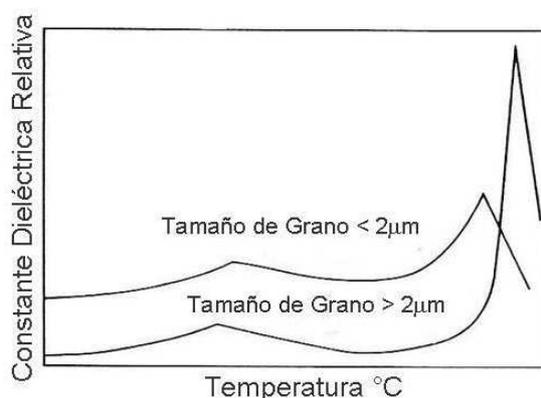


Figura 1.1.1 Constante dieléctrica contra temperatura para diferentes tamaños de grano ^[1].

El máximo valor de constante dieléctrica del BaTiO_3 está cerca de 125°C . Existen otras dos transiciones alotrópicas a temperaturas más bajas pero son de menor importancia. La estructura cristalina estable a temperatura ambiente es la tetragonal la cual muestra un 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 ^[1,2].

La magnitud de la constante dieléctrica puede considerarse como función 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 directo cambia la constante dieléctrica y el material es, por lo tanto, un dieléctrico no lineal. Lo anterior es la diferencia con un paraeléctrico; es decir, un dieléctrico lineal en el cual la constante dieléctrica no es función del voltaje aplicado ^[3].

El BaTiO_3 es un compuesto ternario y la regla de fases de Gibbs requiere que cuatro parámetros sean definidos para caracterizar completamente el equilibrio. Estos parámetros normalmente son temperatura, presión y la actividad de un componente, como en el óxido binario, más la actividad de uno de los otros componentes. Por lo tanto, para el BaTiO_3 se necesita saber no sólo la actividad de oxígeno sino también la actividad del Ba^{2+} o del Ti^{4+} , o de su óxido binario.

1.2 Estructura Cristalina del BaTiO₃

El BaTiO₃ 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, que en este caso es de 125°C, sufre una transformación a la fase cúbica llamada Perovskita. Este material de celda unitaria simétrica es paraeléctrico [2].

El BaTiO₃ 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 [2].

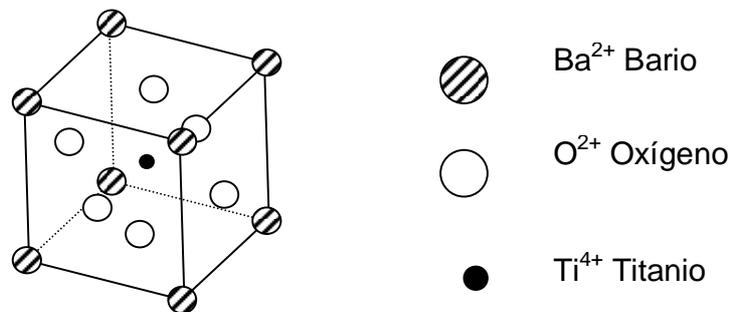


Figura 1.2.1 Estructura de Perovskita que presenta el BaTiO₃ [2].

1.3 Química de Defectos en la Estructura Cristalina

1.3.1 Consideraciones Generales de la Química de Defectos

La conductividad eléctrica en un material cerámico está estrechamente relacionada a la existencia de defectos iónicos, de los cuales hay cuatro tipos: vacancias catiónicas, intersticios catiónicos, vacancias aniónicas, e intersticios aniónicos. Para describir convenientemente los procesos que involucran estos defectos iónicos en los cerámicos, es necesario contar con una notación apropiada para el efecto. La notación más utilizada es la de Kröger Vink [1-6] que es mostrada en la Tabla 1.3.1.1

Tabla 1.3.1.1 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 donde M es el catión y X e anión ^[2]

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. Se pueden considerar defectos que podrían existir en un compuesto imaginario MX, en donde M generalmente representa un catión y X un anión.

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 ^[6].

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 colocado en un sitio reticular M se indicaría como $Na_M^{[6]}$.

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 ^[6].

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 $M_X^{[6]}$.

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 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 Na^+ , la vacancia se denotaría como $V'_{Na}^{[6]}$.

Los defectos pueden ser generados en un sólido por equilibrio termodinámico (Schottky, Frenkel), por sustitución química, por oxidación o reducción, y/o por 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 ^[3, 7].

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



y por:

$$n_s = ne^{-w_s/2kT} \quad (1.3.1.2)$$

Donde n_s es la concentración de los defectos Schottky, n es la concentración de átomos en sitios intersticiales 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 corindón (Al_2O_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 [7].

La relación para los defectos Frenkel se puede escribir, por ejemplo, como:



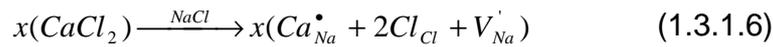
y
$$n_f = (n^*)^{1/2} e^{-w_f/2kT} \quad (1.3.1.5)$$

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 (por ejemplo CaF_2), donde hay una disparidad de carga y de tamaño entre los cationes y los aniones.

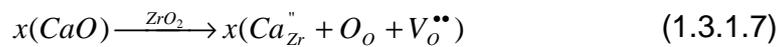
Los sólidos Frenkel son por lo regular conductores electrónicos a bajas temperaturas, debido a que prevalecen enlaces covalentes, por ejemplo, en los haluros de Cu [7].

La sustitución química puede tener como resultado cualquiera de los cuatro defectos formados en un cristal y se presentan algunos ejemplos:

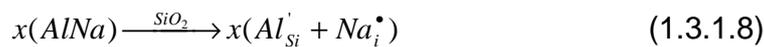
1. Vacancia catiónica:



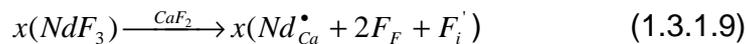
2. Vacancia aniónica



3. Intersticio catiónico

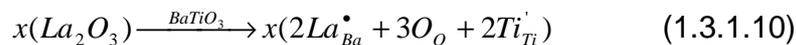


4. Intersticio aniónico



Las limitaciones en la sustitución son que los iones involucrados deben mostrar una disparidad en $\pm 15\%$ del tamaño iónico, que no hay gran disparidad en el estado de valencia, y su estructura de coordinación es similar ^[8].

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 Ti^{4+} al estado Ti^{3+} dando lugar a una compensación del incremento de la carga en el sitio A en el BaTiO_3 . La yuxtaposición de iones Ti^{3+} y Ti^{4+} en sitios equivalentes facilita la transferencia o

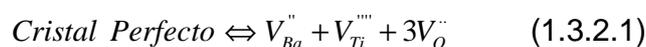
brinco de electrones de los iones Ti^{3+} a los iones Ti^{4+} con un incremento de la conducción tipo n, dependiendo de la concentración de los iones Ti^{3+} [8].

Este mecanismo define otro tipo de defecto puntual, el polarón, 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 polarón [8].

1.3.2 Defectos en Estructuras tipo Perovskita

La estructura de Perovskita también puede ser vista como un empaquetamiento cúbico compacto de iones Ba^{2+} y O^{2-} de tamaño similar, con iones de Ti^{4+} ocupando todos los sitios octaédricos que tienen sólo iones O^{2-} como vecinos cercanos [4,10]. Los otros sitios octaédricos son mucho más pequeños para los iones Ba^{2+} y O^{2-} siendo electrostáticamente inhóspitos para los iones Ti^{4+} debido a la presencia Ba^{2+} en algunos sitios de vecinos más cercanos. Por lo tanto es de esperarse que las tres formas de desorden Frenkel, que se definen como el conjunto formado por un átomo intersticial y el hueco que ha dejado tras el salto, necesiten entalpías grandes. De hecho los cálculos teóricos de las entalpías de desórdenes iónicos intrínsecos dan valores de 4.49, 5.94 y 7.56 eV por defecto Frenkel de oxígeno, bario y titanio respectivamente, mientras que los desórdenes Schottky, que se refieren al defecto que aparece para mantener la electroneutralidad del material, en donde se generan vacantes de iones de signo contrario para anularse de forma estequiométrica, con el fin de mantener una carga total neutra, necesitan sólo 2.29 eV por defecto (la entalpía de formación para una unidad de fórmula completa de desorden Schottky ha sido calculado en $5 \times 2.29 = 11.45$ eV. De manera que se puede esperar que el desorden Schottky

sea la forma termodinámica preferida del desorden iónico intrínseco y es representado por las ecuaciones 1.3.2.1 y 1.3.2.1 [4]:



Con la expresión de acción de masas:

$$[V_{Ba}^{\bullet\bullet}] [V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] [V_O^{\bullet\bullet}]^3 = K_s e^{-\Delta H_s / kT} \quad (1.3.2.2)$$

con $\Delta H_s = 11.45$ eV. El término exponencial por defectos da entonces valores de 8.6×10^{-10} y 1.2×10^{-7} a 1000°C y 1400°C respectivamente. El primero es de aproximadamente 1000 ppm y está muy por debajo de cualquier contenido razonable de impurezas, mientras que el segundo es de aproximadamente 0.1 ppm a la temperatura que comúnmente se utiliza para sinterizar el BaTiO_3 policristalino, donde el equilibrio termodinámico puede ser posible. Considerando que el término de entropía puede incrementar estas cifras en uno o dos órdenes de magnitud, la concentración de defectos iónicos intrínsecos puede acercarse al nivel de impureza anisovalente del material altamente puro a la temperatura de sinterización.

Se ha sugerido [4] la presencia de desórdenes tipo Schottky únicamente en iones de uno de los constituyentes del sistema binario (p. ej. Sólo el Ba y vacancias de O, o sólo Ti y vacancias de O). Por supuesto estas propuestas violan la conservación de las relaciones de los sitios de red y debe ser rechazada.

El equilibrio redox debe relacionarse principalmente a la capacidad de reducción del ion Ti^{4+} . No es de esperarse que el Ba^{2+} ni el O^{2-} sean redox activos. Por lo tanto puede esperarse que el BaTiO_3 sea similar al TiO_2 en términos de no estequiometría, con el componente BaO siendo esencialmente inerte. Lo anterior sugiere que se debe observar principalmente una no-estequiometría deficiente de

oxígeno y una semiconductividad tipo-n. Con la banda de valencia constituida por niveles 2p del oxígeno y la banda de conducción por niveles 3d del titanio, el ancho de banda prohibida debe ser similar a la del TiO_2 , es decir, en el rango de 3-4 eV ^[4].

Impurezas receptoras (p.ej. grandes cationes monovalentes como K^+ que sustituyen al Ba^{2+} , o pequeños cationes trivalentes tales como Al^{3+} o Fe^{3+} que sustituyen al Ti^{4+}), pueden compensarse en carga por cationes intersticiales, vacancias de oxígeno o huecos ^[4]. Los cationes intersticiales no son favorables en la estructura Perovskita. Debido a que la banda de valencia permanece en un nivel más profundo por la nula oxidabilidad del O^{2-} , los huecos tampoco son favorables. Las vacancias de oxígeno siempre son posibles y parecen ser la mejor opción para el BaTiO_3 . Las impurezas donadoras, por ejemplo grandes cationes trivalentes como La^{3+} que sustituyen al Ba^{2+} , o pequeños cationes pentavalentes como Nb^{5+} que sustituyen al Ti^{4+} (o grandes aniones monovalentes como F^- que sustituyen al O^{2-}) pueden ser compensados en carga por vacancias catiónicas, aniones intersticiales o electrones ^[4]. Los oxígenos intersticiales pueden ser despreciados y podría parecer que las vacancias catiónicas no son muy favorables, aunque no pueden ser completamente ignoradas en vista de la preferencia para el desorden Schottky ^[4]. Debido a que la banda de conducción se encuentra en un nivel bajo y la de valencia a un nivel más profundo, los niveles donadores son superficiales y los niveles receptores son profundos. Los dopantes receptores, si se compensan por vacancias de oxígeno, reducirían la entalpía de oxidación por sitios provistos para el oxígeno en exceso ^[4].

1.4 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 ^[6-9].

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 los titanatos del tipo $MTiO_3$, donde M es un catión divalente, incluyen Al_{Ti}^{\cdot} , Na_M^{\cdot} y Mg_{Ti}^{\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^{\bullet} y Nb_{Ti}^{\bullet} ^[9].

1.4.1 Elementos Dopantes en $BaTiO_3$

Los iones donadores inhiben el crecimiento de grano durante la sinterización cuando se presentan en concentraciones de alrededor de 1% o más ^[11], y con tamaños de grano de 1 μm . Cuando el $BaTiO_3$ se mezcla con un dopante donador y es sinterizado, sólo una pequeña cantidad del donador se difunde dentro de los granos de $BaTiO_3$. 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 1.4.1.1) ^[1,4].

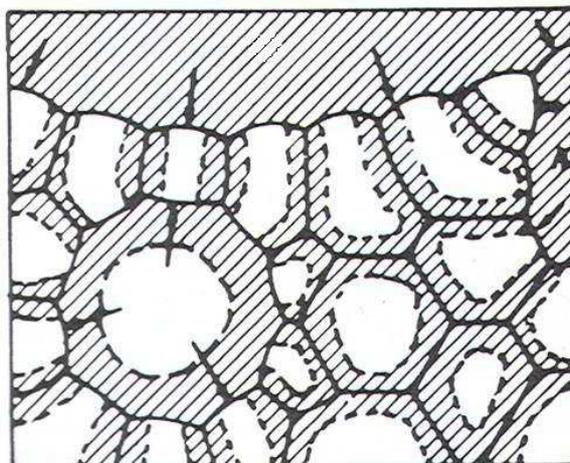


Figura 1.4.1.1 Representación de una estructura policristalina donde la zona sombreada es rica en dopante ^[4].

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 ^[4].

El cerámico sinterizado muestra dos picos de K (figura 1.4.1.2), una a $125\ ^\circ\text{C}$ 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 ^[4,5].

Se ha asociado una cantidad de aditivos con la habilidad de disminuir la permitividad contra la temperatura característica del BaTiO_3 ^[10].

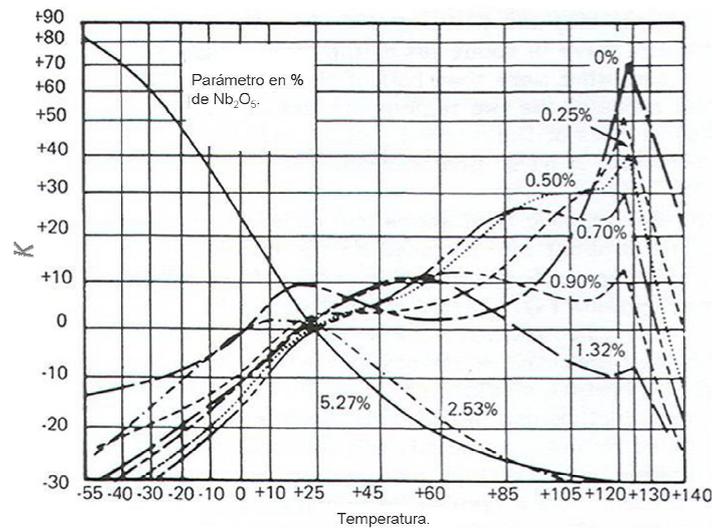


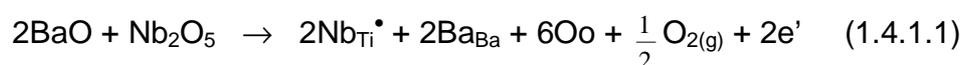
Figura 1.4.1.2 Cambios relativos en la constante dieléctrica contra temperatura [4].

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) [8-10].

El propósito de agregar elementos dopantes donadores de electrones es el de crear regiones semiconductoras dentro de los granos de BaTiO_3 , 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 [10].

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 [9,10].

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



La ecuación 1.3.3.1 expresa 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 sí dos electrones que dan como resultado un comportamiento semiconductor. En este caso, la carga del donador se compensa por electrones, $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}] = n$ ^[9], donde n es la concentración de electrones y $[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}]$ la concentración de iones de Nb en sitios reticulares de Ti.

Sin embargo, hay evidencia experimental ^[6] 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 ^[6,8]. Al incrementar la concentración de dopante, 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 temperaturas elevadas, el BaTiO_3 sin dopar, es un semiconductor tipo-p; pero al doparlo con un elemento donador, como es el caso de Nb^{5+} , da como resultado un semiconductor del tipo-n. ^[6]

El 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 [20]:

(i) Modelo de vacancia de Ba: Utilizando la aproximación de Brower, se puede ver que la concentración de iones sustitucionales debe ser igual a dos veces la concentración de vacancias de bario [9]; 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, $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 2[O_i^{\prime\prime}]$. El Nb_2O_5 sustituye a $2TiO_2$.



(iv) Igual número de $V_{Ba}^{\prime\prime}$ y $V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$: 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, $[Nb_{Ti}^{\bullet}] = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$. 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 ^[8].

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:

$$r = \frac{[\text{Ba}_{\text{Ba}}]}{[\text{Ti}_{\text{Ti}}]} \quad (1.4.1.6)$$

donde $[\text{Ba}_{\text{Ba}}]$ es la concentración de cationes de bario y $[\text{Ti}_{\text{Ti}}]$ 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:

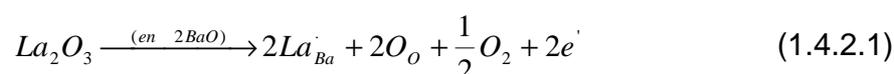
$$r = \frac{[\text{Ba}_{\text{Ba}}]}{[\text{Ti}_{\text{Ti}}] + [\text{Nb}_{\text{Ti}}]} \quad (1.4.1.7)$$

de aquí, se pueden distinguir tres casos, $r = 1$, $r > 1$ y $r < 1$ ^[8].

Con $r < 1$, el déficit Ba corresponde a la concentración de vacancias de Ba. Su formación puede ser ilustrada mediante la ecuación 1.4.1.2 mencionada anteriormente ^[10].

1.4.2 BaTiO₃ Dopado con Elementos Donadores

Para una sustitución de donadores a niveles por arriba de pocas décimas en % atómico, el oxígeno en exceso contenido en el óxido donador se pierde, incluso cuando el material se equilibra en una atmósfera oxidante, y la compensación es por electrones ^[11,12].



Como es de esperarse, estos niveles energéticos en la banda prohibida son superficiales, y el resultado es un material conductor. Sin embargo, a concentraciones más altas, el oxígeno en exceso es retenido y la compensación comienza a ser principalmente por vacancias de Ti.



Esto da como resultado un material aislante. De esta manera, al incrementar la concentración del elemento donador, hay un cambio repentino de conductor a aislante, como se muestra en la Fig. 1.4.2.1. Esta transición es acompañada de un cambio drástico en la microestructura; a pequeñas concentraciones, el tamaño de grano es relativamente grande, similar al compuesto de BaTiO₃ sin dopar, mientras que a concentraciones más grandes el tamaño de grano es mucho más pequeño ^[12]. La relación entre las transiciones de conductividad y tamaño de grano aún no es muy clara. Mientras que las conductividades asociadas con concentraciones pequeñas de donadores son incompatibles en aplicaciones como dieléctricos capacitores, concentraciones grandes de donadores tales como Nb⁵⁺ son comúnmente utilizadas como formulaciones dieléctricas. Éstos tienen el doble papel de cambiar la temperatura de Curie cerca de la temperatura ambiente y de mejorar la estabilidad química del dispositivo. Lo último se logra debido a los centros de carga positivos del elemento donador que minimizan la concentración

de las vacancias de oxígeno con carga positiva, especies móviles que conducen a la degradación de la resistencia.

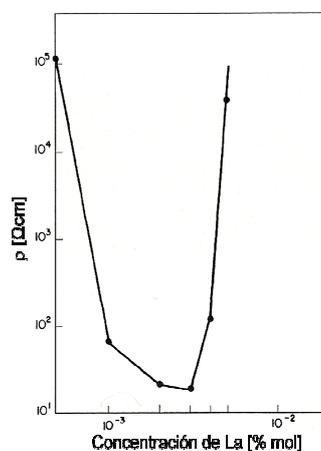


Figura 1.4.2.1 Resistividad a temperatura ambiente del BaTiO₃ como función de la concentración del elemento donador, en este caso La³⁺ [2].

Cuando el BaTiO₃ con grandes concentraciones de elementos donadores se equilibra con una alta atmósfera reductora, el oxígeno en exceso se pierde y los electrones se convierten en las especies compensadoras de carga. Así, para concentraciones pequeñas de elementos donadores como el Nb⁵⁺, la composición de la base simple es Ba(Ti_{1-x}Nb_xe_x)O₃ bajo las condiciones oxidantes o reductoras, mientras que para concentraciones más grandes las composiciones de una sola fase son Ba(Ti_{1-x}Nb_xe_x)O₃ para condiciones reductoras y Ba(Ti_{1-5x/4}Nb_x)O₃ para condiciones oxidantes [13].

Al determinar cuál composición da como resultado un material de una sola fase se ha confirmado [11] que bajo condiciones oxidantes y grandes concentraciones del elemento donador la compensación se lleva a cabo por vacancias de titanio. A menos que la concentración corresponda a la misma concentración de compensación de vacancias de titanio, el material se ajustará al separarse la cantidad necesaria de la segunda fase. Mediante mediciones termogravimétricas se confirmó el cambio esperado de contenido de oxígeno entre las dos últimas condiciones de equilibrio [12,13].

La conductividad en el equilibrio del BaTiO_3 que contiene una concentración pequeña de Nb^{5+} se muestra en la Fig. 1.4.2.2. La meseta en altos valores de $p(\text{O}_2)$ corresponde a la compensación electrónica. La relativa independencia de la temperatura indica que la concentración de electrones se modifica por la concentración del elemento donador y además que existe una ligera dependencia de la temperatura con la movilidad electrónica.

Cerca de $p(\text{O}_2)=1$ atm a más bajas temperaturas indica que la compensación iónica comienza a ser significativa con una correspondiente reducción en la concentración electrónica. En el rango de bajas $p(\text{O}_2)$, la pérdida de oxígeno llega a ser el factor dominante y el comportamiento llega a ser el mismo que el del BaTiO_3 sin dopar.

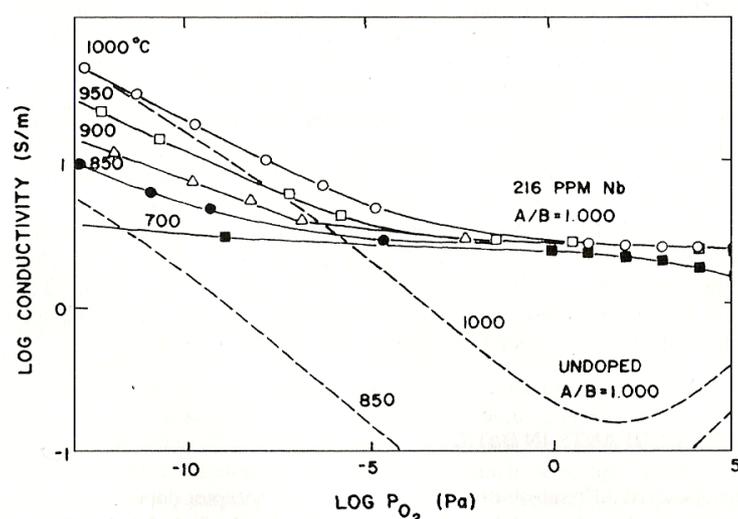


Figura 1.4.2.2 Conductividad al equilibrio del BaTiO_3 como función de la actividad de oxígeno ($p(\text{O}_2)$) con 216 ppm Nb^{5+} que reemplaza al Ti^{4+} . Las líneas punteadas muestran la conductividad del BaTiO_3 sin dopar para hacer la comparación y A/B representa la relación Ba/Ti [2].

El modelo de defectos puede ser resumido en un diagrama Kröger-Vink como se muestra en la Fig. 1.4.2.3. La conductividad al equilibrio a 1000°C para muestras con diferentes concentraciones de Nb^{5+} se muestran en la Fig. 1.4.2.4. Los tiempos de equilibrio en la región de compensación electrónica son mucho más

largos que aquellos que son de un material con dopantes receptores o sin dopar, y los experimentos son aún más tediosos. Esto concuerda con la eliminación de la concentración de vacancias de oxígeno por el dopante donador, debido a que las vacancias de oxígeno son las especies móviles que permiten la difusión de oxígeno dentro y fuera de la red.

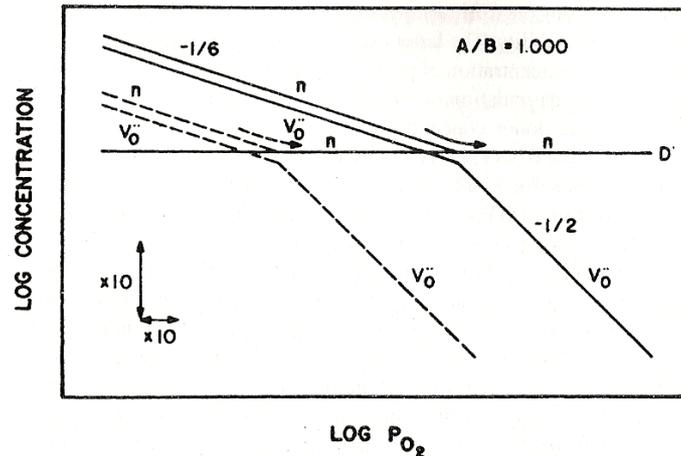


Figura 1.4.2.3 Diagrama simplificado de Kröger-Vink para el BaTiO₃ que contiene pequeñas cantidades de dopante donador [2].

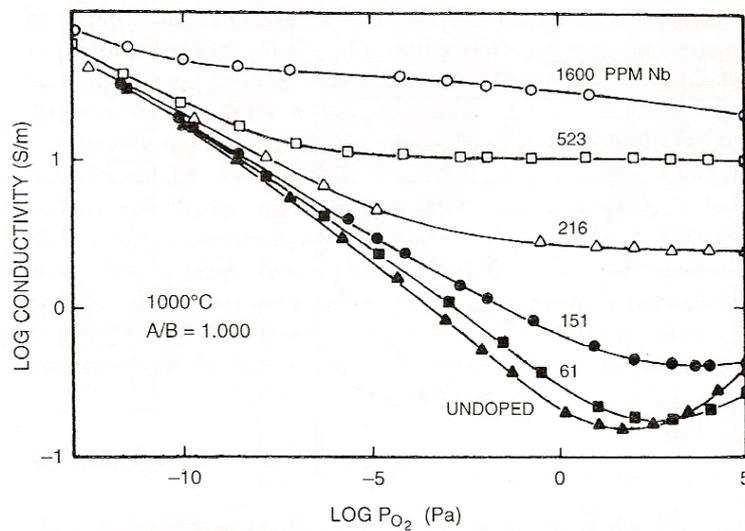


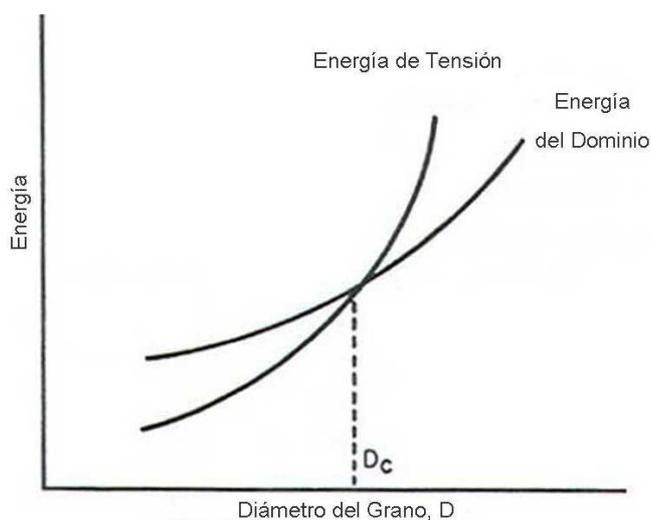
Figura 1.4.2.4 Conductividad al equilibrio del BaTiO₃ dopado con elemento donador como función de la actividad de oxígeno con varios niveles de donadores diferentes (reemplazo de Nb⁵⁺ por Ti⁴⁺ en ppm) [2]

1.4.3 Materiales de Grano Fino

La reducción de tamaño de grano del cerámico de BaTiO_3 por debajo de $1 \mu\text{m}$ de diámetro tiene un efecto de disminución de la capacitancia contra la temperatura^[3]. La microestructura de un cerámico de grano $> 3\mu\text{m}$ contiene maclas a "90°" formadas 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 eléctrica^[3].

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 ferroeléctricos, efecto del volumen, se relaciona con el cubo del diámetro del grano. Como se indica en la figura 1.4.3.1, cuando se disminuye el tamaño de grano, se alcanza un tamaño crítico D_c en donde es energéticamente menos costoso mantener 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^[3].



1.4.3.1 Tamaño de grano límite para la formación de dominios ferroeléctricos ^[3].

1.5 Cinética de la Incorporación de Nb en BaTiO₃

El dopaje de BaTiO₃ con elementos donadores o receptores es importante en el procesamiento de materiales electrocerámicos basados en BaTiO₃ ^[13]. Sin embargo, ha sido notable que el procedimiento de dopaje con elementos donadores tales como La y Nb es tema de complicaciones. Para minimizar dichas complicaciones se debe determinar la cinética de la incorporación del Nb en el BaTiO₃. El conocimiento de la cinética permite el ajuste de las condiciones de procesamiento apropiadas tales como temperatura y tiempo de recocido.

La cantidad básica que describe la reactividad del sólido es el coeficiente de difusión de las especies involucradas en una reacción ^[11]. Esta cantidad permite seleccionar las condiciones de procesamiento óptimas para lograr reacciones al estado sólido requeridas, por ejemplo la incorporación de Nb al BaTiO₃.

Ha habido una acumulación de datos empíricos que indican que la incorporación de Nb en BaTiO₃ es muy lenta y requiere de temperaturas muy altas ^[1,11,14]. Sin embargo, los datos de difusión relacionados no están disponibles. Tales datos son requeridos para una correcta selección de las condiciones de procesamiento tales

como temperatura y tiempo de recocido y la composición de la fase gaseosa. En consecuencia, hay una necesidad de determinar el coeficiente de difusión de los donadores tales como Nb en BaTiO₃.

Es ya sabido que las vacancias de oxígeno las cuales son los defectos predominantes en el BaTiO₃ sin dopar presentan una gran movilidad en la red de BaTiO₃. Por lo tanto, la cinética de equilibrio del BaTiO₃ no dopado, que es controlado por la movilidad de vacancias de oxígeno, es muy rápida.

La incorporación de donadores tales como Nb y La en la red de BaTiO₃ resulta en la formación de carga positiva en exceso (considerando que los donadores se ionizan). La condición de neutralidad de carga de la red necesita que ese exceso de carga positiva sea compensado por defectos con carga negativa, tales como vacancias catiónicas y electrones que se forman para cumplir la siguiente condición:

$$[Nb_{Ti}^{\cdot}] + 2[V_o^{\cdot\cdot}] = 4[V_{Ti}^{\cdot\cdot}] + [e^{\cdot}] \quad (1.5.1)$$

Por lo tanto, la incorporación de donadores resulta en un decremento de la concentración de vacancias de oxígeno y la formación de vacancias catiónicas y electrones cuasi-libres. Consecuentemente, el dopar con elementos donadores conlleva a la eliminación de los defectos móviles tales como vacancias de oxígeno que se mueven rápidamente y la introducción de los defectos móviles tales como vacancias catiónicas que se mueven lentamente. Posteriormente, la incorporación de Nb en el BaTiO₃ resulta en un incremento sustancial en el tiempo de equilibrio. Este efecto ha sido confirmado experimentalmente.

Se ha reportado un estudio extenso sobre el efecto de las condiciones de procesamiento en la formación de BaTiO₃ dopado con Nb^[11]. Kahn afirmó que el BaTiO₃ con un bajo contenido de Nb (aproximadamente de 0.4 % at.) sinterizado en aire, resulta en el crecimiento de granos grandes mientras que la disminución de la presión de oxígeno permitió la preparación de BaTiO₃ dopado con Nb con

granos finos. Estos autores sugirieron que la concentración de Nb debe alcanzar 9% at. para lograr granos finos ($<1\mu\text{m}$) a 1588 K mientras que un material con granos grandes ($>60\mu\text{m}$) sinterizado a 1673 K puede doparse a una concentración de 2.3 % at. de Nb. Esta situación es coherente con la rápida difusión del Nb a lo largo de los límites de grano de BaTiO_3 y una difusión lenta dentro del seno del material.

Se ha afirmado que recociendo en atmósferas reductoras se obtiene una distribución homogénea de Nb dentro de la muestra cerámica^[11]. Sin embargo, no se especificó la presión parcial de oxígeno que fue empleada en sus experimentaciones. Finalmente encontraron que la velocidad de formación de la solución sólida $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ es determinada por recristalización en lugar de la difusión de Nb.

Se ha observado que la introducción de Nb en el BaTiO_3 en un rango de 0.01-0.1 % at. de Nb^[11], resultó en el cambio de un mínimo en la conductividad eléctrica (medida en función de la presión parcial de oxígeno) hacia $p(\text{O}_2)$ más altas. Esta observación de acuerdo con la química de defectos indicó la extensión de un efecto de compensación entre un donador (Nb) y un receptor (O). Esta observación fue corroborada por Chan y Smyth^[1].

Jonker y Havinga^[2] reportaron que la solubilidad de Nb en BaTiO_3 puede ser tan alta como 20 % at. a 1473 K y 25 % at. a 1623K. Desafortunadamente no fueron reportados datos del proceso de preparación tales como tiempo de recocido. Ellos afirmaron que diferentes mecanismos de compensación ocurren en estos dos casos, aunque no se indicó ninguna justificación para ello. Roth y colaboradores^[2] reportaron el diagrama de fases para el sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

La cinética al equilibrio del BaTiO_3 dopado con Nb puede examinarse monitoreando la conductividad eléctrica en función del tiempo. El coeficiente de difusión química determinado puede interpretarse en términos de movilidad de

vacancias catiónicas las cuales controlan el proceso de equilibrio del dopaje de BaTiO₃ con Nb. En este caso, se obtuvo la relación entre el coeficiente de difusión y la temperatura.

$$D = 8.83 \times 10^{-5} \exp(-238[kJ]/kT) \quad [cm^2s^{-1}] \quad (1.5.2)$$

Este coeficiente de difusión permite evaluar el tiempo requerido para equilibrar el BaTiO₃ dopado con Nb. Suponiendo que el transporte de Nb en el BaTiO₃ ocurre por medio de vacancias de Ti, podría esperarse una interrelación entre el coeficiente de difusión y el coeficiente de difusión del Nb.

Un estudio preliminar de la difusión de Nb dentro del BaTiO₃ fue reportado por Dupre^[2] y colaboradores donde se encontró que el perfil de difusión del Nb a 1723 K en aire es alterado considerablemente debido a la evaporación excesiva del Nb.

K. Kowalski y colaboradores^[11] indicaron que existe un cambio en el mecanismo de difusión a 1626 K en la curva de Arrhenius para la incorporación de Nb en BaTiO₃. A 1530 K los datos de difusión son coherentes con el coeficiente de difusión química del dopaje de BaTiO₃ con Nb. Kowalski encontró que el transporte del Nb por encima de 1530 K ocurre de acuerdo con un mecanismo diferente. Por debajo de 1481 K el proceso de la incorporación de Nb dentro del BaTiO₃ es considerablemente lento.

1.5.1 Fases Secundarias en BaTiO₃

Es bien sabido que la microestructura influye en las propiedades eléctricas del BaTiO₃^[13]. Debe controlarse el tamaño de grano para optimizar las propiedades eléctricas, alta densidad y microestructuras homogéneas. Se ha mostrado que cuando se introducen elementos dopantes a la microestructura del BaTiO₃ se pueden alcanzar granos finos (1-5 μm) llevando al mejoramiento de las propiedades para aplicaciones electrónicas^[13].

Sin embargo, frecuentemente se observa el desarrollo de microestructuras heterogéneas lo que ha llegado a ser reconocido como un problema en la industria de los cerámicos ^[12]. Una microestructura heterogénea conlleva el crecimiento de grano anormal, microgrietas, gradientes composicionales no deseados y precipitación de segundas fases, las cuales se originan por diferentes posibles causas que afectan fuertemente la reproducibilidad y la calidad de las propiedades eléctricas en el BaTiO₃ ^[12].

Brzozowski ^[13] demostró que al incrementar la concentración de Nb₂O₅ comenzando por 0.3 % mol al BaTiO₃, el Nb inhibe el crecimiento del grano y a este fenómeno se ha asociado un incremento extraordinario en la concentración de vacancias de bario (ecuación 1.4.1.2).

1.5.2 Efecto de la actividad de oxígeno en la solubilidad del BaTiO₃

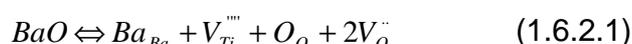
La tecnología del procesamiento de materiales cerámicos electrónicos basados en BaTiO₃ requiere de la incorporación de pequeñas cantidades de elementos donadores o receptores dentro de la red de BaTiO₃ o de los espacios intergranulares ^[15]. La adición de elementos de tipo donador son componentes importantes de los materiales dieléctricos basados en BaTiO₃.

Sin embargo, a pesar del número de artículos que reportan las propiedades del BaTiO₃ dopado con elementos donadores, es importante el impacto de la atmósfera durante dicho procesamiento ^[15]. Por lo tanto, es necesario comprender el impacto de la composición de dicha atmósfera en el proceso de formación de la solución sólida BaTiO₃-Nb₂O₅.

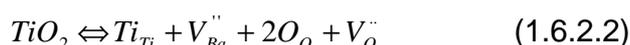
Basados en la química de defectos del BaTiO₃ se esperaría que la concentración de los defectos predominantes en el BaTiO₃ sin dopar de composición estequiométrica (Ba/Ti=1) es determinada por la presión parcial de oxígeno. Específicamente la concentración de vacancias de oxígeno y de las vacancias

catiónicas son los defectos predominantes a bajos y altos valores de $p(O_2)$, respectivamente ^[15]. Más aún, basados en las constantes de defectos al equilibrio derivadas de los defectos al equilibrio puede evaluarse la dependencia de las concentraciones de defectos en función de la $p(O_2)$. Sin embargo, estas dependencias no son válidas para el $BaTiO_3$ no estequiométrico incluyendo el de exceso de Ba ($Ba/Ti > 1$) o exceso de Ti ($Ba/Ti < 1$) ^[15].

Específicamente, el exceso de Ba resulta en la formación de vacancias de Ti que se forman de acuerdo a la siguiente reacción ^[15]:



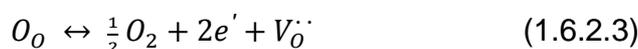
Por analogía, el exceso de Ti conlleva a la formación de vacancias de Ba:



De esta manera, la concentración de vacancias catiónicas se determina por la no estequiometría catiónica y prácticamente es independiente de la $p(O_2)$.

El efecto de la composición de la atmósfera y de la solubilidad de Nb en el seno del material y en los límites de grano puede expresarse en términos de química de defectos del $BaTiO_3$ y, específicamente, el impacto de $p(O_2)$ en las concentraciones de defectos y su relación con la condición de neutralidad de carga.

Las interacciones entre el oxígeno y el $BaTiO_3$ pueden expresarse de acuerdo al siguiente equilibrio ^[15]:



De esta manera, la neutralidad de carga para el $BaTiO_3$ no dopado adopta la siguiente forma ^[15]:

$$2[V_O''] + [h\cdot] = 2[V_{Ba}''] + 4[V_{Ti}'''] + [A] + e' \quad (1.6.2.5)$$

Donde $[A']$ denota la concentración de elementos tipo receptores incluyendo impurezas y adiciones introducidas sin intención.

Se ha acordado de manera general que los defectos predominantes en BaTiO_3 muy reducido (no dopado) son vacancias de oxígeno que se compensan con impurezas tipo receptores y electrones. Este es el caso cuando el BaTiO_3 es recocido a bajas $p(\text{O}_2)$. Entonces el BaTiO_3 presenta propiedades tipo-n y la condición (1.6.2.5) adopta la siguiente forma:

$$2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = [A'] + [e'] \quad (1.6.2.6)$$

En este caso, la concentración de vacancias de catiónicas en BaTiO_3 sin dopar, se reduce a un nivel insignificante.

Al dopar con Nb da como resultado un material con propiedades tipo-n. La incorporación de Nb al BaTiO_3 puede expresarse con la siguiente ecuación de equilibrio:



De esta manera, la neutralidad de carga de la red requiere que:

$$[\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\cdot}] + 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = 4[V_{\text{Ti}}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}] + [e'] \quad (1.6.2.8)$$

Considerando que el Nb entra a la red de BaTiO_3 sólo por la vía de vacancias de Ti, no hay caminos de difusión disponibles para la incorporación de Nb en BaTiO_3 reducido. Kowalski y colaboradores^[15] observaron que no existe incorporación de Nb al BaTiO_3 que fue recocido bajo condiciones reductoras (nitrógeno y 2% de hidrógeno). Esta observación entra en conflicto con el reporte de Buessem y Kahn^[15] quienes afirman que se alcanza una distribución de Nb homogénea bajo atmósferas reductoras.

A altas $p(\text{O}_2)$ los defectos predominantes en BaTiO_3 son vacancias de Ba y de Ti. Así, la condición de neutralidad de carga adopta la forma:

$$[h^{\cdot}] = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] \quad (1.6.2.9)$$

En este caso, el BaTiO₃ presenta comportamiento semiconductor tipo-p. Considerando que el Nb sólo puede ser incorporado dentro de la subred de Ti, podría esperarse que al incrementar la p(O₂) conlleve al incremento de incorporación de Nb y, por consecuencia, el contenido de Nb. Esto lo corroboró Kowalski ^[15] al mostrar que el Nb puede incorporarse al seno del BaTiO₃ a altas p(O₂) mientras que la incorporación de Nb es bloqueada a bajas p(O₂).

Kowalski ^[15] determinó que existe un efecto muy grande de la presión parcial de oxígeno en la concentración de Nb cuando se dopa el BaTiO₃ a 1573K. Al parecer, en Nb se incorpora a la red de BaTiO₃ de acuerdo al mecanismo de vacancias de Ti, que son generadas a altas presiones parciales de oxígeno. De esta manera, concluyó que a altas presiones parciales de oxígeno permite la formación de la solución sólida Nb₂O₅-BaTiO₃.

1.6 Termistores

Los resistores sensibles a calor o simplemente termistores, son una clase de materiales semiconductores que exhiben un cambio gradual en la resistividad eléctrica con respecto de la temperatura. Por ello, se han empleado extensamente como medidores y controladores de temperatura.

Como se puede observar en la figura 1.6.1, los termistores comunes tienen su resistividad eléctrica entre 10⁰ y 10⁶ Ωcm. Los termistores se clasifican en tres categorías principales: Termistores NTC (negative temperature coefficient) cuya resistividad eléctrica decrece al incrementar la temperatura; termistores PTC (positive temperature coefficient) cuya resistividad se incrementa al incrementar la temperatura; y termistores CTR (critical temperature resistor) que exhiben un cambio drástico en la resistividad eléctrica a una temperatura crítica ^[4].

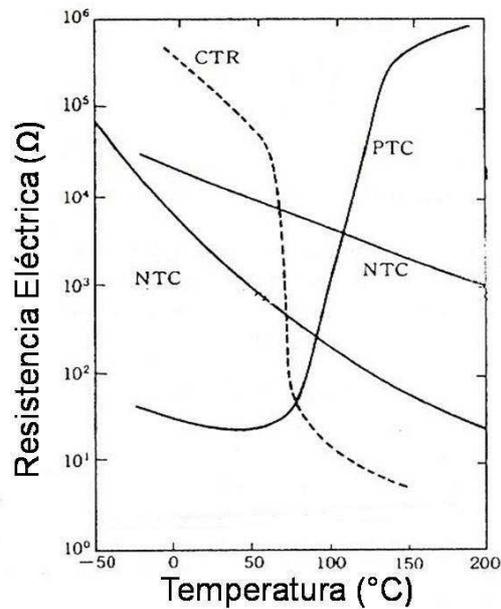


Figura 1.6.1 Resistencia eléctrica dependiente de la temperatura de diferentes tipos de termistores.

1.6.1 Termistores NTC

Los termistores NTC consisten principalmente de óxidos metálicos de transición tales como CoO, NiO y MnO, tienen estructura cristalina definida que se asemeja a la espinela ^[4]. Estos semiconductores intrínsecos presentan características eléctricas estables que son inmunes a la influencia de la atmósfera tal como el oxígeno en la conductividad eléctrica y son muy poco afectados por la presencia de impurezas.

La dependencia de la temperatura para la resistencia eléctrica en termistores NTC está dada por:

$$R = R_0 e^{-B/T} \quad (1.6.1.1)$$

donde R y R_0 son las resistencias eléctricas a las temperaturas T y T_0 respectivamente, y B es la constante del termistor. La relación entre el cambio de

resistencia eléctrica α en un grado Celsius de temperatura y la constante del termistor está dada por ^[4]:

$$\alpha = -\frac{B}{T^2} \quad (1.6.1.2)$$

Los termistores comerciales tienen un valor de B entre 2000 y 5000 K. Un termistor con una B de 3600 K tiene una $\alpha = -0.04$ a temperatura ambiente y por ende presenta un cambio de 4% en su resistencia eléctrica por grado Celsius ^[4]. Los termistores de alta temperatura los cuales son utilizados para mediciones de gas del escape de los automóviles a temperaturas alrededor de 500°C deben tener altos coeficientes de resistencia eléctrica y debe también ser térmicamente estable sin que cambie su estructura cristalina. Esta clase de termistores NTC está compuesto de materiales semiconductores con estructura de fluorita tales como aquellas de los sistemas $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ y $ZrO_2\text{-}CeO_2$ y con estructura de espinela tales como aquellos del sistema $CoAl_2O_4$ y $Mn(Al,Cr,Fe)_2O_4$ ^[4].

1.6.2 Termistores PTC

Cuando el $BaTiO_3$ tiene estructura perovskita, exhibe ferroelectricidad con una alta resistividad de $10^{12} \Omega\text{cm}$. Cuando los iones de Ba o Ti son sustituidos por cationes que tienen radios catiónicos parecidos y valencia atómica mayor, el $BaTiO_3$ se vuelve semiconductor tipo-n ^[4]. Elementos de tierras raras tales como La^{3+} sustituyen los iones Ba^{2+} y cationes tales como Sb^{5+} , Nb^{5+} y Ta^{5+} sustituyen los iones de Ti^{4+} . A manera de mantener la neutralidad eléctrica, los electrones son excitados hacia la banda de conducción y, como consecuencia, el $BaTiO_3$ se vuelve semiconductor tipo-n.

Cuando un electrocerámico policristalino del tipo $BaTiO_3$ tipo-n es calentado, exhibe un ligero incremento en la resistividad eléctrica alrededor de 120°C muy cercano a la temperatura de Curie ^[4]. Este fenómeno ha sido observado en $BaTiO_3$ policristalino mas no en monocristales; al igual que en muestras de $BaTiO_3$ policristalino que fueron sinterizados en atmosferas reductoras y posteriormente

quemados en aire para formar límites de grano oxidados. A lo largo de los límites de grano, la captura de electrones por elementos receptores tales como iones de oxígeno adsorbidos forma barreras de potencial cuya altura $e\phi$ está dada por ^[4]:

$$e\phi = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 N_d} \quad (1.6.2.1)$$

donde N_s y N_d son la concentración de los elementos receptores a lo largo de los límites de grano y los elementos donadores en la matriz; ϵ_r y ϵ_0 son la constante dieléctrica y la permitividad del vacío, respectivamente. Debido a que la constante dieléctrica decrece de acuerdo a la ley Curie-Weiss ^[4] a temperaturas cercanas al punto de Curie, la altura de la barrera de potencial se incrementa drásticamente y, por ende, la resistividad se incrementa también. Se cree que el incremento en la altura de las barreras de potencial es la principal causa de del comportamiento PTC.

El punto de Curie puede ser modificado al formar soluciones sólidas debido a que la resistividad de los termistores PTC se incrementa con el incremento de temperatura, los calentadores fabricados con éstos dispositivos son capaces de controlar su propio consumo de energía. Esta característica ha sido explotada para manufacturar calentadores autocontrolados.

1.7 Procesamiento de Cerámicos

1.7.1 Activación Mecánica

La técnica de activación mecánica consiste en la trituración de polvos en seco o húmedo en el cual se emplea un molino de bolas capaz de producir fuerzas intensas de impacto ^[16,17]. Dichas fuerzas son provocadas por los constantes choques de los polvos entre las bolas y con la pared del molino, ocurriendo así los siguientes fenómenos: la unión mecánica continua de cristales, la deformación intensa de la red cristalina y fractura de partículas y el aumento de entremezclado de las partículas con el tiempo de molienda.

La molienda de alta energía puede inducir la formación de aleaciones en polvos, partiendo de elementos puros o prealeados en el estado sólido creando una gran variedad de fases estables y metaestables ^[17]. La formación de fases depende de las reacciones mecanoquímicas y de factores externos de la molienda que incluyen:

- ✓ Tipo de molino.
- ✓ Velocidad de molino.
- ✓ Atmósfera de la molienda.
- ✓ Cantidad de bolas.
- ✓ Tamaño de bolas.
- ✓ Relación bolas/material.
- ✓ Tiempo de molienda.
- ✓ Temperatura de molienda.
- ✓ En el caso de una molienda húmeda, naturaleza y cantidad del agente controlante.

Todos estos factores son interdependientes entre sí. Las principales desventajas que presenta el proceso de aleado mecánico son: la contaminación producto del desgaste de las bolas y la pared del molino en el transcurso de la molienda, absorción de gases en los polvos durante el transcurso del proceso y su alto costo económico, entre otros.

La activación mecánica es un método para producir polvos nanocristalinos, resultado de una reacción a partir de diferentes compuestos con una microestructura fina controlada y con un grado de homogeneización muy bueno. Este proceso puede ser llevado a cabo mediante la introducción de reactantes en forma de polvos dentro de un contenedor de un molino de alta energía ^[17] (molino atricionador, spex, planetario etc.). Esta técnica consiste en producir un intenso impacto y fricción entre las bolas, el contenedor y el material, de tal manera que se puedan producir alteraciones en las propiedades y características de los materiales, al igual que disminuir su tamaño de partícula ^[17].

La molienda en seco tiene la ventaja que facilita reacciones al estado sólido (reacción mecanoquímica), para formar un producto de partículas finas. La microestructura del material depende principalmente de la energía de molienda y de la composición de la mezcla inicial. Al disminuir el tamaño de partícula a nivel nanométrico, la relación del número de átomos que se encuentran en la superficie al resto de los átomos se incrementa. De esta manera, la energía de la superficie domina en el comportamiento de los polvos ^[17].

Esto implica que los molinos (especialmente los trituradores finos) tales como el molino planetario son reconocidos como una herramienta para producir materiales nanoestructurados. El molino planetario normalmente tiene uno, tres o cuatro contenedores que giran alrededor de un eje central común y de forma simultánea alrededor de sus propios ejes. La energía en este tipo de molinos es de 100-1000 veces más que la utilizada en equipos de molienda convencionales. Mediante este proceso se obtienen excelentes propiedades tales como alta reactividad, baja temperatura de sinterización, alta densidad y mejoramiento en las propiedades mecánicas y eléctricas ^[18,19].

Los polvos nanocristalinos consisten en cristalitos con tamaño promedio de 5 a 50 nm. Esto implica el incremento del área superficial el cual es un parámetro muy importante para aplicaciones como catálisis. Además, cuando los polvos nanocristalinos son compactados, adquieren un incremento en la concentración de los límites de grano que se traduce en trayectorias de difusión rápida para átomos o iones. Una difusión rápida de iones implica una conductividad iónica alta la cual es de gran interés en aplicaciones como baterías, celdas de combustible o sensores ^[20].

Se ha registrado la obtención de partículas submicrométricas (~280 nm) mediante molienda de alta energía (SPEX 8000) en donde se observó que la temperatura de sinterización disminuyó notablemente de 1400°C a 950°C debido a la reactividad de las partículas obtenidas ^[21].

1.7.2 Activación Térmica

El polvo suelto de la mezcla se comprime mediante prensas mecánicas, resultando una forma que se conoce como pieza en verde. En las prensas uniaxiales, la presión se aplica al polvo en una sola dirección. Mediante lo cual se pueden obtener piezas en verde con dimensiones y acabados precisos. Un inconveniente de la compactación uniaxial es la baja relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas debido al gradiente de densidad que se produce entre el centro de la pieza y las zonas más próximas al punzón. Para obtener un compacto con mayor densidad se emplean prensas de doble émbolo.^[22] Los pasos que se siguen en la compactación uniaxial de un polvo, son: el llenado de la matriz, posicionamiento de los punzones, entrada del punzón superior, compactación, cese de la aplicación de presión y la extracción del compacto en verde.

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^[22]. 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 la aplicación de alta temperatura.

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].

1.8 Determinación de Parámetros de Red

1.8.1 Método Nelson – Riley

La difracción de rayos X en un material cristalino ocurre siempre y cuando se satisfaga la ley de Bragg [23,24]:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1.8.1.1)$$

Esta ecuación impone condiciones muy rigurosas sobre λ y θ 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 [23].

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2 \quad (1.8.1.2)$$

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:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) \quad (1.8.1.3)$$

de donde

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \quad (1.8.1.4)$$

ahora, sustituyendo en la ley de Bragg

$$\lambda = 2 \left(\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \right) \text{sen} \theta \quad (1.8.1.5)$$

por lo tanto,

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{2 \text{sen} \theta} \quad (1.8.1.6)$$

de esta manera se calculan los parámetros de red “a”. Un parámetro de red “a₀” representativo de un patrón de difracción dado, se puede calcular empleando la función de Nelson-Riley^[23,24], cuya expresión matemática es la siguiente:

$$a = k \left(\frac{\cos^2 \theta}{\text{sen} \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (1.8.1.7)$$

en donde *k* es una constante de proporcionalidad, *a* es el parámetro de red y *θ* 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 “a₀”. Los valores de “a₀” 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:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{c^2} l^2 \quad (1.8.1.8)$$

de donde

$$d = \frac{c}{l} \quad (1.8.1.9)$$

ahora, sustituyendo en la ley de Bragg

$$\lambda = 2 \left(\frac{c}{l} \right) \text{sen} \theta \quad (1.8.1.10)$$

por lo tanto,

$$c = \frac{\lambda l}{2 \text{sen} \theta} \quad (1.8.1.11)$$

de esta manera se calculan los parámetros de red "c". Se emplea la función de Nelson-Riley ^[23,24] para calcular un parámetro de red "c₀" 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 "c₀".

1.9 Propiedades Eléctricas - Consideraciones Generales

Existen diferencias sustanciales en las propiedades del BaTiO₃ dopado con Nb que se deben a complicaciones durante la preparación del procedimiento ^[25]. La complicación principal consiste en una lenta incorporación de Nb en la red de BaTiO₃ y un rango reducido de temperatura al cual el proceso llega a ser efectivo.

Jonker y Havinga ^[25] reportaron que la solubilidad de Nb en el BaTiO₃ a 1623 K es de 12.5% at. De acuerdo a ellos, la solubilidad del Nb depende del tamaño de grano. Chan y Smith ^[25] reportaron que la energía de activación de la conductividad eléctrica cambia de 1.3 eV 1000 K a 0.35 eV arriba de 1100 K. observaron que la conductividad eléctrica para el BaTiO₃ dopado es independiente de la p(O₂). Este efecto sugiere que los datos de conductividad eléctrica no corresponden al equilibrio.

De lo anterior mencionado, se ha deducido que a causa de discrepancias en los resultados obtenidos en experimentaciones se debe poner mayor énfasis en la cinética de incorporación de Nb dentro del BaTiO₃, así como en las propiedades eléctricas del BaTiO₃ dopado con Nb.

Las mediciones de las propiedades eléctricas tales como conductividad eléctrica, han sido aplicadas frecuentemente en estudios de propiedades de materiales a elevadas temperaturas ^[25]. Estas propiedades pueden ser aplicadas para determinaciones *in situ* de propiedades de materiales relacionados con defectos.

Se ha demostrado ^[25] que los iones de Nb pueden incorporarse dentro de la red de BaTiO₃ dentro de un rango muy pequeño de temperatura que va de 1523 – 1733K. También se ha mostrado ^[25] que a temperaturas más bajas que 1500 K el Nb no puede incorporarse a la red de BaTiO₃ debido a la cinética. Así mismo se ha mostrado que la cantidad de Nb incorporado al BaTiO₃ depende sobremanera de la presión parcial de oxígeno ^[25].

1.9.1 Conductividad Eléctrica

Frecuentemente se han realizado mediciones de conductividad eléctrica en materiales a los que se les relaciona con defectos de compuestos no estequiométricos ^[25]. La ventaja de las mediciones de estas propiedades es que permite una evaluación *in situ* de los materiales a altas temperaturas, además de monitorear esas propiedades durante el procesamiento del material. Sin embargo, la interpretación de los datos de conductividad eléctrica, especialmente de materiales policristalinos, es difícil debido a que el sentido físico de la conductividad eléctrica es complejo ^[26].

La conductividad eléctrica de un material semiconductor concierne a los componentes relacionados con la conductividad de diferentes portadores de carga:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h + \sigma_i \quad (1.9.1.1)$$

Donde los subíndices e , h e i corresponden a los electrones, huecos e iones respectivamente. Estos tres componentes están incluidos en términos de concentración y de movilidad:

$$\sigma_e = q[e^-]\mu_e \quad (1.9.1.2)$$

$$\sigma_h = q[h^+]\mu_h \quad (1.9.1.3)$$

$$\sigma_i = Zq[i]\mu_i \quad (1.9.1.4)$$

Donde Z es la valencia del ión, q es la carga elemental, μ denota la movilidad y $[]$ las concentraciones. La contribución de los tres componentes a la conductividad eléctrica depende del oxígeno no estequiométrico en BaTiO_3 , del cual la fórmula correcta es BaTiO_{3-x} . En otras palabras, sus propiedades semiconductoras dependen esencialmente en la variación de la estequiometría x , la cual es determinada por la temperatura y la presión parcial de oxígeno $p(\text{O}_2)$ durante el recocido al equilibrio ^[26].

1.9.1.1 Complicaciones en la Interpretación de la Conductividad Eléctrica

La primera complicación es que combina los términos de movilidad y concentración. La interpretación de los cambios en la conductividad eléctrica (como función de la composición) se basa en las siguientes consideraciones ^[27,28]: en la conducción predomina un tipo de portador de carga y, en los términos de movilidad permanecen constantes en función de la composición.

Una complicación adicional resulta del hecho que la conductividad eléctrica de un material cerámico incluye diferentes componentes tales como ^[27]: el componente relacionado con las propiedades del seno del material, el componente relacionado a los contactos entre los electrodos y la muestra y, el componente relacionado a los límites de grano.

Las mediciones de la conductividad eléctrica usualmente apuntan al análisis de las propiedades en volumen. En dicho caso, los componentes 2) y 3) pueden ignorarse. El efecto de los contactos puede minimizarse por la aplicación del método de cuatro puntos (four probe method) en el cual se toma la señal eléctrica dentro del circuito que no lleva corriente.

De la misma manera, la aplicación de una corriente alterna previene los efectos de polarización que normalmente son generados por la señal de corriente directa. El efecto de la relación con los límites de grano puede eliminarse empleando un monocristal. La mejor manera de determinar el componente relacionado con los límites de grano es realizar estudios comparativos de las muestras policristalinas y monocristalinas de la misma composición. Sin embargo, los monocristales no siempre están disponibles. Más aún es muy importante considerar la evaluación del componente de conductividad eléctrica que está relacionado con los límites de grano. Este componente puede asumir valores sustanciales cuando se forman vínculos débiles de conductividad eléctrica a través de los límites de grano. Sin embargo, cuando la resistencia local de la capa de límite de grano es más pequeña que esa de la fase en volumen, entonces la conductividad eléctrica puede relacionarse a propiedades en volumen ^[29,30].

1.9.1.2 Transporte Electrónico en un Monocristal de BaTiO₃

Se han reportado ^[33] estudios del mecanismo de transporte electrónico en monocristales de BaTiO₃ no dopado incluyendo mediciones de propiedades eléctricas tales como conductividad eléctrica y efecto Seebeck ^[33]. Sin embargo, estos reportes están basados en datos experimentales que fueron determinados a temperaturas menores que 500 K. Estas temperaturas son suficientes para establecer el equilibrio electrónico, no obstante, no es suficiente para alcanzar un equilibrio termodinámico entre el BaTiO₃ y la presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa de los alrededores ^[33].

1.9.1.3 Efecto de Elementos Donadores en el Tiempo requerido para el Equilibrio

Las propiedades de los óxidos, tales como propiedades eléctricas y su relación con el transporte de carga (electrones y huecos electrónicos) y materia (iones), están determinadas por los defectos. Por lo tanto, las investigaciones tienen el objetivo de determinar la química de defectos y su relación con el equilibrio de defectos incluyendo defectos iónicos y electrónicos. Los modelos de química de defectos están basados en datos experimentales que corresponden a las temperaturas a las cuales se puede establecer el equilibrio gas/sólido. En el caso de BaTiO₃ no dopado el equilibrio puede establecerse relativamente rápido a 1000 K (un monocristal de BaTiO₃ no dopado puede alcanzar el equilibrio a 1273 K en 0.5 h). Sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de elementos donadores tales como Nb, resulta en un incremento sustancial del tiempo requerido para establecer el estado de equilibrio. Se ha mostrado que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio para un BaTiO₃ policristalino dopado con Nb es de casi cuatro meses. Consecuentemente, solo los datos experimentales obtenidos a muy altas temperaturas son apropiados para la derivación de los modelos de química de defectos de BaTiO₃ dopados con Nb, ya que no se cuenta con estudios de monocristales ^[31-33].

1.9.1.4 Impacto de los Límites de Grano en las Propiedades

Las propiedades de los materiales cerámicos basados en óxidos de composición no estequiométrica están fuertemente influenciados por su química de defectos ^[26]. De acuerdo a esto, las propiedades específicas de los límites de grano también pueden considerarse en términos de defectos locales de la región del límite de grano. Consecuentemente, ha habido esfuerzos para determinar los modelos de defectos relacionados con esa región. Este problema debe abordarse de la siguiente manera ^[27]:

- 1) Determinación de propiedades relacionadas con defectos, tales como propiedades eléctricas para monocristales y materiales cerámicos de la misma composición.
- 2) Determinación del efecto del tamaño de grano en una propiedad relacionada con defectos.
- 3) Determinación independiente de las propiedades relacionadas con el material en volumen, tales como la potencia térmica y las propiedades relacionadas con la intercara tales como la función trabajo.

Los materiales electrónicos tales como dieléctricos y termistores están basados en cerámicos de BaTiO₃ [28]. Las propiedades relacionadas con la aplicación de BaTiO₃ están determinadas por sus límites de grano más que por la fase en volumen. Consecuentemente, hay un incremento en la necesidad de realizar estudios para materiales cerámicos policristalinos más que para monocristales.

Al parecer, las propiedades semiconductoras del BaTiO₃ no dopado determinadas por la conductividad eléctrica, son casi idénticas en monocristales y en policristales [29]. Esto indica que la conductividad eléctrica del BaTiO₃ no dopado está determinada por el componente en volumen.

1.9.2 Propiedades Dieléctricas

A partir de la ecuación (1.9.2.1) y de las celdas capacitivas ilustradas en la figura 1.9.2.1, 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) [34]:

$$D = \epsilon_0 E_a = \epsilon_0 k' E \quad (1.9.2.1)$$

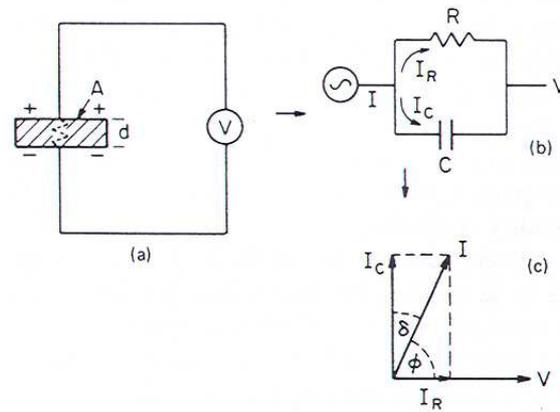


Figura 1.9.2.1 Diagramas de circuito equivalente: (a) celda capacitadora; (b) corriente de carga y pérdida; (c) tangente de pérdida de un dieléctrico típico.

$$k' = \frac{D}{\epsilon_0 E} = \frac{Q/A}{\epsilon_0 V/d} \quad (1.9.2.2)$$

Por lo tanto,

$$Q = \epsilon_0 k' \frac{A}{d} V = CV \quad (1.9.2.3)$$

donde

$$C = \epsilon_0 k' \frac{A}{d} \quad (1.9.2.4)$$

Si C_0 es:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.9.2.5)$$

entonces

$$k' = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.9.2.6)$$

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 ϵ 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^[35].

Para el caso de una señal sinusoidal V , la ecuación (1.9.3.3) se puede escribir como:

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \quad (1.9.2.7)$$

por lo tanto,

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 \epsilon_0 k' V \quad (1.9.2.8)$$

donde I representa el flujo de corriente bajo cierta carga en un tiempo t . No obstante, para un dieléctrico real, la corriente I tiene componentes vectoriales I_C e I_R 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 de corriente alterna en fase con el voltaje el cual representa la pérdida de energía o la energía disipada en el dieléctrico^[36].

1.9.3 Espectroscopía de Impedancia

Los diferentes comportamientos eléctricos entre el seno del material y los límites de grano en materiales electrocerámicos pueden distinguirse por espectroscopía de impedancia^[36]. En este método, una corriente alterna es aplicada a la muestra para, de esta manera, medir los datos correspondientes a la resistencia que a su vez depende de la frecuencia aplicada.

La resistencia es el valor de la oposición al paso de corriente (sea directa o alterna) que tiene el resistor o resistencia. La reactancia es el valor de la oposición al paso de corriente (sólo corriente alterna) que tienen los condensadores (capacitores) y las bobinas (inductores). En este caso existe la reactancia capacitiva debido a los condensadores y la reactancia inductiva debido a las bobinas.

Cuando en un mismo circuito se tienen estos elementos combinados (resistencias, condensadores y bobinas) y por ellas circula corriente alterna, la oposición de este conjunto de elementos al paso de corriente alterna se llama impedancia Z .

La impedancia tiene como unidades los Ohms. Es la suma de una componente resistiva (debido a las resistencias) y una componente reactiva (debida a las bobinas y los condensadores).

$$Z = R + jX \quad (1.9.3.1)$$

La j indica que X es un número imaginario ($j = \sqrt{-1}$). No es una suma directa sino una suma fasorial (suma de fasores). Lo que sucede es que estos elementos (la bobina y el condensador) causan una oposición al paso de corriente alterna (además de un desfase entre la corriente y el voltaje).

Entre la bobina y las corrientes y, el condensador y las corrientes hay un desfase entre las corrientes y los voltajes, que en el primer caso es atrasada y en el segundo caso es adelantada. El desfase que ofrece una bobina y un condensador son opuestos, y si éstos llegaran a ser de la misma magnitud, se cancelarían y la impedancia total del circuito sería igual al valor de la resistencia (ec. 1.9.1). La ecuación 1 se grafica como se muestra en la Fig. 1.9.3.1

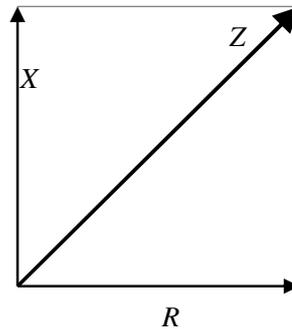


Figura 1.9.3.1 Representación gráfica de impedancia.

Se puede ver que las reactancias se grafican en el eje Y (el eje imaginario) pudiendo dirigirse para el lado positivo o negativo, dependiendo de si es más alta la influencia de la bobina o el condensador y las resistencia en el eje X (sólo en la parte positiva del eje). La magnitud de la impedancia (línea diagonal) será:

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (1.9.3.2)$$

Para una explicación más detallada de cómo se obtiene la magnitud de la impedancia, ver apéndice A ^[36].

1.9.3.1 Diagramas de Bode

Cuando un sistema o circuito eléctrico es sometido a una variación de la frecuencia f , es interesante analizar cómo varía la respuesta de dicho circuito (la impedancia $Z_{(j\omega)}$ o la admitancia $Y_{(j\omega)}$ del sistema) cuando ω varía desde 0 hasta ∞ ^[36].

Un análisis gráfico de esta respuesta frecuencial se puede hacer de diversas formas: diagrama de Nyquist, método de Evans, diagrama de Black, y mediante los diagramas de Bode ^[36].

Las curvas o diagramas de Bode permiten, evaluar gráficamente la variación del módulo y del ángulo de cualquier función de transferencia $H(j\omega)$ de un sistema el cual es función de los distintos valores de $j\omega$.

Estos diagramas son dos:

- a) El primero representa el módulo de la función de transferencia, es decir $|H(j\omega)|$, en función de la frecuencia de entrada; o lo que es igual, la amplitud de la onda sinusoidal en función de dicha frecuencia.
- b) El segundo representa el argumento de la función de transferencia frente a la frecuencia de entrada; siendo dicho argumento el desfase existente entre la tensión de salida en bornes del condensador y la tensión de entrada al circuito.

En ambas figuras el eje de abscisas se representa en escala logarítmica y el eje de ordenadas en escala lineal.

Vamos ahora a analizar cada uno de los conceptos que se representan en los ejes coordenados:

- Desfase: es el lapso que se produce entre el paso de dos ondas sinusoidales distintas por un mismo punto. En este caso las ondas son las tensiones de entrada y de salida.
- Amplitud: es el valor máximo de la onda sinusoidal. Se calcula mediante la expresión:

$$A = 20 * \log |H(j\omega)| \quad (1.9.3.1.1)$$

donde $H(j\omega)$ es la función de transferencia del circuito considerado.

La amplitud se expresa en decibelios (dB), siendo el belio la unidad de medida de la efectividad de los amplificadores de línea y se define como el logaritmo de la potencia de salida P_a (ya amplificada), dividida por la potencia original (sin el amplificador) de salida P_s :

$$B = \log (P_a / P_s) = 2 * \log (V_a / V_s) \quad (1.9.3.1.2)$$

siendo V_a y V_s las tensiones de salida amplificada y sin amplificar respectivamente.

Como el belio resultó ser una unidad demasiado grande, se comenzó a hablar sobre la ganancia de potencia en décimas de belio, el decibelio (dB), así tenemos:

$$\text{dB} = 20 * \log (V_a / V_s) \quad (1.9.3.1.3)$$

- Frecuencia: se define como el inverso del período o bien como el cociente entre la pulsación o velocidad angular, ω , y 2π .

$$f = 1 / T = \omega / 2\pi \quad (1.9.3.1.4)$$

Cada vez que se multiplica la frecuencia por 10, se dice que ω ha aumentado una década, por tanto, para valores elevados de ω el módulo del logaritmo tiene una pendiente de +20 dB/década o lo que es igual, una pendiente de +6 dB/octava.

En la práctica, para realizar los diagramas de Bode, se supone una tensión fija de entrada de valor V_e y se va aumentando de manera progresiva el valor de la frecuencia f , se lee en el osciloscopio los distintos valores que va tomando la tensión en bornes de la bobina o inducción a medida que aumenta la frecuencia; dichos valores coinciden con la amplitud de la onda sinusoidal correspondiente a la tensión de la inducción (V_i).

También se comprueba el desfase existente entre las ondas de tensión de entrada y de salida. Esta medida se efectúa de forma directa en segundos y es necesario pasarla a grados para su utilización en el diagrama de Bode.

Todos estos datos se obtienen midiendo adecuadamente en el osciloscopio que se muestra en la figura 1.9.3.1.1.

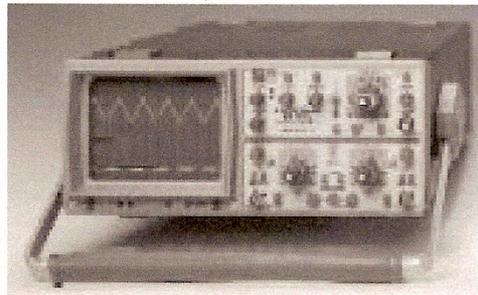


Figura 1.9.3.1.1 Osciloscopio empleado para realizar las mediciones.

2 Metodología

2.1 Diagrama Experimental

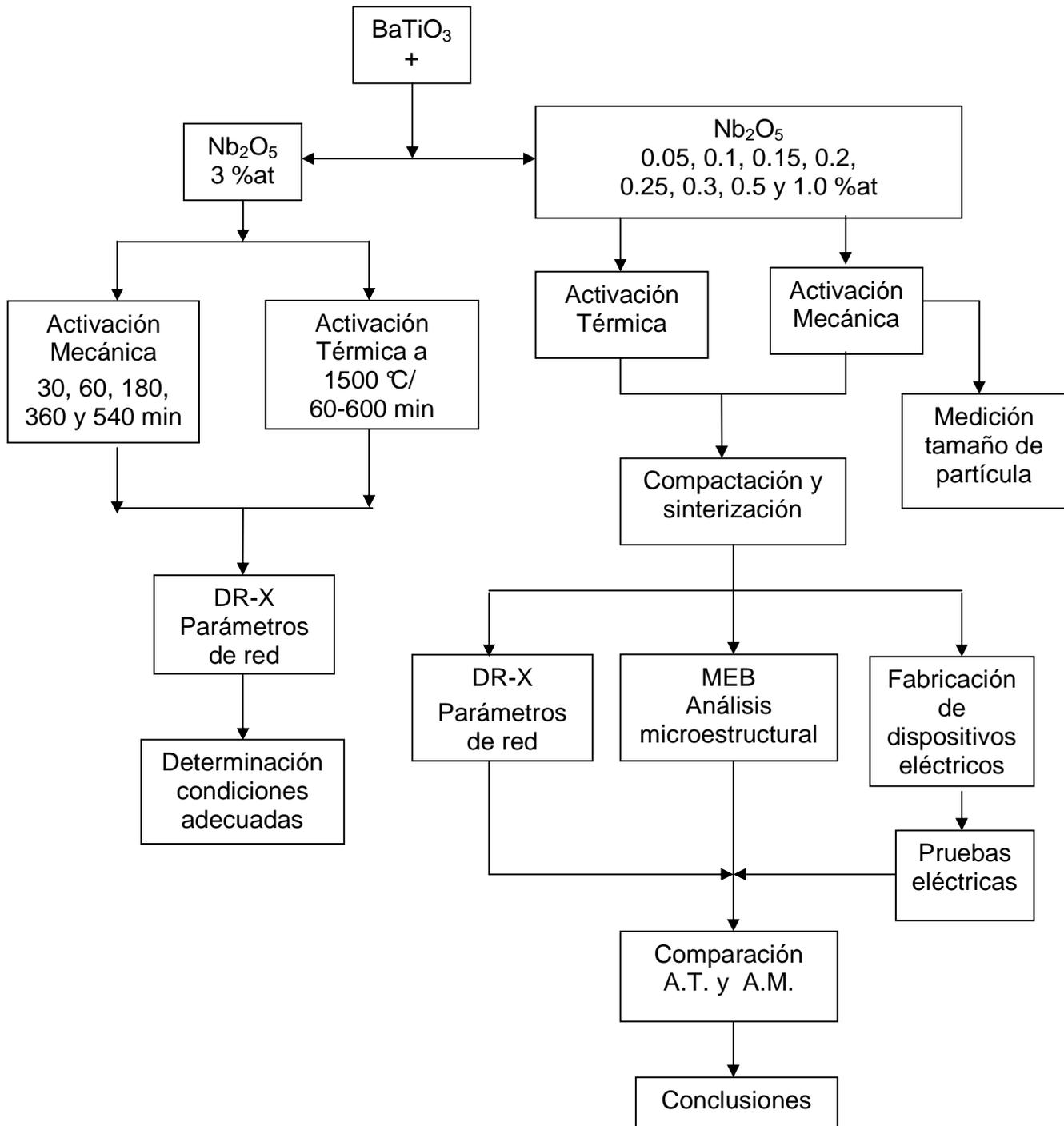


Figura 2.1. Diagrama de flujo esquemático del procedimiento experimental.

2.2 Materia Prima

Las características específicas comerciales de los polvos de BaTiO₃ (Merck) y Nb₂O₅ (Aldrich) empleados en esta experimentación se muestran en la Tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1 Características específicas comerciales de los polvos de BaTiO₃ y Nb₂O₅.

Polvos	Fase	Pureza %	P.f. °C	ρ ap. Kg m ⁻³	Tam. part. μ m
Merck BaTiO ₃ r = 0.9	T	99	1625	1400	0.45
Aldrich Nb ₂ O ₅	R	99.5	1490	4400	0.84

2.3 Determinación de Condiciones de Activación Mecánica

En esta etapa se llevó a cabo la mezcla de BaTiO₃ + 3% en peso de Nb₂O₅ en un mortero de ágata, hasta tener una composición homogénea. Posteriormente esta mezcla fue introducida a los contenedores de Nylamid del molino planetario (Pulverisette 5-Fritsch). Los parámetros que fueron controlados para esta etapa se detallan en la tabla 2.3.1

Una vez obtenidas las moliendas a diferentes tiempos, se procedió a realizar la difracción de rayos X en un difractómetro (Bruker Focus D8) bajo condiciones específicas (Tabla 2.3.2) para obtener los picos característicos y posteriormente llevar a cabo la medición de los parámetros de red por el método Nelson-Riley^[23].

Tabla 2.3.1 Parámetros de molienda que fueron controlados para determinar las condiciones de la activación mecánica.

Parámetro	Mezcla BaTiO ₃ + 3% Nb ₂ O ₅
Tipo de atmósfera	Argón
Relación en peso de bolas : material	10 : 1
Material de bolas y contenedor	ZrO ₂ / Nylamid
rpm	180
Diámetro de bolas (mm)	1
Peso de las bolas (gr.)	0.0054
Tiempo molienda (minutos)	30, 60, 180, 360 y 540

Tabla 2.3.2 Condiciones específicas para la difracción de rayos X de los polvos activados mecánicamente.

Parámetro	Condiciones
Radiación K _α	Cu ($\lambda=1.54055 \text{ \AA}$)
Barrido	8 s. por paso
Colimadores	1, 1 y 0.1 mm
Ángulo de barrido	$15 < 2\theta < 120$

2.4 Determinación de Condiciones de Activación Térmica

Se llevó a cabo la compactación uniaxial del polvo (300 MPa) con ayuda de una prensa (Autoclave Engineering), 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 Nb⁵⁺ a una concentración de 3% atómico para que se pueda lograr la sustitución de los átomos de Ti⁴⁺ por los de Nb⁵⁺.

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°C, tomando en cuenta que la temperatura de fusión de este cerámico es de 1600 °C. Para este proceso, fue utilizado un crisol de platino como portamuestras que no reacciona con los materiales iniciales. La Tabla 2.4.1 indica los tratamientos térmicos aplicados a todas las muestras para determinar difusión efectiva el Nb⁵⁺ dentro de la celda de BaTiO₃.

Tabla 2.4.1 Condiciones de operación del horno Carbolite CTF 12/66/550.

Temperatura °C	Velocidad de calentamiento °C min ⁻¹	Tiempo total de permanencia min.	Velocidad de enfriamiento °C min ⁻¹	Medio
1400	10	60	10	Aire
1500	10	60	10	Aire
1500	10	300	10	Aire
1500	10	600	10	Aire

2.5 Activación Mecánica de BaTiO₃ + Nb₂O₅ a diferentes concentraciones

En la presente etapa se manejaron los parámetros de molienda indicados en la Tabla 2.5.1 con concentraciones que van de 0.05- 1.0 %at. de Nb⁵⁺, se procedió a realizar la difracción de rayos X en un difractor (Bruker Focus D8) de los polvos bajo condiciones específicas indicada en la Tabla 2.3.2 para obtener los

picos característicos y posteriormente llevar a cabo la medición de los parámetros de red por el método Nelson-Riley ^[23].

Tabla 2.5.1 Parámetros de molienda empleados para las concentraciones (0.05-1.0%at. Nb⁵⁺).

Parámetro	Mezclas BaTiO ₃ + 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.3, 0.5 y 1.0 %at. de Nb ⁵⁺
Tipo de atmósfera	Argón
Relación en peso de bolas : material	10 : 1
Material de bolas y contenedor	ZrO ₂ / Nylamid
Rpm	180
Diámetro de bolas (mm)	1
Peso de las bolas (gr.)	0.0054
Tiempo molienda (minutos)	540

El tamaño de partícula fue medido con un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL 6300) mediante la ayuda de un analizador de imágenes (Image-Pro plus V.4.0).

2.6 Fabricación de Dispositivos Eléctricos A.M. y A.T.

Los polvos obtenidos por A.M. y A.T. se manejaron de manera independiente para fabricar dispositivos eléctricos con las siguientes características físicas:

- ✓ Pastillas de 1 cm de diámetro y 5 mm de espesor.
- ✓ Con contactos óhmicos de 0.5 cm de diámetro.

2.6.1 Compactación y Sinterización de los Polvos A.M. y A.T.

Se llevó a cabo la compactación uniaxial del polvo (300 MPa) con ayuda de una prensa (Autoclave Engineering) ^[14], y un molde de látex para fabricar cilindros

compactados y posteriormente fueron cortados con una microcortadora (Struers Minitom) para obtener las pastillas.

Aunque la temperatura de sinterización del BaTiO₃ es de 1200°C, la temperatura máxima considerada para este tratamiento es de 1500°C-5h con el fin de comparar los efectos producidos en este trabajo (A.M.) y uno publicado anteriormente^[14] (A.T.); además de tratar de aprovechar la energía acumulada durante el proceso de la activación mecánica^[17]. Para los tratamientos térmicos, fue utilizado un crisol de platino como portamuestras que no reacciona con los materiales iniciales.

2.7 Caracterización Microestructural

Para el caso del análisis microestructural, se tomaron pastillas de las diferentes concentraciones, se eliminaron asperezas con ayuda de una lija del número 600 y 1200 y, después, se obtuvo acabado espejo con alúmina 0.5µm y 0.03µm. Posteriormente fueron lavados 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 1300 °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 la ayuda del analizador de imágenes (SigmaScan Pro 4.0) y se ubicaron las pastillas a cuyas concentraciones se tiene mayor homogeneidad. Los tamaños promedio de los granos fueron estadísticamente significativos según la norma ASTM E-112^[37].

2.8 Propiedades Eléctricas

2.8.1 Determinación del Punto de Mínima Resistividad

Se prepararon otra serie de pastillas con concentraciones de Nb⁵⁺ difundido (0.05 – 1% at.) Se controló la rugosidad de la superficie con ayuda de una lija del número 600 para controlar las características de la interfase metal-BaTiO₃. 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 los alambres de cobre. Finalmente todo el dispositivo se sumergió en resina epóxica (epolyglas) de alta resistencia para consolidar el dispositivo. Se hicieron las mediciones de resistividad a temperatura ambiente con ayuda de un electrómetro (Keithley modelo 6517A) y de esta manera, se determinó la concentración a la cuál la resistividad eléctrica resultó ser mínima.

2.8.2 Evaluación de Impedancia

Las mediciones de impedancia se efectuaron en el rango de frecuencia de 100kHz a 100MHz y voltaje de 1V en un Potenciostato/Galvanostato Mod. 263A EG&E Instruments, a temperatura ambiente, y los resultados gráficos fueron analizados en el software PowerSuite V. 2.56.

2.8.3 Determinación de Constante Dieléctrica y Pérdida Dieléctrica

La determinación de constante dieléctrica y pérdida dieléctrica se midió indirectamente a temperatura ambiente con ayuda de un LCR meter Escort ELC-3133A en base a la capacitancia medida y tomando en cuenta el espesor y área de los dispositivos eléctricos.

2.8.4 Medición de Resistividad en función de la Temperatura

En esta última parte del proyecto, se colocaron los dispositivos dentro de un mini horno en el cuál se elevó la temperatura en razón de $0.5^{\circ}/\text{min}$ y con ayuda del electrómetro (Keithley modelo 6517A) fueron medidos los valores de resistividad.

3 Resultados y Discusión

3.1 Difusión de Dopante

Al llevar a cabo la molienda de BaTiO_3 y 3%wt. de Nb_2O_5 a diferentes tiempos (30 a 540 min) se determinaron las condiciones óptimas de difusión por aleación mecánica (A.M.). En primera instancia la identificación de los picos de BaTiO_3 y de Nb_2O_5 se hizo en base a las Cartas JCPDF N° 5-0626 y N° 26-0885 respectivamente (Fig. 3.1.1). Cabe señalar que podría haber una confusión del pico principal de Nb_2O_5 con el pico principal de BaCO_3 .

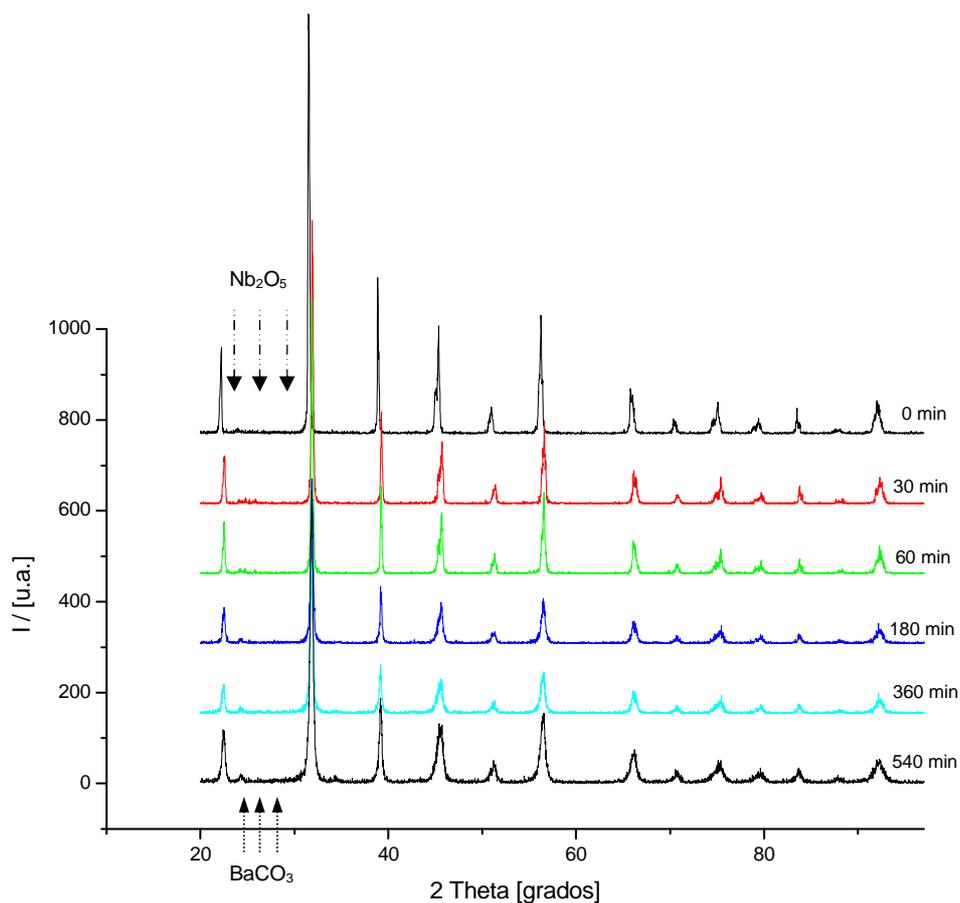


Figura 3.1.1. Comparación de la mezcla de BaTiO_3 + 3 %at. de Nb^{5+} sin moler y la activación mecánica a diferentes tiempos. De Nb_2O_5 sólo puede observarse un pequeño pico principal indicado con la flecha.

En la Fig. 3.1.2 puede apreciarse un corrimiento de los picos así como un ensanchamiento lo que implica que existió una difusión del dopante.

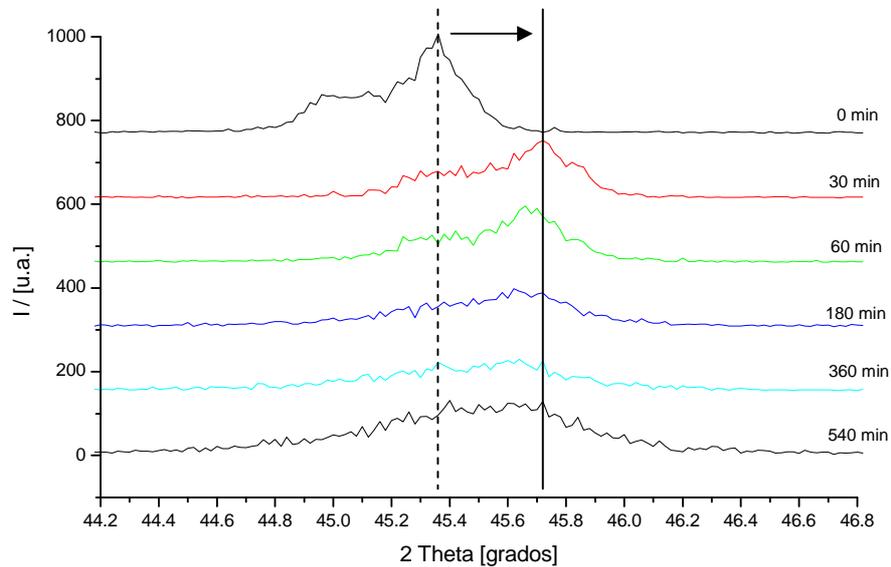


Figura 3.1.2. Comparación de la mezcla de BaTiO₃ + 3 %at. de Nb⁵⁺ sin moler y la activación mecánica a diferentes tiempos en el plano (111).

Una vez identificados los picos, fueron medidos los parámetros de red mediante el método Nelson-Riley; posteriormente, se calculó el volumen de la celda unitaria para ser graficada en función de los tiempos de molienda (figura 3.1.3) y determinar en qué punto ya no es apreciable una variación. Lo cual sucedió a aproximadamente 380 min, tiempo después del cual, el volumen de la celda se mantiene constante y el proceso de difusión está completo; es decir, se puede considerar que el soluto ha sido disuelto. Este resultado permitió fijar el tiempo de molienda en las siguientes etapas. Sin embargo, de la figura 3.1.1, se sugiere que los picos indicados por flechas, principalmente el que se encuentra a aproximadamente 24°, que crecen al aumentar el tiempo de molienda son mayormente de BaCO₃ dado que el Nb₂O₅ fue disuelto. Para mayor precisión, los difractogramas fueron examinados con el programa EVA de DR-X.

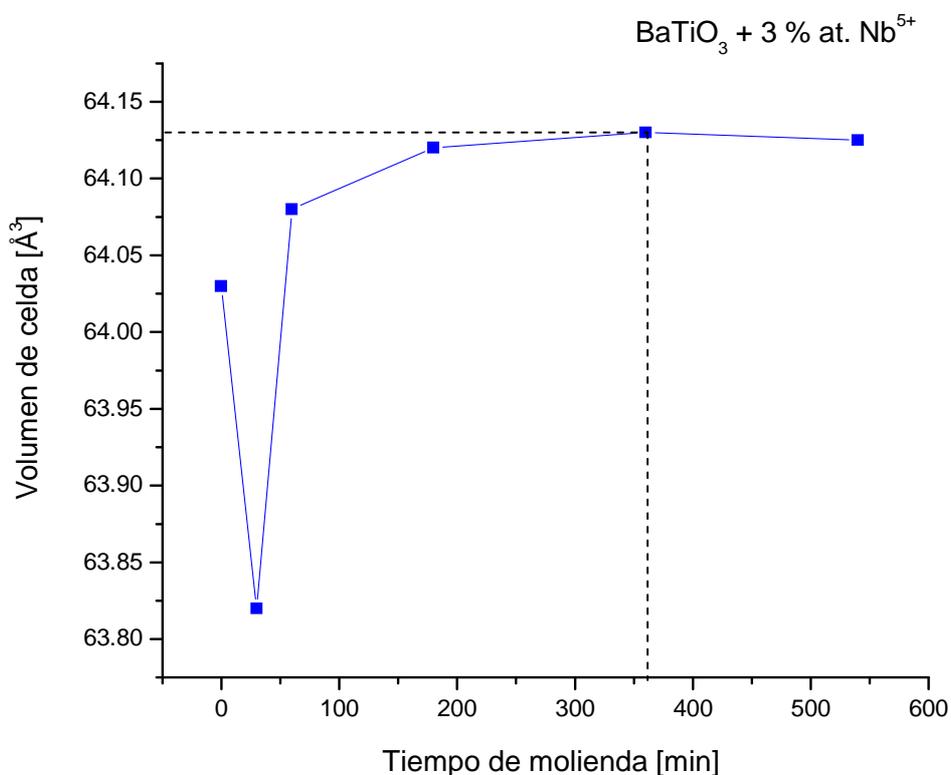


Figura 3.1.3 Variación del volumen de la celda de BaTiO_3 al ser dopada con Nb^{5+} en diferentes tiempos por activación mecánica.

3.2 Medición del Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula fue medido a partir de micrografías de MEB (JEOL 6300) y mediante la ayuda del analizador de imágenes (SigmaScan pro 4.0). En la figura 3.2.1 se presentan micrografías de muestras representativas donde se observa una disminución del tamaño de partícula de la mezcla BaTiO_3 con 0.15 %at. de Nb^{5+} producto del empleo de un molino de alta energía. En la fotografía a) se encuentra sin moler y en b) después de la activación mecánica.

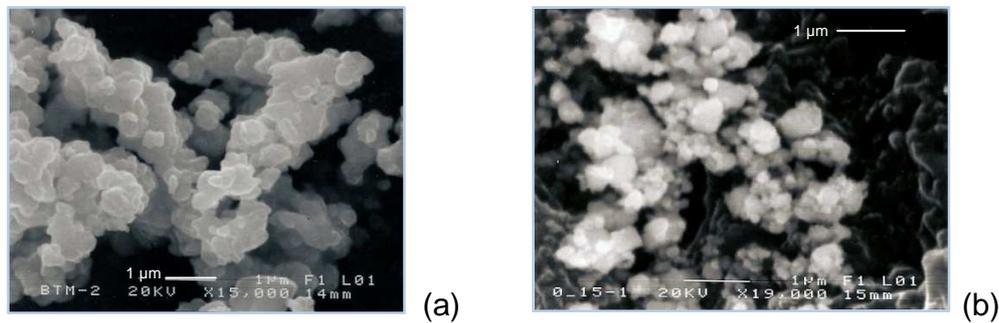


Figura 3.2.1 Micrografías que muestran el tamaño de partícula del BaTiO₃ sin moler (a) y el de activación mecánica a una concentración de 0.15 %at. de Nb⁵⁺ (b).

3.3 Activación Mecánica (A.M.) a diferentes concentraciones

En este punto también fue empleado el método Nelson-Riley para medir los parámetros de red. En la figura 3.3.1 no es posible notar ningún desplazamiento; sin embargo, en la figura 3.3.2 se muestra el detalle del pico correspondiente al plano (111), que involucra los parámetros a y c , en donde, a la concentración de 0.05%at. Nb⁵⁺, hay un desplazamiento a la derecha atribuido a una disminución en los parámetros de red; pero con las concentraciones subsecuentes este corrimiento se vuelve a la izquierda, lo que implica un aumento en dichos parámetros. Como era de esperar y en términos generales, a mayor concentración de dopante se observa un mayor desplazamiento ^[23].

También es apreciable que la intensidad de los picos va disminuyendo al incrementar la cantidad del dopante lo que sugiere que van incrementando la cantidad de defectos estructurales; así como el ensanchamiento de los picos es debida a la reducción del tamaño de cristal y a la microdeformación almacenada en la red cristalina.

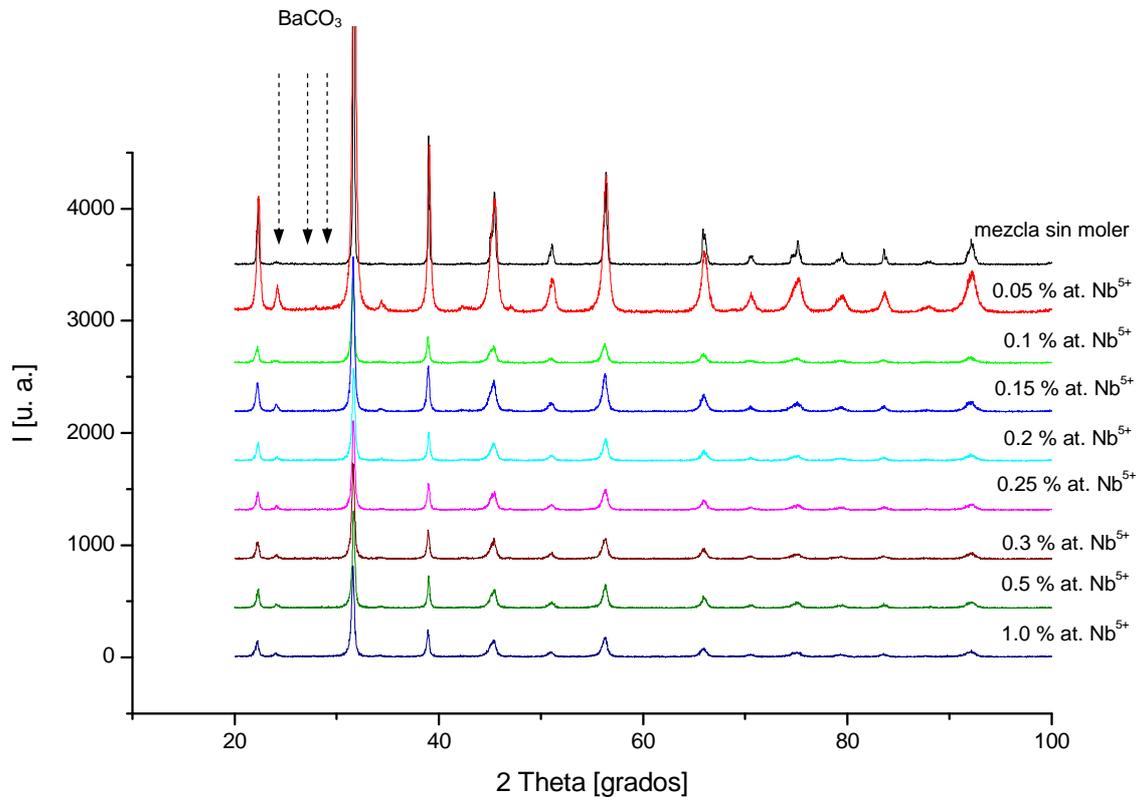


Figura 3.3.1. Comparación de la mezcla sin moler y la activación mecánica de mezclas con diferentes concentraciones de dopante. Las condiciones de molienda y caracterización fueron las mismas en todos los casos.

Así mismo, en la figura 3.3.1 es apreciable la presencia de los picos que presuntamente corresponden a BaCO₃, los cuales fueron examinados con el programa EVA de DR-X.

Esto se corrobora mejor aún en la figura 3.3.3 donde se ve claramente la tendencia de aumento en los parámetros de red excepto de 0.05 %at. de Nb⁵⁺. Este fenómeno puede atribuirse al efecto de “core-shell”^[9] que se explica como el impedimento del crecimiento del grano de BaTiO₃ (parte “core”) debida a la segregación del dopante en los límites formando una coraza (parte “shell”).

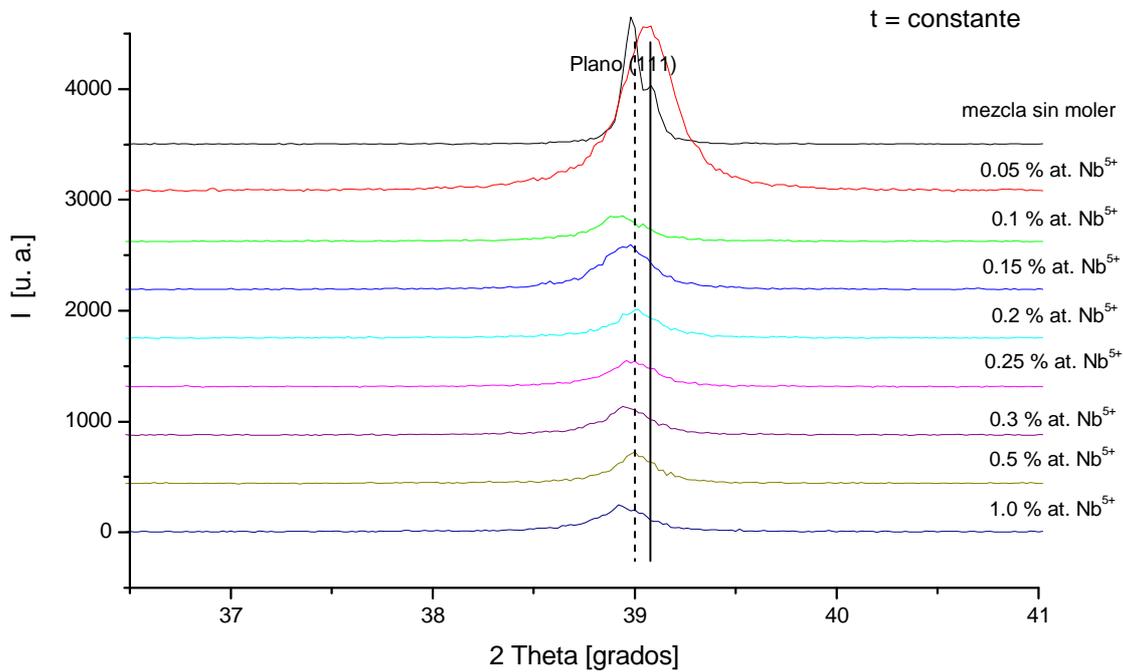


Figura 3.3.2 Comparación de la mezcla sin moler y la activación mecánica a diferentes concentraciones del dopante en el plano (111).

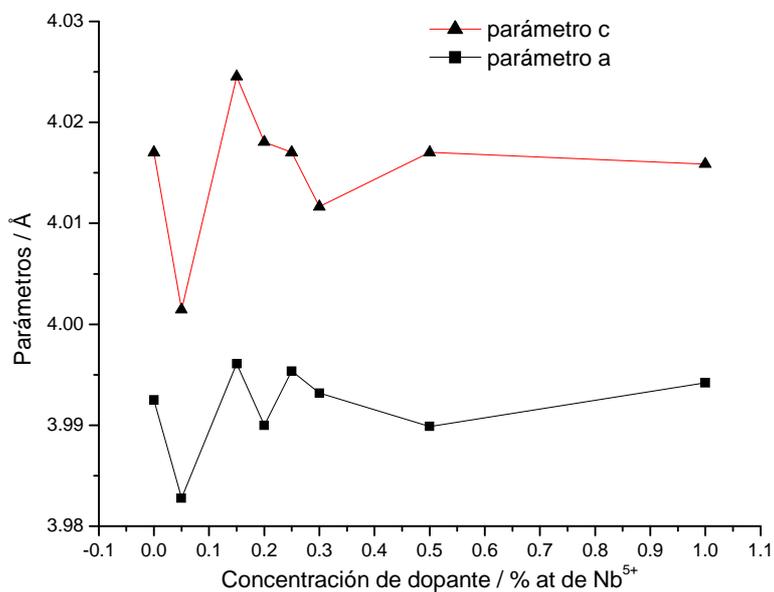


Figura 3.3.3 Variación de los parámetros de red de la celda con respecto a la concentración de Nb⁵⁺ activado mecánicamente.

El volumen de la celda unitaria también presenta un aumento cuando se tiene mayor concentración de dopante. Ver figura 3.3.4.

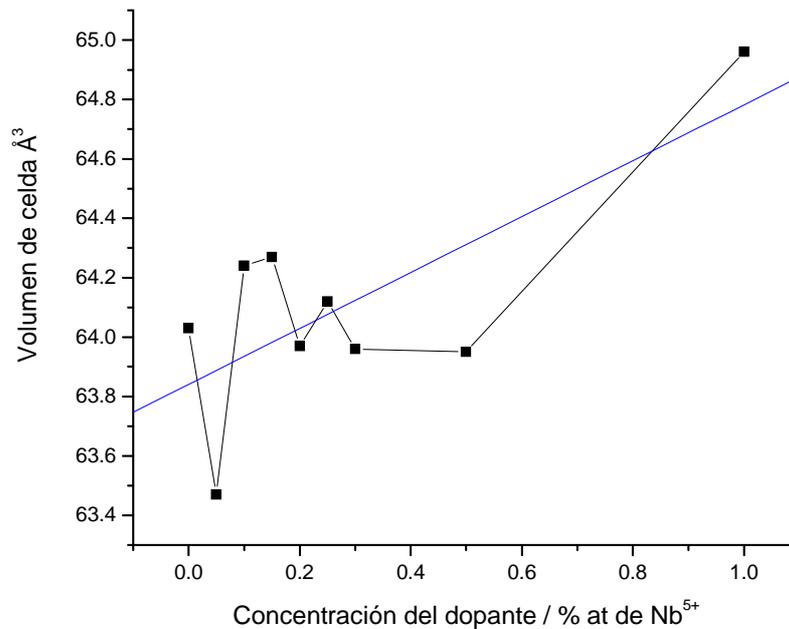


Figura 3.3.4 Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Nb⁵⁺ activado mecánicamente.

La variación de los parámetros de red es debida a que el radio iónico de Nb⁵⁺ (0.64 Å) es ligeramente mayor al de Ti⁴⁺ (0.61 Å) [38], que está siendo sustituido; debido a lo cual, al dopar mecánicamente, se crean grandes tensiones en la red provocando que aumente el volumen de la celda manteniéndose tetragonal.

En un trabajo ya publicado [14] se estudió la difusión de dopante por activación térmica. A manera de comparación, se anexa una gráfica (fig. 3.3.5) en donde se aprecia el comportamiento del volumen de la celda unitaria en función de la cantidad de dopante agregado.

Se determinó la relación de parámetros a/c y se encontró una tendencia contraria a la que se presenta en el caso de activación mecánica en donde la celda se hace cada vez más cúbica, sin embargo, también es evidente la dispersión de datos en la figura 3.3.5, lo que implica la existencia de un error considerable.

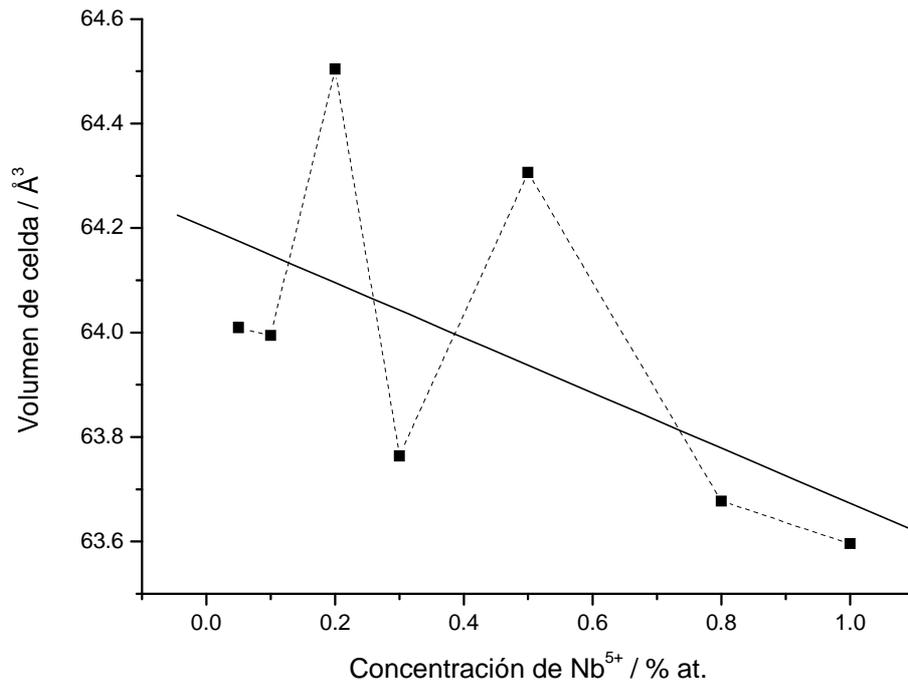


Figura 3.3.5 Variación del volumen de la celda con respecto a la concentración de Nb⁵⁺ activado térmicamente.

3.4 Caracterización Microestructural

Se obtuvieron micrográficas correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a concentraciones de Nb⁵⁺ 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 SigmaScan Pro V.4.0.

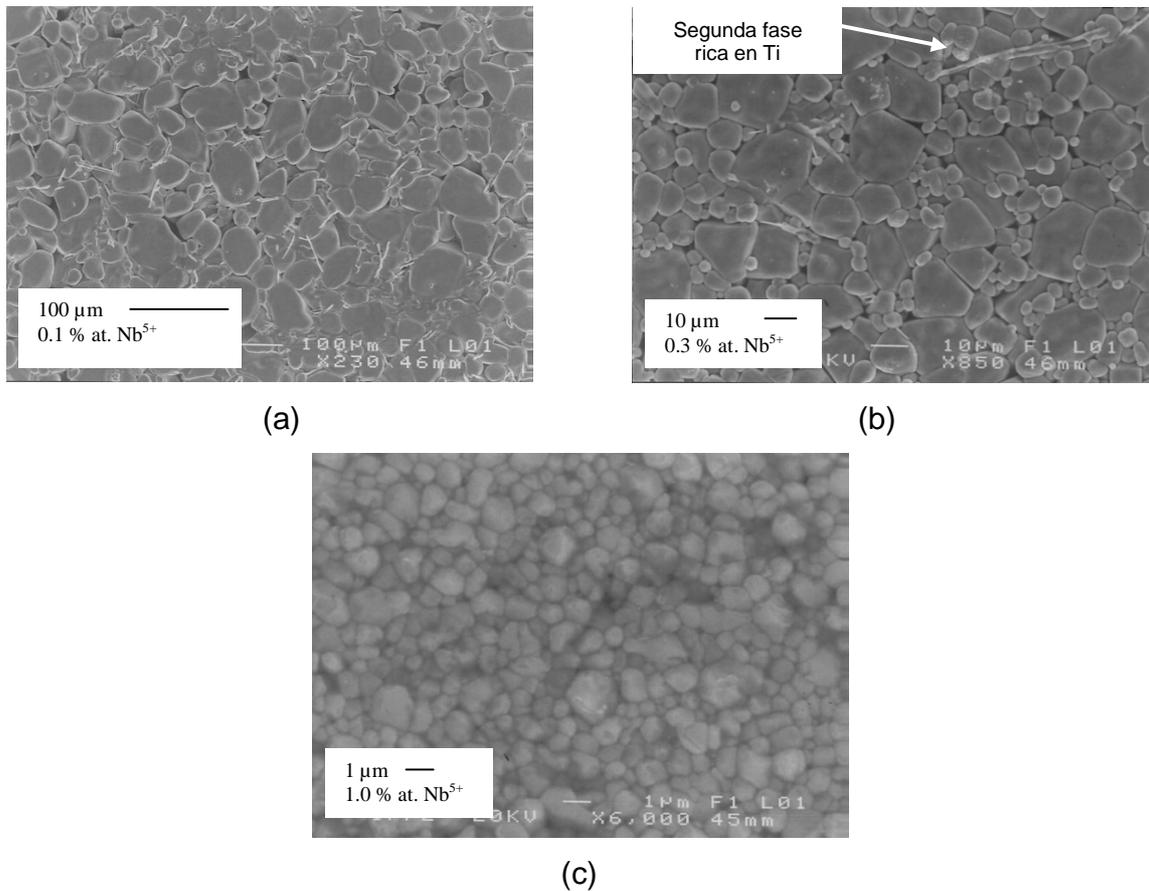


Figura 3.4.1 Micrografías típicas que muestran el tamaño de grano del BaTiO_3 a una concentración de 0.1 % at. de Nb^{5+} (a), 0.3 % at. de Nb^{5+} (b) y 1.0 % at. de Nb^{5+} (c) obtenidos por activación mecánica.

En la figura 3.4.1 (a) se observa una relativa homogeneidad del tamaño de grano aunque grande; mientras que en (b) y (c) hay una distribución mixta y el tamaño de grano disminuye. La disminución de tamaño de grano se puede corroborar en la figura 3.4.2 en donde a bajas concentraciones se observa un tamaño de grano grande ($>10\mu\text{m}$), mientras que, a altas concentraciones disminuye a $\sim 1\mu\text{m}$. Este comportamiento es presuntamente atribuido a que el dopante se deposita en los límites de grano formando la fase $\text{BaTiNb}_4\text{O}_{13}$ ^[11] lo que va impidiendo el crecimiento de éste.

Así mismo, es notable la generación de una segunda fase que, aunque se hizo microanálisis EDS y no fue detectada, de acuerdo a la literatura es rica en Ti, presentándose en forma de agujas que fueron provocadas al promoverse la incorporación del dopante mediante el dopaje mecánico ^[11].

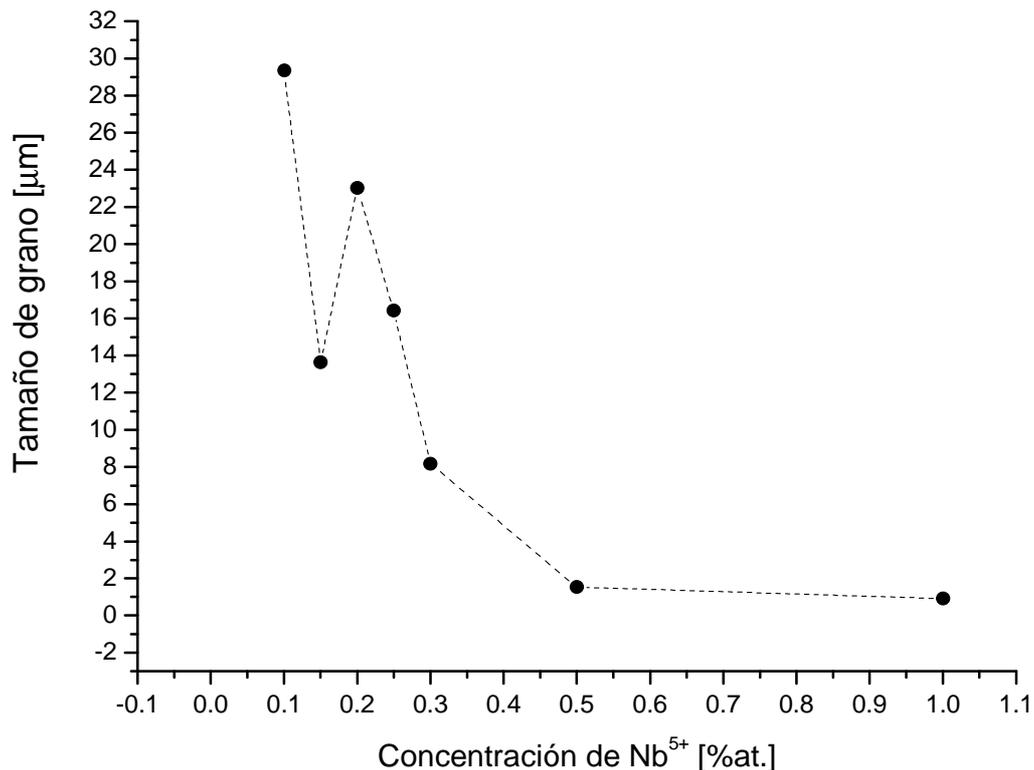


Figura 3.4.2 Comportamiento del tamaño de grano en función de la concentración de Nb⁵⁺ en A.M.

En base a resultados ya publicados ^[14] en donde se hizo el dopaje por activación térmica haciendo tratamiento térmico a 1500°C-5h, y que son presentados en la Figura 3.4.3 es evidente el mismo comportamiento del tamaño de grano, es decir, una disminución en función del incremento de la concentración del elemento dopante agregado, lo cual también es atribuido a la segregación del dopante en las fronteras de grano que va impidiendo su crecimiento ^[6].

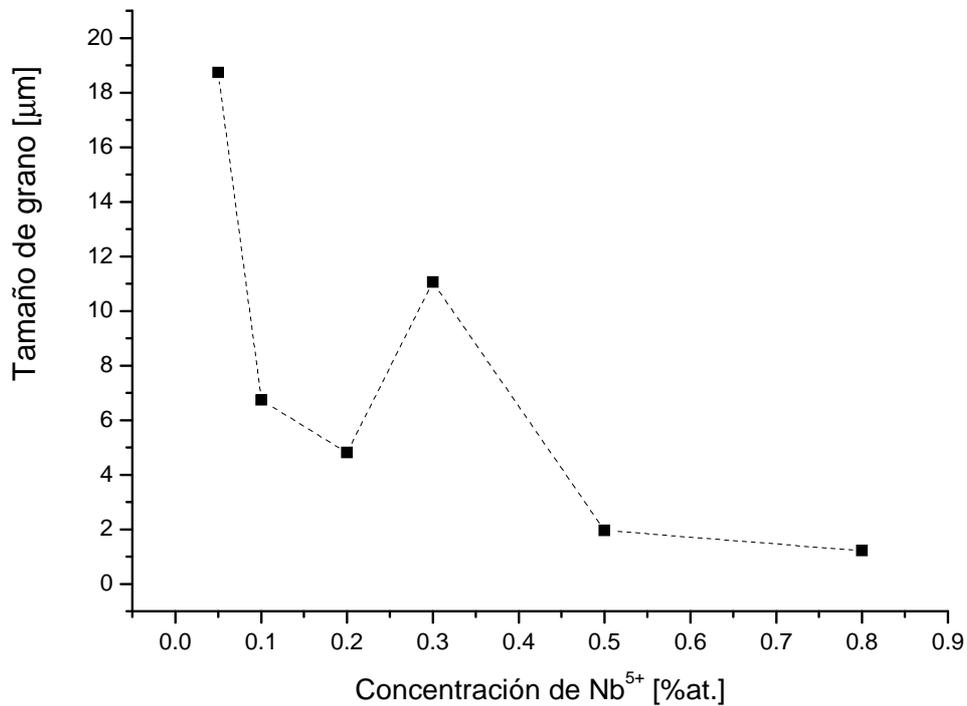


Figura 3.4.3. Comportamiento del tamaño de grano en función de la concentración de Nb⁵⁺ en A.T.

3.5 Propiedades Eléctricas

3.5.1 Resistividad

Los mecanismos mediante los cuales se neutraliza el desequilibrio eléctrico producido por las adiciones de Nb son los descritos en el apartado 1.4.1 (Elementos Dopantes en BaTiO₃) de este trabajo; sin embargo, en algunas regiones de concentración, uno de los mecanismos domina sobre el otro, lo que explica el comportamiento de la figura 3.5.1.1.

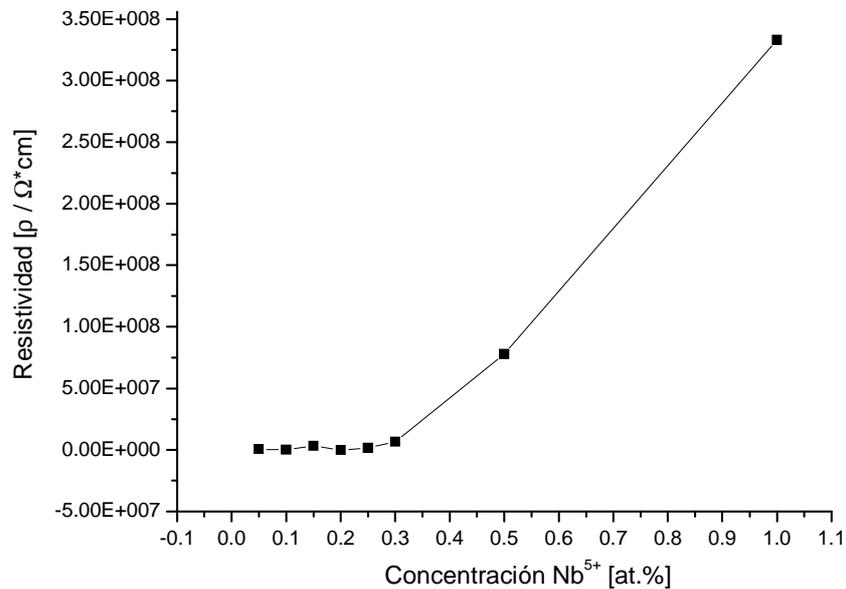


Figura 3.5.1.1 Comportamiento de la resistividad con respecto a la concentración de Nb⁵⁺ por A.M.

En el caso de activación térmica ^[14] se han publicado los resultados de la figura 3.5.1.2, en donde una mínima resistividad a una concentración de 0.2% at. de Nb es atribuida a la compensación electrónica referida en la sección 1.4.1 con la ecuación 1.4.1.1.

La relativa baja resistividad que presentan las muestras obtenidas mecánicamente (A.M.) con respecto de las convencionales (A.T.) se atribuye a una difusión mayor del dopante provocada por la molienda y posteriormente durante la sinterización; mientras que en A.T. únicamente se favorece la difusión durante el sinterizado.

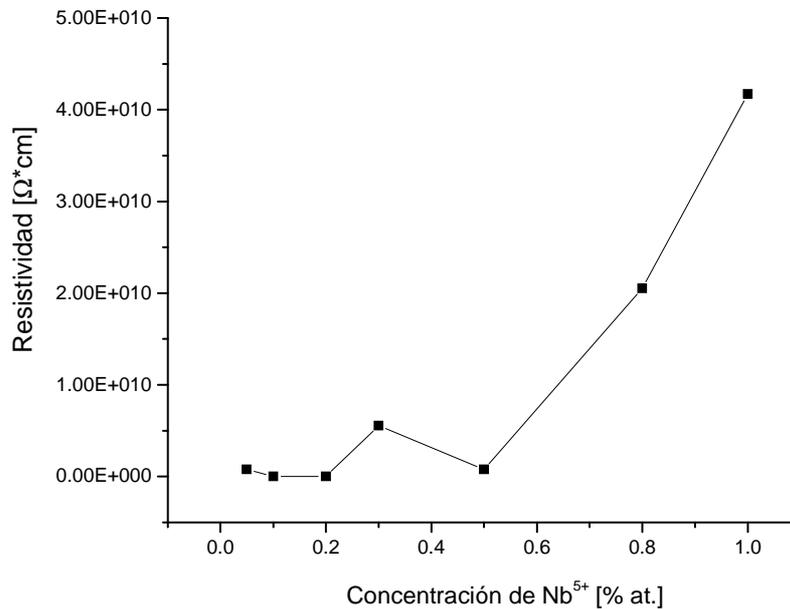
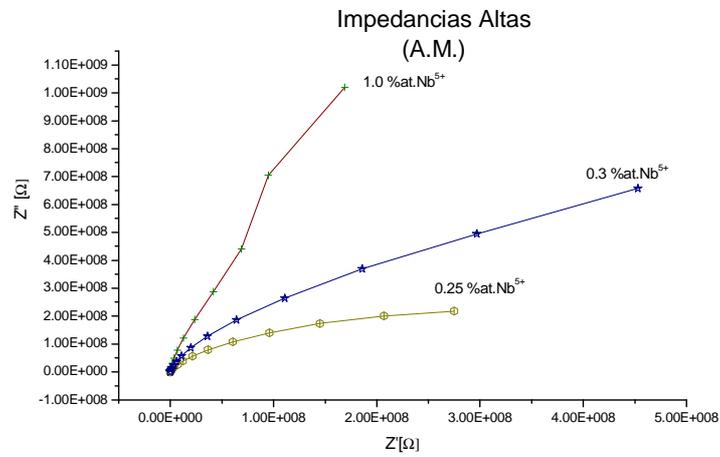


Figura 3.5.1.2 Comportamiento de la resistividad con respecto a la concentración de Nb⁵⁺ por A.T.

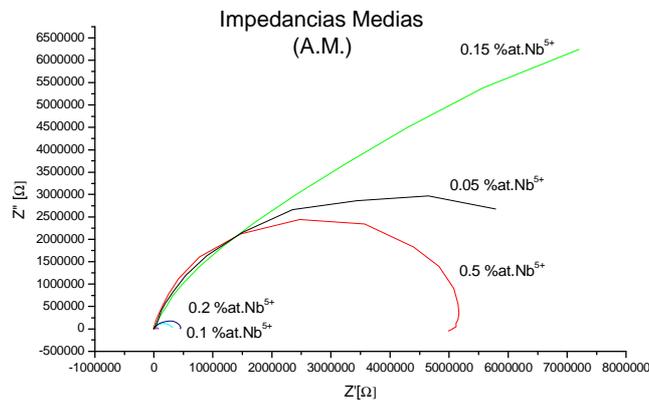
3.5.2 Impedancias, constante dieléctrica k y pérdida dieléctrica

En base a los resultados de la figura 3.5.2.1 y 3.5.2.2, de manera general, se observa que la impedancia aumenta al incrementar la concentración del elemento dopante; de esta manera, en el caso de impedancias bajas actúa el mecanismo de compensación electrónica (ec. 1.4.1.1) pues los electrones libres provocan la disminución de la resistividad.

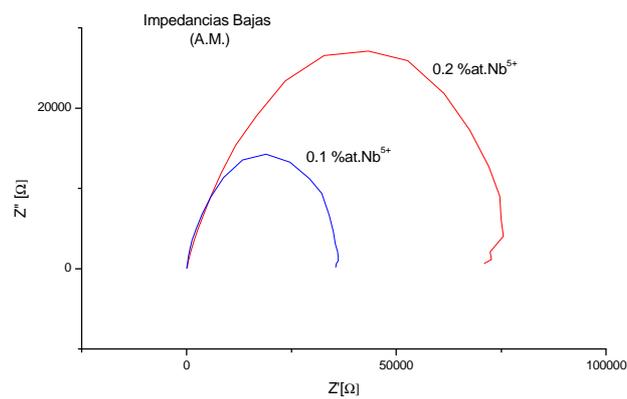
Cabe resaltar que, en el caso de impedancias, (figuras 3.5.2.1 y 3.5.2.2) la muestra de concentración 0.15 % at. de Nb⁵⁺ tuvo un comportamiento anómalo en comparación con las demás muestras de diferentes concentraciones tanto por A.M. por A.T.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.5.2.1 Variación de la impedancia en función de la cantidad de dopante agregado por Activación Mecánica.

Es notorio que para frecuencias que van de 100 Khz a 100 Mhz las curvas presentan varios semicírculos, lo que sugiere que son diferentes fuentes dominantes de impedancia en cada caso ^[36].

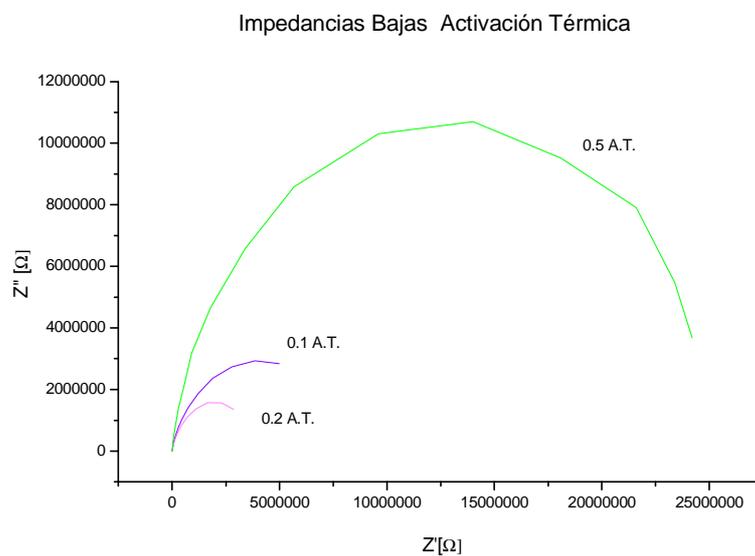
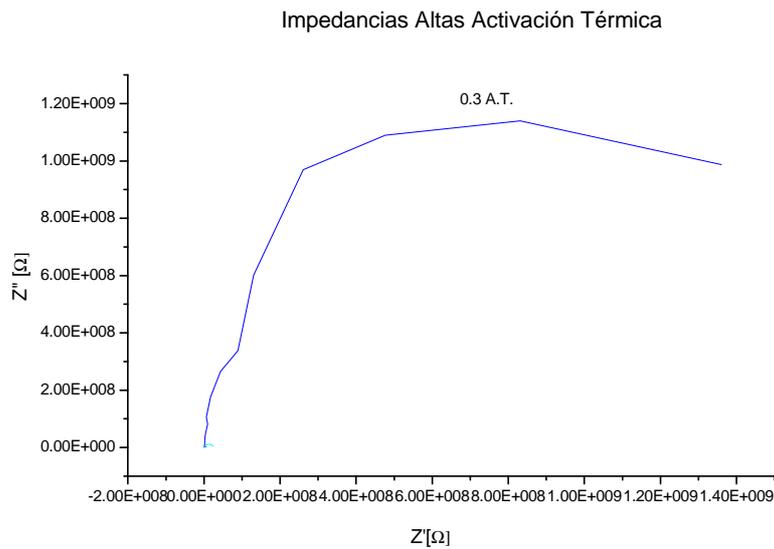


Figura 3.5.2.2 Variación de la impedancia en función de la cantidad de dopante agregado por Activación Térmica.

Al hacer la comparación de impedancias entre los procesos de dopaje por A.M. y A.T., figuras 3.5.2.1 y 3.5.2.2 respectivamente, se observa una tendencia a incrementar la impedancia cuando las muestras fueron dopadas por activación térmica. Particularmente, se tiene una reducción considerable de la impedancia a concentraciones 0.1 y 0.2 % at. De Nb^{5+} por activación mecánica. (Fig. 3.5.2.3)

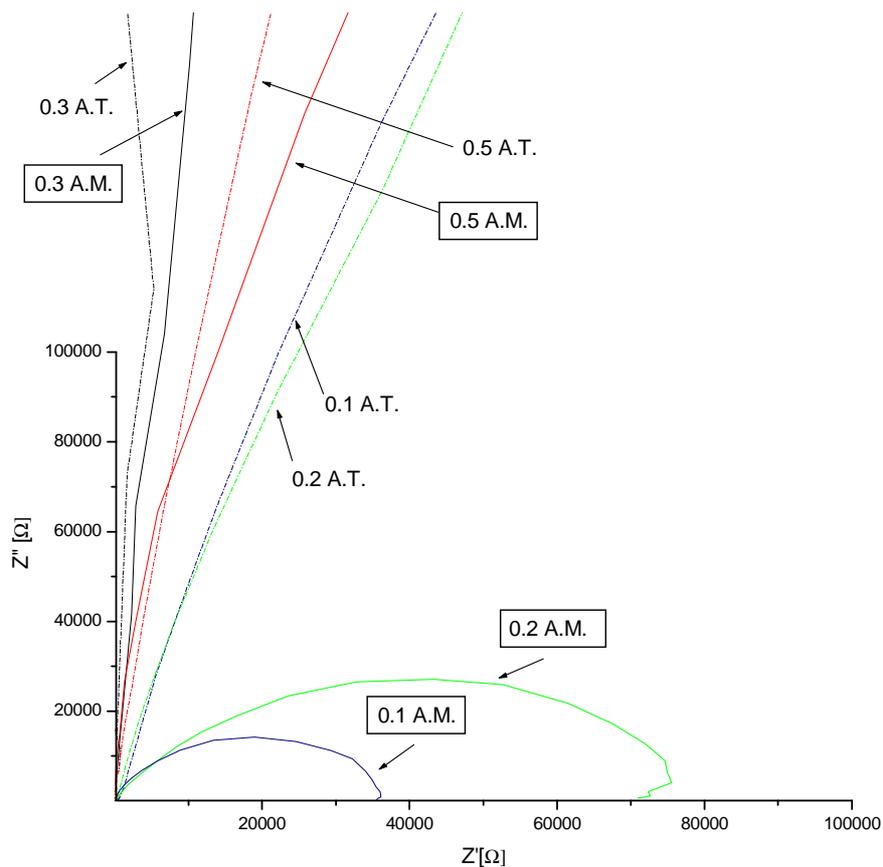
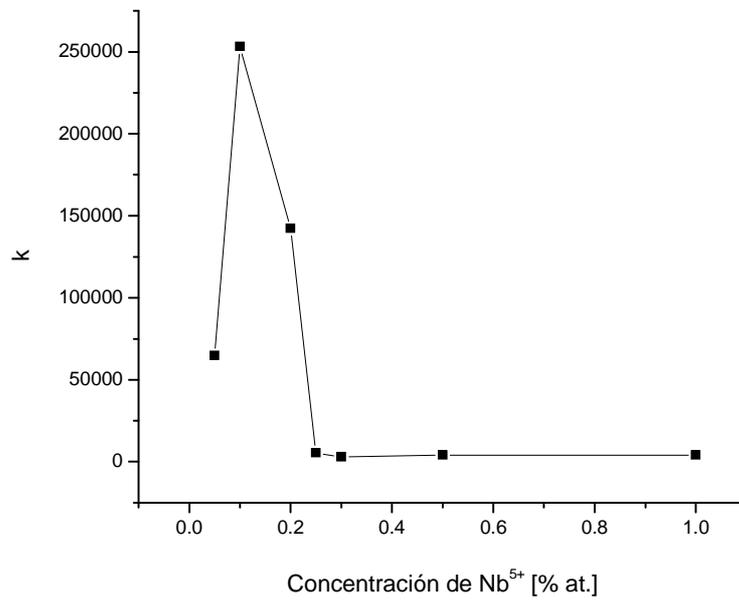
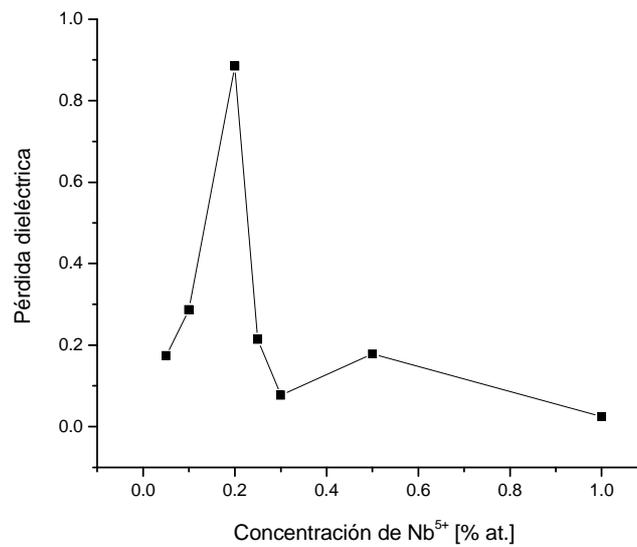


Figura 3.5.2.3 Comparación de impedancias en función de la cantidad de dopante por Activación Térmica y Activación Mecánica.

Dichos electrones que favorecen la conducción eléctrica, también contribuyen a la polarización total de la especie porque son entidades polarizables, de ahí que la constante dieléctrica se incrementa pero de la misma manera se ve afectada las corrientes parásitas que se traduce en mayor pérdida dieléctrica (Figs. 3.5.2.4 y 3.5.2.5)

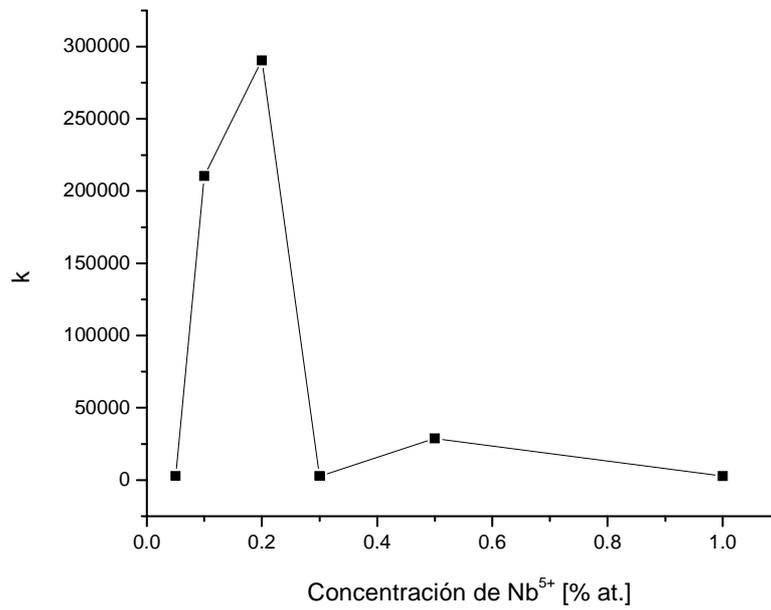


(a)

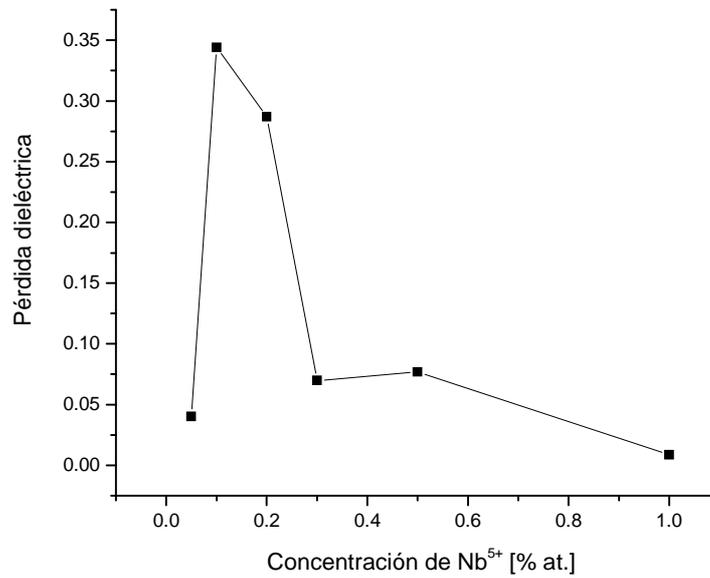


(b)

Figura 3.5.2.4 Variación de la constante dieléctrica k (a) y pérdida dieléctrica (b) en función de la cantidad de dopante por Activación Mecánica.



(a)



(b)

Figura 3.5.2.5 Variación de la constante dieléctrica k (a) y pérdida dieléctrica (b) en función de la cantidad de dopante por Activación Térmica.

3.5.3 Pruebas de Resistividad vs Temperatura

En esta parte de la investigación, es presentado el comportamiento de la resistividad al incrementar la temperatura por encima de la temperatura de Curie para un proceso de activación mecánica A.M. y uno convencional A.T.; sin embargo, no es apreciable ningún comportamiento típico de un dispositivo PTC (Figs. 3.5.3.1 y 3.5.3.2) por lo que de acuerdo al principio de funcionamiento de estos dispositivos, éstos pudieran no cumplir con dos requisitos básicos: que el seno de grano sea ferroeléctrico y/o que los límites de grano sean aislantes.

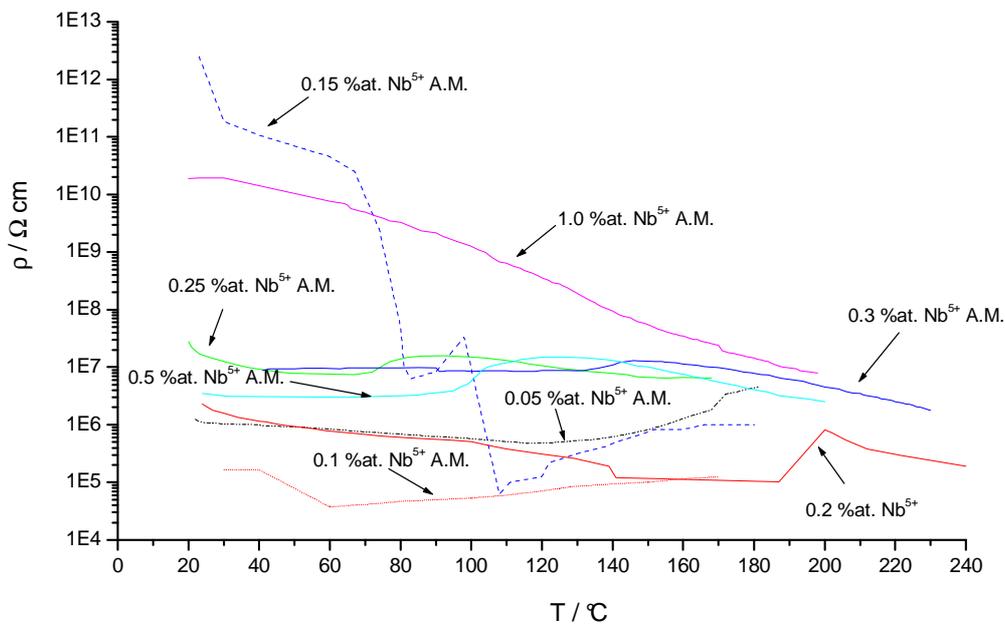


Figura 3.5.3.1. Variación de la resistividad en función de la temperatura para las diferentes concentraciones de dopante por Activación Mecánica.

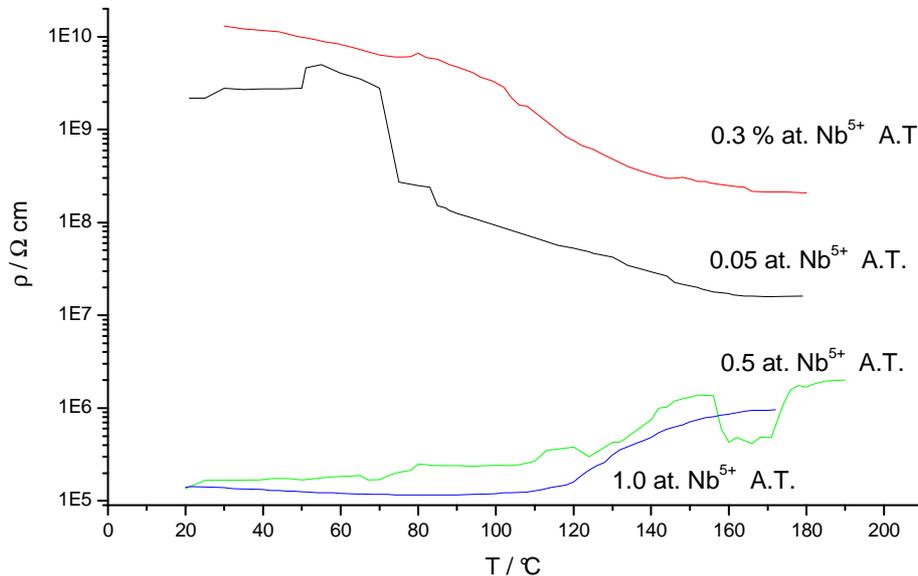


Figura 3.5.3.2. Variación de la resistividad en función de la temperatura para las diferentes concentraciones de dopante por Activación Térmica.

3.6 Comparación general entre A.M y A.T.

En la tabla 3.6.1 se presenta una comparación cualitativa general de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Con respecto a la activación mecánica (A.M.), cuando se reportó un tamaño de grano grande, el efecto de coeficiente de resistividad con respecto a la temperatura fue relativamente fuerte, mientras que, tomando en cuenta la activación mecánica y la térmica, cuando se tuvieron tamaños de grano de regular a pequeño, éste efecto fue relativamente débil.

De forma particular, el efecto PTC, se presentó en aquellas muestras que reportaron tamaño de grano pequeño ($<5\mu\text{m}$), mientras que el efecto NTC se presentó en aquellas muestras que tuvieron un tamaño de grano de regular a grande ($>6\mu\text{m}$).

Tabla 3.6.1 Comparación general cualitativa de propiedades obtenidas por dopaje activado mecánicamente (A.M.) y térmicamente (A.T.).

Activación Mecánica							
[Concentración] de dopante	Comportamiento PTC/NTC		Tamaño de grano	k	Pérdida dieléctrica	Resistividad	Impedancia
0.05	PTC	muy pobre	pequeño	baja	baja	baja	regular
0.1	PTC	muy pobre	pequeño	alta	regular	baja	baja
0.15	NTC	fuerte	grande	-	-	baja	regular
0.2	NTC	pobre	regular	regular	alta	baja	baja
0.25	PTC	débil	regular	baja	baja	baja	alta
0.3	PTC	débil	pequeño	baja	baja	baja	alta
0.5	PTC	débil	pequeño	baja	baja	regular	regular
1	NTC	débil	pequeño	baja	baja	alta	alta

Activación Térmica							
[Concentración] de dopante	Comportamiento PTC/NTC		Tamaño de grano	k	Pérdida dieléctrica	Resistividad	Impedancia
0.05	NTC	débil	grande	baja	baja	alta	-
0.2	-	-	pequeño	alta	alta	baja	baja
0.3	NTC	débil	regular	baja	baja	alta	alta
0.5	PTC	débil	pequeño	baja	baja	alta	regular
1	PTC	débil	pequeño	baja	baja	alta	-

- El dispositivo fue dañado.

4. Conclusiones

1. Se logró la difusión del Nb^{5+} en BaTiO_3 vía activación mecánica con 380 min. de molienda.
2. El volumen de la celda unitaria aumenta conforme se incrementa el tiempo de activación mecánica y el % de dopante debido a que el ion Nb^{5+} es mayor que el Ti^{4+} , 0.64 Å y 0.61 Å respectivamente [38].
3. Mediante A.M. y A.T. disminuye el tamaño de grano conforme se incrementa la cantidad de dopante debido a que el Nb^{5+} se segrega en las fronteras de grano impidiendo el crecimiento de grano.
4. La resistividad mínima obtenida por A.M. y A.T. que va de 0.05 a 0.25 % at. de Nb^{5+} , las constantes dieléctricas y pérdidas dieléctricas altas y, la impedancia baja, son debidas a que la compensación por introducción del elemento anisovalente fue de carácter electrónico representado con la ecuación 1.4.1.1, generando de esta manera electrones libres que dan pauta a la conducción eléctrica.
5. Los comportamientos irregulares del coeficiente de resistividad con respecto a la temperatura pueden ser atribuidos a la ausencia de carácter ferroeléctrico y semiconductor en el seno del grano.
6. La activación mecánica resulta un método adecuado para lograr buenas condiciones de reducción de grano, reducción de resistividad, alta constante dieléctrica y baja impedancia a una concentración de 0.2 %at de Nb^{5+} ; lo que da pauta a considerar el método para posteriores investigaciones en la materia.

Referencias.

1. W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1960.
2. D. M. Smyth, The Defect Chemistry of Metal Oxides, Oxford University Press, 2000.
3. L. M. Levinson, Electronic Ceramics, Marcel Dekker Inc, NY, 1988.
4. H. Yanagida, The Chemistry of Ceramics, John Wiley & Sons, Tokyo, 1996..
5. R. C. Buchanan, Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties and Applications, second edition, Urbana Illinois, pp. 47-49. 1998
6. M. Kahn, Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped Barium Titanate, J. Amer. Ceram. Soc., 54, 455-457 1971.K.
7. H. M. Chan, Compensating Defects in Highly Donor-Doped BaTiO₃, J. Am. Ceram. Soc., 69 [6] 507-10 1988.
8. J. Nowotny, Defect Structure: Electrical Properties and Transport in Barium Titanate. VII Chemical Diffusion in Nb-Doped BaTiO₃. Ceramics International 20, pp 265-75, 1994.
9. S. I. Shiransaki, Structure-Property-Relationships in Perovskite Electronic Ceramics, Fine Ceramics. S. Saito, Elsevier, New York. pp 150-61, 1985.
10. C. Gómez, Estado Actual de las Investigaciones de BaTiO₃ VIII Seminario México-Japón, Cd. de México. Julio 1994.
11. Kowalski, Kinetics of Nb Incorporation into Barium Titanate, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62, 531-535. 2001
12. S. H. Yoon, 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.

-
-
13. E. Brzozowski, Secondary Phases in Nb-Doped BaTiO₃ Ceramics, *Ceramics International*, 28, 773-777. 2002
 14. I.A. Velasco, Fabricación de un Material Semiconductor Basado en BaTiO₃ Mediante el Dopado con Nb₂O₅, Tesis, 2006.
 15. K. Kowalski, Effect of Oxygen Activity on Nb Solubility in BaTiO₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 537-541. 2001
 16. Del Valle Reyes , Aleación Mecánica de Polvos de BaCO y TiO₂, Tesis, 1999
 17. E. L. Fokina, Planetary Mills of Periodic and Continuous Action. *Mechanochemistry and Mechanical Alloying*, 2003.
 18. C. Bansal y S. Sarkar, Phase Transformations in Nanocrystalline Alloys Synthesized by Mechanical Alloying, *Journal of Materials Science*, 39, 5023-29, 2004.
 19. C. Miclea y A. Gheorghiu, Synthesis and Piezoelectric Properties of Nanocrystalline PZT-based Ceramics Prepared by High Energy Ball Milling Process, *Journal of Materials Science*, 39, 5431-34, 2004.
 20. Y. M. Chiang, Introduction and Overview: Physical Properties of Nanostructured Materials, *Journal of Electroceramics*, 1:3, 205-9, 1997.
 21. B. D. Stojanovic, Mechanochemical Synthesis of Ceramic Powders with Perovskite Structure, *Journal of Materials Processing Technology*, Volumes 143-144, 20 December 2003, Pages 78-81
 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. K. Kowalski, Electrical Properties of Nb-Doped BaTiO₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 543-551. 2001

-
-
26. M. Kuwabara, Ceramic Conductors: Positive Temperature Coefficient (PTC) Materials, Electronic Ceramics, Elsevier, NY 1985.
 27. T. F. Lin, 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.
 28. K. Hayashi, Formation of Potencial Barrier Related to Grain Boundary Character in Semiconducting Barium Titanate, Journal of American Ceramic Society; 83 [11] 2684-88 2000.
 29. C. P. Araujo, Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.
 30. H. Sun, L. Zhang y X. Yao, Calculation of Ultraslow Dielectric Relaxation of Doped BaTiO₃ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 75 [9] 2379-82 1992.
 31. D. M. Smyth, The Defect Chemistry of Donor Doped BaTiO₃: A Rebuttal, Journal of Electroceramics, 9, 179-186, 2002
 32. J-P. Michenaud, About the Interpretation of the PTC Effect in Nb-Doped BaTiO₃ Ceramics, Ferroelectrics, vol. 127, pp 41-46, 1992.
 33. Y. Y. Lu, 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.
 34. R. L. Boylestad, Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos, Pearson Education, 8va ed. 2003.
 35. D. C. Giancoli, Física para Universitarios, Pearson Education, 3ª ed. 2002.
 36. E. Barsoukov, Impedance Spectroscopy: Theory Experimental and Applications, Wiley Interscience, 2005
 - 37 Norma E-112, 1983 Annual Book of ASTM Standard, Volume 03 Metallography; Nondestructive Testing, ASTM, Easton, 1983.
 - 38 R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Cryst; B25, 925, 1979

Apéndice A ^[34-36]**A1 Resistencia.**

Las resistencias son elementos que se oponen al paso de corriente de portadores de carga. (Ver Fig. A1.1)

Para una resistencia ideal se cumple que

$$(A1.1)$$

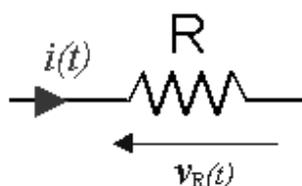


Figura A1.1 Representación de una resistencia.

De la ley de Ohm

$$V = Ri, \quad (A1.2)$$

$$i = \frac{V}{R} = \frac{V_0 \text{sen} \omega t}{R} = \frac{V_0 \text{sen} \omega t}{R} \quad (A1.3)$$

De acuerdo a lo anterior se dice que la corriente y el voltaje están en fase.

A2 Inductancia.

La inductancia es una bobina de alambre. Cuando se hace pasar corriente por la bobina, se produce un campo magnético que a su vez produce una corriente eléctrica que se opone a la corriente inicial. (Ver Fig. A2.1). A este fenómeno se le conoce como ley de Lenz

$$(A2.1)$$

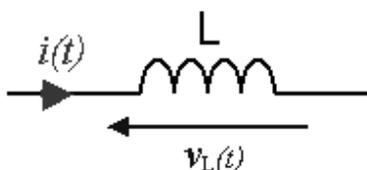


Figura A2.1 Representación esquemática de una inductancia.

Para una inductancia se tiene que

$$V = L \frac{di}{dt} \quad (\text{A2.2})$$

donde L es el valor de la inductancia siendo sus unidades son henrios y depende del número de vueltas de alambre o si existe un núcleo de ferrita para incrementar su valor.

$$V = L \frac{di}{dt} = L \frac{d(i_0 \text{sen} \omega t)}{dt} = Li_0 \omega \text{cos} \omega t \quad (\text{A2.3})$$

Se tiene que el voltaje y la corriente en la inductancia están desfasados por $\frac{\pi}{2}$ radianes ó 90°.

A3 Capacitancia.

Los capacitores son dispositivos que almacenan carga. (Ver fig. A3.1)

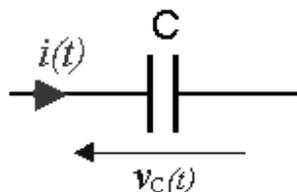


Figura A3.1 Representación esquemática de un capacitor.

$$Q = CV \quad (\text{A3.1})$$

derivando se obtiene que:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d(CV)}{dt} = C \frac{dV}{dt} \quad (\text{A3.2})$$

como $\frac{dQ}{dt} = i$, entonces:

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (\text{A3.3})$$

$$\text{si } V = V_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{A3.4})$$

$$i = C \frac{d \text{sen} \omega t}{dt} = C \omega \text{cos} \omega t \quad (\text{A3.5})$$

Aquí, a diferencia de la gráfica anterior, i está retrasada respecto al voltaje. En una capacitancia hay un desfase del voltaje con respecto a la corriente de $-\frac{\pi}{2}$ ó -90° .

Supongamos un material de BaTiO_3 para ser empleado como capacitor. En un capacitor ideal, la corriente a través del material es cero, pero en uno real es muy pequeña (10^{-10} amp o menos). A esta corriente se le llama parásita.

Por otro lado, en una resistencia de gran valor, por ejemplo el SiO_2 que es un aislante y deja pasar poca corriente con una constante dieléctrica $K = 4$, va a existir una capacitancia parásita.

En el caso de la inductancia, se presenta una capacitancia parásita debido a que la resina epóxica que cubre el dispositivo es un dieléctrico; además, la gran longitud del alambre de la bobina aporta una resistencia parásita.

A4 Circuitos RL (resistencia-inductancia) en serie.

En este circuito se tiene una resistencia y una bobina en serie. La corriente en ambos elementos es la misma. (ver fig. A4.1)

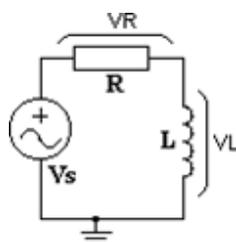


Figura A4.1 Representación de un circuito RL en serie.

La tensión en la bobina está en fase con la corriente que pasa por ella. Tienen sus valores máximos simultáneamente, pero el voltaje en la bobina está adelantado a la corriente que pasa por ella en 90° ; de esta forma, la tensión tiene su valor máximo antes que la corriente (ver fig. A4.2)

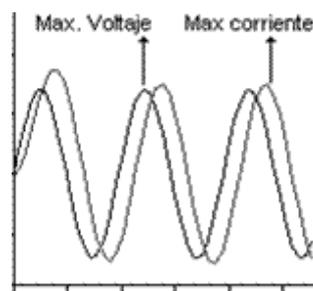


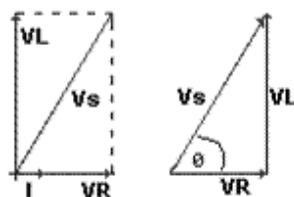
Figura A4.2 El voltaje y la corriente se encuentran en fase.

El valor de la fuente de voltaje que alimenta este circuito está dado por:

$$\text{Voltaje (magnitud)} \quad V_S = \sqrt{V_R^2 + V_L^2} \quad (\text{A4.1})$$

$$\text{Ángulo} \quad \angle \theta = \text{Arc tan } g \left(\frac{V_L}{V_R} \right) \quad (\text{A4.2})$$

Estos valores se expresan en forma de magnitud y ángulo



Ejemplo: $47/30^\circ$ significa que tiene magnitud de 47 y ángulo de 30 grados.

La impedancia Z sería la suma (no suma directa) de la resistencia y la reactancia inductiva y se puede calcular con ayuda de la siguiente fórmula:

$$Z / \theta = \frac{V_S / \theta}{I / \theta} \quad (\text{A4.3})$$

Para obtener la magnitud de Z se dividen los valores de V_S e I ; y para obtener el θ de Z se resta el ángulo de la corriente del ángulo del voltaje.

A5 Circuito RC serie en Corriente Alterna (C.A.)

En un circuito RC en serie la corriente alterna que pasa por la resistencia y por el condensador es la misma (ver fig. A5.1); y la tensión de la resistencia V_R y el condensador V_C suman la tensión aplicada V_S (la suma es vectorial)

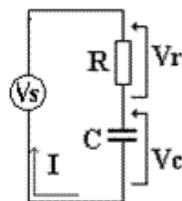


Figura A5.1 Representación de un circuito RC en serie en corriente alterna.

Esto significa que cuando la corriente está en su punto más alto (corriente de pico), estará así tanto en la resistencia como en el condensador. Pero algo diferente pasa con las tensiones. En la resistencia, la tensión y la corriente están en fase (sus valores máximos y mínimos coinciden con el tiempo). Pero la tensión en el capacitor no es así.

Como el capacitor se opone a cambios bruscos de tensión, la tensión en el condensador está retrasada con respecto a la corriente que pasa por él. (el valor máximo de voltaje en el capacitor sucede después del valor máximo de corriente en 90°). Estos 90° equivalen a ¼ de la longitud de onda dada por la frecuencia de la corriente que está pasando por el circuito. (Ver fig. A5.2)

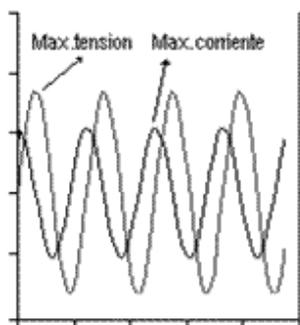


Figura A5.2 El voltaje y la corriente se encuentran en desfasados 1/4.

La tensión total que alimenta el circuito RC es serie es igual a la suma de la tensión en la resistencia y la tensión en el condensador. Esta tensión tiene un ángulo de desfase (causado por el condensador) y se obtiene con ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Valor de la tensión (magnitud): } V_s = \sqrt{V_R^2 + V_C^2} \quad (\text{A5.1})$$

$$\text{Ángulo de desfase } \theta = \arctan g \left(-\frac{V_C}{V_R} \right) \quad (\text{A5.2})$$

La corriente adelanta a la tensión en un capacitor en 90°; La corriente y la tensión están en fase en una resistencia.

Con ayuda de estos datos se construye el diagrama fasorial y el triángulo de tensiones. (Fig. A5.3)

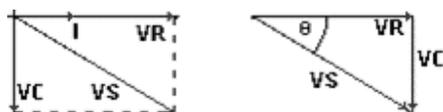


Figura A5.3 Construcción del diagrama fasorial y el triángulo de tensiones.

A la resistencia total del conjunto resistencia-capacitor se le llama impedancia Z y es la suma fasorial del valor de la resistencia y la reactancia del condensador.

$$\text{Impedancia} \quad Z / \theta = \frac{V_s / \theta_1}{I / \theta_2} \quad (\text{A5.3})$$

Donde:

V_s es la magnitud de la tensión

θ_1 es el ángulo de la tensión

I es la magnitud de la corriente

θ_2 es el ángulo de la corriente

Z se obtiene dividiendo directamente V_s e I y el ángulo θ de Z se obtiene restando el ángulo de I del ángulo de V_s .

El mismo triángulo de tensiones se puede utilizar si a cada valor (tensiones) del triángulo lo dividimos por el valor de la corriente (la corriente es igual en todos los elementos en una conexión en serie) y así se obtiene el triángulo de la impedancia.

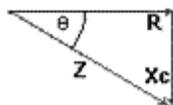


Figura A5.4 Construcción del triángulo de tensiones para obtención d la impedancia.

Sea un componente electrónico o eléctrico o un circuito alimentado por una corriente sinusoidal $I_0 \cos(\omega t)$. Si la tensión a sus extremidades es $V_0 \cos(\omega t + \varphi)$, la impedancia del circuito o del componente se define como un número complejo Z cuyo módulo es el cociente $\frac{V_0}{I_0}$ y cuyo argumento es φ .

$$|Z| = \frac{V_0}{I_0} \quad (\text{A5.4})$$

$$\arg(Z) = \varphi \quad (\text{A5.5})$$

O sea,

$$Z = \frac{V_0}{I_0} e^{i\varphi} = \frac{V_0}{I_0} (\cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi) \quad (\text{A5.6})$$

Las unidades de la impedancia son los ohms.

Como las tensiones y las corrientes son sinusoidales, se pueden utilizar los valores pico (amplitudes), los valores eficaces, los valores pico a pico o los valores medios. Pero hay que cuidar de ser uniforme y no mezclar los tipos. El resultado de los cálculos será del mismo tipo que el utilizado para los generadores de tensión o de corriente.

Impedancia de los componentes básicos

Resistencia. La impedancia de una resistencia R es igual a R :

$$Z_R = R \quad (\text{A5.7})$$

Son los únicos componentes que tienen una impedancia real.

Inductancia: La impedancia de una inductancia L es:

$$Z_L = j\omega L \quad (\text{A5.8})$$

Aquí, $\omega = 2\pi F$ es la pulsación o frecuencia angular y F la frecuencia.

$$\text{y } j = \sqrt{-1}$$

Capacitancia. La impedancia de un condensador de capacitancia C es:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{A5.9})$$

Las impedancias de los componentes reales son un poco más complicadas y pueden ser modeladas por circuitos más o menos complicados, formados de componentes ideales. Una resistencia real presenta, en general, una inductancia en serie. Los condensadores reales pueden modelarse con una resistencia en serie o en paralelo para tener en cuenta las pérdidas. Pero para ser más precisos, tal vez sea necesario añadir una inductancia en serie a los condensadores y una capacidad en paralelo a las inductancias.

La impedancia puede representarse como la suma de una parte real y una parte imaginaria:

$$Z = R + jX \quad (\text{A5.10})$$

R es la parte resistiva o real de la impedancia y X es la parte reactiva o reactancia de la impedancia.

A6 Representación Vectorial o Fasorial de una Función Sinusoidal [8,9].

Se denomina *versor* a todo vector unitario que gira alrededor del origen de coordenadas, en sentido contrario a las agujas del reloj, a una velocidad de ω radianes por segundo y cuya representación en el plano complejo es el de la figura A6.1.

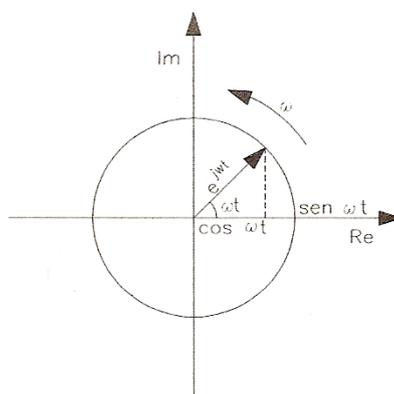


Figura A6.1 Representación de un *versor* en el plano complejo.

Según la fórmula de Euler:

$$e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \sen \omega t \quad (\text{A6.1})$$

donde:

- $\cos \omega t$ representa la proyección sobre el eje real del versor

- $\text{sen } \omega t$ representa la proyección sobre el eje imaginario del versor.

En general, consideramos un vector de módulo distinto a la unidad y con un argumento de valor $(\omega t + \varphi)$, cuya parte real viene dada por la expresión:

$$A_o \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re} (A_o e^{j(\omega t + \varphi)}) = \text{Re} | (A_o e^{j\varphi}) e^{j\omega t} | \quad (\text{A6.2})$$

siendo denominado como *fasor* el vector fijo: $A_o e^{j\varphi}$

A_o = amplitud máxima de la onda de f.e.m.

φ = ángulo de fase del vector o fasor de f.e.m.

ω = velocidad angular o pulsación

(ver figura A6.2)

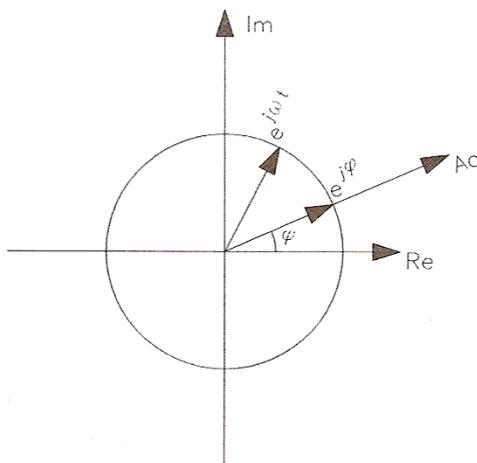


Figura A6.2 Representación de un *fasor* en el plano complejo.

En las representaciones gráficas no se dibujan los vectores como giratorios, reflejándose únicamente el desfase relativo entre ellos, puesto que todos giran de forma síncrona con la velocidad angular ω .

La figura A6.3 muestra la representación vectorial o fasorial de tres f.e.m. desfasadas en el espacio y que vienen dadas por las expresiones:

$$v_1 = V_{O1} \text{sen } \omega t \quad (\text{A6.3})$$

$$v_2 = V_{O2} \text{sen } (\omega t + \varphi_2) \quad (\text{A6.4})$$

$$v_3 = V_{O3} \text{sen } (\omega t - \varphi_3) \quad (\text{A6.5})$$

Dichos desfases se ponen de manifiesto en el diagrama de Fresnel que aparece en la figura A6.4 también representada.

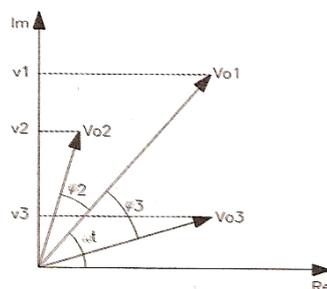


Figura A6.3 Representación vectorial o fasorial de tres f.e.m. desfasadas en el espacio.

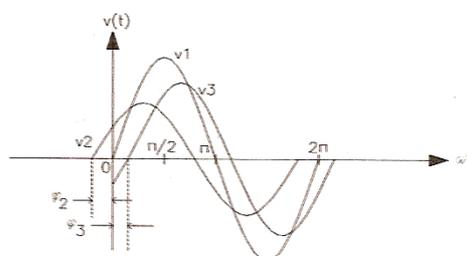


Figura A6.4 Diagrama de Fresnel representando los desfases.

En la práctica que nos ocupa hemos representado el diagrama vectorial de la tensión de entrada (V_e), tensión en bornes del condensador (V_c), de la resistencia (V_R) y de la bobina (V_1); así como sus ángulos de desfase correspondientes respecto a la tensión de entrada (φ_c , φ_r , y φ_l respectivamente), todo ello calculado para una frecuencia fija de entrada de valor f .