



**UNIVERSIDAD MICHOCANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**

FACULTAD DE QUIMICOFARMACOBIOLOGIA

**“SINTESIS DE BaTiO_3 MEDIANTE EL PROCESO SOL-GEL
Y SU CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y
MORFOLOGICA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICOFARMACOBIOLOGO**

PRESENTA

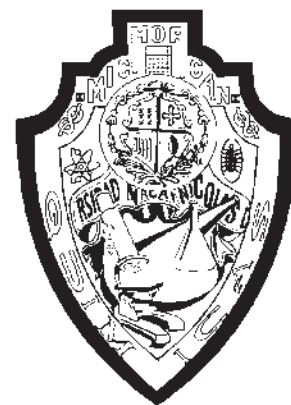
ERIKA ALEJANDRA DURAN MUÑOZ

ASESORES

Dra. MA GUADALUPE GARNICA ROMO

Dr. JOSE MARTIN YAÑEZ LIMON

MORELIA, MICHOCAN; JUNIO DEL 2010



Contenido

AGRADECIMIENTOS	i
LISTA DE ABREVIACIONES	iv
GLOSARIO DE TERMINOS	v
1.- OBJETIVOS	1
2.- INTRODUCCION	2
3.- RESUMEN	3
4.- ANTECEDENTES	4
4.1.- METODO SOL-GEL	4
4.1.1.- Proceso general sol-gel:	5
4.1.2.- Mezcla	5
4.1.3.- Gelación	6
4.1.4.- Envejecimiento	7
4.1.5.- Secado	8
4.1.6.- Sinterizado	8
4.1.7.- Ventajas y desventajas del método sol-gel.	10
4.1.8.- Aplicaciones del proceso sol-gel	11
4.2.- BaTiO ₃ (Titanato de Bario)	11
4.3.- TECNICAS DE CARACTERIZACION	14
4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	14
4.3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	17
4.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	19
4.3.4 RESONADOR DE ONDAS TERMICAS	23
4.3.5 DILATOMETRIA	25
4.3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)	27
4.3.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN	28
5.- MATERIAL Y METODOS	32
5.1.- Proceso general del método sol-gel	32
5.1.1.- Reacciones químicas	34

5.1.2.- Secado:	35
5.1.3.- Calcinado:	36
5.1.4.- Compactado y sinterizado:	36
5.1.5.- Medición de densidad, pulido y colocación de contactos:	37
6.- RESULTADOS	38
6.1.- MEDICIÓN DE DENSIDAD DE PASTILLAS SINTERIZADAS A 1 300 °C	38
6.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	39
6.3.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	41
6.4.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.	45
6.5.-ESPECTROSCOPIA RAMAN.	50
6.6.- DILATOMETRIA	52
6.7.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA	53
6.8.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	58
7.- CONCLUSIONES	59
8.- BIBLIOGRAFIA	60



AGRADECIMIENTOS

Agradezco:

A mi madre, pues sin ella, sin su guía, sin su motivación y su apoyo jamás hubiera logrado la terminación de mis estudios de licenciatura.

A Dios, por haberme dado la oportunidad de estar aquí, de poder terminar mi licenciatura por medio de este trabajo de tesis y por siempre darme todo lo que he necesitado en la vida.

A la Dra. Guadalupe Garnica Romo y al Dr. José Martín Yáñez Limón quienes siempre me guiaron y me orientaron, para poder llevar a cabo el desarrollo y terminación de este proyecto, además del apoyo durante mi estancia en el CINVESTAV- Unidad Querétaro.

A la M.C. Guadalupe Rivera Ruedas, quien siempre me oriento, me ayudo y me resolvió mis dudas para poder llevar a cabo la realización de este proyecto.

Al CINVESTAV-Unidad Querétaro pues me permitió el acceso a sus laboratorios y el uso de sus aparatos y por haberme proporcionado todo el material y el apoyo.

A todo el personal que labora en el CINVESTAV-Unidad Querétaro pues sin su ayuda para poder llevar a cabo la síntesis y la caracterización de mi material, jamás hubiera sido posible la culminación de este proyecto.

Al personal que labora en el Centro de Investigación de Metalurgia, por toda la ayuda proporcionada al momento de realizar algunos de los análisis de caracterización de mis muestras.



LISTA DE FIGURAS

FIG. 1.- ESTRUCTURA PEROVSKYTA DEL BATIO_3 .	V
FIG. 2.-MOMENTO DIPOLAR	VI
FIG. 3.- PROCESO SOL-GEL.	5
FIG. 4.-GRUPOS POR CONDENSACIÓN DE PARTÍCULAS	7
FIG. 5.- SINÉRESIS	8
FIG. 6.- ESTADIOS DEL SECADO	9
FIG. 7.- PROCESO DE SINTERIZADO.	10
FIG. 8.- DIAGRAMA DE FASES DEL BATIO_3 .	12
FIG. 9.- FASES DEL BATIO_3 .	13
FIG. 10.- A) ESTRUCTURA CUBICA DEL BATIO_3 Y B) ESTRUCTURA TETRAGONAL DEL BATIO_3 .	13
FIG. 11.- MODOS VIBRACIONALES POR ABSORCIÓN DE RADIACIÓN INFRARROJA	16
FIG.12.- INTERFERÓMETRO DE MICHELSON.	17
FIG.13.- SEÑALES QUE SE PRODUCEN CUANDO EL HAZ DE ELECTRONES INTERACCIONA CON LA MUESTRA E IMAGEN REPRESENTATIVA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)	19
FIG. 14.- DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X POR LOS PLANOS DE UN CRISTAL	20
FIG. 15.- PRINCIPALES COMPONENTES DEL DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.	23
FIG. 16.- REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL RESONADOR DE ONDAS TÉRMICAS.	24
FIG.17.- APARATO CON EL QUE SE REALIZO LA MEDICIÓN DE DILATOMETRIA.	25
FIG.18.- TRANSICIONES ESPECTROSCÓPICAS BAJO DIFERENTES TIPOS DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.	29
FIG. 19.- ESPECTRÓMETRO RAMAN	30
FIG. 20.- DIAGRAMA EXPERIMENTAL DE LA RUTA SOL-GEL.	32
FIG. 21.- MUFLA DONDE SE LLEVO A CABO EL SECADO Y EL CALCINADO DE LOS PRECURSORES DEL BATIO_3 .	35
FIG. 22.- DADO	36
FIG. 23.- HORNO DE ALTA TEMPERATURA.	36
FIG.24 .- CAPACITOR.	37
FIG. 25.- MICROFOTOGRAFÍA DE POLVOS SECADOS A 350 °C, CON UN AUMENTO DE 100 X.	45
FIG. 26.- MICROFOTOGRAFÍA DE POLVOS CALCINADOS A 900 °C A UN AUMENTO DE 25 000X.	46
FIG. 27.- SUPERFICIE DE PASTILLA SINTERIZADA A 1 300 °C A 150X.	47
FIG. 28.- SUPERFICIE DE PASTILLA SINTERIZADA A 1 300 °C A 1 500 X	48



LISTA DE GRAFICAS

GRAFICA 1.- RAMPA DE CALENTAMIENTO PARA SECADO, CALCINADO Y SINTERIZADO DEL BaTiO_3	33
GRAFICA 2.- PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LOS POLVOS SECADOS A 350 °C.	39
GRAFICA 3.- DIFRACTOGRAMA DE POLVOS SOMETIDOS A CALCINACIÓN A 900 °C.	40
GRAFICA 4.- PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS A 1 300 °C.	40
GRAFICA 5.- ANÁLISIS INFRARROJO DE PASTILLAS SINTERIZADAS.....	41
GRAFICA 6.- ANÁLISIS INFRARROJO DE PASTILLAS SINTERIZADAS.....	42
GRAFICA 7.- ANÁLISIS INFRARROJO DE PASTILLAS SINTERIZADAS.....	42
GRAFICA 8.- ANÁLISIS INFRARROJO DE PASTILLAS SINTERIZADAS.....	43
GRAFICA 9.- ANÁLISIS INFRARROJO DE PASTILLAS SINTERIZADAS.....	44
GRAFICA 10.- ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS POLVOS SECADOS A 350 °C.	45
GRAFICA 11.- ANALISIS QUIMICO DE LOS POLVOS SOMETIDOS A CALCINADO A 900 °C.....	47
GRAFICA 12.- ANALISIS QUIMICO DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS A 1 300 °C.	49
GRAFICA 13.- RAMAN DE POLVOS SOMETIDOS A SECADO A 350 °C.	50
GRAFICA 14.- RAMAN DE POLVOS SOMETIDOS A CALCINADO A 900 °C	51
GRAFICA 15.- RAMAN DE PASTILLA SINTERIZADA A 1 300 °C.	51
GRAFICA 16.- DILATOMETRÍA DE POLVOS SOMETIDOS A CALCINADO A 900 °C.....	52
GRAFICA 17.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA DE PASTILLA POLARIZADA.....	53
GRAFICA 18.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA DE PASTILLA POLARIZADA.....	54
GRAFICA 19.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA DE PASTILLA POLARIZADA.....	54
GRAFICA 20.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA DE PASTILLA POLARIZADA.....	55
GRAFICA 21.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA AMPLIFICADA Y SIN AMPLIFICAR..	56
GRAFICA 22.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA AMPLIFICADA Y SIN AMPLIFICAR..	56
GRAFICA 23.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA AMPLIFICADA Y SIN AMPLIFICAR..	57
GRAFICA 24.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA AMPLIFICADA Y SIN AMPLIFICAR.	57
GRAFICA 25.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE PASTILLA SINTERIZADA A 1 300 °C.....	58



LISTA DE ABREVIACIONES

DSC: Escaneo diferencial de calorimetría

DTA: Análisis diferencial térmico

SEM: Microscopia Electrónica de barrido

TGA: Análisis termogravimétrico



GLOSARIO DE TERMINOS

Estructura perovskita: Los cerámicos piezoeléctricos más importantes cristalizan en la estructura tipo perovskita. Esta estructura puede ser descrita como una unidad pseudo cúbica simple con un catión grande (A^{+2}) en los vértices del cubo, un catión pequeño (B^{+4}) en el centro de cuerpo y los oxígenos (O^{-2}) en el centro de las caras. La estructura es una red de octaedro de oxígenos ligados en las esquinas, con el catión más pequeño llenando los huecos octaédricos y el catión grande llenando los huecos dodecaedricos [1]. Presentan la formula general ABO_3 . Observar la figura 1.

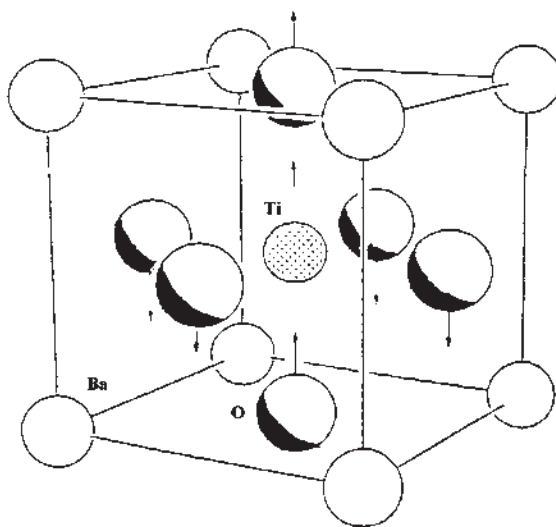


Fig. 1.- Estructura perovskita del BaTiO₃.

Polarización eléctrica: Es cuando a los cristales iónicos, se les aplica un campo eléctrico y los cationes son atraídos al cátodo y los aniones al ánodo, causando una interacción electrostática y esto causa que los electrones se deformen y causen dipolos eléctricos.

Ferroeléctrico: Es aquel material que al aplicarle un campo eléctrico su polarización espontanea se revierte.



Piezoeléctrico: Son aquellos cristales que no tienen un centro de simetría y que al aplicarles una tensión, en la superficie del cristal se generan cargas positivas y negativas. Observar fig. 2.

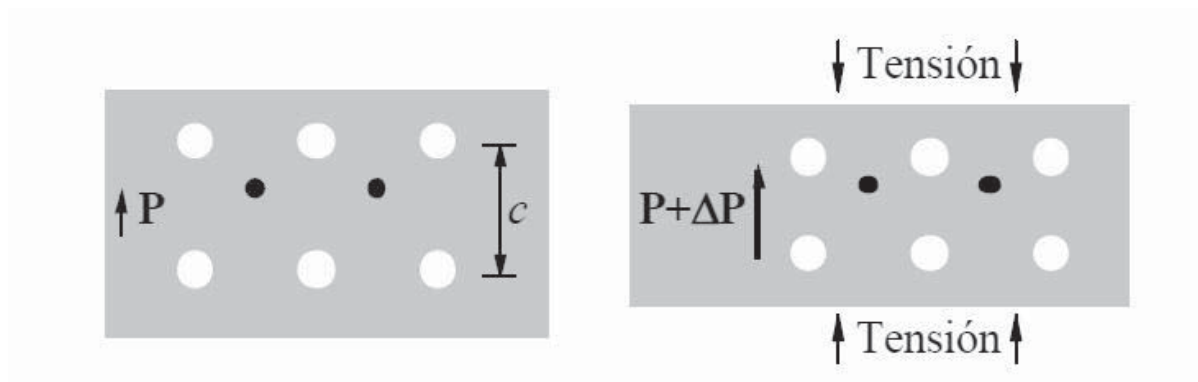


Fig. 2.- La tensión mecánica cambia el centro de gravedad de cargas negativas y positivas produciendo un cambio en el momento dipolar.

Piroelectricidad: Es el fenómeno en el cual el cambio de temperatura depende de la polarización espontánea, las cargas eléctricas corresponden al cambio de la polarización espontánea que aparece en la superficie del cristal.[2]

Sol: Es una dispersión de partículas sólidas o polímeros en un líquido.

Gel: Es una cadena continua de sólidos que sostiene y soporta una fase continua líquida y su característica más importante es su porosidad.



1.- OBJETIVOS

Objetivo general:

Obtener mediante la ruta del ácido acético del proceso Sol-Gel la síntesis del Titanato de Bario en polvo.

Objetivos específicos:

- ❖ Establecer una ruta adecuada para la síntesis de polvos de BaTiO_3 y de ahí obtener muestras en volumen, explorando variantes del proceso sol-gel reportado en la literatura.
- ❖ Estudiar la evolución de la viscosidad de la solución precursora, con el propósito de establecer tiempos y valores de viscosidad apropiados para obtener películas delgadas.
- ❖ Caracterización morfológica y estructural de los polvos obtenidos en el proceso de calcinación.
- ❖ Determinación de temperaturas de Sinterización adecuadas para la obtención de cerámicas con mayor densificación.
- ❖ Caracterización estructural y morfológica de las cerámicas obtenidas, mediante difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de microdureza, mediciones de densidad.
- ❖ Estudio mediante calorimetría diferencial de barrido para establecer diferentes temperaturas de transición de fase.
- ❖ Polarización de las muestras obtenidas.
- ❖ Fabricación de obleas de BaTiO_3 para usarse como blancos en sistemas de erosión catódica para obtener películas delgadas.
- ❖ Caracterización de sus propiedades de transporte térmico, como son: difusividad térmica combinando mediciones fotopiroeléctricas y de DSC, obtener el α_p y la conductividad térmica.





2.- INTRODUCCION

El BaTiO_3 (Titanato de Bario) es un compuesto que presenta una estructura perovskita, y entre sus propiedades se encuentran: una constante dieléctrica alta, actividad ferroeléctrica, polarización espontánea y coeficiente óptico lineal.

Todo esto hace que este material ferroeléctrico sea ampliamente utilizado en aplicaciones electrocerámicas, entre ellas: electrónicas, electroópticas y electromecánicas. Mas específicamente es utilizado en capacitores multicapa (MLCs), termistores PTC, transductores piezoeléctricos y una variedad de dispositivos electro-ópticos

Los métodos de síntesis del BaTiO_3 son muy diversos en base a las necesidades del material que se desea obtener para posteriores aplicaciones. Para la preparación de los polvos cerámicos hay varios métodos: la técnica de mezcla de óxidos, reacción en estado sólido, descomposición térmica, coprecipitación, síntesis hidrotermal y sol-gel.

El método tradicional de síntesis es el de estado sólido, este nos proporciona un material con un criterio estricto en el tamaño de grano y en la pureza del material, entre sus desventajas está que es fácil de producir una aglomeración y esto interfiere con la estabilidad y el desempeño del producto. Recientemente el proceso sol-gel ha sido más estudiado porque nos pudiera proporcionar polvos cerámicos con alta pureza, un tamaño pequeño de grano y buena uniformidad a relativas y bajas temperaturas de sinterización. [3]

Por las razones antes mencionadas, en el presente trabajo se pretende sintetizar el BaTiO_3 por el método sol-gel utilizando la vía del ácido acético para su posterior caracterización.



3.- RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizan y se estudian las propiedades del material cerámico BaTiO_3 (Titanato de Bario), el cual es obtenido mediante el proceso sol-gel por la vía del ácido acético y después se somete a un proceso de Sinterización para obtener la fase tetragonal, la cual tiene propiedades ferroeléctricas.

El objetivo principal es obtener el material mediante la vía del ácido acético y no por la vía del 2-metoxietanol, pues esta última es cancerígena.

Se utilizan reactivos como: el Isopropóxido de Titanio, Metanol, Acetato de Bario y Ácido Acético, y la síntesis se lleva a cabo por estequiometría de la reacción, con el fin de obtener dos precursores después del proceso de secado que son el Óxido de Titanio y el Carbonato de Bario, y después del proceso de secado se somete a calcinado para eliminar el resto de Carbonato de Bario que pudiera estar presente y así obtener el BaTiO_3 puro ya que se obtuvo la fase deseada, se tamiza y se compacta y se mete a sinterizar las pastillas obtenidas para obtener un tamaño de grano más uniforme, pequeño y homogéneo.

Las técnicas de caracterización a las cuales fueron sometidas las muestras tanto de los polvos secados y calcinados y las pastillas sinterizadas fueron: difracción de rayos X; a los polvos calcinados se les hizo también: Dilatometría, SEM y a las pastillas sinterizadas se les hizo: medición de respuesta piroeléctrica, SEM y DSC.



4.- ANTECEDENTES

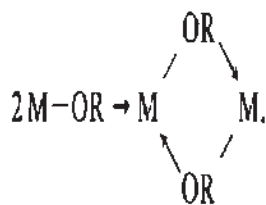
4.1.- METODO SOL-GEL

En el proceso Sol-Gel los precursores para la preparación de un coloide consiste en un metal o elemento metaloide rodeado de varios ligandos.

Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos en presencia de grupos O-R altamente electronegativos que estabilizan M en este alto estado de oxidación y lo vuelve muy susceptible a un ataque nucleofílico.

Severos factores distinguen a los alcóxidos metálicos de transición de los alcóxidos de silicón del grupo IV(Si(OR)₄) estos últimos son los precursores mas usados comúnmente en el proceso de sol-gel:

- La baja electronegatividad de los metales de transición los hace mas electrofílicos y menos estables a la hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas
- Los metales de transición exhiben estados de coordinación y cuando están coordinadamente insaturados es posible expandir su coordinación por la vía de la olación, oxolación, puentes alcóxi, u otros mecanismos de asociación nucleofílica. Por ejemplo, los alcóxidos metálicos de transición se disuelven en solventes no polares y forman oligómeros por la vía puente alcóxi, un mecanismo similar a la olación:



En solventes polares como alcohol, pueden ocurrir el puente alcóxi o la asociación con alcohol. A diferencia que en los alcóxidos del grupo IV no se observa la oligomerización o la asociación de alcohol.



4.1.1.- Proceso general sol-gel:

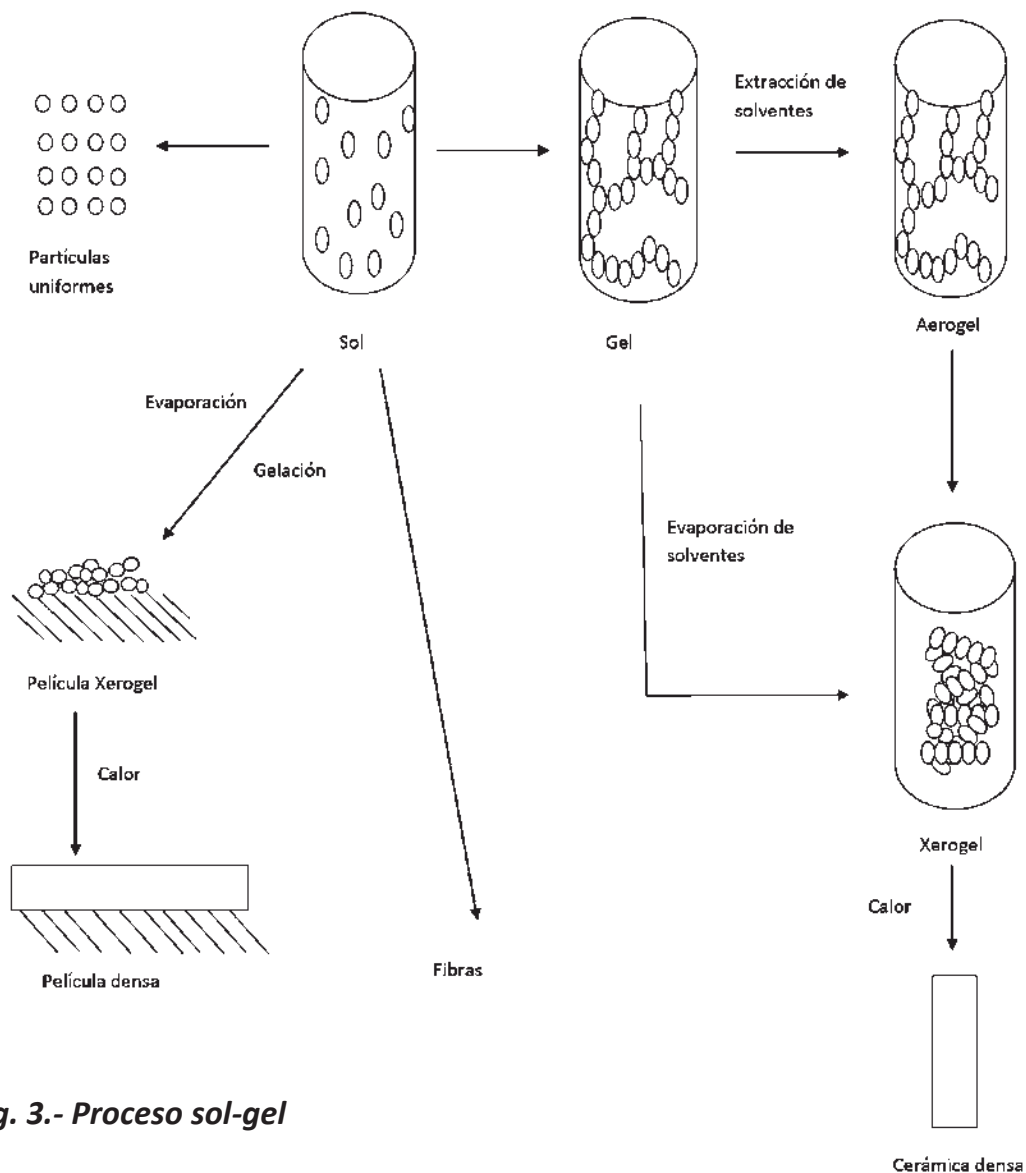


Fig. 3.- Proceso sol-gel

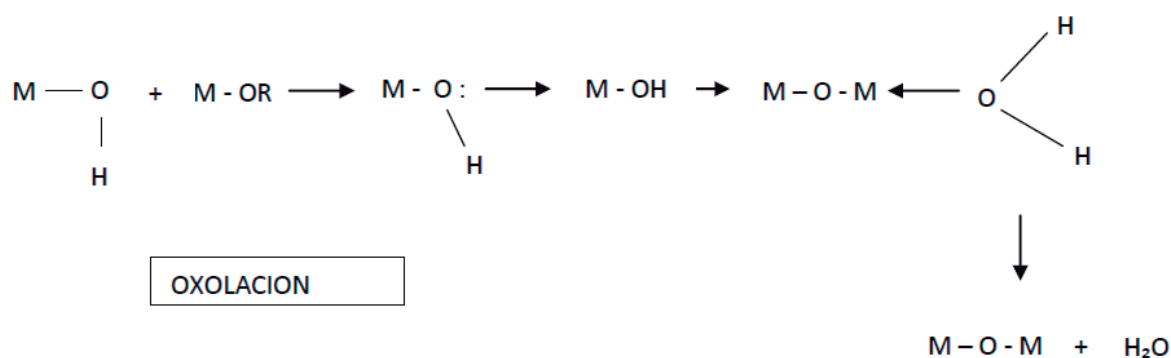
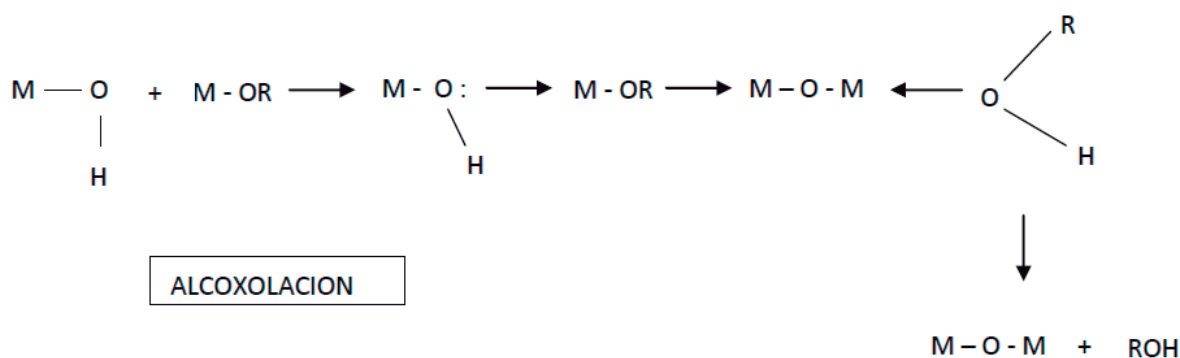
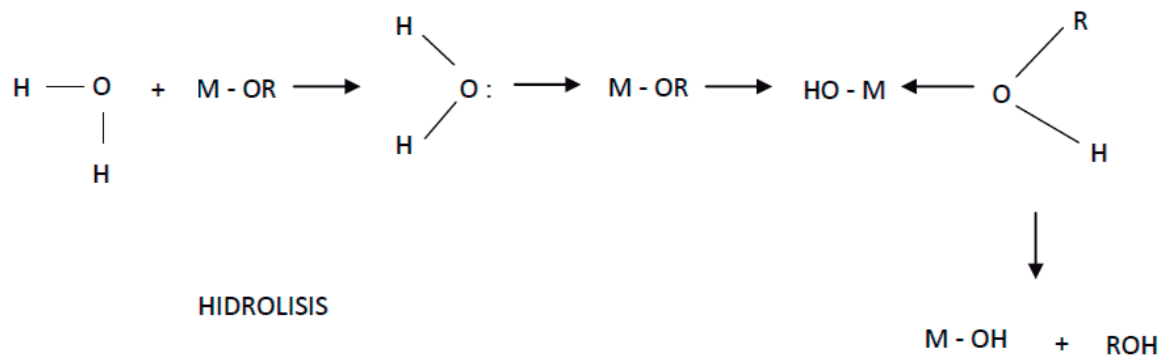
4.1.2.- Mezcla

Mecanismo de hidrólisis y condensación:

Para los metales de coordinación saturable la hidrólisis y la condensación, en ausencia de catalizador, ambos procesos ocurren por sustitución nucleofílica, esto incluye adición nucleofílica, seguida de transferencia de protones del ataque de la molécula de un



alcóxidos o un hidroxili-gando en estado de transición y se remueven especies protonadas en forma de alcohol (alcoxolación) o agua (oxolación).



4.1.3.- Gelación

Consiste en la formación de grupos por la condensación de polímeros y agregación de partículas por que hay choques de los coloides. Los puentes que se forman entre los grupos son para producir un grupo único y gigante que será llamado gel. El grupo gigante se aproxima al tamaño del recipiente que lo contiene, por lo tanto no esta puro.





Al momento de que el gel se forma, muchos grupos están presentes en la fase de sol enredados, pero no unidas al grupo gigante, con el tiempo, progresivamente se conectaran a la cadena y el tamaño del gel crecerá. Observar figura 4.

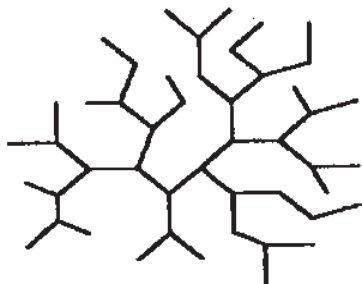


Fig. 4.-Grupos por condensación de partículas.

4.1.4.- Envejecimiento

La gelación es el proceso cuando la solución de repente pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. El proceso de cambio durante el envejecimiento después de la gelación, han sido categorizados como sigue:

Polimerización: Es el aumento de la conectividad de la cadena producida por las reacciones de condensación.

Sinéresis: Es la reducción de la cadena en el gel resultado de la salida de líquido de los poros. Se piensa que este proceso es causado por las mismas reacciones de condensación producidas en la gelación. Observar figura 5.

Fase de transformación: Pueden ocurrir diferentes fases de transformación durante el envejecimiento, por ejemplo la separación de la fase sólida de una líquida. También puede haber segregación de líquido en dos o mas fases.

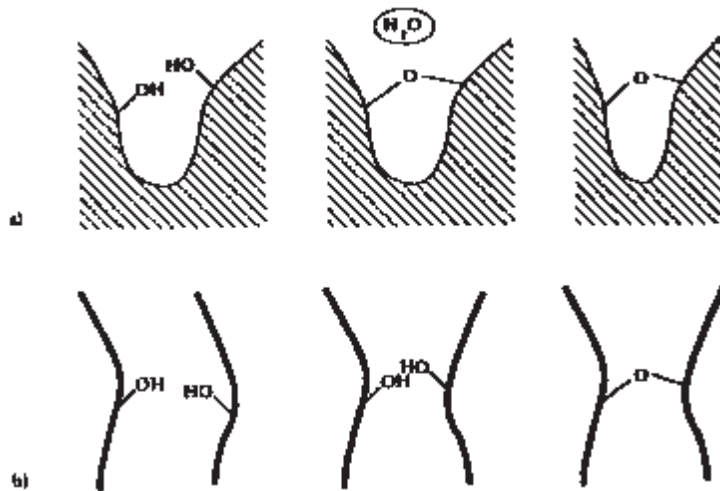


Fig. 5.- Sinéresis. a) El encogimiento del gel se debe a uniones entre grupos vecinos. b) El movimiento de las cadenas es flexible y permite la formación de nuevos enlaces evitando así que regresen a su posición original

4.1.5.- Secado

El proceso de secado en un material poroso se puede dividir en diferentes etapas:

- Periodo de escala constante: Es la primera fase cuando se observa la disminución del gel, aquí el volumen del gel es igual al volumen del líquido que se está evaporando.
- Punto crítico: Es la terminación de la primera etapa, cuando el gel deja de encogerse y ocurre algo similar a la ruptura.
- Primer periodo de caída en escala: Aquí sucede el proceso donde el líquido fluye, dejando parcialmente poros vacíos.
- Segundo periodo de caída en escala: Aquí sucede la última etapa de secado, aquí el líquido escapa solamente por difusión o en vapor a la superficie. Observar figura 6.

4.1.6.- Sinterizado

El proceso de sinterizado consiste en la densificación debido a la energía interfacial. El material pasa de ser viscoso o difuso de tal manera que es eliminada la porosidad y se reduce la área interfacial sólido-vapor. En los geles esa área es enorme, así que la fuerza manejada es suficiente para producir la sinterización a temperaturas bajas, donde el proceso de transporte es relativamente lento. Figura 7.



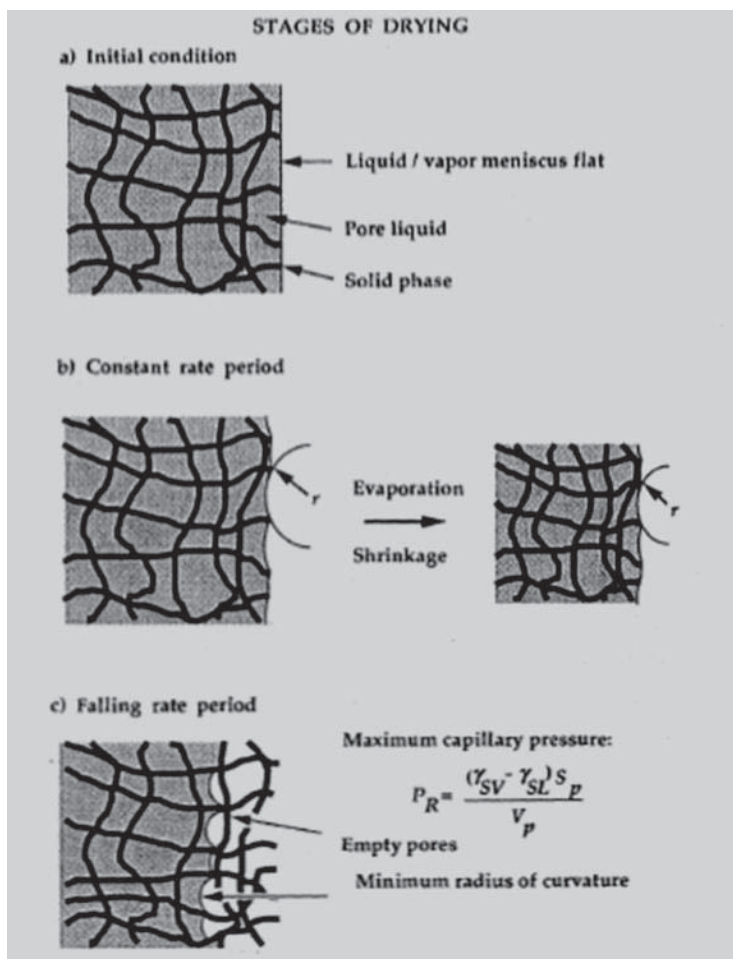


Fig. 6.- Estadios del secado

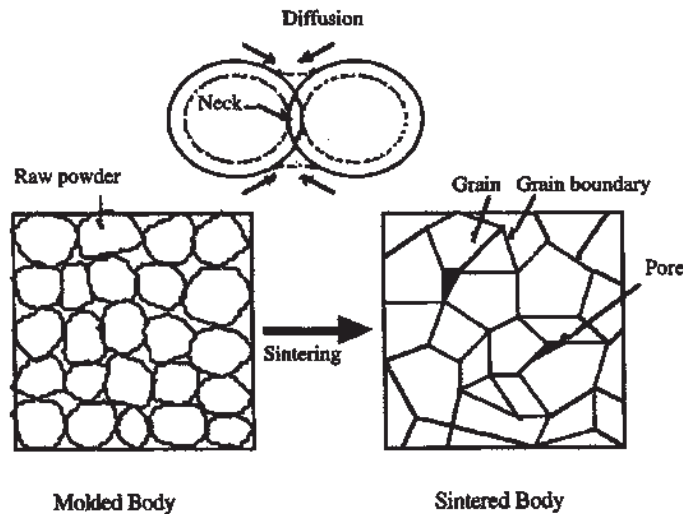


Fig. 7.- Proceso de sinterizado.

4.1.7.- Ventajas y desventajas del método sol-gel.

El método sol gel ofrece una serie de ventajas y también una serie de desventajas para obtener materiales cerámicos sobre otros métodos. Las **ventajas** de sintetizar materiales por este método son las siguientes:

- Mejor homogeneidad de materiales crudos.
- Mejor pureza en los-materiales.
- Menor temperatura de preparación:
 - Minimiza la perdida por evaporación
 - No reacciona con los contenedores
 - Separación de fase
 - Cristalización
- Nuevos sólidos no cristalinos fuera del rango de la formación normal de vidrio
- Nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos.
- Se produce mejor vidrio por las propiedades especiales del gel.
- Productos especiales como las películas.

Las **desventajas** en el método sol-gel son las siguientes:

- Alto costo de los materiales.





- Proceso de encogimiento largo.
- Poros finos como residuo.
- Carbón residual.
- Peligros a la salud por las soluciones orgánicas.
- Tiempos de proceso largos.

4.1.8.- Aplicaciones del proceso sol-gel

Las potenciales aplicaciones del proceso sol-gel, son las siguientes:

- Películas delgadas: Películas delgadas para aplicaciones ópticas, electrónicas o de protección.
- Monolitos: Usados en componentes ópticos, superinsulaciones transparentes o vidrios de expansión baja.
- Polvos, granos o esferas: Los polvos son usados como precursores en los cerámicos o aplicaciones de granos abrasivos y en la aplicación de cerámicos transparentes o en vidrios.
- Elaboración de fibras
- Gel poroso y membranas. [4]

4.2.- BaTiO₃ (Titanato de Bario)

El BaTiO₃ es uno de los cerámicos electrónicos con mayor historia de la aplicación tecnológica en la industria de los capacitores cerámicos. Es muy interesante este material desde el punto de vista del estado sólido porque su estructura es sencilla, lo que permite obtener una mejor comprensión del fenómeno de la ferroelectricidad. Desde el punto de vista de las aplicaciones es muy importante por su estabilidad química y mecánica, porque posee interesantes propiedades ferroeléctrica y porque es fácil de sintetizar y conformar como cerámico policristalino.

Los materiales ferroeléctricos comenzaron a ser empleados, por sus propiedades piezoeléctricas, como generadores de ultrasonido, para el control de áreas abiertas, como controladores de nivel, en la detección de peces, en la comunicación subacuática y en transformadores de alto voltaje. Además se han utilizado, de forma intensiva, en acelerómetros para el monitoreo de las vibraciones en termoeléctricas y en equipos de alto costo. También han sido frecuentemente empleados, teniendo en cuenta sus características piroeléctricas, como sensores de radiación infrarroja, con la ventaja de no tener que ser refrigerados a bajas temperaturas como ocurre con los sensores semiconductores.





Recientemente se han aplicado en circuitos de control, debido al aumento que presenta la resistencia de los mismos con la temperatura (efecto PCTR).[5]

El BaTiO_3 como ya se menciona, es importante en la manufactura de termistores, condensadores cerámicos, piezoeléctricos y sensores de humedad entre otros. El incremento en la demanda de dispositivos electrocerámicos de alta calidad ha llevado al empleo de procesos de síntesis de polvos cerámicos mas elaborados.

El polvo cerámico obtenido por vía de reacción en estado solido, tras ser prensado y sinterizado, da lugar a materiales cerámicos con una microestructura que en ocasiones presenta una distribución amplia de tamaño de grano, fases secundarias y porosidad. Estas características son inadecuadas para las propiedades del material y están relacionadas con la inhomogeneidad, tamaño y morfología de partícula y las impurezas incorporadas al polvo cerámico utilizado. Esto ha ocasionado un creciente interés en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis del BaTiO_3 , destacándose la coprecipitación, método de oxalatos o citratos, sol-gel, precipitación homogénea y síntesis hidrotermal. [6]

El BaTiO_3 en nuestro trabajo es sintetizado por el proceso sol-gel. Este material presenta 5 fases o estructuras (Fig. 8 y fig. 9) y estas son:

- Hexagonal
- Cubico: Esta estructura se presenta a partir de los 120 °C
- Tetragonal: Se presenta de los 0 °C a los 120 °C.
- Ortorrómbico: Esta presente de los -100 °C a los 0 °C
- Romboédrica: Se presenta de los -150 °C a los -100 °C

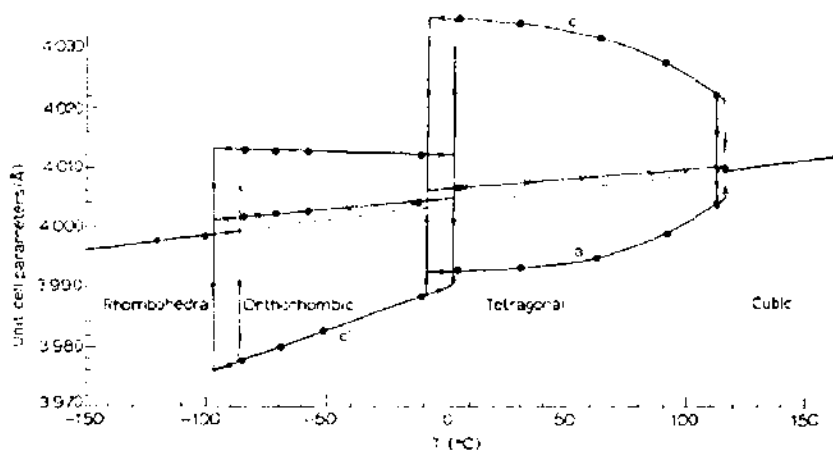
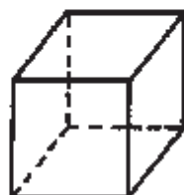


Fig. 8.- Diagrama de fases del BaTiO_3 .

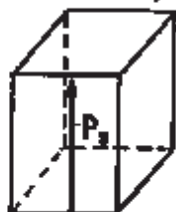


Paraelectric ($T > T_c$)

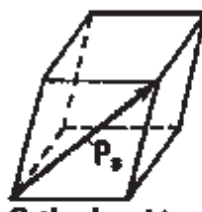


Cubic

Ferroelectric ($T < T_c$)



Tetragonal



Orthorhombic



Rhombohedral

Fig. 9.- Fases del BaTiO_3 .

Uno de los materiales mas empleados, acorde a la literatura, es el Titanato de Bario, el cual posee una estructura cristalina denominada perovskita (figura 10). En la misma, el ión bario ocupa el sitio A, el ión titanio el sitio B y el ión oxígeno, está en las caras del paralelepípedo ocupando el sitio O. [6]

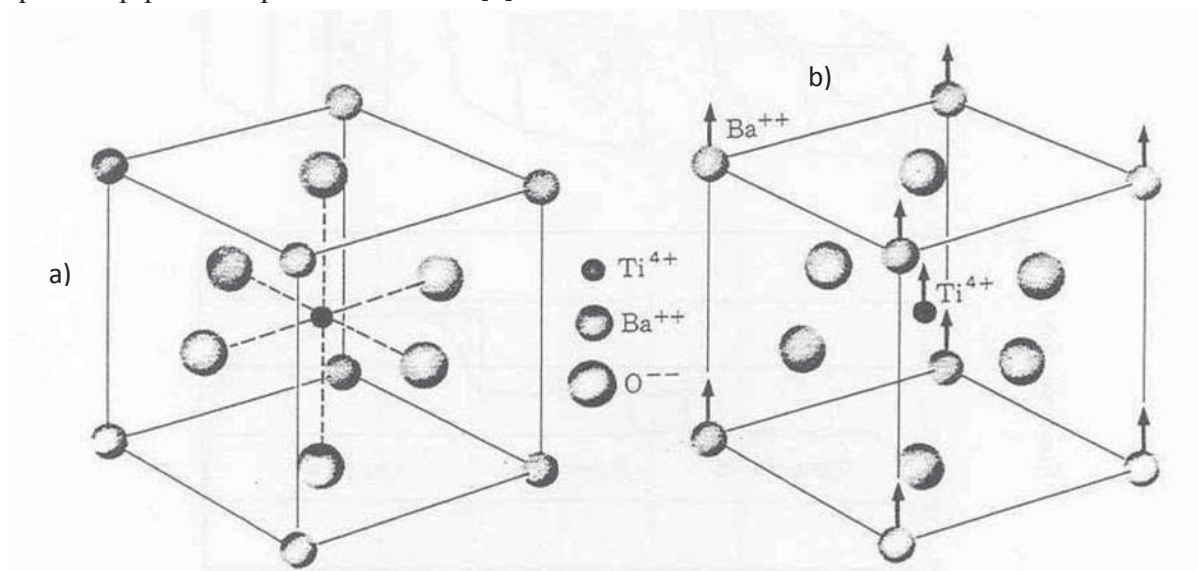


Fig. 10.- a) Estructura cubica del BaTiO_3 y b) Estructura tetragonal del BaTiO_3 .



4.3.- TECNICAS DE CARACTERIZACION

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo incluyen: análisis químico, estructural y morfológico.

Para la caracterización de la morfología y estimación del tamaño de partícula y de los cristales en su caso se realizó mediante:

- Técnicas de microscópica electrónica de barrido (MEB).

Para determinar la composición química se utilizó:

- Una microsonda de espectroscopia de energía dispersa (EDS) acoplada al microscopio electrónico de barrido (MEB).

Las técnicas espectroscópicas son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en la espectroscopía molecular. La espectroscopía es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia [7].

Entre las principales técnicas que se emplearon en este trabajo son:

- Difracción de rayos X: para estudiar las fases cristalinas obtenidas.
- Resonador de ondas térmicas: Se hizo uso de una configuración fotopiroeléctrica para estimar la respuesta piroeléctrica
- Calorimetría diferencial de barrido (CDB): para determinar la temperatura de Curie.

4.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Una de la técnicas de caracterización estructural más empleadas en el estudio de materiales, es la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), debido a que proporciona información del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura del material, esta información la proporciona por medio de bandas de absorción debido a los diferentes modos vibracionales de los grupos funcionales, facilitando así la identificación de estos mismos.





La región infrarroja del espectro incluye radiación comprendidas entre los números de onda 12800 y 10 cm^{-1} aproximadamente, lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a $1000\text{ }\mu\text{m}$. Desde el punto de vista de las aplicaciones, así como de los instrumentos, la región infrarroja se divide en: infrarrojo cercano, medio y lejano, de las cuales la más usada en la caracterización de materiales es la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y 670 cm^{-1} [8].

La espectroscopia de IR mide los cambios vibracionales que experimentan las moléculas al absorber la energía electromagnética, estos cambios o movimientos pueden clasificarse en modos de estiramiento, donde la longitud del enlace cambia de una manera periódica durante la vibración; o modos de doblamiento, donde el ángulo entre los enlaces cambia de forma periódica durante las vibraciones [9].

Como se observa en la Fig. 11 los modos de estiramiento se dividen a su vez en simétricos y asimétricos, por otra parte los modos de doblamiento se dividen en:

- Mecimiento: que ocurre cuando la unidad estructural se balancea en el plano de simetría de la molécula
- Tijereteo: que es cuando los dos átomos unidos a un átomo central se alejan y se acercan uno respecto de otro, deformando el ángulo de valencia
- Alabeo: se presenta cuando la unidad estructural se balancea en el plano perpendicular al de simetría de la molécula.
- Torsión: manifestándose cuando la unidad estructural gira en vaivén alrededor del enlace que la une con el resto de la molécula .
- Acoplamiento vibracional: Además de las vibraciones mencionadas, se puede dar el caso de una interacción entre ellas, si los enlaces vibrantes están unidos a un átomo central.

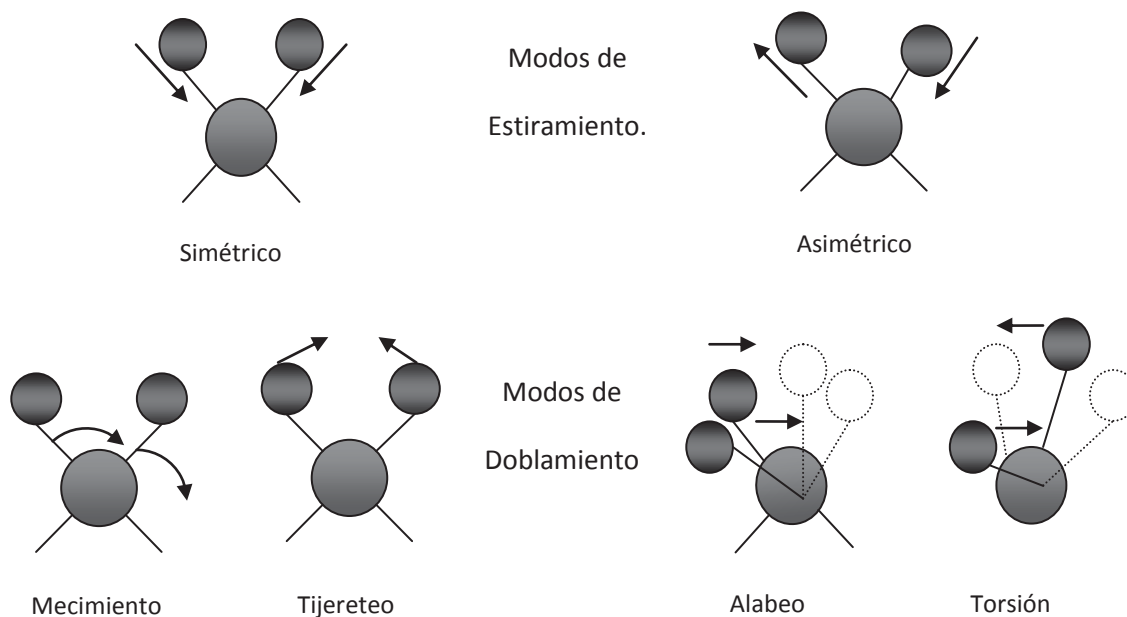
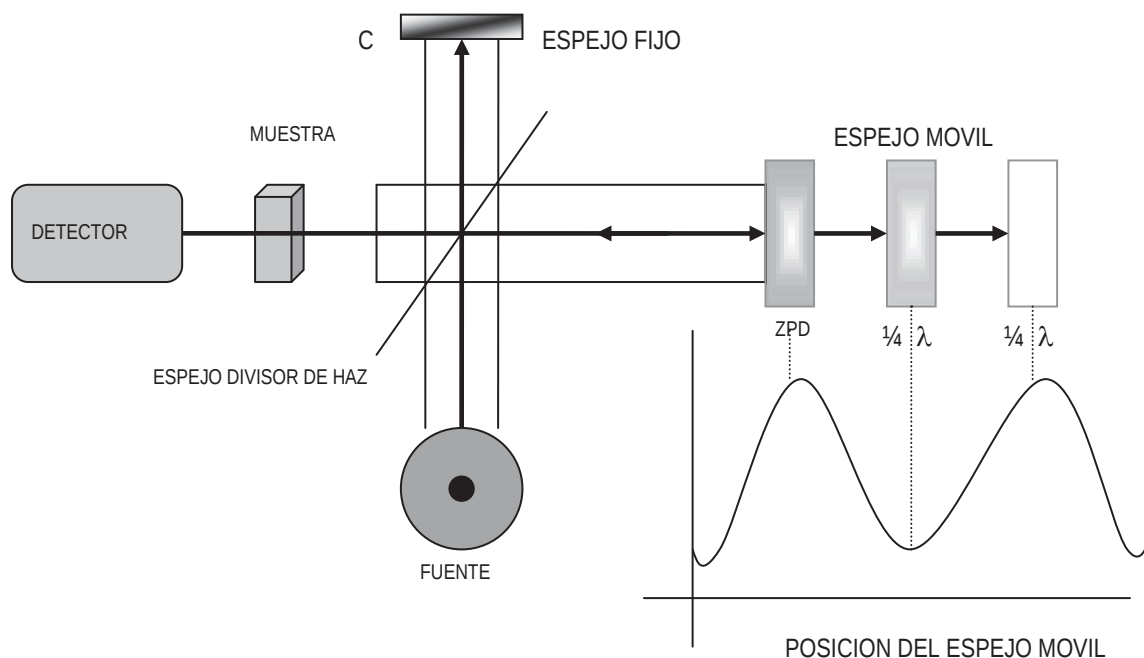


Fig. 11.- **Modos vibracionales por absorción de radiación infrarroja**

Los espectros vibracionales se deben a la elasticidad del enlace covalente entre dos átomos, cuya rigidez esta determinada a través de la constante característica (k) para cada enlace.

Para la obtención de los espectros infrarrojos, se utilizan espectrómetros con interferómetros y trasformada de Fourier (IR-FT). La radiación de infrarrojo es analizada por medio de un interferómetro de Michelson (fig. 12), que consiste en un montaje óptico en el que se produce el fenómeno de interferencia de ondas electromagnéticas [10].

Fig.12.- **Interferómetro de Michelson.**

En la operación del espectrómetro IR-FT, la radiación policromática de la fuente de infrarrojo (la cual consta de un filamento de Nernst) es colimada por un espejo y el haz resultante se divide en el espejo divisor; la mitad del haz pasa al espejo fijo y la otra mitad se refleja en el espejo móvil. Después de reflejarse los dos haces se recombinan nuevamente en el divisor del haz. Cuando el espejo móvil está posicionado de tal manera que los dos caminos ópticos son iguales, simultáneamente todas las longitudes de onda de la luz proporcionan una interferencia constructiva. Si el espejo móvil se encuentra en alguna otra posición, una longitud de onda dada puede interferir constructiva o destructivamente, dependiendo si los haces de los dos caminos ópticos están o no en fase.

4.3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

En 1933 fue inventado el microscopio electrónico convencional en Alemania por E. Ruska y M. Knoll, el cual fundo las bases necesarias para que se inventara dos años después el microscopio electrónico de barrido, aunque lamentablemente tuvieron que pasar 30 años para su utilización comercial [11].



La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis que se emplea para obtener información superficial de las muestras, mediante el empleo de electrones [12].

El microscopio electrónico de barrido es hoy en día una herramienta esencial para la investigación ya que se utiliza para varios propósitos como por ejemplo: para el estudio de la morfología y topografía de elementos, un análisis químico de la muestra a analizar, etc. Este instrumento utiliza voltajes cercanos a los 20.000 voltios, las lentes magnéticas utilizan un haz muy fino de electrones para penetrar repetidamente la muestra y se produce una imagen ampliada de la superficie observada en la pantalla del monitor.

Este tipo de microscopio se caracteriza por producir imágenes tridimensionales, y se puede tener una ampliación de 100,000 veces o más. Otra característica es en que la imagen no es obtenida una sola vez, sino que un estrecho haz de electrones va barriendo la muestra en sentido longitudinal.

En el microscopio electrónico de barrido, dos partes son fundamentales, la columna y la cámara para colocar las muestras, el emisor de electrones es un filamento que se calienta de acuerdo a las necesidades de la muestra, el cual emite un haz de electrones que viajan a través de la columna en un ambiente de alto vacío, hasta incidir con la superficie de la muestra, ocasionando una interacción entre dichos electrones y los átomos de la muestra, generando varios tipos de señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos, electrones Auger, luz visible, etc. Todas estas señales eléctricas se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por diferentes detectores (fig. 13).

El sistema que se utilizó para realizar las caracterizaciones es un microscopio electrónico de barrido modelo x130 ESEM Philips y un microscopio JEOL modelo JSM-6400 y un detector de rayos X Bruker de 133 eV en ambos aparatos se usó el método de electrones secundarios para obtener las imágenes, ya que el otro método de electrones dispersados es para ver fases en los materiales y para obtener un microanálisis.



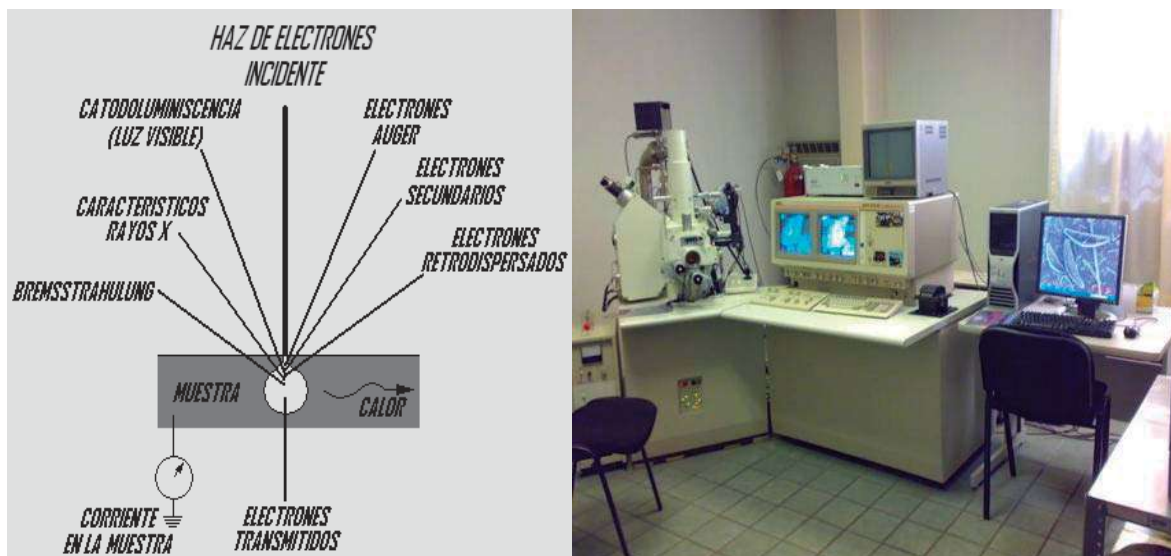


Fig.13.- *Señales que se producen cuando el haz de electrones interacciona con la muestra e imagen representativa del microscopio electrónico de barrido (MEB)*

4.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La aplicación de la difracción de rayos x a la investigación de la estructura de la materia, tuvo su origen en 1912, cuando los primeros materiales cristalinos fueron expuestos a este tipo de radiación, dando lugar a un diagrama de difracción característico de la muestra (llamado patrón de difracción)

En la actualidad, a casi 80 años de ese descubrimiento, la difracción de rayos X es un método de análisis estructural que ha revolucionado el entendimiento de la química, la física, la mineralogía y la biología.

La difracción de rayos X [13], está basada en la dispersión (scattering), que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con electrones. Cuando sobre un átomo incide un haz de rayos X, puede considerarse, desde un punto de vista geométrico, que éste se comporta como un radiador puntual que dispersa elásticamente (sin modificar su longitud de onda) la radiación en todas las direcciones del espacio.



Si ahora el haz de rayos X se incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones, serán del tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de difracción. Para comprender mejor esto supóngase que el haz de radiación que incide sobre un cristal determinado, está compuesto por un número muy grande de ondas denominado frente de ondas. Antes de impactar el cristal, todas las ondas están en fase entre sí, es decir, los máximos y mínimos de amplitud coinciden en la misma ubicación de la trayectoria del flujo. Una vez que los rayos inciden sobre el cristal se puede producir interferencia constructiva o destructiva.

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg. Como en las sustancias cristalinas se pueden considerar distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideremos una de estas familias con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} (ver figura 14).

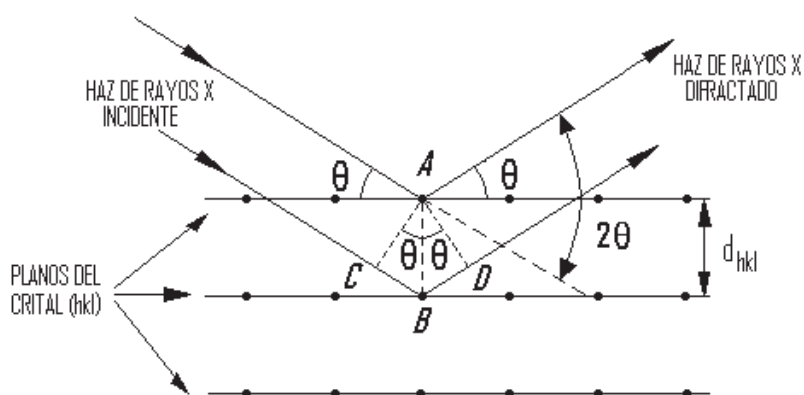


Fig. 14.- **Difracción de los rayos X**



Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ (de algunos Angstroms), en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solo se producirá refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, el espaciado de la familia de planos cumplan la siguiente relación, llamada ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

n = es un número entero (lo que indica que solo para números enteros de longitudes de onda ocurre la difracción)

λ = la longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} = la distancia entre los planos de la red cristalina.

θ = el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Dicho de manera sencilla, la interferencia entre las dos ondas que se muestran en la figura 15 es constructiva cuando la diferencia de trayectoria entre las dos ondas (que llamaremos Δt , la cual es la suma de las distancias CB y BD), es igual a un número entero (n) de longitudes de onda. Entonces si se analizan los triángulos formados ACB Y ABD obtenemos que $\Delta t = CB + BD = 2d \sin \theta$, que es lo que deduce la ley de Bragg.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos, que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal





característico para cada especie cristalina, entonces si no hay dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, podemos decir, que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

El equipo utilizado para el análisis estructural de los recubrimientos realizados en esta tesis fue un difractómetro de rayos X marca RIGAKU modelo DMAX/1200, el cual trabaja con línea de cobre Cu-K α con longitud de onda $\lambda=1.5406$ ángstroms. La figura 15 muestra la configuración de los principales componentes del difractómetro de rayos X.

Estos principales componentes son:

a) Un generador de rayos X (del tipo tubo de cátodo caliente), el cual es un tubo al alto vacío que está formado por un filamento de tungsteno (instalado en el cátodo de una fuente de alto voltaje), el cual se calienta hasta la incandescencia por el paso de una corriente eléctrica a través de él, creando un enorme flujo de electrones que impactan en el ánodo. El ánodo consta normalmente de un bloque pesado de cobre con un blanco de metal empotrado en la superficie del cobre. Los blancos pueden ser de tungsteno, cobre, cromo, molibdeno, entre otros. Se usan dos circuitos separados uno para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco.

b) Un filtro que aparte de filtrar los rayos X nos permiten enfocar éstos hacia la muestra.

c) Un soporte para la muestra (un tipo de hendidura), la cual tiene movimiento para fijar el ángulo de incidencia de los rayos X.

d) Un detector de rayos X, el cual es del tipo contador de centelleo, el cual básicamente lo que hace es contar los destellos que se producen por el choque de los fotones individuales con una pantalla de sulfuro de zinc. Los destellos producidos se convierten en impulsos eléctricos que mediante ciertos componentes son convertidos como señal de salida la cual nos proporciona el difractograma de rayos X.



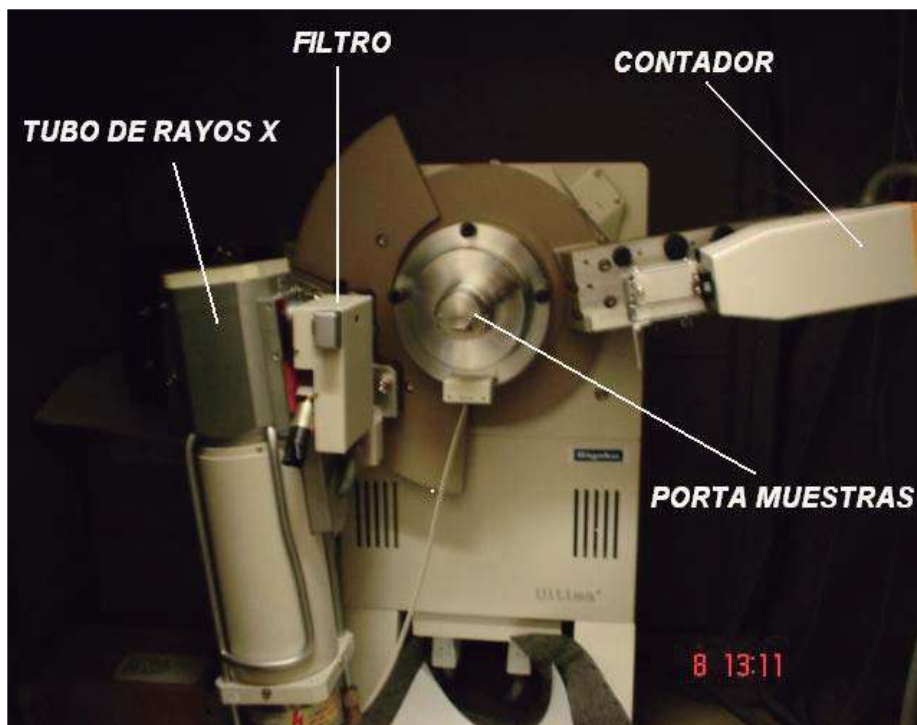


Fig. 15.- Principales componentes del difractómetro de rayos X

4.3.4 RESONADOR DE ONDAS TERMICAS

En la literatura se la ha dado el nombre de resonador de ondas térmicas, a un dispositivo que consiste en el arreglo de una placa metálica, un material a estudiar (muestra) y un sensor piroeléctrico metalizado en sus caras opuestas, o un sensor fotoacústico. Sobre la placa metálica se hace incidir una radiación láser modulada, una porción de esta radiación que se absorbe se transforma en calor y se difunde hacia la muestra hasta alcanzar el sensor piroeléctrico, que genera un voltaje el cual se detecta con un amplificador lock-in en amplitud y fase. Este resonador de ondas térmicas ha mostrado ser un dispositivo muy sencillo y muy sensible para la determinación de la difusividad térmica de líquidos. En este trabajo se pretende utilizar los elementos piroeléctricos sintetizados, como sensor en el resonador de ondas térmicas.

En la figura 16 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado en las mediciones de difusividad térmica, utilizando un resonador de ondas térmicas.

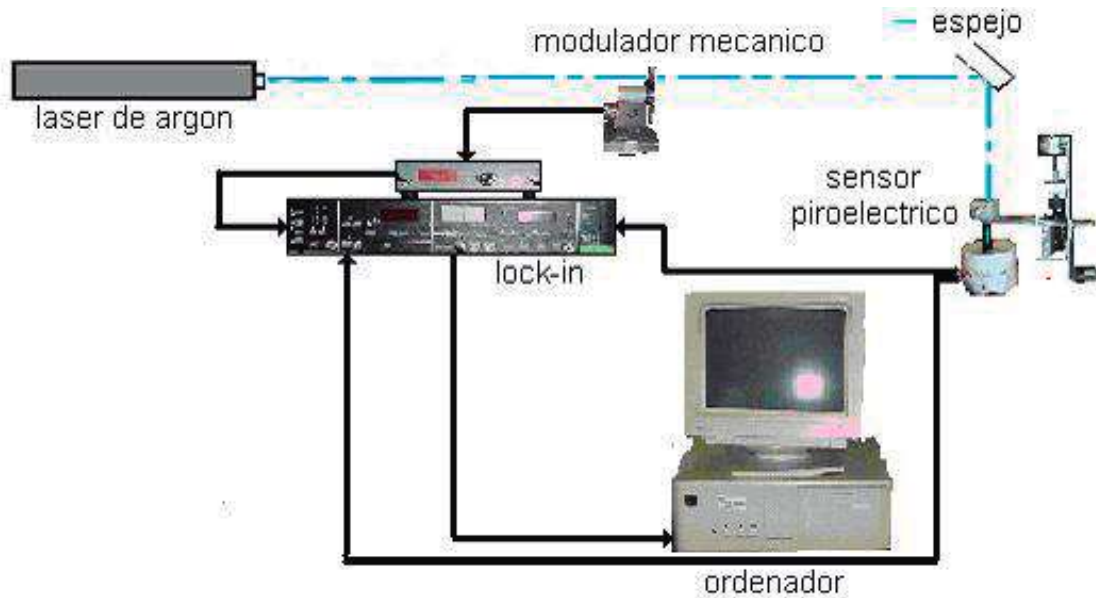


Fig. 16.- Representación esquemática del resonador de ondas térmicas.

4.3.4.1.- PRINCIPIO TEÓRICO DEL RESONADOR DE ONDAS TÉRMICAS

El principio del funcionamiento del resonador de ondas térmicas es la técnica fotopiroeléctrica que fue desarrollada por Coufal, Mandelis, Ghizoni y Miranda, usando como sensor películas delgadas de un material piroeléctrico, estas se colocan en contacto con una muestra sólida, sobre la cual se hace incidir un haz de luz monocromática cuya intensidad se modula a una frecuencia determinada. La absorción de la luz incidente, produce fluctuaciones de temperatura en la muestra, creando un gradiente de temperatura en el material y la película piroeléctrica. Como resultado de ese cambio de temperatura, la muestra piroeléctrica cambia su polarización produciendo un momento dipolar neto el cual se traduce en un voltaje de salida. [14].



4.3.5 DILATOMETRIA

Para un sólido en forma de barra se entiende como coeficiente de dilatación lineal al cambio porcentual de la longitud para un aumento de temperatura determinado.

Para este estudio se utilizó un equipo THETA, Dilatronic II. Fig. 17.



Fig.17.- Aparato con el que se realizo la medición de dilatometria.

El dilatómetro THETA Dilatronics II puede trabajar en modo estándar o modo diferencial. En este caso se utilizó modo estándar. Modo Estándar (Single Rod - Palpador simple) Durante una corrida en este tipo de medición, el horno no sólo calienta la muestra a la velocidad de calentamiento seleccionada, sino que también el tubo porta-muestra y el palpador del sistema de medición sufren una dilatación que ingresan en la medición. Debido a que el palpador y el tubo están fabricados de un mismo tipo de material (en nuestro caso: alúmina) se expanden en forma similar y la diferencia de longitud entre ambos (igual a L_0 , longitud inicial de la muestra) es la que se debe tener en cuenta. En consecuencia, la variación en la longitud es igual a la suma de la expansión del sistema de medición y la expansión de la muestra.



Para determinar la expansión verdadera de la muestra, debe conocerse el coeficiente de expansión del sistema de medición.

Medición del coeficiente de expansión lineal:

La obtención de la expansión térmica lineal de una muestra viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{(L(T) - L_o)}{L_o} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

L_o = longitud de la muestra a temperatura de referencia (habitualmente a Temp. ambiente)

$L(T)$ = longitud de la muestra a temperatura T .

En realidad el valor de $\Delta L / L_o$ viene dado por:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{\Delta L_a}{L_o} + \frac{\Delta L_s}{L_o} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$\Delta L_a / L_o$ es el cambio aparente en la longitud de la muestra.

$\Delta L_s / L_o$ es el cambio en la longitud del sistema de medición (dilatómetro)

En este dilatómetro esta corrección está ajustada automáticamente por el software del equipo. El valor de L_o es ingresado manualmente en los datos iniciales del programa. El valor de $\Delta L / L_o$ se expresa normalmente en partes por millón ($\times 10^{-6}$) o bien en mm/m.

La expansión lineal de la muestra puede ser expresada en porcentaje de expansión, para la cual se utiliza la siguiente ecuación para el cálculo:

$$\frac{\Delta L}{L_o} \times 100 = \text{Coef } \% \quad \text{Ecuación 4}$$





El ciclo térmico a el que fueron sometidas las muestras durante los ensayos fue el siguiente, Calentamiento lineal a velocidad constante de $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min.}$ hasta llegar a los $1\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}.$

4.3.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido es la más eficiente para su estudio, debido a que proporciona información muy certera acerca de los parámetros termodinámicos de estabilización de la estructura macromolecular [15].

La calorimetría diferencial de barrido es generalmente considerada hoy en día como la técnica más adecuada para estudiar las energías involucradas en diversos tipos de transiciones. Esta técnica permite la caracterización termodinámica de los cambios conformacionales inducidos por cambios de temperatura.

Esta técnica es relativamente sencilla. Mediante la CDB se mide la capacidad calorífica relativa de un sistema determinado cuando sufre una transición inducida por un cambio térmico [15]. En el experimento, las celdas con la muestra y la referencia se calientan simultáneamente a una misma velocidad predeterminada. Cuando se calientan ambas celdas y se produce una transición inducida por la temperatura la muestra absorbe parte del calor que se le está suministrando a la celda. Como resultado, la célula de la muestra tendría una temperatura algo inferior a la de la celda de referencia, pero el sistema de control del equipo suministra una potencia calorífica adicional para que ambas celdas mantengan la misma temperatura. Esta potencia en exceso es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas entre las dos celdas y sus contenidos.

Este generalmente está caracterizado por un pico de absorción de calor correspondiente a un proceso o transición térmicamente inducida, por lo que, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica (suponiendo condiciones de equilibrio) corresponde a un proceso endotérmico.

La información fundamental que proporciona la CDB es la capacidad calorífica relativa de un sistema en función de la temperatura. El procesamiento subsiguiente de esta





magnitud nos puede proporcionar una caracterización termodinámica completa del proceso investigado.

En general, hay tres tipos de información que se pueden obtener a partir de la técnica de CDB.

- 1.- La capacidad calorífica parcial absoluta del compuesto de interés.
- 2.- Los parámetros termodinámicos globales (los cambios de entalpía [DH], de entropía [DS], de energía de Gibbs [DG] y de la capacidad calorífica [Cp]) asociados a la transición inducida por temperatura.
- 3.- La función de partición, en donde se generan la población de los estados relevantes del sistema y sus parámetros termodinámicos.

En el caso de nuestro material se determinara la temperatura de Curie utilizando esta técnica, el estudio se llevara a cabo en un rango de temperatura de 25 °C a 130 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C /minuto.

4.3.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El descubrimiento del análisis de RAMAN por Krishna y Raman fue en 1928. Aproximadamente en el año de 1986 la literatura RAMAN fue dominada por las investigaciones físicas y estructurales, con pocos reportes sobre la espectroscopia RAMAN aplicada a análisis químicos.

La aplicación de la espectroscopia RAMAN para el análisis químico en el “mundo real” fue impedido por varios problemas fundamentales y técnicos como los picos de intensidad, la interferencia de la fluorescencia y la ineficiencia de la colección y detección de luz. Los prospectos para los análisis químicos de rutina tomaron mayor importancia para el año de 1986 con la introducción del método de transformación de Fourier-RAMAN, servicios de carga, computadoras pequeñas y los láseres de infrarrojo cercano. Con la introducción de todo esto, vinieron a quitar los impedimentos anteriores y a hacer que la espectroscopia RAMAN renaciera en el contexto del análisis químico.

4.3.7.1.- FUNDAMENTO DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando la luz monocromática con $h\nu_0$ se encuentra con materia (gas, solido o liquido) hay una pequeña probabilidad de que sea dispersada a la misma frecuencia. Si el objeto en cuestión (por ejemplo, una molécula) es mucho mas pequeño que la longitud de onda de la luz, la dispersión es





una dispersión de Raleigh. (como se muestra en la figura 18). El “estado virtual” no es necesariamente un estado cuántico real de la molécula, pero es considerado una pequeña distorsión de la nube electrónica, causada por el campo eléctrico de la luz. La luz azul es mejor en la dispersión que la luz roja y la dispersión de Raleigh es responsable del color azul del cielo. La nube electrónica de la molécula es afectada también por la vibración molecular y también es posible por la interacción de las oscilaciones vibracionales y ópticas, que conducen a la dispersión RAMAN.

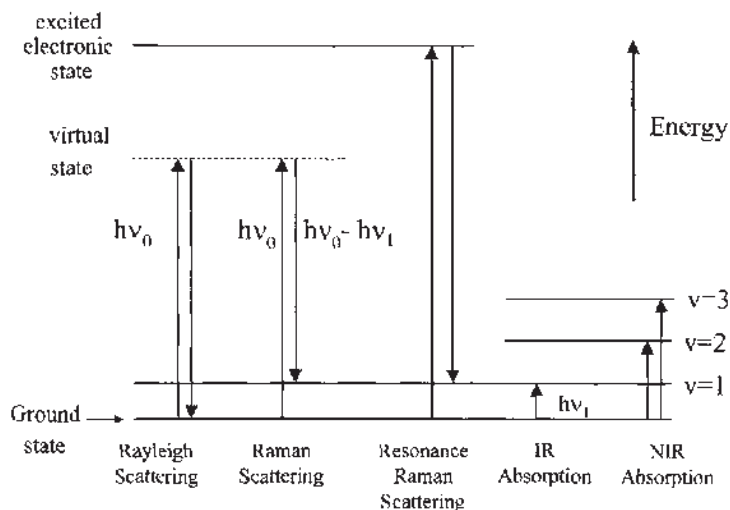


Fig.18.- Transiciones espectroscópicas bajo diferentes tipos de espectroscopia vibracional. ν_0 indica la frecuencia del laser y ν es el numero cuantitativo vibracional.

Un espectro RAMAN consiste en la dispersión de la intensidad detectada contra la energía. Cada pico consiste en un cambio dado RAMAN por la energía de la luz incidente $h\nu_0$. Si sucede que la molécula se encuentre en un estado vibracional excitado cuando un protón incidente es dispersado, el protón gana energía cuando es dispersado, que conduce a la dispersión RAMAN antinmovimientos. Los picos RAMAN de movimiento y los antinmovimiento son posicionados simétricamente a los picos Raleigh, pero sus intensidades son muy diferentes, excepto por las vibraciones de energía bajas.

En 1986 la evolución de la instrumentación RAMAN fue evolucionando. Al ir obteniendo mayores resultados, fue la necesidad de integrar a los espectrómetros RAMAN láseres, espectrómetros, accesorios para las muestras y software que complementara el sistema. Estos nuevos instrumentos no fueron mas capaces que los sistemas previos, pero eran mas fáciles de utilizar. En la figura 19 se muestra un espectrómetro RAMAN.



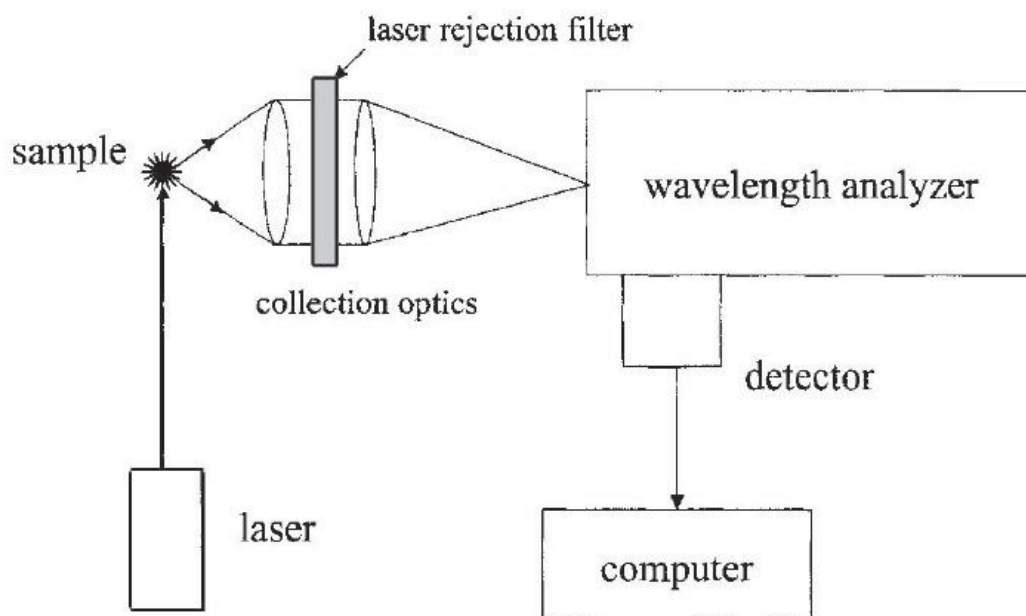


Fig. 19.- Espectrómetro RAMAN, mostrando sus componentes: laser, colectores ópticos, analizador de longitud, detector y computadora.

En adición a la reducción de la fluorescencia, el análisis RAMAN también provee precisión en la frecuencia y muchos otros beneficios. Antes de 1986 los espectrómetros RAMAN utilizaban láseres de Argón o Kriptón, que requería una energía eléctrica de 208 a 480 V y un sistema de enfriamiento. Como los costos de mantenimiento eran muy altos y como los láseres utilizados eran muy imprácticos para análisis de rutina, se implemento el uso de láseres de diodo de Nd:YAG (Itrio-Aluminio-G...), ya que son mas pequeños, tienen sistema de aire enfriador, necesitan un consumo eléctrico de 110 V y su costo de mantenimiento es mucho mas bajo. Ejemplos comunes son: Nd:YAG (1064 nm), Doble Nd:YAG (532 nm) y laser de diodo Al:GaAs (750 a 900 nm). No solo estos láseres son utilizados para los análisis de rutina en instrumentos analíticos, también operan en infrarrojo cercano donde la fluorescencia es menos prominente.

Comparación de la absorción de infrarrojo con la absorción RAMAN.

Como las técnicas de infrarrojo cercano, infrarrojo lejano y RAMAN miden las vibraciones moleculares, todas ofrecen problemas analíticos similares. En la siguiente tabla se muestran las comparaciones entre los tres tipos de absorción [16].

Absorción de infrarrojo cercano	Absorción de infrarrojo lejano	RAMAN
Grosos de línea amplios.	Grosos de líneas estrechos.	Grosos de líneas estrechos.
Huellas digitales pobres.	Buena huella digitales. Bibliotecas de datos	





	disponibles.	
	Vibraciones fundamentales	
Muestreo sencillo. No invasivo	Dificultad en el muestro.	Muestreo sencillo.
Compatible con el agua.	Absorción de agua intensa.	Compatibilidad con el agua
Fibra óptica.		Fibras.
Calibración compleja		Baja sensibilidad.
		Se observan modos de baja frecuencia.



5.- MATERIAL Y METODOS

5.1.- Proceso general del método sol-gel

Se llevo a cabo la síntesis del Titanato de Bario por el método sol-gel mediante la ruta del ácido acético por ser menos toxica que la vía del 2-metoxietanol, ya que esta ultima es cancerígena. El proceso de síntesis se lleva a cabo con los siguientes reactivos: Isopropóxido de Titanio, ácido acético, metanol y agua.

En la figura 20 se describe el proceso de síntesis del Titanato de Bario.

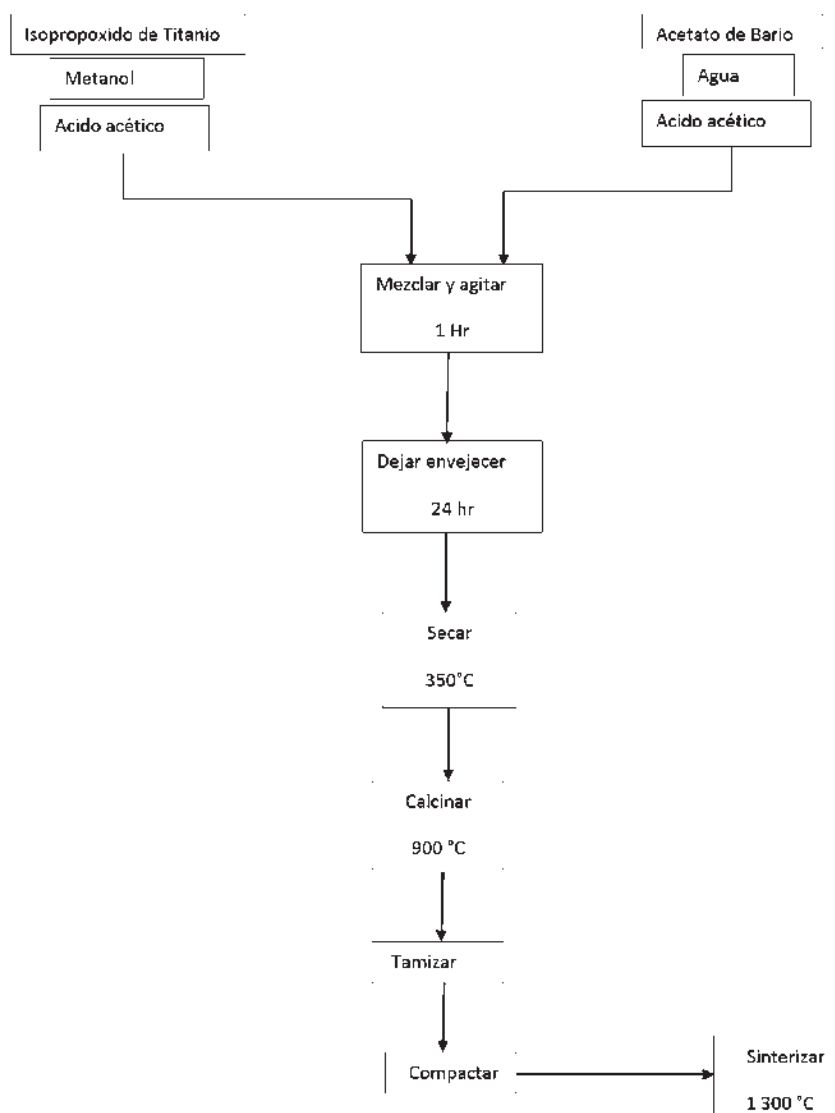
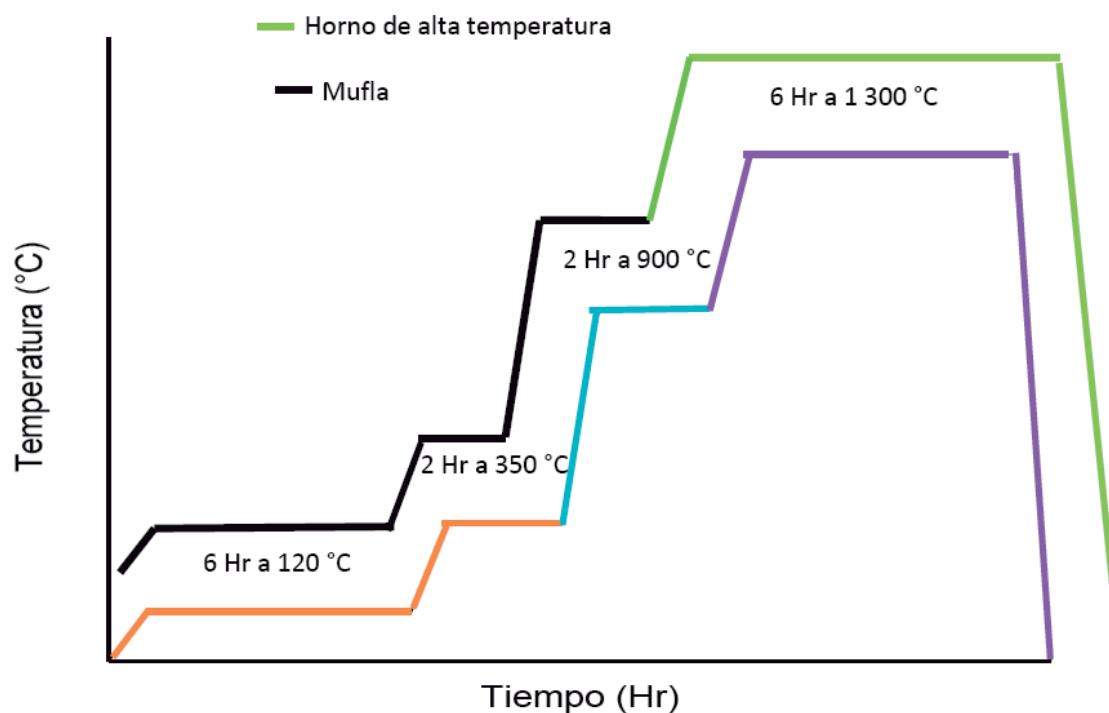


Fig. 20.- Diagrama experimental de la ruta sol-gel.



Se mezclan ambas soluciones, se somete al proceso de agitación y se deja envejecer, después de agitar se procede a secar para eliminar los compuestos volátiles que se hayan formado durante el envejecimiento y ya que solo quedan los precursores del Titanato de Bario que son: el Carbonato de Bario y el Oxido de Titanio, se lleva a cabo el proceso de calcinado para eliminar cualquier resto de Carbonato de Bario que pudiera quedar y así obtener nuestro Titanato de Bario libre de cualquier otro contaminante.

Después de calcinar, se procede a tamizar para obtener un tamaño de partícula uniforme y así poder compactar y meter a sinterizar para obtener el crecimiento del grano y una mejor densificación y así posteriormente poder caracterizarlo. En la grafica 1 se muestra la rampa de calentamiento de secado, calcinado y de sinterizado empleado en las muestras de los precursores de Titanato de Bario.

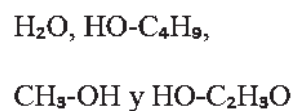
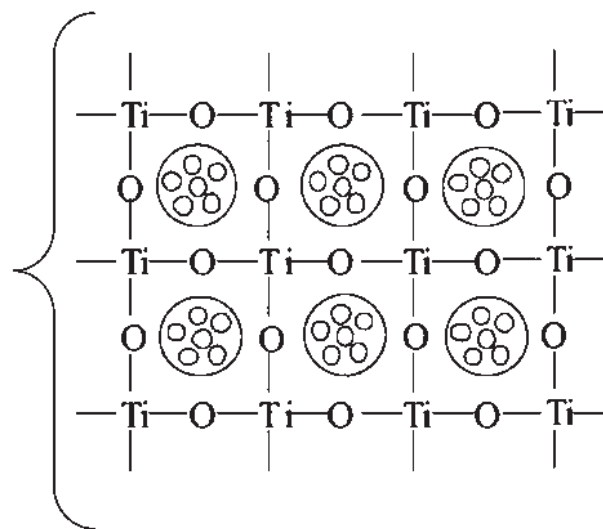
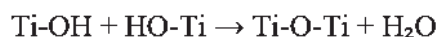
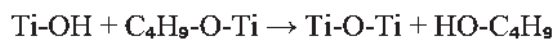
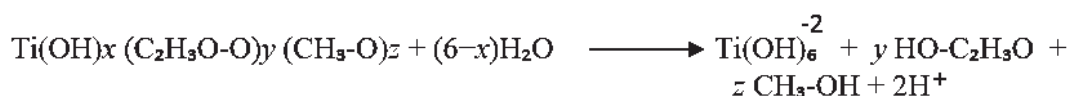
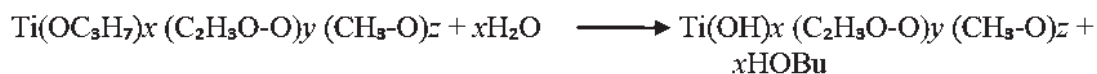


Gráfica 1.- Rampa de calentamiento para secado, calcinado y sinterizado del BaTiO₃



5.1.1.- Reacciones químicas

5.1.2.1 a) Hidrolisis y polimerización:





5.1.2. b) Pirolisis



En las ecuaciones anteriores primero se lleva a cabo la hidrólisis y hay ataque del hidrogeno del acido acético al oxigeno del isopropoxido de Titanio, liberando así el radical butil y entrando la molécula del acido acético sin su hidrogeno y también entrando una molécula de metanol sin su hidrogeno, los productos de esta reacción son: butanol y el compuesto $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_x (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{O})_y (\text{CH}_3-\text{O})_z$. Así sigue siendo el ataque hasta que solo quedan: $\text{Ti}(\text{OH})_6 + y \text{HO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + z \text{CH}_3-\text{OH} + 2\text{H} + \text{HO}-\text{C}_4\text{H}_9$. Hasta formar una gel que contiene una red polimérica de Ti-O-Ti y conteniendo dentro de esta red agua, metanol, butanol y acido acético, que se eliminaran con el secado.

5.1.2.- Secado:

El proceso de secado se lleva a cabo en una mufla a 120 °C durante 6 horas para eliminar como ya se menciona: metanol, butanol, agua y acido acético y después a 350 °C durante 2 horas para que el calentamiento fuera gradual y así asegurarnos que fueran totalmente eliminados los componentes volátiles en nuestro gel. Por medio de reacciones complejas no definidas totalmente entre 150 °C y 600°C se observan el TiO_2 y el BaCO_3 precursores de nuestro BaTiO_3 .



Fig. 21.- Mufla donde se llevo a cabo el secado y el calcinado de los precursores del BaTiO_3 .



5.1.3.- Calcinado:

El proceso de calcinado se llevo a cabo en mufla a 900 °C para eliminar el resto de BaCO_3 que pudiera existir en nuestro polvo y el CO_2 formado de reaccionar el TiO_2 y el BaCO_3 para formar nuestro BaTiO_3 . En esta etapa se guarda un poco de polvo para realizarle las pruebas de rayos X y TGA. En la figura 21 se muestra la mufla que se utilizo para el tratamiento de secado y calcinado.

5.1.4.- Compactado y sinterizado:

Se tamiza y se compacta con un dado de media pulgada y se mete a sinterizar a 1300 °C para obtener un buen crecimiento de grano y una mejor densificación y así poder caracterizarlo. En la figura 22 se muestra el cuerpo del dado y el dado.

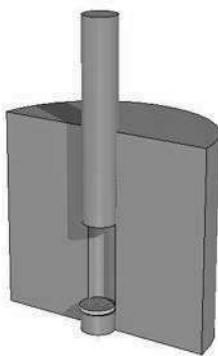
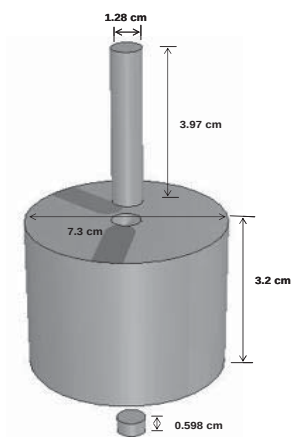


Fig. 22.- Dado y cuerpo del dado para compactar nuestros polvos.

Fig. 23.- Horno de alta temperatura





5.1.5.- Medición de densidad, pulido y colocación de contactos:

Después del tratamiento térmico de la sinterización se mide densidad ya sea por medio de un kit o por calculo geométrico, de ahí se lleva a cabo el pulido de las pastillas a 500 micras para poder ponerles el contacto de plata, polarizarlas y así poder medirles respuesta piroeléctrica. El proceso de polarización no es sino otra cosa que al momento de someter nuestra pastilla previamente pulida y cubierta de plata a un determinado voltaje a una de las caras de nuestro material, habrá una alineación de polos de acuerdo a la polaridad de las caras de nuestro cerámico.



Fig.24 .- Capacitor utilizado para la polarización de pastillas.

Se obtuvieron del proceso anterior las siguientes muestras para su posterior caracterización; no hubo diferencia entre todas ellas ya que se desean obtener varias pastillas para en base a eso tener las muestras mas adecuadas para caracterizarlas y asi poder apreciar si presentan propiedades ferroeléctricas.

Pastillas sinterizadas a 1 300 °C
Batio31
Batio32
Batio33
Batio34
Batio35
Batio36
Batio37



6.- RESULTADOS

En este apartado de la tesis se analizarán los resultados obtenidos de los cerámicos de BaTiO₃ obtenido por el método sol-gel utilizando la ruta ácido acético, las técnicas utilizadas fueron: Rayos X, Emisión de infrarrojo, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), DSC, Resonador de ondas térmicas, Dilatometría.

En análisis de estas muestras consistió de los cerámicos de BaTiO₃ por el método sol-gel en forma de polvos secados a 350 °C, calcinados a 900 °C y sinterizados a 1300 °C

6.1.- MEDICIÓN DE DENSIDAD DE PASTILLAS SINTERIZADAS A 1300 °C

La medición de densidad se llevó a cabo por el método de Arquímedes. Se les mide la densidad a nuestras pastillas sinterizadas con el fin de determinar cuál de ellas es la que presenta la mejor densidad para en base a eso poder caracterizarla y que nos demuestre si tiene mejor respuesta ferroeléctrica.

$$\rho_2 = \frac{A}{A-B} \cdot \rho_0$$

Donde:

A = Peso sólido en el aire

B = Peso sólido en líquido auxiliar

ρ_0 = Densidad del líquido auxiliar (Agua destilada)

Pastillas sinterizadas	Densidad medida en el aire	Densidad medida en agua	Densidad del agua	Densidad de pastilla	Densidad relativa
Batio31	0.477	0.3931	0.9991	5.68533969	0.944408586
Batio32	0.486	0.4025	0.9991	5.820359281	0.96683709
Batio33	0.496	0.4098	0.9991	5.754060325	0.955823974
Batio34	1.72	1.4198	0.999	5.729513658	0.951746455
Batio35	1.706	1.41	0.9989	5.763513514	0.957394271



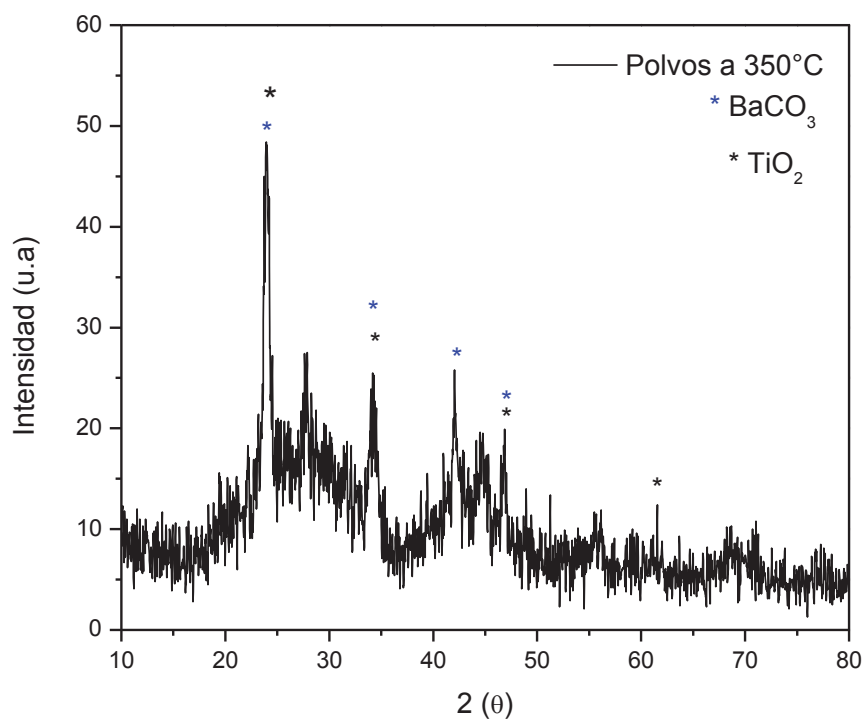


Batio36	1.701	1.4068	0.9989	5.781781101	0.960428754
Batio37	1.734	1.4494	0.999	6.092761771	1.012086673

6.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

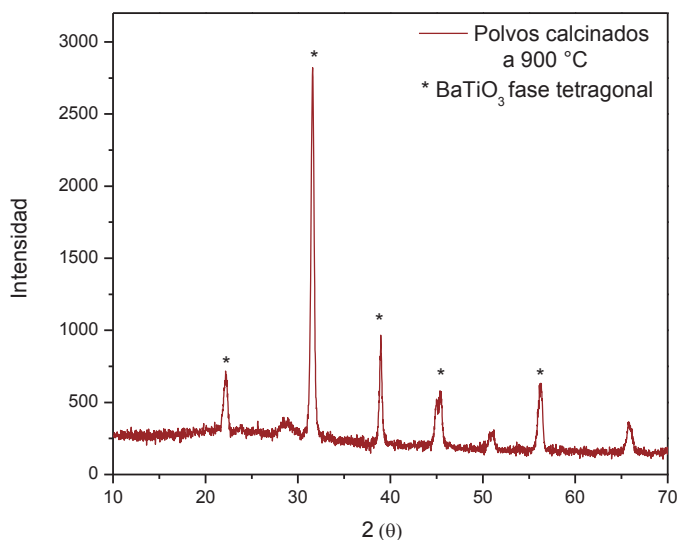
Se analizaron los polvos a 350 °C, a 900 °C y en forma de pastillas sinterizadas a 1300 °C con el equipo de Difracción de Rayos X marca Rigaku D/Max-2100, que usa una radiación CuK_α con una longitud de onda de 1.5418 Å.

En la grafica 2 se muestra el patrón de difracción de rayos X de los polvos secado a 350 °C, donde se aprecia que los precursores del BaTiO_3 están presentes en la muestra, los precursores de estas muestras son el BaCO_3 que corresponden a los asteriscos en color azul y al TiO_2 que le corresponden los asteriscos de color negro.



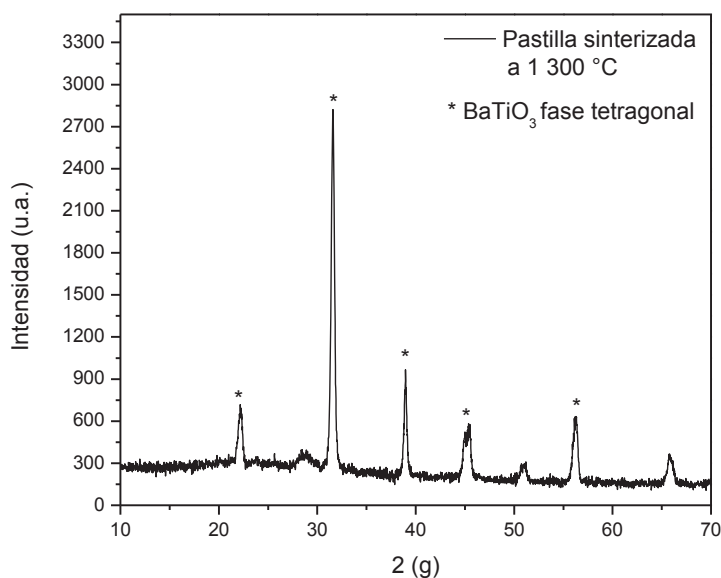
Grafica 2.- Patrón de difracción de los polvos secados a 350 °C.

En la grafica 3 se muestra el difractograma de los polvos sometidos al proceso de calcinado a 900 °C donde se ve la presencia del BaTiO_3 en la fase tetragonal, cuyo pico preferencial se encuentra a 32°.



Grafica 3.- Difractograma de polvos sometidos a calcinación a 900 °C.

En la grafica 4 se observa el patrón de difracción de rayos X de las pastillas sinterizadas a 1 300 °C, los asteriscos en color negro nos muestra los picos representativos del BaTiO₃ en la fase tetragonal.



Grafica 4.- Patrón de difracción de rayos x de las pastillas sinterizadas a 1 300 °C.

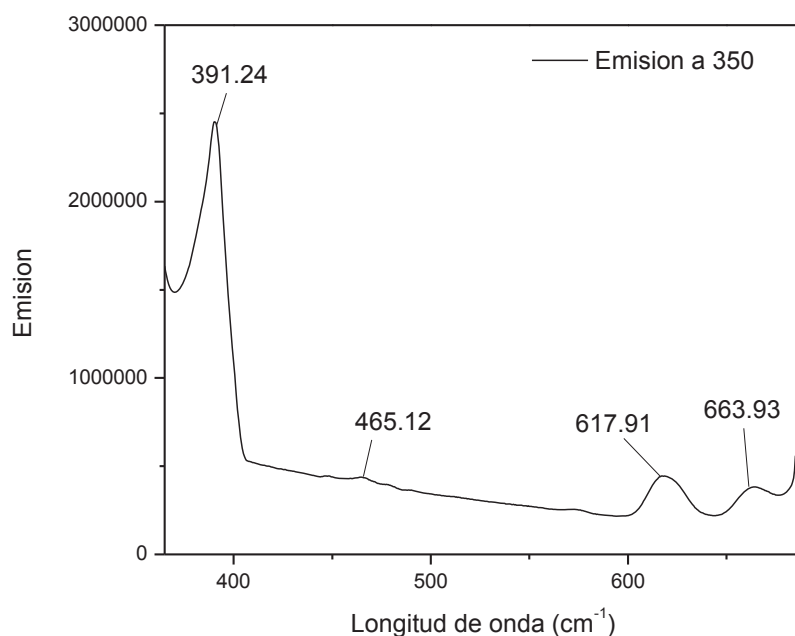


6.3.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

En la grafica 5 y 6 se observan las mediciones de infrarrojo de nuestras pastillas sinterizadas a 1 300 °C.

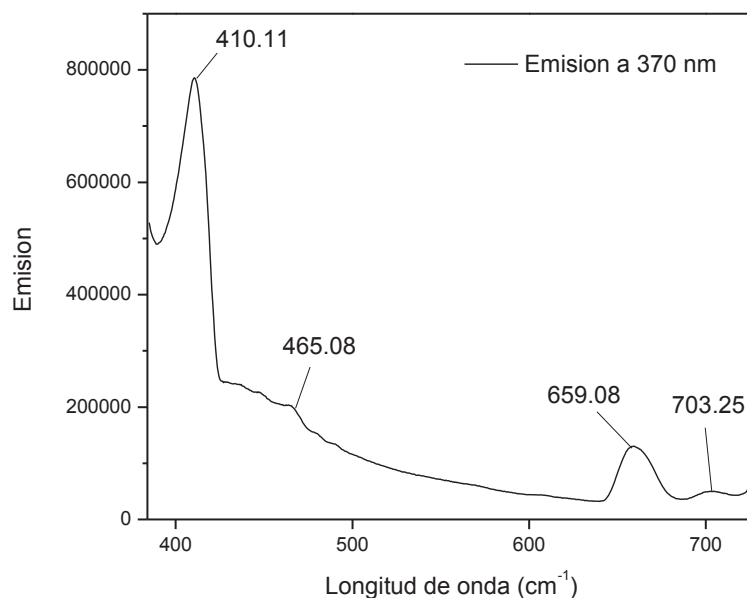
En la grafica 5 se muestra la medición hecha a 350 nm y en ella se observan la presencia de bandas que están ubicadas en: 391.24 cm^{-1} , 465.12 cm^{-1} , 617.91 cm^{-1} y 663.93 cm^{-1} .

En la literatura están reportados las siguientes bandas: 472 cm^{-1} que es atribuible a las vibraciones normales del Ti-O_{II} ; 615 cm^{-1} que sugiere que ocurre la conexión del octaedro TiO_6 con cada uno y también debido a las vibraciones normales del Ti-O_I . [17] y 662 cm^{-1} que corresponde también al octaedro TiO_6 [6]. Lo cual corresponde a los datos obtenidos en todas ellas existe una incertidumbre de $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$.



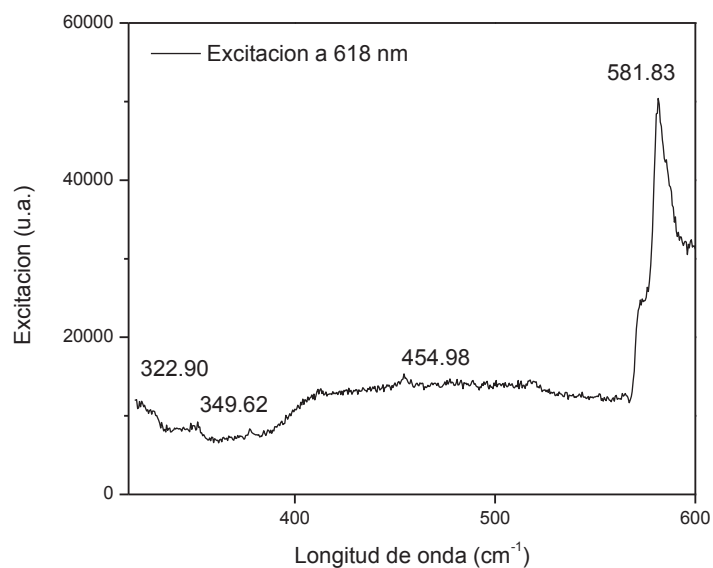
Grafica 5.- Análisis infrarrojo de pastillas sinterizadas

En la grafica 6 se realizo la medición a los 370 nm y se muestran las siguientes bandas: 410.11 cm^{-1} , 465.08 cm^{-1} , 659.08 cm^{-1} y 703.25 cm^{-1} . Que corresponden a los modos de vibración del octaedro TiO_6 .



Grafica 6.- Análisis infrarrojo de pastillas sinterizadas.

En la grafica 7 observamos la muestra en forma de pastilla sinterizada a 1300 °C y excitada a una longitud de onda de 618 nm. En ella podemos observar los modos de vibración del octaedro TiO_6 , la energía de vibración es menor por lo cual las bandas de los modos de vibración son menos intensas.



Grafica 7.- Análisis infrarrojo de pastillas sinterizadas.

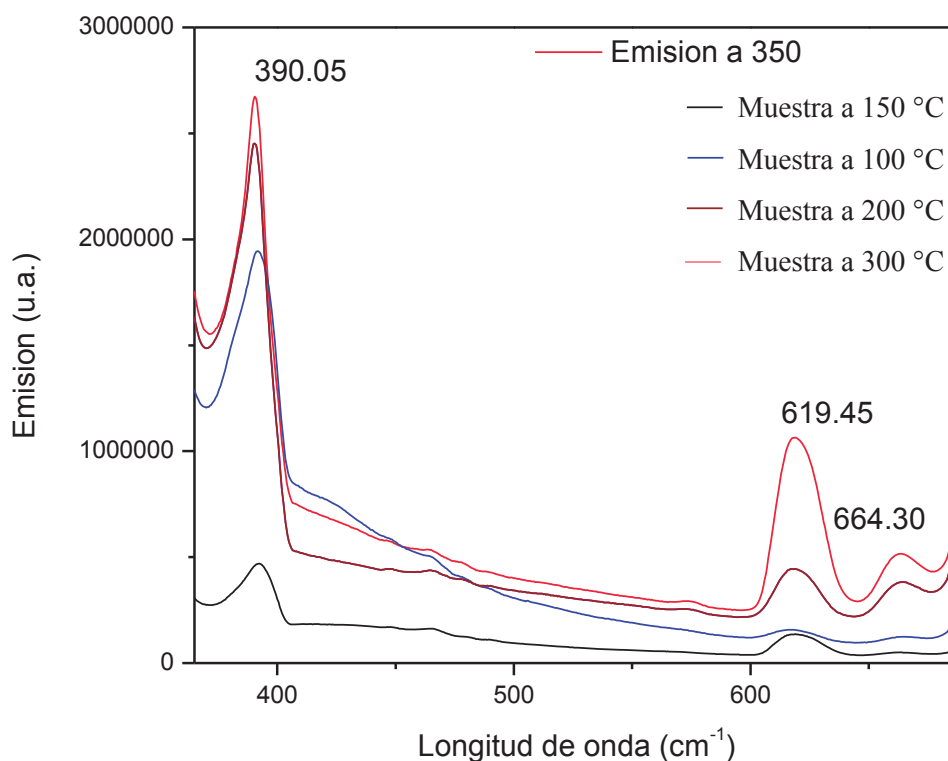




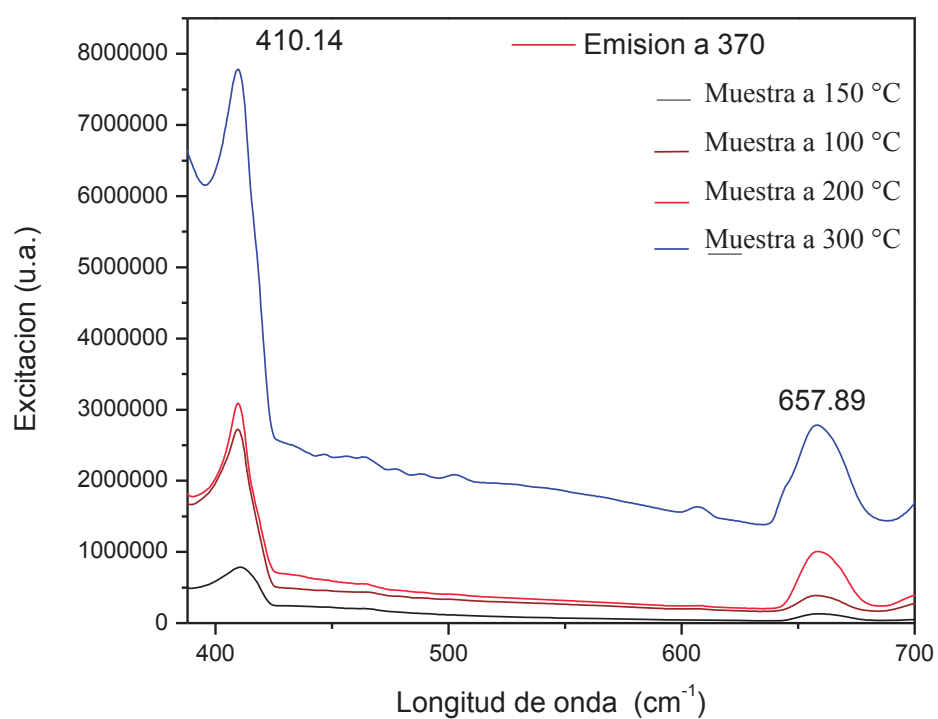
Se realizó una determinación adicional a la lectura de emisión ya que debíamos descartar que nuestros cerámicos absorbieran la humedad y por este motivo, nuestra pastilla después del proceso de sinterización y de que se le tomó la densidad, se seca a 150 °C por 30 minutos, se pesa y se realiza la lectura a 350 y 370 nm, después se satura en agua destilada 15 minutos y se seca a 100 °C 30 minutos y se realiza la medición a 350 y 370 nm, se vuelve a secar a 200 °C por el mismo tiempo y se realiza la medición a la misma longitud de onda, esto se repite a 300 °C.

En la gráfica 8 se muestra la medición a 350 nm en nuestra pastilla y esto nos muestra que no hay ningún cambio a pesar de haber variación en las temperaturas, porque a pesar del tiempo y la temperatura de secado, observamos que siguen apareciendo las mismas bandas en todas las mediciones, y no hay otro cambio ni otra banda que nos indique que si hubiera absorción de agua por parte de nuestro cerámico.

En el caso de la medición a 370 nm que se muestra en la gráfica 9 podemos observar que tampoco hay absorción de agua, pues a pesar del tiempo de secado y de la temperatura no hay variación en las bandas observadas.



Gráfica 8.- Análisis infrarrojo de pastillas sinterizadas.



Grafica 9.- Análisis infrarrojo de pastillas sinterizadas



6.4.- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

A continuación se presenta el análisis de morfología de las muestras por SEM y EDS secadas 350 °C, calcinadas 900 °C y secadas 1300 °C.

En la figura 25 se observa la microfotografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido a través del método de electrones secundarios de los polvos secados a 350 °C. Se aprecia el tamaño de partícula superior a 100 μm de los precursores de BaCO_3 y TiO_2 .

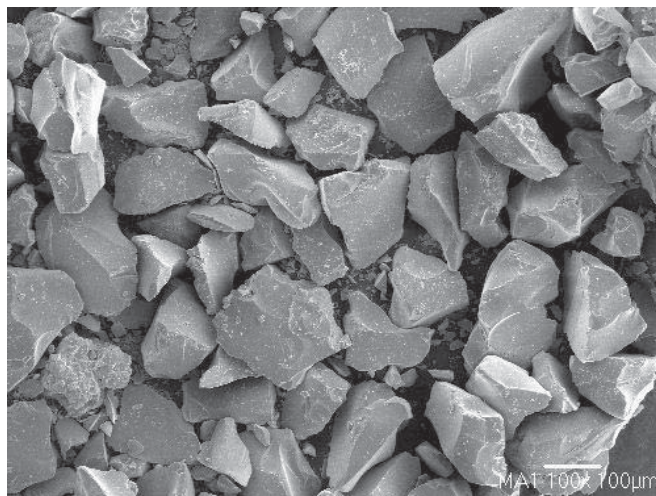
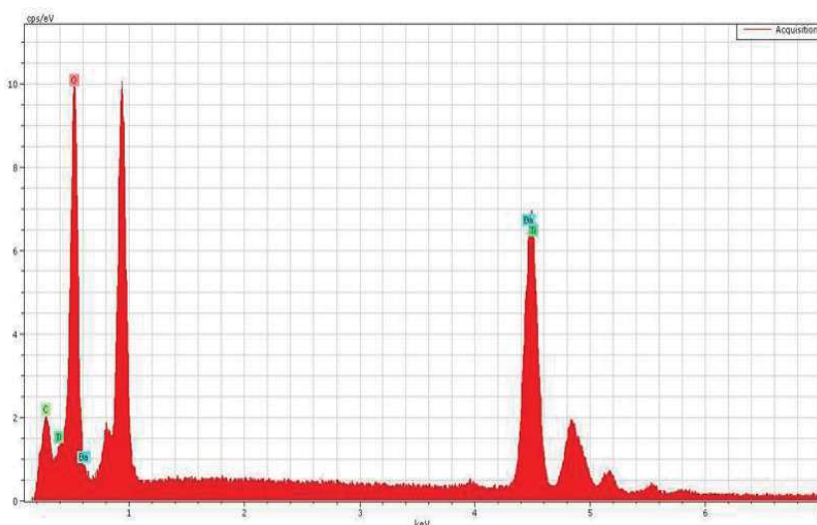


Fig. 25.- Microfotografía de Polvos secados a 350 °C, con un aumento de 100 X y 100 μm .

Y en la grafica 10 se observa el análisis químico realizado por EDS a estos polvos sometidos a 350 °C de secado dando un resultado de Bario, Titanio, Oxígeno y Carbono, lo cual corresponde a la presencia de los óxido de Titanio y el Carbonato de Bario. Lo cual es corroborado por difracción rayos X como se muestra en la grafica 2.

Grafica 10.- Análisis Químico de los polvos secados a 350 °C





En la figura 26 se observa la microfotografía de polvos sometidos al proceso de calcinado a 900 °C, realizadas a un aumento de 25 000 X, en la micrografía podemos observar que el tamaño de partícula es menor a 1 μm .

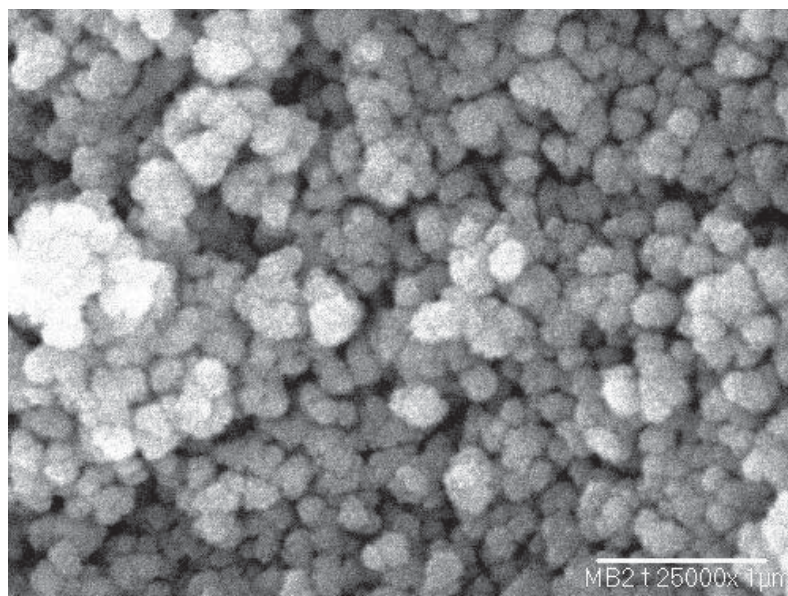
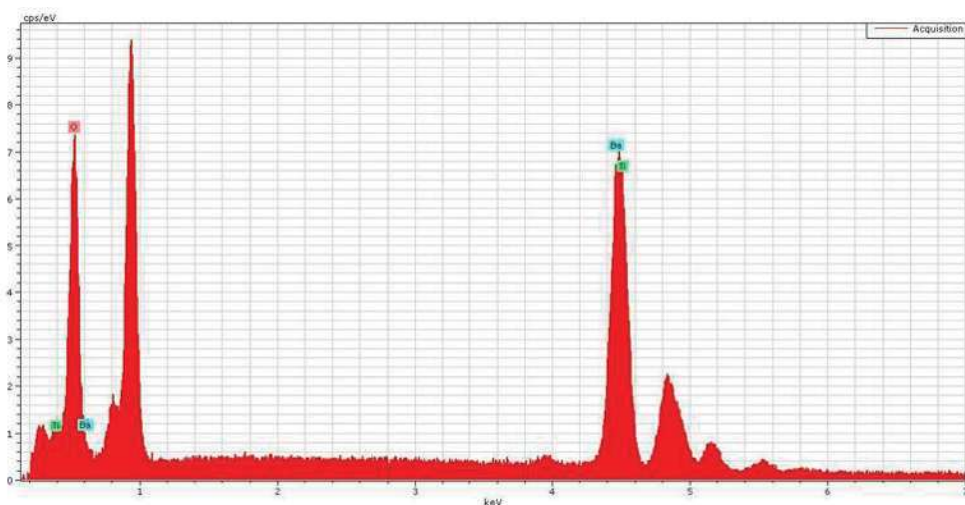


Fig. 26.- Microfotografía de polvos calcinados a 900 °C a un aumento de 25 000X y 1 μm .

En la grafica 11 se muestra el análisis químico realizado por EDS de los polvos sometidos al proceso de calcinado a 900 °C. Se observa la presencia del Oxígeno, Bario y el Titanio y que la presencia del C ha desaparecido por lo tanto el precursor BaCO_3 ha desaparecido en el proceso de calcinado a 900 °C. Lo cual coincide con el espectro de difracción de rayos X que solo presenta la presencia del BaTiO_3 (grafica 3).



Grafica 11- Analisis quimico de los polvos sometidos a calcinado a 900 °C.

En la figura 27 se muestra la microfotografía de la superficie de nuestras pastillas sinterizadas a 1300 °C, aquí se observan que el tamaño de grano creció y que la distribución del tamaño de partícula oscila entre aproximadamente 10 a 150 µm es debido probablemente se presenta el fenómeno de nucleación.

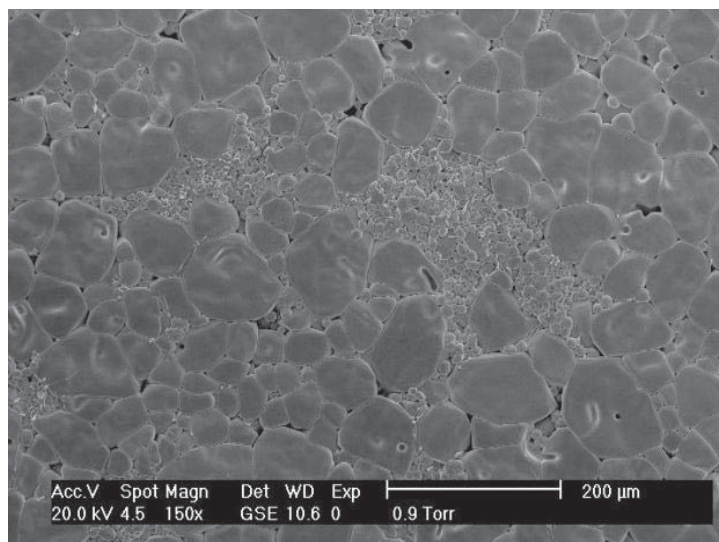


Fig. 27.- Superficie de pastilla sinterizada a 1300 °C a 150X y 200 µm. La pastilla tiene una densidad de 5.74.

En la figura 28 se observa la microfotografía de la pastilla sinterizada a 1300 °C y a un aumento de 1500 x, aquí se observa perfectamente la fase tetragonal del nuestro BaTiO₃ y





nuestros granos tienen un tamaño que va entre los 10 y los 20 μm . Esta pastilla tiene una densidad de 5.74.

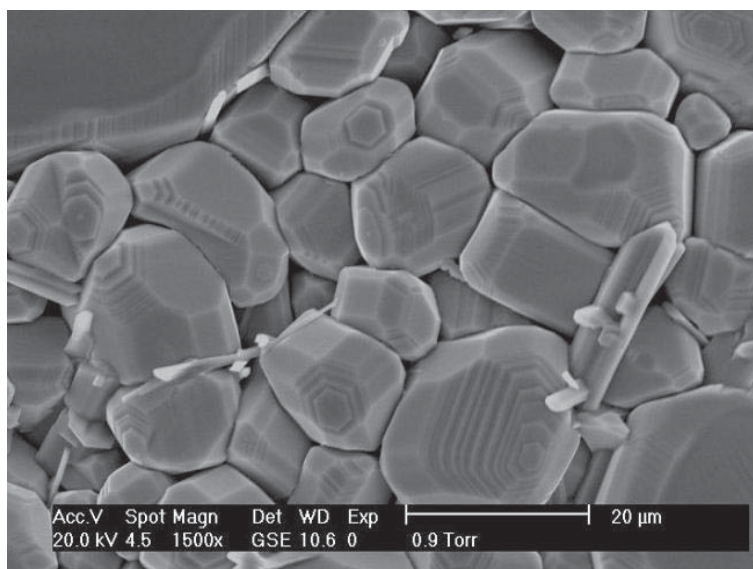
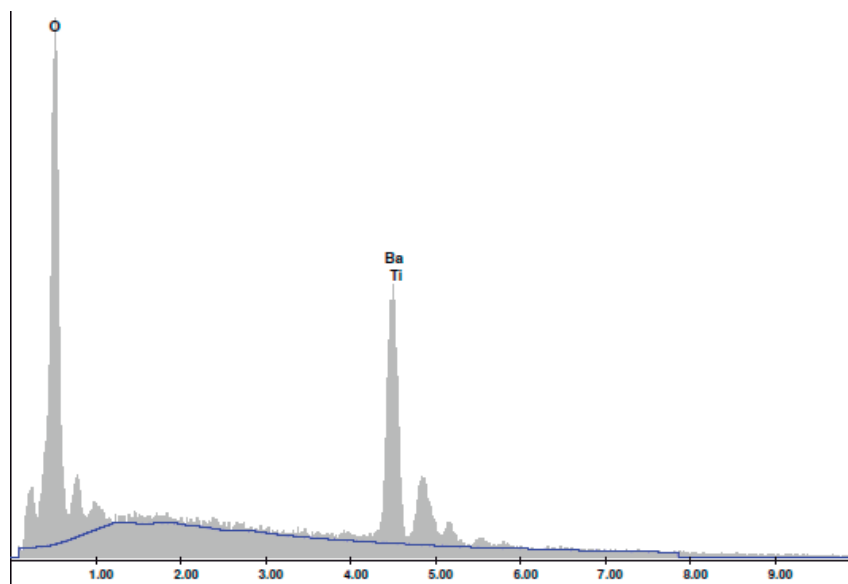


Fig. 28.- Superficie de pastilla sinterizada a 1 300 °C a 1 500 X y 20 μm . Y una densidad de 5.74 gr/cm^3 .

En la grafica 12 se observa en analisis quimico que se realizo a las pastillas sinterizadas a 1 300 °C donde solo se ve la presencia de Bario, Titanio y Oxigeno, esto concuerda con nuestros resultados de los polvos sometidos al proceso de calcinacion a 900 °C y con el análisis de difraccion de rayos X de las muestras en forma de pastillas a 1300 °C donde se observa la presencia del BaTiO_3 .(grafica 4).

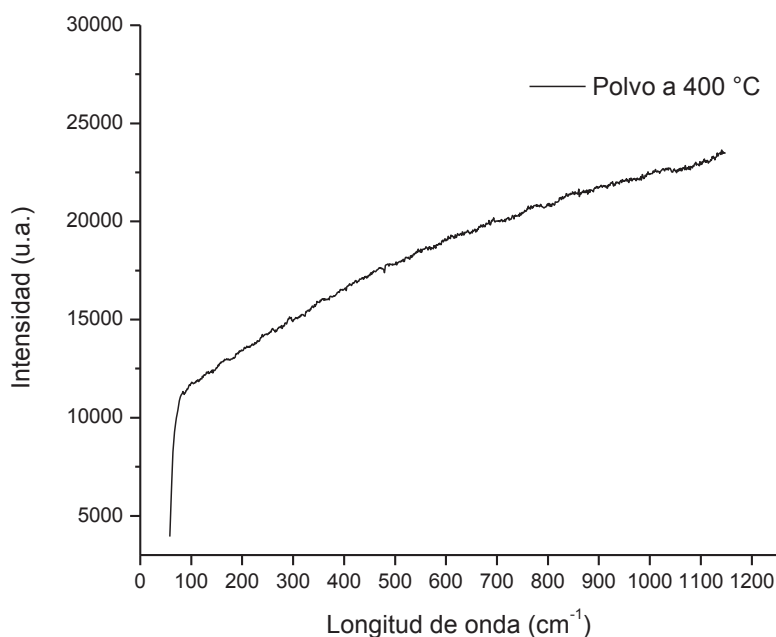


Grafica 12.-Análisis químico de las pastillas sinterizadas a 1 300 °C.



6.5.-ESPECTROSCOPIA RAMAN.

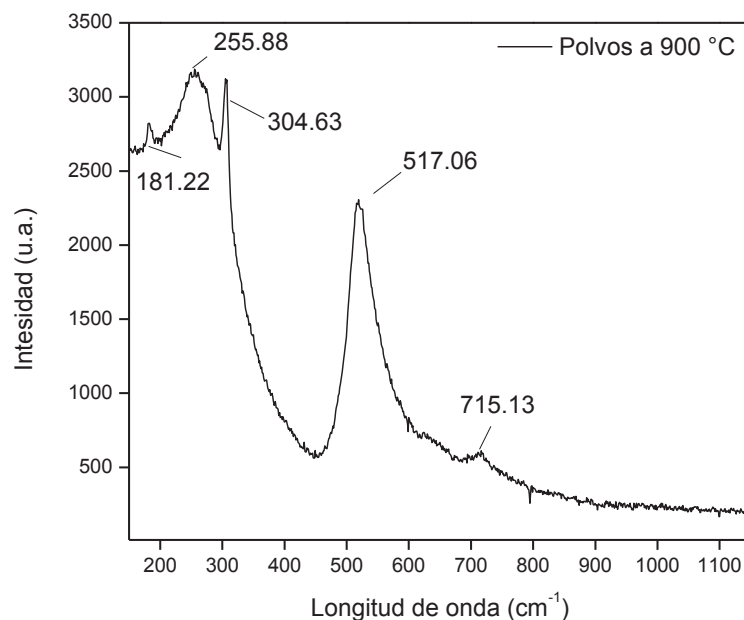
En la grafica 13 se observa el análisis de RAMAN en los polvos secados a 350 °C y se aprecia que no hay ninguna intensidad por lo que aquí aun no hay Titanato de bario, ya que sus picos característicos no están presentes, lo cual coincide con lo presentado en el espectro de difracción de rayos X (grafica 2), en la cual se encuentran presentes los precursores que son TiO_2 y BaCO_3 .



Grafica 13.- Raman de polvos sometidos a secado a 350 °C.

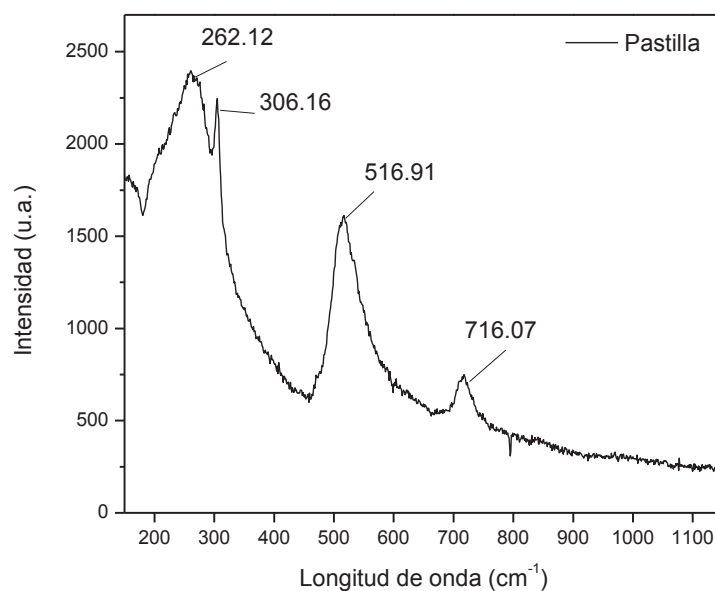
En la grafica 14 se presenta el espectro RAMAN de la muestra calcinada a 900 °C, en ella podemos observar las siguientes bandas ubicadas en: 181.22 cm^{-1} , 255.88 cm^{-1} , 304.63 cm^{-1} , 517.06 cm^{-1} y 715.13 cm^{-1} ; y de acuerdo con la literatura dichas bandas son las características del Titanato de Bario que corresponden: 184 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 514 cm^{-1} y 712 cm^{-1} [18].





Grafica 14.- Raman de polvos sometidos a calcinado a 900 °C

De igual manera se observa en la grafica 15, la cual corresponde a las muestras sinterizadas a 1300 °C en forma de pastilla, al igual que en la grafica 14 de muestras secadas a 900 °C observamos las bandas representativas del Titanato de Bario ubicadas en: 262.12 cm^{-1} , 306.16 cm^{-1} , 516.91 cm^{-1} y 716.07 cm^{-1}



Grafica 15.- Raman de pastilla sinterizada a 1 300 °C.

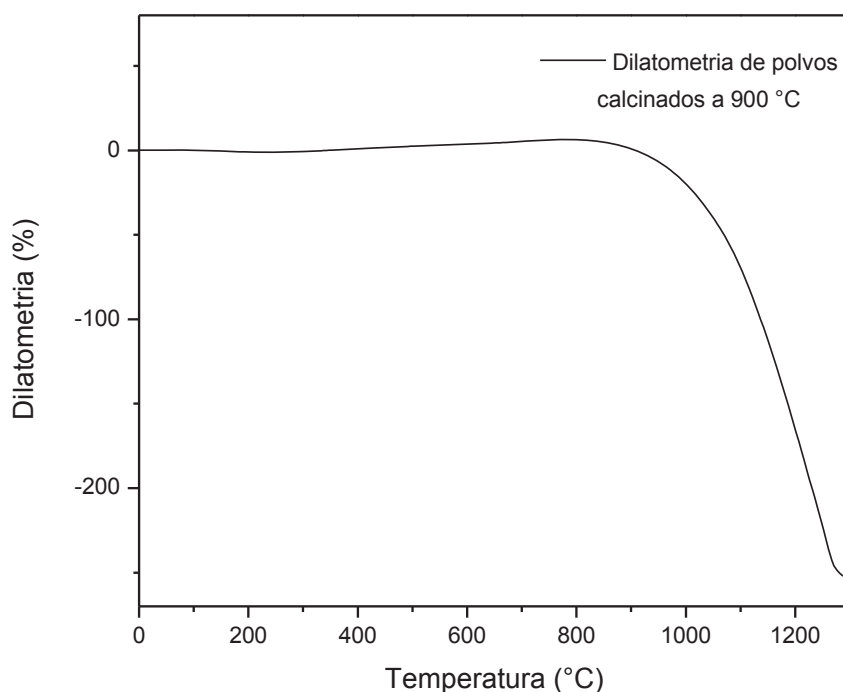


6.6.- DILATOMETRIA

Para un sólido en forma de barra se entiende como coeficiente de dilatación lineal al cambio porcentual de la longitud para un aumento de temperatura determinado.

El ciclo térmico al que se somete la mayoría de los materiales induce sobre éstos una serie de cambios internos que están asociados a variaciones características de volumen. El registro de las anomalías dimensionales que tienen lugar a lo largo de un ciclo térmico (fundamento de la técnica Dilatometría).

En la grafica 16 se muestra el comportamiento de una muestra de Titanato de Bario con las siguientes dimensiones: la probeta tiene forma de barra de 1 cm de espesor y un área de 1 cm², la cual se sometió a un calentamiento con un rango de temperatura de 0 a 1300 °C, con una rampa de 5 °C/min. El comportamiento de la dilatación se muestra en la grafica, resultando una disminución en su longitud inicial de las muestras de aproximadamente el 0.6% y se observa que el cambio en la longitud del material es a los 821 °C.



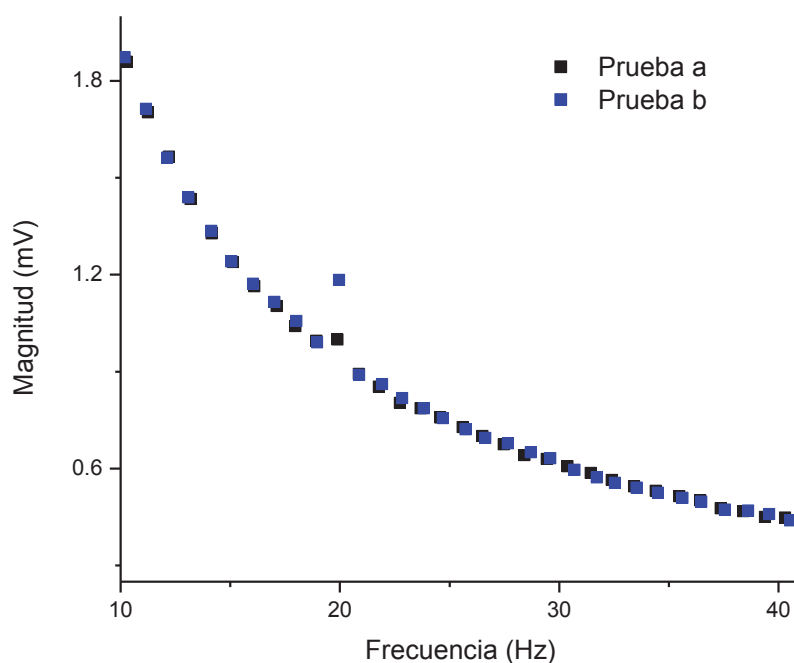
Grafica 16.- Dilatometría de polvos sometidos a calcinado a 900 °C



6.7.- RESPUESTA PIROELÉCTRICA

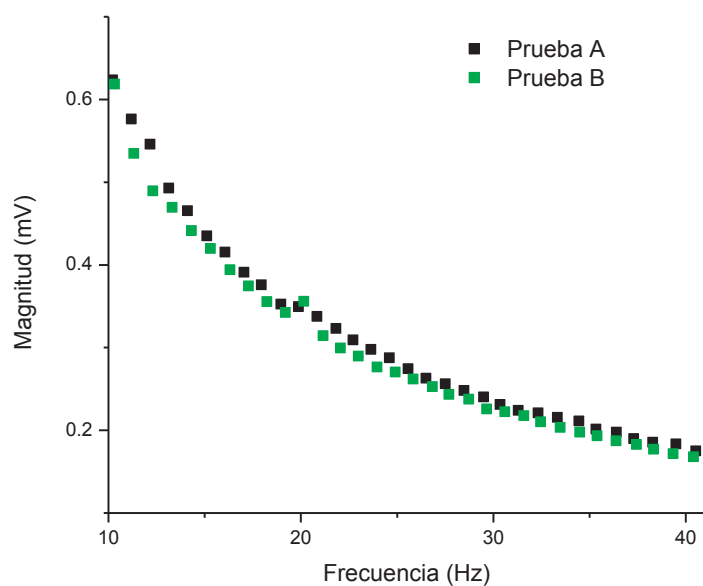
La respuesta piroeléctrica se lleva a cabo en muestras polarizadas con diferente campo eléctrico de polarización, utilizando una frecuencia de modulación de 10 Hz a 40 Hz y un laser de argón con una potencia de incidencia de 42 mW.

En la grafica 17 se observa claramente la respuesta piroeléctrica de nuestro BaTiO_3 polarizado con un voltaje de 2.9 mV, la prueba se hizo dos veces (prueba a y prueba b) para observar que fuera reproducible la medición.

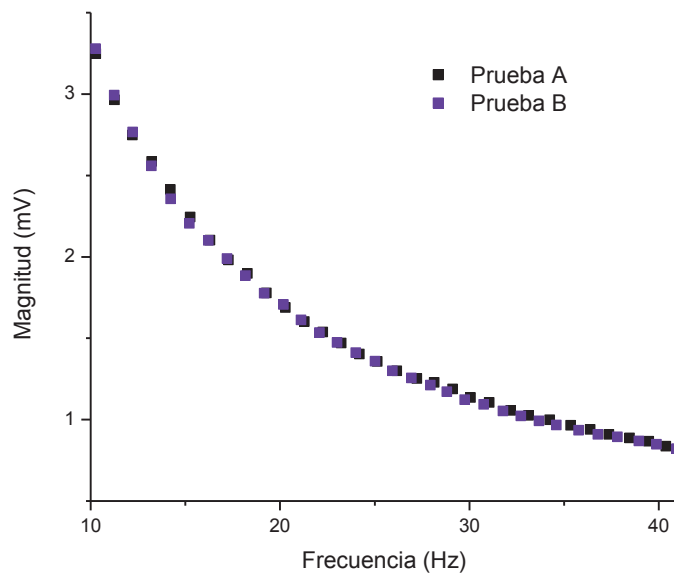


Gráfica 17.- Respuesta piroeléctrica de pastilla polarizada. La muestra tiene una densidad de 5.58 gr/cm^3 y un voltaje aplicado de 2.90.

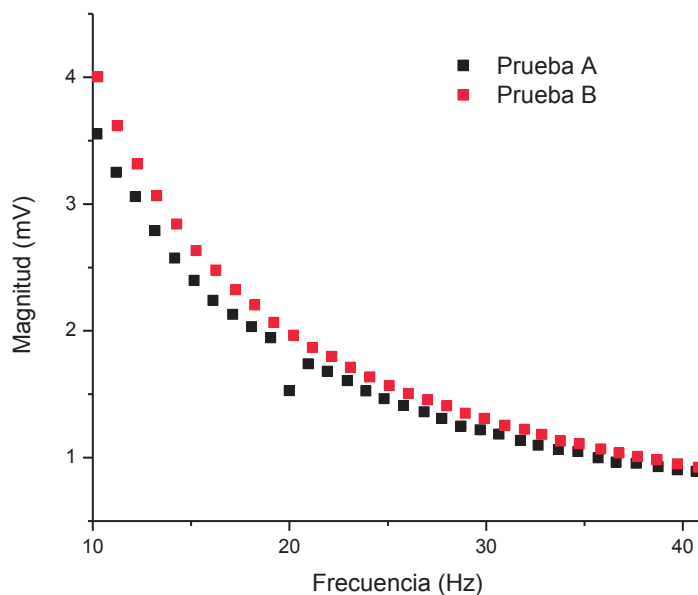
En las graficas 18, 19 y 20 se observa también la respuesta piroeléctrica del BaTiO_3 siendo lo único que varía el campo aplicado a cada pastilla en base a su espesor.



Grafica 18.- Respuesta piroeléctrica de pastilla polarizada. La muestra tiene una densidad de 4.91 gr/cm^3 y un voltaje aplicado de 2.5 mV.



Grafica 19.- Respuesta piroeléctrica de pastilla polarizada. La muestra tiene una densidad de 5.68 gr/cm^3 y un voltaje aplicado de 3.0 mV.

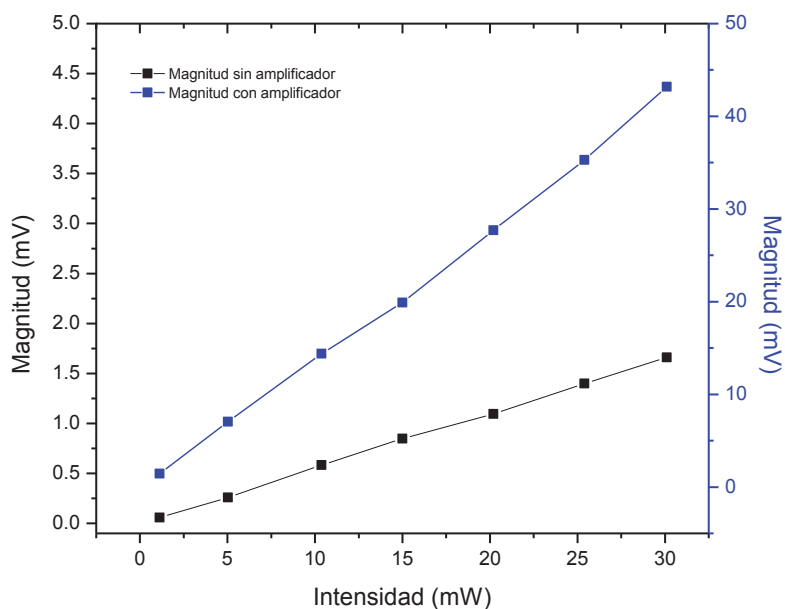


Gráfica 20.- Respuesta piroeléctrica de pastilla polarizada. La muestra tiene una densidad de 5.75 gr/cm³ y un voltaje aplicado de 3.5 mV

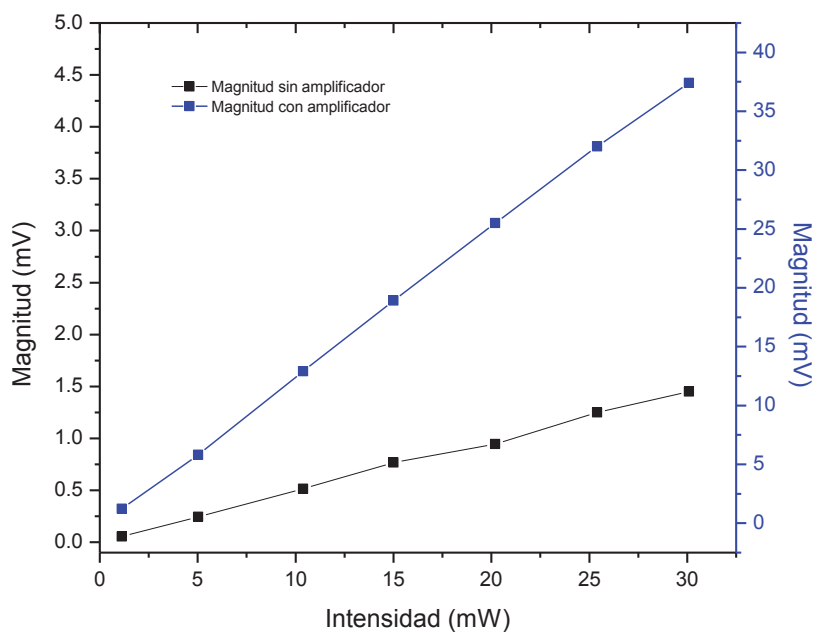
En las graficas anteriores podemos observar que la muestra con mejor respuesta piroeléctrica fue la muestra de la grafica 20 la cual tiene una densidad de 5.75 gr/cm³ y un voltaje aplicado de 3.5 mV en base a su grosor que fue de 584 μ m y una temperatura de sinterización de 1 300 °C. De esto podríamos deducir que a mayor campo eléctrico aplicado a nuestras pastillas sinterizadas, mejor respuesta piroeléctrica presentaran en la medición.

En las siguientes graficas se midió la respuesta piroeléctrica con amplificador y sin amplificador para comprobar que la medición anterior fuera correcta. Las mediciones sin amplificador se hicieron con las siguientes intensidades en mW: 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 y se determino la amplitud manualmente.

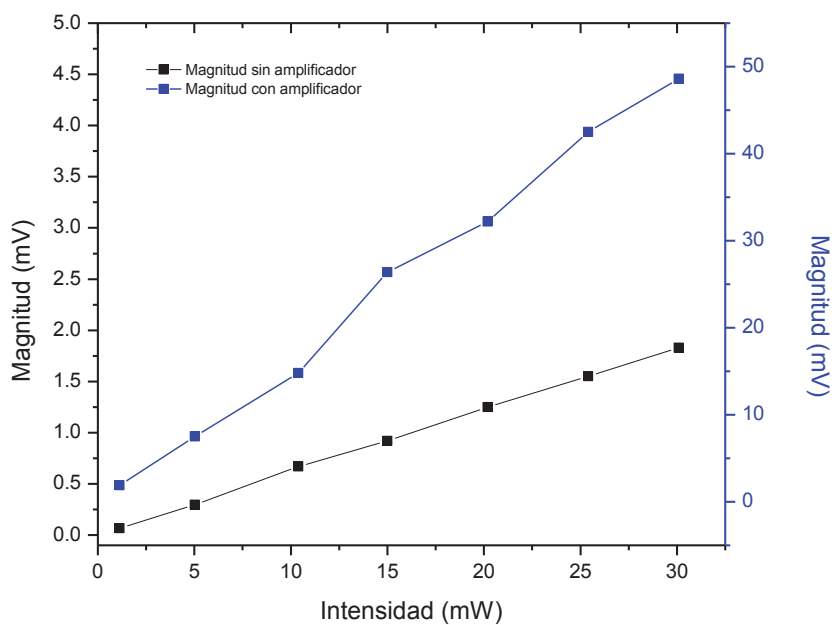
En las graficas 21, 22, 23 y 24 se aprecian los resultados de la medición, siendo la de mejor respuesta piroeléctrica la muestra de la grafica 21 pues los resultados fueron mas lineales, esa muestra como ya se menciona tiene un voltaje aplicado de 3.5 mV y una densidad de 5.75 gr/cm³ y una temperatura de sinterización de 1 300 °C.



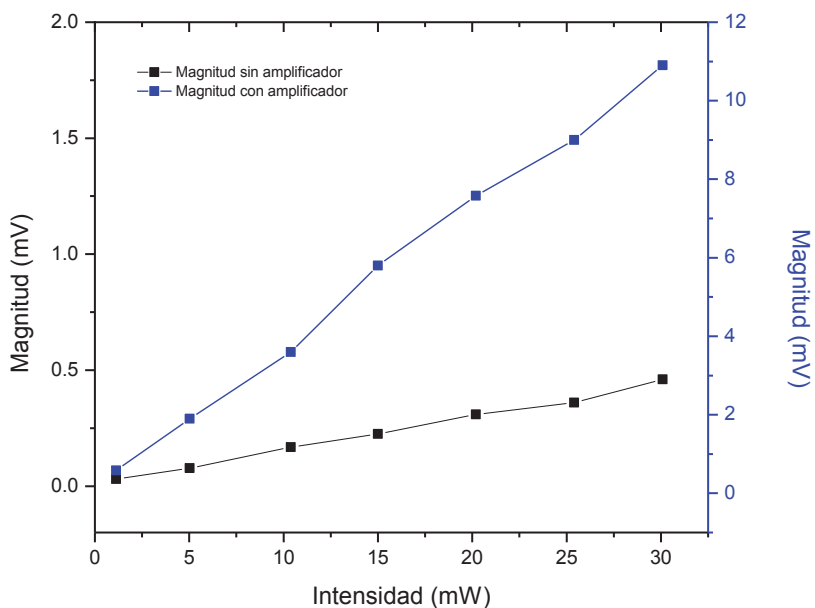
Grafica 21.- Respuesta piroeléctrica amplificada y sin amplificar. La muestra tiene una densidad de 5.82 gr/cm^3 y un voltaje aplicado de 3.5 mV.



Grafica 22.- Respuesta piroeléctrica amplificada y sin amplificar. La muestra tiene una densidad de 5.68 gr/cm^3 y un voltaje aplicado de 3.0 mV.



Grafica 23.- Respuesta piroeléctrica amplificada y sin amplificar. La muestra tiene una densidad de 5.58 gr/cm³ y un voltaje aplicado de 2.9 mV.



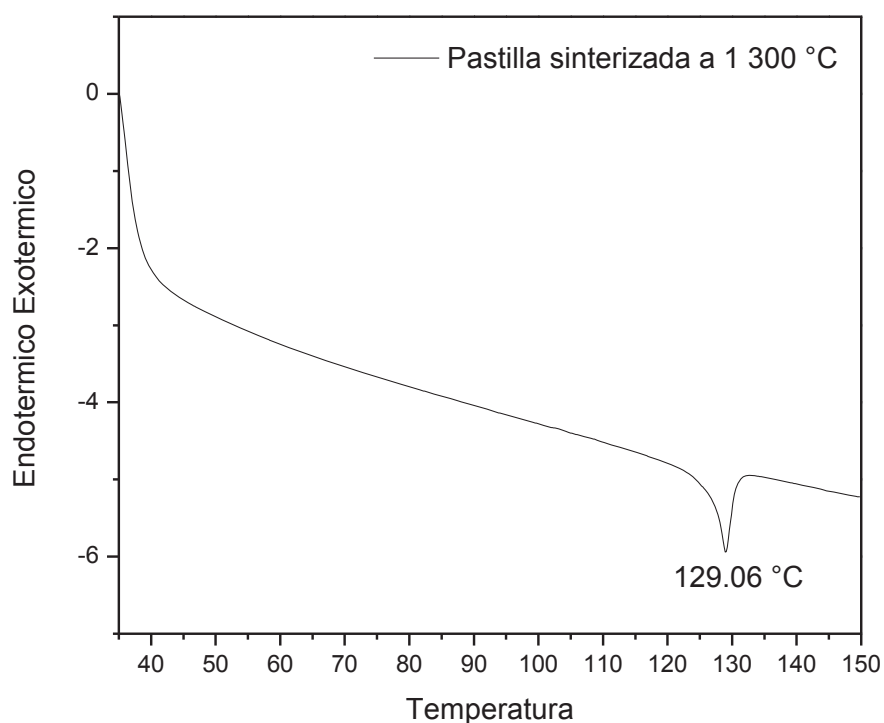
Grafica 24.- Respuesta piroeléctrica amplificada y sin amplificar. La muestra tiene una densidad de 4.91 gr/cm³ y un voltaje aplicado de 2.5 mV.



6.8.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Mediante el análisis de calorimetría diferencial de barrido podemos obtener la temperatura de Curie de cualquier material, en este caso se utilizó la determinación en nuestra pastilla sinterizada de BaTiO_3 y esto nos facilita el conocer la temperatura a la cual el BaTiO_3 cambia de fase tetragonal a la cúbica donde pierde sus propiedades piroeléctricas o piezoeléctricas.

En la gráfica 25 se aprecia el cambio de fase a los 129.06°C la cual corresponde a la temperatura de Curie reportada



Gráfica 25.- Calorimetría diferencial de Barrido de pastilla sinterizada a $1\,300^\circ\text{C}$ observando el cambio de fases a la temperatura de 129.06°C .



7.- CONCLUSIONES

Se obtuvieron los cerámicos de BaTiO_3 por el proceso sol-gel usando la ruta ácido acético.

Se sintetizaron los polvos de BaTiO_3 (Titanato de Bario) libres de BaCO_3 y de cualquier otro contaminante que pudiera haber interferido en nuestra muestra, calcinados a 900°C y con la fase tetragonal.

Por medio de la difracción de rayos X en los polvos secados a 350°C se comprobó que estaban presentes los precursores del BaTiO_3 , que en los polvos calcinados a 900°C esta presente la fase tetragonal del BaTiO_3 y que en las pastillas sinterizadas a 1300°C no hay modificación de estructura cristalina tetragonal.

La muestra con mejor densificación a la temperatura de sinterización de 1300°C fue la de 6.09 gr/cm^3 , ya que la reportada en la literatura es de 6.02 gr/cm^3 .

Se obtuvo la mejor respuesta piroeléctrica de nuestras pastillas sinterizadas a 1300°C y polarizada con un voltaje de 3.5 mV .

En los polvos calcinados a 900°C y en las pastillas sinterizadas a 1300°C se observan las bandas de vibración características del octaedro de TiO_6 .

El BaTiO_3 al ser sinterizado presentó un encogimiento en su longitud del 0.6% comenzando dicho encogimiento a los 821°C .

Por medio de la calorimetría diferencial de barrido, se determinó la temperatura de Curie 129.06°C .





8.- BIBLIOGRAFIA

[1] G. Rivera. Síntesis y fabricación de cerámicos PZT y elaboración de su desempeño en un resonador de ondas térmicas. Tesis de Maestría. CINVESTAV Qro. 2005.

[2] Kenji Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, Inc., 2000.

[3] Wei Li, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Peng Fu, Jigong Hao. Structure and electrical properties of BaTiO_3 prepared by sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds* 482 (2009) 137-140.

[4] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. *Sol-gel science*. Academic Press, Inc. Elsevier. USA 1990.

[5] Francisco Calderón Piñar. Oscilaciones electromecánicas y pérdidas en cerámicas ferroeléctricas. Resumen. Universidad de la Habana. Facultad de Física-IMRE. 1999.

[6] J.E. Rodríguez-Paez, F. Díaz, C.F. Villaquiran Raigoza. Síntesis de polvos de BaTiO_3 por mecanoquímica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 41 (1) 177-1881 (2002).

[7] L. García González. Estudio de recubrimientos duros de TiXN ($\text{X} = \text{Al, Si, B}$) fabricados por erosión catódica reactiva

[8] Horbart H. Willard, Lynne L., Merritt Jr., John a. Dean, Frank A. Settle Jr. *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1988.

[9] Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and applications in Inorganic Chemistry*. Fifth edition Wiley-Interscience Publication, (1997).

[10] Ma. Guadalupe Garnica Romo. Preparación y Caracterización de Materiales base Sílice con la incorporación de Plata preparados por Sol-Gel. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Querétaro. 2003





[11] Allen J. Bard and Michel U. Mrikin. Scanning Electrochemical Microscopy. Marcel Dekker, Inc. 2001

[12] Dávila Vázquez, "Estudio de aleación Cu-Cr por mecano-síntesis", Universidad mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Lima Perú. (2005)

[13] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda y J. M. Serratos, Introducción a la Ciencia de Materiales "Técnicas de preparación y caracterización", Consejo Superior de Investigaciones y Ciencias.

[14] J. A. Balderas - Lopez, A. Mendelis and J. A. García. Thermal-wave Resonator Cavity Design and Measurements of the Thermal Diffusivity of Liquids

[15] A. Beldarraín, "Aplicaciones de la calorimetría diferencial de barrido al estudio de la estabilidad de las proteínas", Departamento de Evaluación de Procesos y Sistema. Planta de Producción. Centro de Ingeniería Genética y Biotecnología. Ciudad de La Habana, Cuba. 2001; 18:10-16

[16] Richard L. McCreery. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Editorial Wiley-Interscience. USA 2000.

[17] O. Harizanov, A. Harizanova, T. Ivanova, "Formation and characterization of sol-gel barium titanate", Material science and Engineering B106 (2004) 191-195.

[18] R. Pazik, R. J. Wiglusz, W. Strek, "Luminescence properties of $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtained via microwave stimulated hydrothermal method", Material Research Bulletin 44 (2009) 1328-1333.

