

Obtención de fase ferroeléctrica en cerámicos base BaTiO₃ doblemente dopados con tierras raras

Obtaining ferroelectric phase in ceramics base BaTiO₃ doubly doped with rare earths

R. Martínez-López, J. P. Hernández-Lara, M. Pérez-Labra, F. R. Barrientos-Hernández
M. Reyes-Pérez, V.E. Reyes-Cruz, J.C. Juárez-Tapia

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma. 42186 Hidalgo México.

Abstract:

Ceramic materials with a perovskite-like structure such as barium titanate either undoped or doped have been of great interest thanks to its various electrical applications, including dielectric capacitors, resistors thermal sensors, multilayer capacitors and others. The characteristics of this type of materials are determined by their microstructure and chemical composition, these variables are determined by the synthesis process, the quality of the precursor materials and the addition of dopants. The objective of this work is the synthesis of solid solutions of the type Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃, using high purity precursors at concentrations of x equal to 0.1%, 0.15%, 0.3% and 0.6% in (wt. %), in order to obtain a ferroelectric phase doped with Gd³⁺ and Eu³⁺. Power mixes were sintered at 1300 °C for 6 hours. Microstructural evolution was characterized by X ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed evidence of the structural evolutions of a ferroelectric phase (tetragonal) in all the compositions.

Keywords:

Barium titanate, Gd, Eu, solid solution, ferroelectric phase, microstructure and chemical composition.

Resumen:

Los materiales cerámicos con una estructura tipo perovskita como el titanato de bario ya sea sin dopar o dopado han sido de gran interés gracias a sus variadas aplicaciones eléctricas, entre ellas; capacitores dieléctricos, resistores, sensores térmicos, capacitores multicapa, etc. Las características de este tipo de materiales son determinadas por su microestructura y su composición química, estas variables son determinadas por el proceso de síntesis, la calidad de materiales precursores y la adición de dopantes. El presente trabajo tiene por objetivo la síntesis de soluciones solidas tipo Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃, utilizando precursores de alta pureza en las concentraciones de x igual a 0.1%, 0.15%, 0.3% y 0.6% en peso, con el fin de obtener una fase ferroeléctrica dopada con Gd³⁺ y Eu³⁺. Las mezclas de polvos se sinterizaron a 1300°C por 6 horas. La evolución microestructural fue caracterizada por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron evidencias de la evolución estructural de una fase ferroeléctrica (tetragonal) en las cuatro composiciones.

Palabras Clave:

Titanato de bario, Gd, Eu, solución sólida, fase ferroeléctrica, microestructura y composición química.

1. Introducción

Las propiedades influenciadas por la microestructura son de gran interés en diferentes tipos de electrocerámicos, especialmente

aquellos como el titanato de bario (BaTiO₃) en los que existe un cambio de fase [1]. El BaTiO₃ tiene aplicación en dispositivos especiales, tales como: capacitores, resistores, sensores

Autor para la correspondencia: ma230361@uaeh.edu.mx

Correos electrónicos: ma230361@uaeh.edu.mx (R. Martínez-López), juanp_hernandezlara@hotmail.com (J. P. Hernández-Lara), miguelabra@hotmail.com (M. Pérez-Labra), frbh68@hotmail.com (F. R. Barrientos-Hernández), mar_77_mx@hotmail.com (M. Reyes-Pérez), reyesacruz16@yahoo.com (V.E. Reyes-Cruz) y jcuarez@uaeh.mx (J.C. Juárez-Tapia).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2294-4064> (R. Martínez-López), <https://orcid.org/0000-0003-2937-7349> (J. P. Hernández-Lara), <https://orcid.org/0000-0001-9882-6932> (M. Pérez-Labra), <https://orcid.org/0000-0001-5459-7162> (F. R. Barrientos-Hernández), <https://orcid.org/0000-0003-3843-2397> (M. Reyes-Pérez), <https://orcid.org/0000-0003-2984-850X> (V.E. Reyes-Cruz) y <https://orcid.org/0000-0001-7058-1670> (J.C. Juárez-Tapia).

Fecha de recepción: 11/06/2020, Fecha de aceptación: 26/07/2020, Fecha de publicación: 05/10/2020

<https://doi.org/10.29057/aactm.v7i7.6064>



térmicos, capacitores multicapa, etc. La microestructura (que incluye poros, tamaño de grano, distribución de tamaño de grano, las condiciones de los límites de grano, presencia de segundas fases, etc) afecta propiedades físicas de estos materiales tales como la fuerza mecánica, la constante dieléctrica y la conductividad dieléctrica [2]. Por ejemplo, la permitividad dieléctrica del BaTiO₃ incrementa cuando el tamaño de grano se reduce hasta un tamaño crítico y después de este punto se reduce con la reducción del tamaño de grano [1]. El tamaño de grano puede generar cambios en la transición de la fase ferroeléctrica (temperatura de Curie), las condiciones de los límites de grano como la formación de compresión y tensión en la estructura cristalina también pueden incrementar o disminuir la temperatura de transición. Las áreas de estrés influyen en el orden de transición de la fase [3].

Por otro lado, la evolución de la microestructura del BaTiO₃ también es significativamente afectada por el procesamiento de este durante su fabricación, incluidos el estado inicial de los polvos precursores (por ejemplo, el tamaño de partícula), el aditivo de formación, el proceso de sinterizado, los parámetros de molienda y la rampa de calentamiento [2]. El control del procesamiento debe ser ejecutado cuidadosamente, ya que cada paso tiene el potencial de crear fallas microestructurales y limitar las propiedades del material y a su vez su confiabilidad y rendimiento [2]. Uno de los procesos de sinterizado más utilizados para los materiales base BaTiO₃ es la reacción en estado sólido [2, 4, 5] debido a los bajos costos de producción que tiene y a su capacidad de lograr características estructurales deseadas [2].

El propósito de esta investigación es el identificar la evolución microestructural de soluciones solidas tipo Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃ que ocurre durante el proceso de síntesis con concentraciones en porcentaje en peso $x = 0.1\%$, 0.15% , 0.3% y 0.6% utilizando el método de reacción en estado sólido, precursores con las características específicas como: tamaño de partícula de; $0.8 \mu\text{m}$ para BaCO₃ [6], $0.2 \mu\text{m}$ a $0.3 \mu\text{m}$ para TiO₂ [7], menor a $0.15 \mu\text{m}$ para Eu₂O₃ [8] y menor a $0.1 \mu\text{m}$ para Gd₂O₃ [8], distribución del tamaño, forma, grado de aglomeración, composición química y pureza [2], temperatura de Sinterización de 1300°C la cual equivale a 0.8 de la temperatura de fusión del BaTiO₃, (1625°C) por 6 horas (tiempo necesario para el proceso de densificación y reducción de poros por medio de difusión atómica en estado sólido) [2]. El análisis de la evolución estructural se realizará por difracción de rayos X y se determinará el tamaño de partícula mediante imágenes de microscopia electrónica de barrido MEB.

2. Desarrollo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando polvos precursores BaCO₃ (CAS 513-77-9), TiO₂ (CAS 13463-67-7),

Eu₂O₃ (CAS 1308-96-9) y Gd₂O₃ (CAS 12064-62-9), todos ellos de la marca Sigma Aldrich con 99.9 % de pureza. Los polvos fueron pesados, en las composiciones $x = 0.1\%$, 0.15% , 0.3% y 0.6% en peso, en una balanza analítica de acuerdo a Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃, y en seguida fueron colocados en vasos Pyrex y secados a 200°C por 8 horas en un horno Mufla marca LINDERBERG. A continuación, fueron molidos en un mortero de ágata por 40 minutos con acetona como medio de control. Las muestras obtenidas se sometieron a un proceso de decarbonatado en un crisol de alúmina dentro de un horno marca FURNACE / THERMOLYNE, por 12 horas a 900°C utilizando una velocidad de calentamiento de 4°C / min. Posteriormente, las muestras se colocaron dentro de un crisol de platino y fueron sinterizadas utilizando un horno marca FURNACE / THERMOLYNE a 1300°C por 6 horas utilizando una rampa de calentamiento de 4°C / min, la evolución microestructural e identificación de fases presentes en las muestras sinterizadas fue monitoreada por difracción de rayos X (difractómetro Equinox 2000) con radiación de Cobalto K α 1 y utilizando el software Materials Data JADE XRD. Los estudios de morfología fueron desarrollados en un microscopio JEOL JSM 6701F – 6701.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X

El análisis de la evolución estructural de las soluciones solidas tipo Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₃ para las composiciones $x = 0.1\%$, $x = 0.15\%$, $x = 0.3\%$, y $x = 0.6\%$ en peso se muestra en las Figuras 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Para todas las composiciones se determinó que la fase de BaTiO₃ JCPDS 00-005-0626, está presente en las posiciones $2\theta \approx$ a 25.91, 36.91, 45.48, 53.22, 60.11, 66.38, 78.15, 84.37 y 90.09. Por otro lado, también se observaron indicios de fase secundaria no identificada en el espectro en la posición $2\theta \approx 44.77$ que se atribuyó a la saturación de los materiales dopantes en la estructura. La determinación de la anchura a media altura (FWHM) utilizando el pico característico $2\theta \approx$ a 36.91 se determinó utilizando el software OriginPro 2020, a través de un análisis de picos y línea de base aplicando una curva de ajuste no lineal tipo Gauss (ver Tabla I) para $x = 0.1$, $x = 0.15$, $x = 0.3$, y $x = 0.6\%$ en peso, obteniendo los valores 0.50417° , 0.4755° , 0.47281° y 0.51865° respectivamente. Las variaciones de estos valores indican una deformación en la estructura cristalina [10] la cual genera una mayor densificación del material atribuida al dopaje con Gd³⁺ y Eu³⁺ [11]. Para el análisis de la evolución estructural se calcularon, a partir de los difractogramas (Figuras 1, 2, 3 y 4) y con el uso de las ecuaciones 1 y 2, los parámetros de red y el volumen de la estructura (Tabla I). Para BaTiO₃ tetragonal sin dopar los valores reportados [10, 11] de los parámetros de red son $a = 3.994 \text{ \AA}$ y $c = 4.038 \text{ \AA}$ y el volumen de la estructura cristalina es de 64.41 \AA^3 .

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (\text{ec. 1})$$

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

Tabla I. Parámetros de red y FWHM de las composiciones $x = 0.001$, $x = 0.0015$, $x = 0.003$ y $x = 0.006$ % en peso.

Parámetro	x (% en peso)			
	0.1	0.15	0.3	0.6
a (Å)	3.9840	3.9900	3.9960	3.9800
c (Å)	4.0320	4.0440	4.0400	4.0380
Volumen (Å ³)	64.006	64.397	64.505	63.961
FWHM (°)	0.5042	0.4755	0.47281	0.5186

La composición $x = 0.1\%$ en peso, (Figura 1), indicó valores para sus parámetros de red de $a = 3.984 \text{ Å}$ y $c = 4.032 \text{ Å}$, la disminución en sus dos parámetros de red, con respecto a BaTiO_3 sin dopar reportados en la literatura, indican una sustitución predominante de los elementos dopantes Eu^{3+} y Gd^{3+} en los sitios A (Ba) de la red debido a que el radio iónico de los dopantes ($\text{Eu} = 0.1226 \text{ nm}$ y $\text{Gd} = 0.1253 \text{ nm}$, ambos con NC de 12) es menor que el radio iónico del Ba (0.1610 nm , con NC 12), por lo tanto la estructura cristalina se comprime [11]. Calculando el volumen de la red se comprueba lo anterior ya que se obtienen un valor de 64.006 Å^3 .

La composición $x = 0.15\%$ en peso, (Figura 2), indicó valores para sus parámetros de red de; $a = 3.990 \text{ Å}$ y $c = 4.044 \text{ Å}$, la disminución en su parámetro a con respecto a BaTiO_3 sin dopar, indicó, al igual que en la composición anterior una sustitución de los elementos dopantes Eu^{3+} y Gd^{3+} en los sitios A (Ba), nuevamente se determinó que la estructura cristalina se comprime, pero el aumento en el parámetro c indicó que se lleva a cabo una sustitución de los elementos dopantes Eu^{3+} y Gd^{3+} en los sitios B (Ti) de la red debido a que el radio iónico de los dopantes ($\text{Eu} = 0.0947 \text{ nm}$ y $\text{Gd} = 0.0938 \text{ nm}$, ambos con NC de 6) es mayor que el radio iónico de Ti (0.0605 nm , NC 6) y por lo tanto la estructura cristalina se expande. Para determinar la sustitución predominante se calculó el volumen de la red obteniendo un valor de 64.397 Å^3 que es menor al volumen de la estructura de BaTiO_3 sin dopar lo que indicó que de forma general la estructura sufre una compresión [11] y la sustitución predominante por lo tanto es en el sitio A (Ba), en esta composición se presentó un comportamiento anfótero de los elementos dopantes [11], de las posibles combinaciones para el sitio B (Ti) Eu_{Ti}^{3+} y Gd_{Ti}^{3+} [11] [12] y para el sitio A (Ba) Eu_{Ba}^{3+} , Eu_{Ba}^{2+} , y Gd_{Ba}^{3+} [11][12], donde Eu tiene preferencia para ocupar el sitio A (Ba) debido a que tiene un radio iónico mayor que el de Gd [11].

La composición $x = 0.3\%$ en peso, observada en la Figura 3, mostró valores para sus parámetros de red de; $a = 3.996 \text{ Å}$ y $c = 4.040 \text{ Å}$, el aumento en los dos parámetros de red, con respecto a BaTiO_3 sin dopar, indicó una sustitución

predominante de los dopantes Eu^{3+} y Gd^{3+} en los sitios B (Ti) de la red y una expansión en la estructura cristalina [11], lo que se comprobó al calcular el volumen de la red ya que se obtuvo un valor de 64.505 Å^3 que es mayor al volumen de la estructura de BaTiO_3 sin dopar.

Finalmente, la composición $x = 0.6\%$ en peso, (Figura 4), indicó valores para sus parámetros de red de; $a = 3.980 \text{ Å}$ y $c = 4.038 \text{ Å}$, el parámetro c no presentó cambios con respecto a BaTiO_3 , sin dopar reportado en la literatura [10, 11] lo anterior se atribuyó a que no existe o es prácticamente nula la sustitución de iones de los elementos dopantes Eu^{3+} y Gd^{3+} en el sitio B (Ti), por otro lado la disminución del parámetro a indica la sustitución de los iones dopantes Eu^{3+} y Gd^{3+} en la posición A (Ba) de la estructura cristalina ya que al ser menores los radios de los iones dopantes ($\text{Eu} = 0.1226 \text{ nm}$ y $\text{Gd} = 0.1253 \text{ nm}$, ambos con NC de 12) con respecto al radio del Ba (0.1610 nm , con NC 12) la estructura cristalina se contrae [11], lo que se comprueba al calcular el volumen de la estructura y obtener un valor de 63.961 Å^3 .

Astha Kumari y colaboradores (2014) [9] en estudios de síntesis realizados por medio del método de coprecipitación de BaTiO_3 co-dopado con Eu^{3+} y Yb^{3+} determinaron la presencia mayoritaria de la fase tetragonal ferroeléctrica $JCPDS$ 00 – 005 – 0626 y observaron una fase secundaria minoritaria asignada a BaCO_3 ortorrómbico $JCPDS$ 00 – 044 – 1487 atribuida al método de síntesis y sus variables (principalmente el tiempo de recocido (3 horas) y la temperatura (800 °C)) además se calculó el tamaño del cristalito, con la ecuación de Debye-Scherrer, obteniendo un rango de valores entre $15 \pm 3 \text{ nm}$. Por otra parte Da-Yong Lu y colaboradores (2011) en el estudio de síntesis por medio de reacción en estado sólido (sinterizado a 1300 °C por 3 horas) de BaTiO_3 dopado con Eu^{2+} y Eu^{3+} encontraron que Eu^{3+} puede entrar en los sitios de Ba y de Ti formando un mecanismo de autocompensación con un comportamiento anfótero, que se manifiesta y es comprobado con la expansión del volumen de la celda unitaria y obtuvieron una fase tetragonal ferroeléctrica predominante así como una minoritaria fase secundaria, $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, atribuida al sobrepaso del límite de solubilidad de 4% en dicho estudio.

De igual forma calcularon el volumen del BaTiO_3 sin dopar (64.41 Å^3) y con sus muestras dopadas obtuvieron los valores de 63.98 Å^3 y 63.89 Å^3 atribuidas a un dopaje de Eu^{3+} en los sitios A (Ba) y un valor de 64.58 Å^3 atribuida a un dopaje de Eu^{3+} en el sitio de Ti , además con el cálculo del $FWHM$ y obteniendo un valor de 0.19° , se indica que la red se deformó por la sustitución de Eu^{3+} en el sitio de Ti .

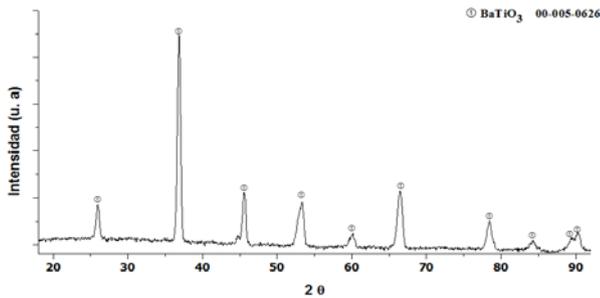


Figura 1. Difractograma de la composición $x = 0.1\%$ en peso.

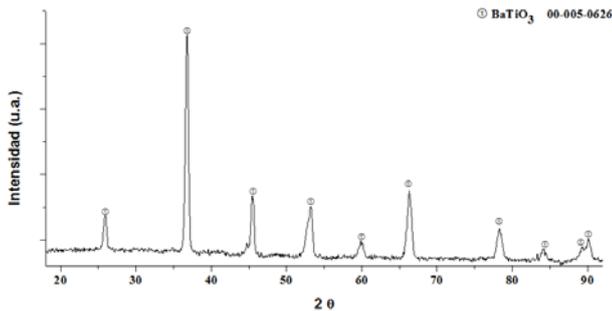


Figura 2. Difractograma de la composición $x = 0.15\%$ en peso.

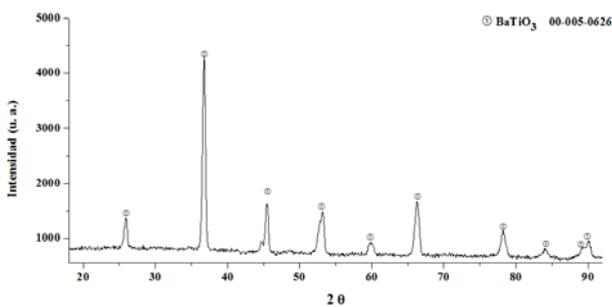


Figura 3. Difractograma de la composición $x = 0.3\%$ en peso.

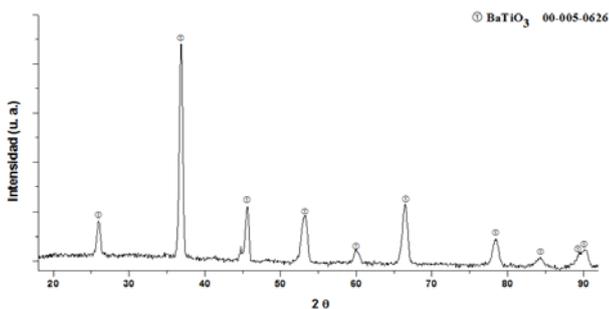


Figura 4. Difractograma de la composición $x = 0.6\%$ en peso.

3.2. Microscopia electrónica de barrido

En las Figuras 5, 6, 7 y 8 se observan las imágenes MEB a 10000 aumentos de las composiciones $x = 0.1, 0.15, 0.3$ y 0.6 (% peso), se observó una distribución de tamaño de partículas no homogéneo aunque esta distribución se hace más homogénea con el aumento de la concentración de dopantes [12], de igual forma se observó el aumento en la densificación y la disminución de la porosidad, ambas, con el aumento de la concentración de los dopantes [10]. Además, se determinó que

las partículas pequeñas se asocian al sistema de sustitución doble [12] y las partículas de tamaño grande y no homogéneas se atribuyen a la aglomeración de las partículas de tamaño pequeño y su crecimiento [14]. También en todas las composiciones no hay una forma de partícula predominante.

Mediante el empleo del software de procesamiento digital de imágenes Imagem se obtuvo para la muestra con $x = 0.1$ % en peso (Figura 5), un tamaño de partícula promedio de $1.054 \mu\text{m}$. Del análisis digital de tamaño de partícula se encontró que el 58% se encuentran en el rango de $0.001 - 1.0 \mu\text{m}$, 34% en el rango de $1.001 - 2.0 \mu\text{m}$ y 8% en el rango de $2.001 - 3.0 \mu\text{m}$. Para la muestra con $x = 0.15\%$ (Figura 6), se obtuvo un tamaño de partícula promedio de $1.181 \mu\text{m}$, 54% en el rango de $0.001 - 1.0 \mu\text{m}$, 30% en el rango de $1.001 - 2.0 \mu\text{m}$, 14% en el rango de $2.001 - 3.0 \mu\text{m}$ y 2% en el rango de $3.001 - 4.0 \mu\text{m}$. Los resultados para la muestra con $x = 0.3\%$ en peso (Figura 7), indicaron el tamaño de partícula promedio de $1.064 \mu\text{m}$, 53% de ellas en el rango de $0.001 - 1.0 \mu\text{m}$, 37% en el rango de $1.001 - 2.0 \mu\text{m}$ y 10% en el rango de $2.001 - 3.0 \mu\text{m}$. Por último, para la muestra con $x = 0.6\%$ en peso (Figura 8), se determinó el tamaño de partícula promedio de $0.885 \mu\text{m}$ con 82% en el rango de $0.001 - 1.0 \mu\text{m}$, 16% en el rango de $1.001 - 2.0 \mu\text{m}$ y 2% de partículas en el rango de $2.001 - 3.0 \mu\text{m}$.

De lo anterior se determinó que entre las composiciones $x = 0.1, 0.15$ y 0.3 % en peso el porcentaje de las partículas pequeñas disminuyó conforme se aumentó la concentración de dopante. Se observó que la composición $x = 0.15$ % en peso indicó el mayor porcentaje de partículas grandes (16 %) y por lo tanto un mayor tamaño de grano promedio ($1.181 \mu\text{m}$) en comparación al observado para $x = 0.1$ % en peso ($1.054 \mu\text{m}$) y para $x = 0.3$ % en peso ($1.064 \mu\text{m}$). Con respecto a la cuarta composición ($x = 0.6$ % en peso) se obtuvo una disminución importante en el tamaño de grano promedio ($0.885 \mu\text{m}$) y un considerable aumento en el porcentaje de partículas pequeñas (82 %).

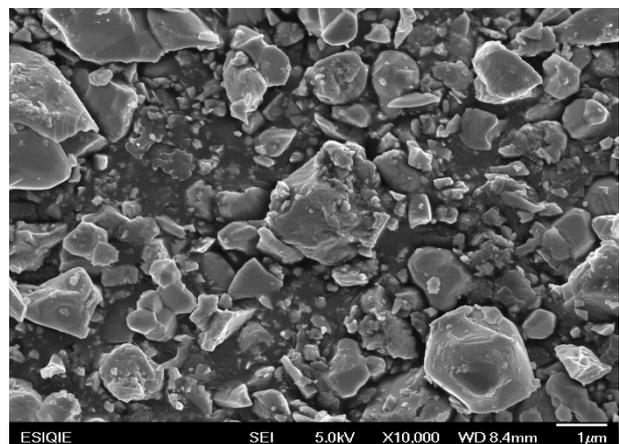


Figura 5. Imagen obtenida por MEB a 10000 aumentos de la composición $x = 0.1\%$ en peso.

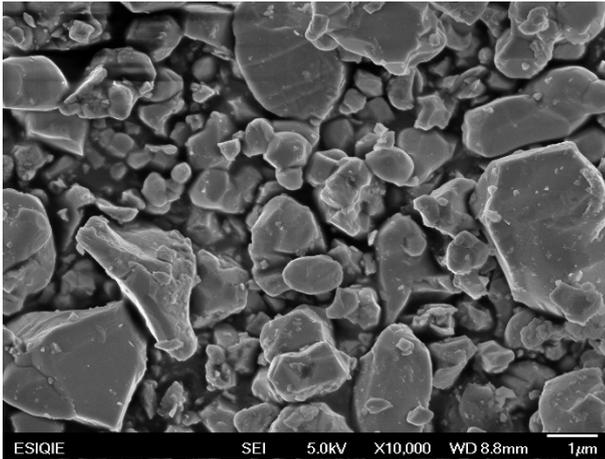


Figura 6. Imagen obtenida por MEB a 10000 aumentos de la composición $x=0.15\%$ en peso.

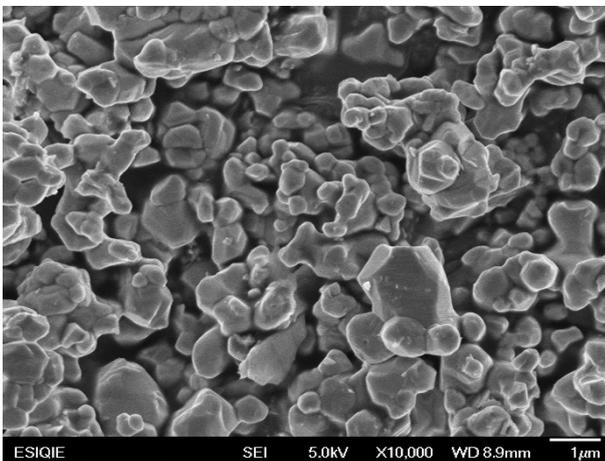


Figura 7. Imagen obtenida por MEB a 10000 aumentos de la composición $x=0.3\%$ en peso.

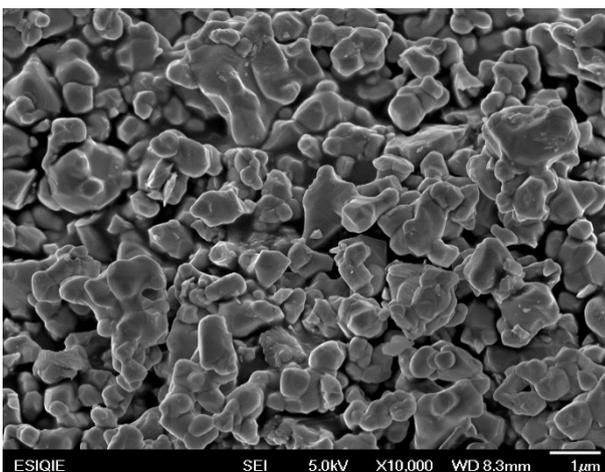


Figura 8. Imagen obtenida por MEB a 10000 aumentos de la composición $x=0.6\%$ en peso.

Da Yong y colaboradores (2016) en estudios de síntesis de $BaTiO_3$ dopado con Dy , Eu , Gd y Tb , determinaron por DRX la presencia de una sola fase asociada a $BaTiO_3$ tetragonal *JCPDS* carta No. 5 – 626. Ellos observaron un aumento en el volumen de la estructura de $BaTiO_3$ así como en la densidad asociados al dopaje doble, con una distribución de tamaño medio de grano de 2.5, 3.0 y 3.1 μm , el crecimiento del tamaño de grano de las muestras se asoció al incremento del número atómico de los elementos dopantes.

Ruixuan Song y colaboradores (2019) en estudios de síntesis de $BaTiO_3$ dopados con Li y La , determinaron por DRX una sola fase asociada a de $BaTiO_3$ tetragonal (*PDF* No. 83 – 1878) y determinaron que los parámetros de red a y c disminuyeron al igual que el tamaño de grano promedio. Lo anterior lo asociaron al dopaje y a su concentración.

Zhang Ya min y colaboradores (2006) en estudios de síntesis de $BaTiO_3$ con dopaje doble con Ce_{Ti} y Eu_{Ba} , determinaron por medio de DRX para el dopaje con Eu la fase tetragonal, una distribución de tamaño de grano de 1 μm , poca porosidad y alta densidad (5.85 g/cm^3), un pequeño porcentaje de una fase secundaria asociada a $Eu_2Ti_2O_7$ con una forma de aguja que aumenta con el aumento de la concentración del dopante Eu , y la disminución del volumen de la estructura.

Conclusiones

La evolución estructural de $BaTiO_3$ doblemente dopado con tierras raras se estudió por medio de DRX y MEB. Se determinó que la concentración de Eu^{3+} y Gd^{3+} en las soluciones sólidas tipo $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$, tienen efectos significativos para la obtención de una fase ferroeléctrica atribuida a $BaTiO_3$ tetragonal con una distribución de tamaño de grano promedio menor a 1 μm , con una densificación adecuada y baja porosidad para la composición $x = 0.6\%$ en peso.

De igual forma, para esta misma composición ($x = 0.6\%$ en peso) se determinó una contracción en el volumen de la estructura cristalina del $BaTiO_3$ debido a la sustitución predominante de los iones de los elementos dopantes (Eu^{3+} y Gd^{3+}) en el sitio A (Ba) y una aparente sustitución nula en el sitio B (Ti).

Además de que se hizo evidente que un buen control en el proceso de sinterización de la solución sólida tipo $Ba_{1-3x}Gd_{2x}Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_3$ en combinación con precursores de alta calidad y un proceso de síntesis que cumpla con las características necesarias permiten obtener los resultados deseados de microestructura y composición química.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- [1] Pavlovic VP, Nikolic MV, Nikolic Z, Brankovic G, Zivkovic Lj, Pavlovic VB y Ristic MM. Microstructural evolution and electric properties of mechanically activated $BaTiO_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2007; 27: 575 – 579.
- [2] Rahaman, Ceramic processing and sintering, New York: Marcel Dekker, 2003.
- [3] George A, Rossetti Jr y Eric C. Stress induced shift of the Curie point in epitaxial lead titanate films. *Applied Physics Letters* 1991; 59: 2524 – 2526.
- [4] Pavlovic VP, Stojanovic BD, Pavlovic Lj, Zivkovic y Ristic MM. Low temperature sintering of mechanically activated $BaCO_3 - TiO_2$, *Science of Sintering* 2002; 34; 73 – 77.
- [5] D. L. Zhang. Processing of advanced materials using high - energy mechanical milling. *Progress in Materials Science* 2004; 49; 537 - 560.
- [6] Chemical Book Inc., Chemical Book. [En línea]. Available: https://m.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx. [Último acceso: 15 04 2020].
- [7] Wiench K. Acute and chronic effects of nano- and non-nanoscale TiO_2 and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna*. *Chemosphere* 2009; 79: 1356 – 1365.
- [8] Merck. KGaA. Merck. [En línea]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/> [Último acceso: 15 04 2020].
- [9] Kumari A, Kumar V, Kumar K. Yellow–orange upconversion emission in $Eu^{3+} - Yb^{3+}$ codoped $BaTiO_3$ phosphor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014; 127: 98 – 101.
- [10] Lu DY, Ogata T, Unuma H, Li XC, Li NN, Sun XY. Self-compensation characteristics of Eu ions in $BaTiO_3$. *Solid State Ionics* 2011; 201: 6 – 10.
- [11] Lu DY, Cui SZ, Liu QL, Sun XY. Dielectric properties and defect chemistry of barium titanate ceramics co-doped R and Dy ions (R = Eu, Gd, Tb). *Ceramics International* 2016.
- [12] Lu DY y Liang Y. Valence states and dielectric properties of fine-grained $BaTiO_3$ ceramics co-doped with double valence-variable europium and chromium. *Ceramics International* 2018.
- [13] Song R, Zhao Y, Li W, Yu Y, Sheng J, Li Z, Zhang Y, Xia H y Fei WD. High temperature stability and mechanical quality factor of donor-acceptor co-doped $BaTiO_3$ piezoelectrics. *Acta Materialia* 2019; 181: 200 – 206.
- [14] Zhang YM, SUN XY y Lu DY. Effects of Cerium Doping at Ti Sites and Europium Doping at Ba Sites on Dielectric Properties of $BaTiO_3$. *Ceramics Chemistry Res. Chinese U.* 2006; 22: 515 – 519.