

**Efecto de la incorporación de
cobalto en las propiedades del sistema
 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$**

Effect of cobalt-incorporation on the
properties of $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ system

Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza*
 Christian Felipe Medina Solarte**
Universidad del Cauca (Colombia)

Liliana Tirado-Mejía***
Universidad del Quindío (Colombia)

* Profesora titular, Universidad del Cauca (Colombia). Grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física. Doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales. gure@unicauca.edu.co, claudiafercha@gmail.com.

** Ingeniero físico, Universidad del Cauca (Colombia). Grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física. chrisfe241@gmail.com.

*** Profesora Asociada, Universidad del Quindío (Colombia). Instituto Interdisciplinario de las Ciencias. Doctora en Ciencias-Física. litirado@uniquindio.edu.co

Correspondencia: Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza: Departamento de Física, Universidad del Cauca, Sede Tulcán, calle 5ª n° 4-70. Popayán, Cauca (Colombia). Celular: 3148231630.

Resumen

En este trabajo se exponen los resultados del proceso de obtención de polvos cerámicos nanométricos del sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), para $x = 0.50$ y 0.61 , que se encuentra dentro del rango para el cual el sistema tiene estructura tetragonal tungsteno bronce y propiedad ferroeléctrica. Los polvos fueron obtenidos por el método de reacción por combustión, que permitió obtener el SBN con fase pura a una temperatura de 900°C . La incorporación de cobalto en la estructura del SBN permitió que el sistema adquiriera comportamiento ferromagnético, lo cual se puede verificar en las curvas de histéresis magnéticas, obtenidas a temperatura ambiente.

Palabras clave: ferroeléctrico, ferromagnético, reacción por combustión, SBN.

Abstract

Results on the synthesis process of nanometric ceramic powders of the $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ compound (SBN) for two values of x (0.50 and 0.61). SBN exhibits ferroelectricity in the composition range $0.25 < x < 0.75$. It belongs to the family of tetragonal tungsten bronze structured ferroelectrics. Reaction combustion method was used in order to obtain fine ceramic and single-phase powders using temperature as low as 900°C . Addition of cobalt generated ferromagnetic behaviour reflected in magnetic hysteresis curves obtained at room temperature.

Keywords: combustion reaction, ferroelectric, ferromagnetic, SBN.

Fecha de recepción: 02 de Mayo de 2014
Fecha de aceptación: 11 de Junio de 2015

INTRODUCCIÓN

En 1960 Francombe [1] presentó el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN como un material ferroeléctrico en el rango $0.25 < x < 0.75$, para el cual presenta estructura tetragonal tungsteno bronce (TTB) con aplicaciones como material piroeléctrico, electro-óptico y fotorrefractivo [2]. La presencia simultánea de cationes A monovalentes y divalentes conducen a la síntesis de sistemas con la estructura TTB de acuerdo con la fórmula $\text{A}_6\text{B}_{10}\text{O}_{30}$ [3]. La celda elemental del SBN es de este tipo, y presenta una estructura de la forma $[(\text{A}_1)_2(\text{A}_2)_4\text{C}_4][(\text{B}_1)_2(\text{B}_2)_8]\text{O}_{30}$, conformada por diez octaedros de oxígeno ordenados, de tal manera que forman tres tipos de sitios intersticiales: A_1 , A_2 y C (ocupados por los cationes Sr y Ba); los sitios B_1 y B_2 (ocupados por el Nb) se encuentran en el interior de los octaedros [4].

La estructura TTB presenta una gran flexibilidad composicional que se refleja en el gran número de cationes que pueden alojarse en las distintas subredes catiónicas que los constituyen. La naturaleza y tamaño de los cationes presentes en las distintas posiciones de la estructura, así como el grado de orden que pueden presentar en una misma posición cristalográfica, son parámetros que ejercen una gran influencia en las propiedades dieléctricas y posibilitan la obtención de un amplio abanico de materiales funcionales [5]. En particular, la distribución desordenada de iones ocupando la misma posición cristalográfica está asociada a la obtención de materiales ferroeléctricos con comportamiento tipo relaxor [6]. Así, la influencia de los defectos puntuales generados en los procesos de sustitución aniónica/catiónica (dopaje) en las propiedades dieléctricas ha sido objeto de numerosas investigaciones. Estas sustituciones originan variaciones en la estructura de los materiales que tienen una influencia importante sobre sus propiedades y, por tanto, el estudio de los procesos de dopaje se ha desarrollado tanto desde la perspectiva de una investigación básica como desde la de un trabajo dirigido a la obtención de materiales con potenciales aplicaciones. Por ejemplo, el dopaje con Ce aumenta la sensibilidad fotorrefractiva del SBN en dos órdenes de magnitud. Otro ejemplo bien conocido consiste en que al introducir iones de K y Na en los sitios intersticiales de la red cristalina del SBN se genera un nuevo tipo de cristal llamado KNSBN, que es especialmente adecuado para uso en moduladores láser de potencia media y espejos de conjugación de fase [7].

Cho y colaboradores [8] investigaron el comportamiento de cerámicas con composición $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ y mostraron que para $y=0.03$ coexisten las propiedades ferroeléctrica y ferromagnética. Cuando el cobalto es usado como catión dopante en los sitios del niobio (Nb^{+5}), el equilibrio eléctrico local se rompe debido a las cargas extras introducidas por el dopaje con un ion de valencia diferente; esto induce campos eléctricos que polarizan los átomos alrededor del ion dopante, y conduce a cambios en la constante dieléctrica del material [9].

En la actualidad existe un creciente interés en el desarrollo de cerámicas de SBN con mejor desempeño; y para ello se ha planteado como estrategia controlar la forma y el tamaño de la partícula durante el proceso de síntesis. Puesto que la microestructura de los niobatos de metales alcalino-térreos afecta críticamente las propiedades ópticas, la síntesis de polvos cerámicos de SBN con buena sinterabilidad y homogeneidad en su composición es necesaria [2].

El método de reacción por combustión tiene la ventaja de ser un método simple y rápido que permite la síntesis a baja temperatura, obteniéndose polvos cerámicos cristalinos de tamaño nanométrico, con homogeneidad y pureza química [10], [11]. En este proceso se utiliza como fuente energética el calor liberado en la reacción a partir de los reactivos, el cual da lugar a un proceso autosostenido; la energía liberada en la reacción y, por tanto, las características de los productos obtenidos dependen de la elección del combustible [12]; entre los más utilizados están el tetraformato de triazina (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazida Maleica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) y la carbohidrazida ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$), úrea (CON_2H_4), glicina y el ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2$) [13].

La diferencia entre los combustibles radica en su poder de reducción. Como precursores de los cationes metálicos se suele utilizar nitratos hidratados porque poseen un marcado carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción.

En este trabajo se sintetizan polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_6$ (SBN-Co) para $x=0.5, 0.61$; $y=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, por el método de reacción por combustión; además se analiza la influencia de la incorporación de cobalto en las propiedades del sistema ferroeléctrico SBN.

METODOLOGÍA

Utilizando el método de reacción por combustión se obtuvo polvos cerámicos con composición $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_6$ para $x=0.5, 0.61$; $y=0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 . Como combustible fue usado una mezcla de úrea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Merck 99.5 %)/glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COH}$, Merck 98 %) con relación 50/50. Como fuente de cationes fueron usados: carbonato de estroncio (SrCO_3 , marca Aldrich 99.9 % de pureza), carbonato de bario (BaCO_3 , marca Mallinckrodt 99.9 % de pureza), oxalato amoniacal de Niobio ($\text{NH}_4\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99 % CBMM) y acetato de cobalto (II) tetrahidratado ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 97 %, ACROS organics). Para obtener las valencias asociadas a los precursores y combustibles se utilizó el concepto de química de propelentes, usando los siguientes valores: $\text{C}=+4$, $\text{H}=+1$, $\text{Ba}=+2$, $\text{Sr}=+2$, $\text{Nb}=+5$, $\text{Co}=+2$, $\text{O}=-2$, $\text{N}=0$. Con estos precursores se prepararon separadamente soluciones acuosas de los precursores a partir del proceso experimental que se describe a continuación.

Inicialmente los precursores fueron diluidos en pequeñas cantidades de agua destilada (con ácido nítrico o sin este) que permitiera su completa disolución. Posteriormente se vertieron todos los precursores en un crisol de sílica vítrea junto los combustibles. La solución se colocó en una plancha a una temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$ y en continua agitación a ~ 300 r.p.m. para evaporar el agua presente en la solución. Cuando el volumen de la solución disminuyó considerablemente se colocó el crisol en un horno precalentado a una temperatura de $\sim 600^\circ\text{C}$, donde se generó la combustión. Los polvos obtenidos presentaron residuos de material orgánico, por lo que fueron tratados térmicamente a 900°C durante 4 horas.

Los polvos cerámicos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando el espectrofotómetro Thermo Electron Nicolet IR200. Para el análisis del espectro y la deconvolución de las bandas se utilizó el software Fityk 0.9.2 [14]. Los patrones de DRX de los polvos fueron colectados con un difractómetro Bruker D8 Advance usando radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$, un paso de 0.02° y un rango de medida 2θ de 20 a 60° . La microscopia electrónica de transmisión fue realizada con un microscopio JEOL-JEM 1200 EX. Se empleó el sistema Physical Property Measurement System (PPMS) modelo 6000 en su modo VSM (Magnetómetro de Muestra Vibrante) para realizar las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado. Posteriormente, los polvos cerámicos

del sistema SBN-Co fueron compactados, mediante prensado uniaxial, en cuerpos en forma de cilindro de aproximadamente de 10 mm de diámetro y ~1.2 mm de espesor; adicionando para ello un ligante (butiral de polivinilo (PVB) diluido en acetona); las muestras fueron sinterizadas y electrodadas con el equipo FINE COAT Ion Sputter JFC 1100; finalmente se realizó la caracterización eléctrica con un analizador de impedancia 4192A LF en un rango de 5Hz-13MHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los espectros FTIR obtenidos para los polvos cerámicos del sistema SBN-Co calcinados a 900° C por 4 horas para las diferentes concentraciones de cobalto ($y=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$). En este rango se presentan bandas en tres regiones diferentes: la banda ubicada en torno a 3500 cm^{-1} (R1) se identifica como agua estructural [15]; entre 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (R2) se encuentran pequeñas variaciones asociadas a residuos de carbonatos (CO_3^{2-}) [15] y entre 1000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} (R3) se encuentran las bandas correspondientes a los grupos funcionales asociados con los iones que conforman la estructura del SBN-Co, por tanto esta es la región de interés y fue sometida a un proceso de deconvolución, cuyo resultado se presenta en la figura 2.

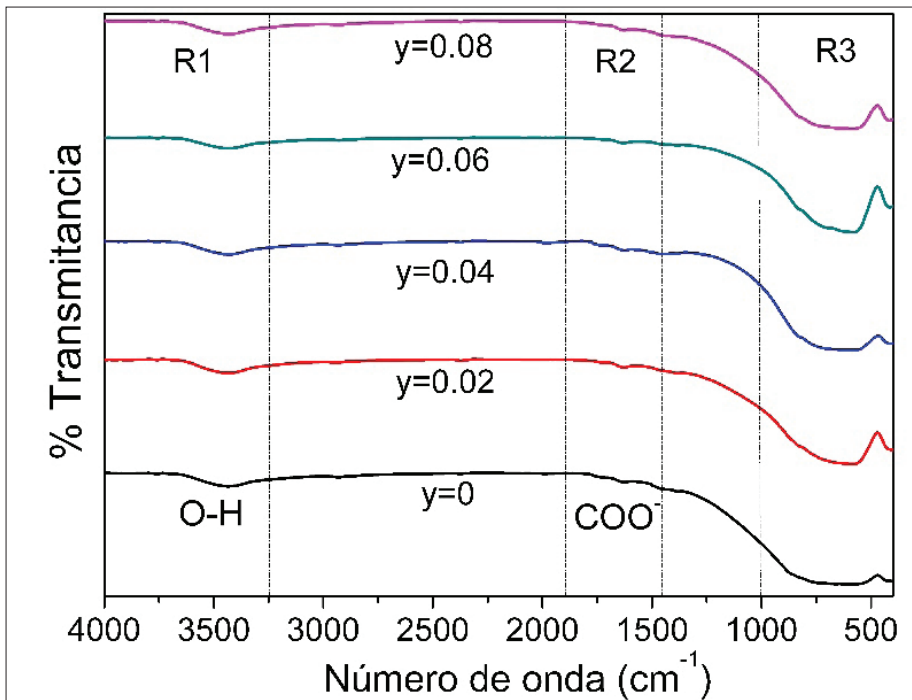


Figura 1. Espectros infrarrojos de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$

En la figura 2(a), correspondiente al SBN sin dopaje, se observan bandas a $\sim 540\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ asociadas al modo vibracional del enlace Nb-O del octaedro NbO_6 [16]; la banda a $\sim 575\text{ cm}^{-1}$ se asocia a enlaces Ba-O [17]; la ubicada a $\sim 717\text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a enlaces Sr-O [18]; también se aprecia una banda a 864 cm^{-1} asociada a enlaces Ba-O [19]. Cuando se adiciona 2 % de cobalto (figura 2(b)) se observa un corrimiento en las bandas asociadas a los enlaces Nb-O, debido posiblemente al inicio de la distorsión del octaedro NbO_6 por la incorporación de cobalto.

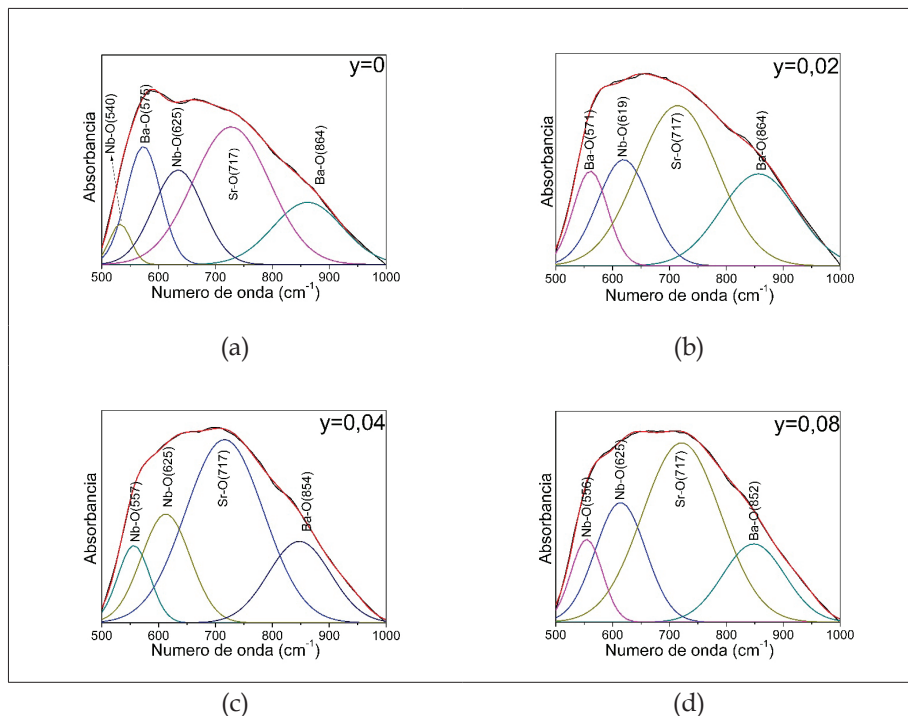


Figura 2. Deconvolución de los espectros de la figura 1, sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_6$, para las diferentes concentraciones de cobalto: (a) $y=0$, (b) $y=0,02$, (c) $y=0,04$, (d) $y=0,06$, (e) $y=0,08$

Para un dopaje de 4 % de cobalto (figura 2(c)) se observa que las bandas ubicadas a $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 864 \text{ cm}^{-1}$ presentan un corrimiento a $\sim 557 \text{ cm}^{-1}$ y 856 cm^{-1} , debido a que el cobalto presenta estados de oxidación +2 y +3, con radios iónicos de 72 y 63 pm, respectivamente; este ion ocupa los lugares del niobio (+5) con radio iónico de 69 pm; la diferencia de tamaño de los iones puede generar una distorsión de los octaedros que conforman la estructura. Los enlaces Co-O presentan una banda en 715 cm^{-1} [20], la cual está superpuesta con la banda correspondiente al enlace Sr-O de similar valor (717 cm^{-1}). Para dopajes mayores los cambios observados no son relevantes.

En la figura 3(a) se presentan los difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_6$, con diferentes concentraciones de cobalto (valores de y) y tratados térmicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

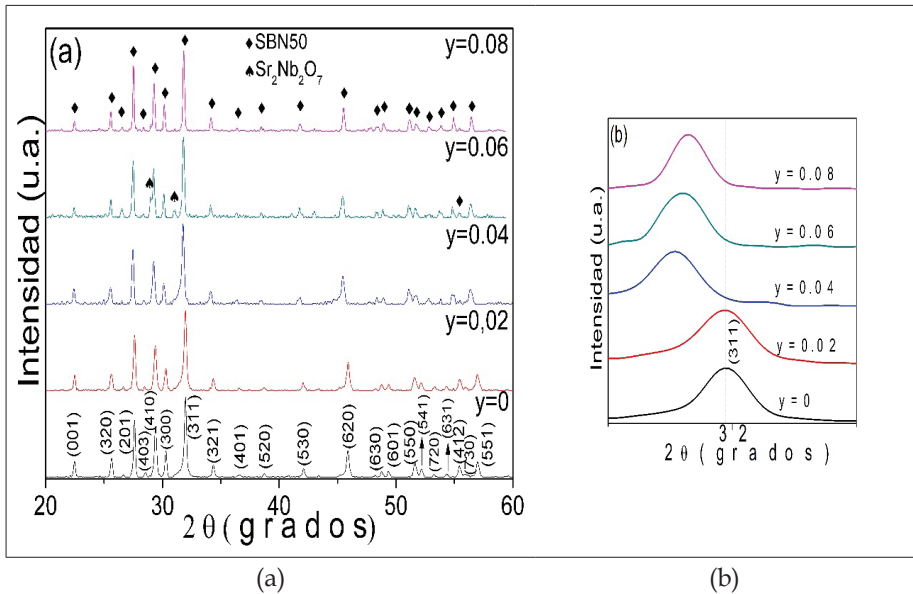


Figura 3. (a) Difractogramas de rayos de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método de reacción por combustión y calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$, (b) Ampliación de la región alrededor de 32°

Como se observa en la figura 3(a), se logró obtener la fase pura del SBN50 (00-039-0265) con simetría tetragonal y grupo espacial P4bm [21], para todas las concentraciones de cobalto, a excepción de $y=0,06$, donde se aprecian pequeños picos que corresponden al niobato de estroncio ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) (00-028-1247) [21]. En la figura 3(b) se presenta la región alrededor de 32° , donde se observa un desplazamiento del pico (311) a ángulos menores, lo que representa un aumento en los parámetros de red de la celda unitaria, sin que se genere una transición de fase. En la figura 4(a) se observan los difractogramas de rayos X de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$, para las diferentes concentraciones de cobalto (valores de y) estudiadas y tratados térmicamente a 900°C por 4 horas.

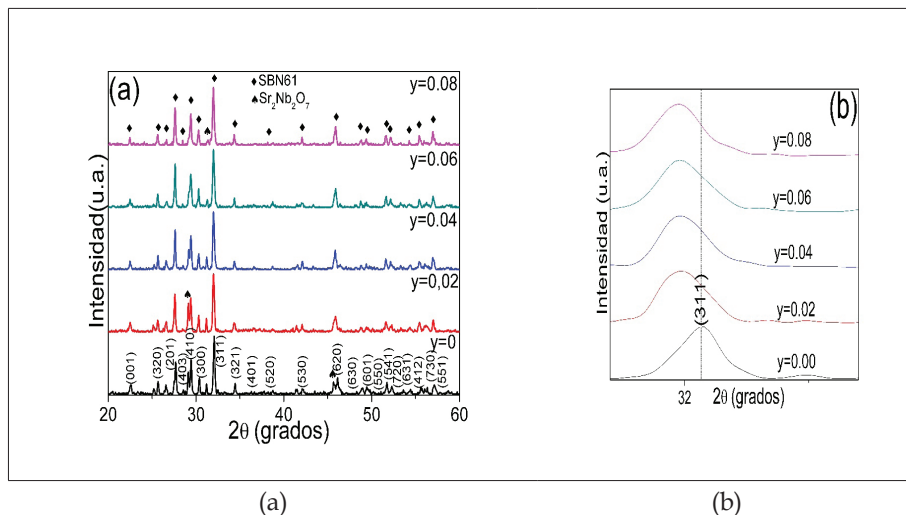


Figura 4. (a) Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos del sistema $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ sintetizados por el método de reacción por combustión y calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ para las diferentes concentraciones de cobalto estudiadas (b) Ampliación de la región entre 31 y 33°

Para esta nueva estequiometría se presentó un pequeño porcentaje de niobato de estroncio que va disminuyendo con el aumento del dopaje, siendo mínima su presencia para la máxima concentración de cobalto ($y=0,08$). De forma similar a lo observado en el difractograma de SBN50 para la región entre 31 y 33° , para SBN61 se observó un desplazamiento del pico (311) a ángulos menores, tal como se observa en la figura 4(b), que representa un aumento en los parámetros de red, sin que se genere una transición de fase.

Los polvos procesados en forma de cilindros fueron sinterizados en un horno de alta temperatura; para este proceso se variaron los parámetros temperatura y tiempo para obtener una óptima densificación (figura 5).

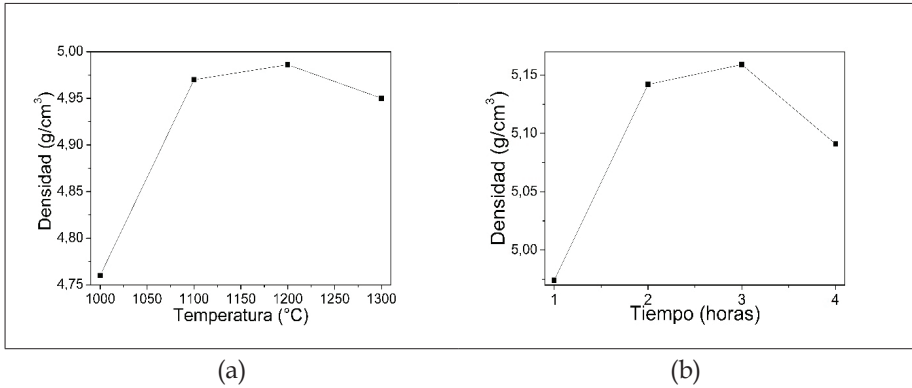


Figura 5. (a) Densidad vs. temperatura de sinterización manteniendo el tiempo constante en una hora y (b) Densidad vs. tiempo de sinterización manteniendo la temperatura constante a 1200 °C

En primer lugar se sinterizaron las muestras a diferentes temperaturas manteniendo en tiempo constante en una hora (figura 5(a)); posteriormente a la temperatura en que se obtuvo el mayor valor de densidad (1200 °C) se varió el tiempo de sinterización (figura 5(b)), y se obtuvo el mayor valor de densidad (5.16 g/cm³) para un tiempo de 3 h; este valor es cercano al valor teórico (5.42 g/cm³) de densidad del SBN50 [22].

En las figuras 6 se muestran las micrografías correspondientes a polvos cerámicos de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ para $x=0,50$ (a y b) y $x=0,61$ (c y d). Para ambas estequiometrías se compararon las micrografías de polvos sin dopaje ($y=0$ (a y c)) y para el mayor dopaje ($y=0,08$ (b y d)). Los polvos cerámicos de SBN50 sin dopaje (figura 6a); poseen partículas con tamaño comprendido entre 150 y 500 nm donde se aprecia morfología hexagonal, mientras que las partículas de los polvos dopados (figura 6(b)) tienen un forma irregular y tamaño comprendido entre 30 y 100 nm. Los polvos de SBN61 sin dopar (figura 6(c)) presentan partículas irregulares de tamaño comprendido entre 20 y 200 nm, mientras que para los polvos dopados las partículas no poseen forma definida y la presencia de aglomerados no permite definir un rango de tamaño.

En la figura 7 se puede apreciar la relación entre la constante dieléctrica y la temperatura, para diferentes frecuencias, para el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ y las composiciones $x=0,50$, $y=0$ (figura 7(a)), $x=0,61$, $y=0$ (7(b)), $x=0,50$, $y=0,08$ (7(c)) y $x=0,61$, $y=0,08$ (7(d)). Como se observa en las figuras

7(a) y 7(b), correspondiente a las muestras sin dopaje, el máximo es difuso y dependiente de la frecuencia, lo que evidencia el comportamiento de ferroeléctrico relaxor con $T_m=90^\circ\text{C}$ para SBN50 y $T_m=65^\circ\text{C}$ para SBN61. En las curvas correspondientes al sistema dopado (figuras 7(c) y 7(d)), en el rango de temperatura analizado no se observa ningún máximo, ya que para las concentraciones de cobalto estudiadas los máximos deben estar presentes por debajo de la temperatura ambiente. El descenso de la temperatura de aparición se debe a la tensión interna en la celda unitaria generada por el aumento de los parámetros de red ocasionados por el dopaje con cobalto y el aumento en la concentración de estroncio [23].

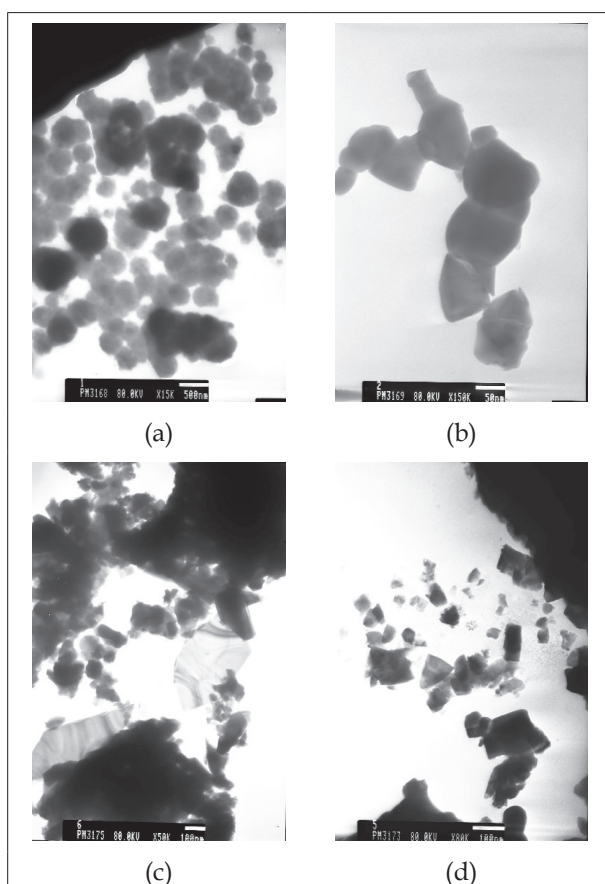


Figura 6. Microscopía electrónica de transmisión para polvos cerámicos calcinados a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ del sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ con (a) $x=0,50-y=0$, (b) $x=0,50-y=0,08$, (c) $x=0,61-y=0$ y (d) $x=0,61-y=0,08$

En las figuras 8 se muestran los gráficos de pérdida dieléctrica en función de la temperatura a diferentes frecuencias de material densificado de SBN50 y SBN61 sin dopar y dopadas. Las anomalías presentes en las pérdidas dieléctricas (de tipo difuso) en las muestras sin dopar (figuras 8(a) y 8(b)) pueden ser debidas a procesos de relajación dieléctrica en el material [24].

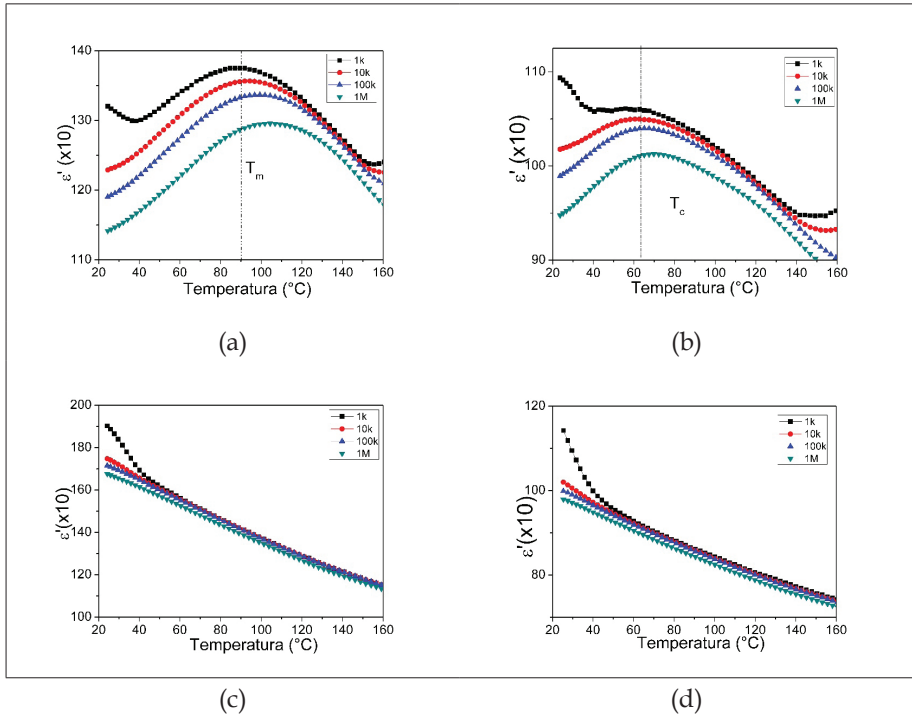


Figura 7. Relación de la constante dieléctrica con la temperatura para el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Co}_y$ a diferentes valores de frecuencia correspondientes a (a) $x=0.50$, $y=0$, (b) $x=0.61$, $y=0$, (c) $x=0.50$, $y=0.08$ y (d) $x=0.61$, $y=0.08$

Los altos valores de las pérdidas dieléctricas a valores altos de temperatura pueden ser atribuidos tanto a la polarización de cargas espaciales como a la contribución proveniente de las paredes de los dominios ferroeléctricos [24]. Estas anomalías no están presentes en las muestras dopadas en el rango de temperatura analizada; los valores de $\tan \delta$ decrecen monótonamente con el aumento de la temperatura; para las menores temperaturas analizadas su valor aumenta considerablemente.

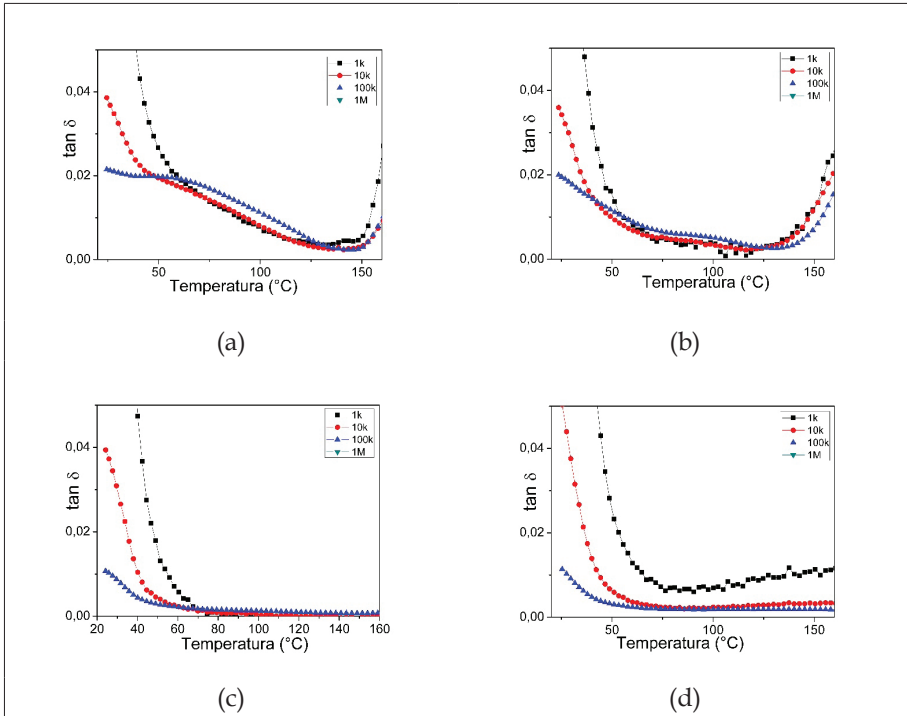


Figura 8. Relación de la $\tan \delta$ con la temperatura para el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{Co}_y$ a diferentes valores de frecuencia correspondientes a (a) $x=0.50, y=0$, (b) $x=0.61, y=0$, (c) $x=0.50, y=0.08$ y (d) $x=0.61, y=0.08$

En la figura 9 se presenta la dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia para diferentes valores de temperatura. Se observa que a bajas frecuencias la parte real de la constante dieléctrica tiene valores altos y decrece hasta permanecer constante a altas frecuencias; este comportamiento puede ser explicado por el fenómeno de relajación dipolar [25].

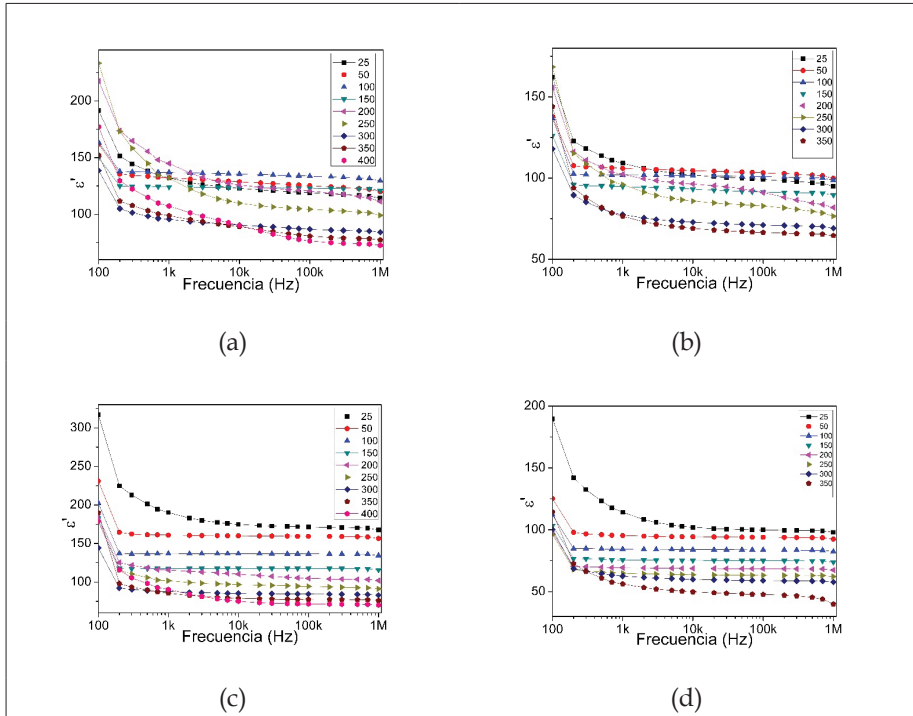


Figura 9. Dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia para el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ a diferentes valores de temperatura para: (a) $x=0.50$, $y=0$, (b) $x=0.61$, $y=0$, (c) $x=0.50$, $y=0.08$ y (d) $x=0.61$, $y=0.08$

Para las muestras dopadas (figuras 9(c) y 9(d)), el descenso de la constante dieléctrica es más rápido con respecto a las muestras sin dopar, lo cual indica que el dopaje con cobalto atenúa la respuesta ferroeléctrica pero no la desaparece.

La dispersión presente a bajas frecuencias puede ser atribuida a la polarización interfacial de tipo Maxwell-Wagner (polarización de cargas espaciales, orden estructural de largo alcance y relajación por defectos) [26].

Los gráficos de pérdida dieléctrica en función de la frecuencia para diferentes temperaturas correspondientes al material densificado con composición SBN50 y SBN61 dopado y sin dopar se muestran en las figuras 10. Se observa una fuerte dependencia del máximo de pérdidas con la frecuencia, lo que nuevamente evidencia el comportamiento relaxor.

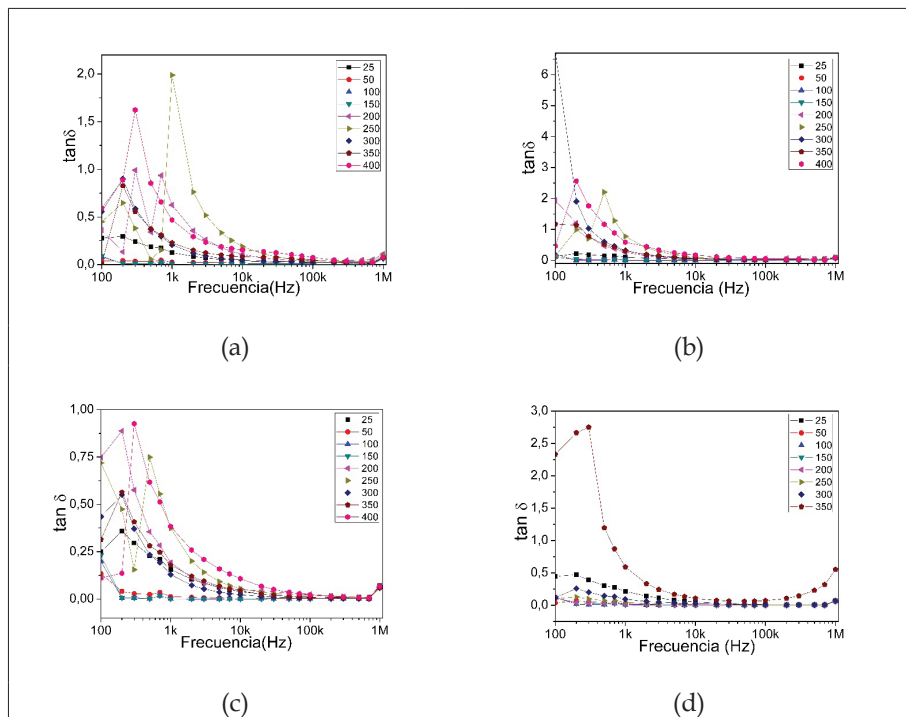


Figura 10. Dependencia de la $\tan \delta$ con la frecuencia para el sistema $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_{2-y}\text{O}_6\text{Co}_y$ a diferentes valores de temperatura correspondientes a (a) $x=0.50$, $y=0$, (b) $x=0.61$, $y=0$, (c) $x=0.50$, $y=0.08$ y (d) $x=0.61$, $y=0.08$

Con la respuesta de las muestras dopadas se observa un corrimiento de los máximos de pérdidas a frecuencias menores con respecto a los máximos de las muestras sin dopar, lo que afianza lo afirmado acerca del efecto del cobalto sobre la respuesta ferroeléctrica.

En las figuras 11 se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado de los polvos cerámicos de SBN50 y SBN61 dopados con cobalto ($y=0,08$) con el fin de determinar el efecto de la incorporación de cobalto en la estructura cristalina del sistema ferroeléctrico SBN.

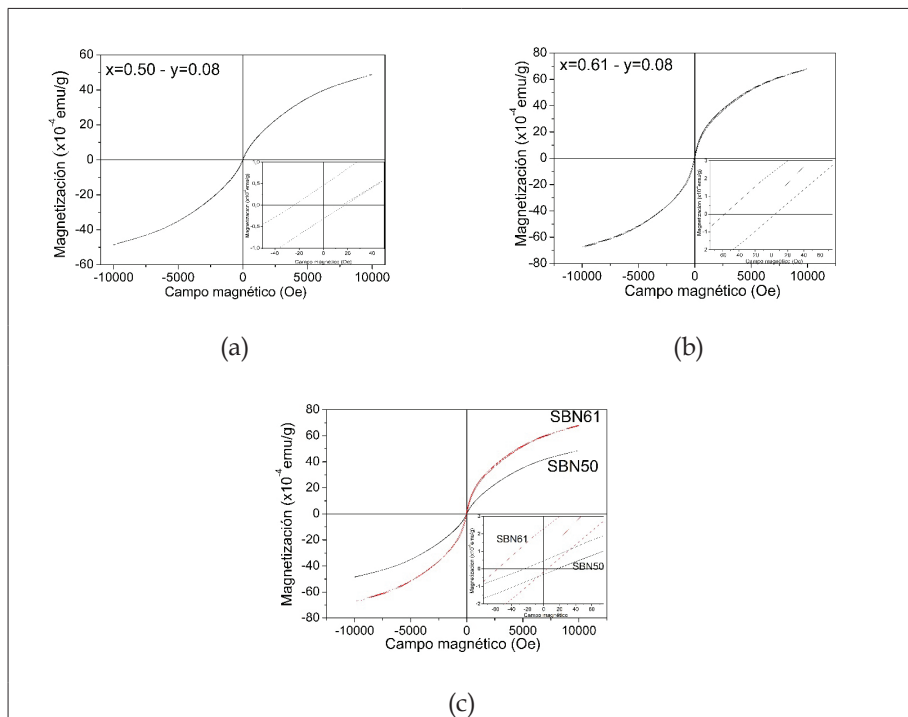


Figura 11. Curvas de magnetización vs. campo magnético aplicado: (a) polvos cerámicos de SBN50 con $y=0.08$, (b) polvos cerámicos de SBN61 con $y=0.08$ sintetizados por el método de combustión y calcinados $900^\circ\text{C}/4\text{h}$, y (c) superposición de las curvas (a) y (b)

En los gráficos correspondientes al SBN50 (figura 11(a)) y SBN61 (figura 11(b)) dopados con 8 % de cobalto se observa que aparece una pequeña respuesta ferromagnética al aplicar un campo magnético; en los dos casos no se alcanzó la magnetización de saturación. Para el sistema SBN50 con $y=0.08$ los valores de magnetización remanente y campo coercitivo son: $M_r=0.49 \times 10^{-4}$ emu/g y $H_c=22$ Oe, respectivamente, mientras que para el sistema SBN61, con $y=0.08$ los valores obtenidos fueron: $M_r=2.3 \times 10^{-4}$ emu/g y $H_c=57$ Oe.

CONCLUSIONES

El método de reacción por combustión permitió una considerable reducción de las fases espurias en la mayoría de estequiometrías estudiadas; mientras se mantuvo la relación Sr/Ba en 50:50 la fase del SBN fue obtenida en mayor grado de pureza y las partículas obtenidas fueron de forma regular y de

tamaño nanométrico; para la relación 61:39 (Sr/Ba) aparece la fase espuria identificada en mayor porcentaje. La inclusión de cobalto en la estructura genera un corrimiento de las bandas en los espectros FTIR; debido posiblemente a la distorsión del octaedro NbO_6 , generada por la sustitución del Nb^{+5} por el Co^{+2} y Co^{+3} , que poseen diferente radio iónico; esta distorsión es confirmada por los difractogramas de rayos X, donde se evidencia un aumento de los parámetros de red de la celda unitaria confirmado por el corrimiento de los picos a menores ángulos. Con la inclusión de cobalto, el SBN adquiere un comportamiento ferromagnético, lo cual se evidencia en las curvas que relacionan el campo magnético aplicado y la magnetización.

Agradecimientos

Agradecemos a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación y a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del oxalato amoniacal de niobio utilizado en este estudio.

REFERENCIAS

- [1] M. H. Francombe, "The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates", *Acta Crystallogr.*, vol. 13, pp. 131-140, 1960.
- [2] S. R. Dhage, R. Pasrichab, and V. Ravia, "Synthesis of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ by urea method", *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 1053-1055, 2005.
- [3] T. S. Chernaya, M. O. Marychev, V. A. Ivanov, N. J. Ivanov, E. V. Chuprunov, L. I. Ivleva, and V. I. Simonov, "Structural Conditionality for the Quadratic Nonlinear Susceptibility of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ Crystals", *CryRp*, vol. 52, pp. 1056-1060, 2007.
- [4] M. P. Trubelja, E. Ryba, and D. K. Smith, "A study of positional disorder in strontium barium niobate", *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 1435-1443, March. 1996.
- [5] F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*. Oxford/London/New York/Paris: Pergamon Press, 1962.
- [6] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [7] M.-H. Li, T.-C. Chong, X.-W. Xu, and H. Kumagai, "Structural and dielectric investigation of doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals", *J. Appl. Phys.*, vol. 89, pp. 5644-5646, 2001.

- [8] S. Y. Cho, M. S. Jang, J. S. Kim, and S-B Cho, "Effect of Fe Doping on Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$ Ceramics", *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, pp. S667-S670, 2006.
- [9] M. Li, X. Xu, D. Qiu, T. Chong, H. Kumagai, and M. Hirano, "Influence of Ce and Co doping ions on photorefractive effect of SBN:61 crystals", *J. Cryst. Growth*, vol. 211, pp. 225-229, 2000. doi:10.1016/S0022-0248(99)00795-2.
- [10] O. E. Anacona, D. García, R. H. G. A. Kiminami y C. F.V. Raigoza, "Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de polvos cerámicos de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ obtenidos por el método de reacción por combustión", *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, vol. 33, pp. 108-115, 2013.
- [11] Z. A. Munir and J. B. Holt, "The combustion synthesis of refractory nitrides", *J. Mater. Sci.*, vol. 22, pp. 710-714, 1987. DOI:10.1007/BF01160792.
- [12] C-C Hwang, T-Y Wu, J. Wan, and J-S Tsai, "Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders", *Mater. Sci. Eng., B*, vol. 111, pp. 49-56, 2004.
- [13] S. S. Manoharan and K. C. Patil, "Combustion synthesis of metal chromite powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, pp. 1012-1015, 1992.
- [14] M. Wojdyr. Fityk 0.9.2 a curve fitting and data analysis programming, august 19, 2010. [online]. Disponible en: <http://www.unipress.waw.pl/fityk>.
- [15] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B.*, 5th edition. New York/Chichester/Weinheim/Brisbane/Singapore /Toronto: John Wiley & Sons, 1997.
- [16] S. Lanfredi, D. H. M. Gênova, L. A. O. Brito, A. R. F. Lima, and M. A. L. Nobre, "Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder", *J. Solid State Chem.*, vol. 184, pp. 990-1001, 2011.
- [17] P. Sharma and H. S. Virkh, "Fabrication of nanoparticles of Barium carbonate/Barium oxalate using reverse micelle technique", *The Open Surface Science Journal*, vol. 1, pp. 34-39, 2009.
- [18] P. V. Dalal and K. B. Saraf, "Growth of strontium oxalate crystals in agar-agar gel", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 377-381, 2011.
- [19] I. Ardelean, M. Toderas, and P. Paşcuţa, "Structural Study of the Fe_2O_3 - B_2O_3 -BaO Glass System by FTIR Spectroscopy", *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 8, pp. 1121-1123, 2006.
- [20] A. Athawale, M. Majumdar, H. Singh, and K. Navinkiran, "Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles/Fibres in Alcoholic Medium using γ -ray Technique", *Defense Science Journal*, vol. 60, pp. 507-513, 2010.

- [21] Y. Li, J. Zhao, and B. Wang, "Low temperature preparation of nanocrystalline $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ powders using an aqueous organic gel route", *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, pp. 365-374, 2004.
- [22] P. K. Patro, R. Khatirkar, I. Samajdar, A. R. Kulkarni, and C. S. Harendranath, "Strontium barium niobate-relating structural developments and dielectric constant", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 2255-2263, 2007. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.08.011.
- [23] L. Wang, W. Sui, S. Luan, R. Song, and J. Tan, "Sintering behavior and dielectric properties of Ce doped strontium barium niobate ceramics with silica sintering additive", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, pp. 531-535, 2012.
- [24] P. R. Das, B. Pati, B. C. Sutar, and R. N. P. Choudhury, "Study of Structural and Electrical Properties of a New Type of Complex Tungsten Bronze Electroceramics $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Y}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{V}_4\text{O}_{30}$ ", *JMP*, vol. 3, pp. 870-880, 2012.
- [25] H. Singh, A. Kumar, and K. L. Yadav, "Structural, dielectric, magnetic, magnetodielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic BiFeO_3 - BaTiO_3 ceramics", *Mater. Sci. Eng., B*, vol. 176, pp. 540-547, 2011.
- [26] S. R. Jigajeni, A. N. Tarale, D. J. Salunkhe, P. B. Joshi, and S. B. Kulkarni, "Dielectric, magnetoelectric and magnetodielectric properties in CMFO-SBN composites", *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 2331-2341, 2013.