

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



REDUCCIÓN DEL ESPESOR DEL MATERIAL DIELECTRICO BASE
 $BaTiO_3$ PARA CAPACITORES

TESIS
QUE PRESENTA
EN OPCION AL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

POR
ROMÁN JABIR NAVA QUINTERO

CD. UNIVERSITARIA

OCTUBRE 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Reducción del espesor del material dieléctrico base BaTiO₃ para capacitores” realizada por el M.C. Román Jabir Nava Quintero, con matrícula 0813722, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis

Asesor

Dr. Juan Antonio Aguilar Garib

Asesor

Dra. Sophie Guillemet-Fritsch

Co-Asesor

Prof. Bernard Durand

Co-Asesor

Dr. Martín Edgar Reyes Melo

Revisor

Dr. Félix Sánchez de Jesús

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

División de Estudios de Posgrado
San Nicolás de los Garza, N.L.

Octubre de 2011

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis fue realizado bajo el Programa de Cooperación de Postgraduados (PCP). Este es un convenio entre la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), el Centro Interuniversitario de Investigación e Innovación de Materiales (CIRIMAT por sus siglas en francés) perteneciente a la Universidad de Toulouse III, las empresas Kemet de México S.A. de C.V. y Marion Technologies. Mi agradecimiento a las instituciones antes mencionadas por facilitar la realización del presente trabajo.

De inicio quiero agradecer a la empresa Kemet de México por brindarme la oportunidad de efectuar mi tesis doctoral en la UANL y el CIRIMAT.

En especial, quiero agradecer al Dr. Juan Antonio Aguilar Garib y al Dr. Edgar Reyes Melo, de la UANL, al Pr. Bernard Durand y la Dra. Sophie Guillemet-Fritsch, de la Universidad de Toulouse III, por su dirección académica durante estos tres años. También les agradezco sus valiosos consejos, su tiempo, sus conocimientos y su gran calidad profesional y humana. Mi reconocimiento y agradecimiento a Joseph Sarrias por facilitarme las instalaciones de su empresa, Marion Technologies, así como, los materiales de prueba y las asistencia de sus colaboradores.

Mi reconocimiento y agradecimiento a Edgar Morales Balboa que con su espíritu científico motivó la participación de Kemet de México en este proyecto. Mi reconocimiento también al Dr. Zarel Valdez Nava por sus valiosos consejos,

colaboración y hospitalidad durante mi estadía en Toulouse pero sobre todo a su amistad.

Quiero expresar mi gratitud con el personal del CIRIMAT. Gracias a Isabelle Pasquet, Marie Claire Bartelemy, Jean-Jaques Demai, Abdé Abderahmi por su ayuda a través de sus conocimientos y experiencia. A Celine Combettes por su disponibilidad y consejos sobre la elaboración de estructuras dieléctricas.

Mi agradecimiento a los profesores del programa doctoral en ingeniería materiales (PDIM) de la UANL. Gracias por sus consejos y su disponibilidad. Mi gratitud para Nasser Mohamed por las innumerables discusiones de ciencia que sostuvimos, también por su ayuda y su amistad, a Rodrigo Puente por las discusiones en técnicas de caracterización, a Gilberto Parra y Erika Marques por su valiosa ayuda en el desarrollo de este proyecto, a Jesús Infante por las discusiones en química y sus competencias en microscopía, a Cristophe Tenallieu por su ayuda, a Cristophe Voisin por las discusiones sobre dieléctricos y su ayuda en el laboratorio.

Gracias a mis colegas Nicolas Roussel, Jean-Baptiste Cambon, Julien Escobar, Cristophe Voisin, Guillaume Salek, Olivier Jaubert, Fed Oftinger, Fabien Bourel, Noe Murillo, Jean Puig, Juan Francisco Lua, Karina Cabriales, Josué Aguilar, Lisa Pin, Aneesha Varghese, Audrey Chapelle, Julie Segalini, Laura García, Anthony Pavia, Laurent Maury, Oana Zaberca, y Virginie Vilar. Les deseo éxito en sus trabajos de investigación.

Mi agradecimiento a todo el personal de Kemet de México. Un especial agradecimiento a Leonel Montelongo, gerente de planta, por su apoyo en la disponibilidad de equipos y su apoyo durante el proyecto. Agradezco de igual manera a Penélope González y Andy Henderson por su apoyo y consejos para la fase de sinterizado.

Un agradecimiento muy especial a mi esposa Glenda por su incondicional apoyo y encomiable paciencia durante el desarrollo de este proyecto.

Román Jabir Nava Quintero

Índice

Introducción General	1
Capítulo 1. Introducción	6
1.1 Contexto	6
1.2 Fabricación de CMM	7
1.2.1 Materiales para la elaboración de barbotinas	8
1.2.2 Homogenización de la barbotina	12
1.2.3 Terminaciones y sinterizado	14
1.3 Esfuerzos de la miniaturización de cintas cerámicas con aplicaciones en CCM	14
1.4 Efecto de la estructura y la composición en la permitividad	18
1.4.1 Esfuerzos en la relación tamaño de grano y la permitividad	19
Referencias	22
Capítulo 2. Fundamentos teóricos	26
2.1 Mezclas	26
2.1.1 Mezclas heterogéneas líquido-sólido	28
2.1.1.1 Características de la fase dispersa	28
2.1.1.2 Características de la fase líquida	30
2.2 Balance de interacciones para lograr la metaestabilidad de las dispersiones	31
2.3 Formulación de suspensiones y dispersiones	33
2.4 Reología	33
2.4.1 Tasa y esfuerzo de deformación	34
2.4.2 Comportamientos reológicos	37
2.4.3 Viscoelasticidad	38
2.4.3.1 Prueba en modo oscilatorio	39
2.5 Sinterizado	41
2.5.1 Tipos de sinterizado	42
2.6 Dieléctricos	43
2.6.1 Polarización en dieléctricos	44
2.6.2 Permitividad dieléctrica	46
2.6.2.1 Ferroelectricidad	47
Referencias	48

Capítulo 3. Materiales	49
3.1. Materiales	49
3.1.1 Titanato de bario	49
3.1.2 Solvantes	54
3.1.3 Dispersantes	55
3.1.4 Aglutinantes	56
Referencias	58
Capítulo 4. Métodos experimentales	60
4.1 Barrera de adelgazamiento	61
4.2 Formulación y fabricación de barbotinas	63
4.2.1 Sedimentación	64
4.2.2 Optimización de la suspensión	67
4.2.3 Optimización de la barbotina	67
4.3 Fabricación de cintas cerámicas	68
4.4 Sinterizado de pastillas y cintas	68
4.5 Medidas eléctricas en pastillas y cintas	70
4.6 Técnicas de caracterización	71
4.6.1 Tamaño de partícula	72
4.6.2 Área superficial	73
4.6.3 Análisis térmicos	73
4.6.4 Espectroscopía de masas de plasma acoplado (ICP) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en reflexión difusa (DRFTIR)	73
4.6.5 Espesor de cintas delgadas	73
4.6.6 Perfilómetro	74
4.6.7 Microscopio electrónico de barrido	74
4.6.8 Interferómetro (perfilómetro con luz)	75
4.6.9 Reología de dispersiones	75
4.6.10 Mediciones de densidad	78
4.6.11 Mediciones de tamaño de grano	78
4.6.12 Difracción de rayos X	78
4.6.13 Espectroscopía dieléctrica	79
Referencias	81
Capítulo 5. Resultados y discusión	83
5.1 Barrera de adelgazamiento	83
5.1.1 Relación espesor-viscosidad	83
5.1.2 Velocidad de aplicación	86
5.2 Formulación de suspensiones	88
5.2.1 Sedimentación	88
5.2.2 Efectividad de los dispersantes	90
5.2.2.1 Dispersantes de macromoléculas lineales	91

5.2.2.2 Dispersantes de macromoléculas grafeadas (en bloque)	97
5.2.3 Reología de dispersiones : Efecto del aglutinante	103
5.2.3.1 Dispersiones de la familia de dispersantes lineales	104
5.2.3.2 Dispersiones de la familia de dispersantes grafeados	106
5.3 Fabricación de cintas cerámicas	108
5.3.1 Morfología y relación espesor-formulación	109
5.4 Respuesta microestructural y dieléctrica de cintas sinterizadas	113
5.4.1 Microestructura en las cintas	113
5.4.2 Ferroelectricidad en cintas	117
5.5 Cerámicos masivos (pastillas)	120
5.5.1 Microestructura de cerámicos masivos (pastillas)	121
Referencias	130
Conclusiones Generales y Perspectivas	132
Anexos	

Introducción General

La globalización ha cambiado los hábitos del hombre. Este fenómeno, demanda la transferencia de una enorme cantidad de información, promueve una mayor movilidad de las personas e impulsa la redistribución geográfica entre los centros de fabricación, investigación/tecnología, administración y consumo. De manera que ha nacido una nueva necesidad: la portabilidad. Lo anterior impone un reto importante para mejorar la comunicación y la administración de información entre las personas que se encuentran en los diferentes centros de suministro o consumo. Para cubrir esta necesidad, la industria electrónica ha contribuido con la creación de componentes portátiles, los cuales, logran integrar una mayor cantidad de funciones en un mismo aparato con un consumo energético más eficiente. Por dar un ejemplo, se menciona el caso de los teléfonos celulares que actualmente poseen funciones adicionales como: cámara, video, conexión a una red móvil (Wi-Fi), procesadores de texto, etc. Estas funciones integradas permiten al usuario una interacción importante no solo a nivel local o regional, sino, a nivel mundial.

Es así, que la creciente demanda en integración de un sin número de componentes en un volumen cada vez más pequeño, sin que esto sacrifique su "eficiencia energética", ha dado pie a la creación de dispositivos electrónicos multicapas. De esta manera, después de 30 años, la integración en componentes electrónicos pasivos como los capacitores, ha sido posible gracias a los avances

realizados en los procesos de síntesis e innovación de polvos ferroeléctricos y a la mejora en los procesos de conformación de estos dispositivos.

En lo que respecta a la industria de capacitores cerámicos, la disminución de tamaño o su "miniaturización" es la primera etapa del proceso hacia la integración. No obstante, la miniaturización no es solo un concepto de dimensiones, es más bien, la resultante por efecto de la disminución en la cantidad de material que conlleva a un cambio en la resultante de sus propiedades intrínsecas. El proceso industrial de fabricación de capacitores cerámicos multicapa (CCM) recae en la elaboración de una dispersión (suspensión + dispersante) que contiene un polvo cerámico. Posteriormente, ésta es depositada en forma de cinta al ser deformada bajo la acción de una fuerza de corte. Es por esto último que es válido pensar que al optimizar las propiedades viscoelásticas de la dispersión se puede controlar el espesor de la cinta cerámica durante el proceso de tape casting.

La motivación del presente trabajo es el conocimiento de los materiales para fabricar cintas cerámicas, así como, las interacciones que tienen estos durante el procesamiento, tales como el estado de agregación, los fenómenos de adsorción, la presencia de dipolos inducidos y permanentes. Dicho conocimiento permitirá obtener las condiciones necesarias para optimizar los procesos de elaboración de la cinta. Una vez obtenidas las cintas se someterán a un tratamiento térmico y a una caracterización eléctrica con el fin de obtener una estructura densa y que guarde propiedades dieléctricas aptas para conformar un capacitor.

Específicamente, el siguiente trabajo trata sobre el conocimiento de los fenómenos a nivel molecular y las interacciones a escala nanométrica necesarias para el desarrollo de compuestos dieléctricos de mejor desempeño. De modo que el resultado de este trabajo aporta el conocimiento tecnológico que permita fabricar CCMs de mejor desempeño en base a los actuales.

El objetivo de este trabajo, es proponer los materiales y las condiciones de procesamiento que permitan fabricar cintas cerámicas con espesores inferiores a 3.5 μm . Especial atención se pondrá en la comprensión de los fenómenos físicos asociados al procesamiento. Es por ello que una de las aportaciones de este trabajo ha sido el establecimiento de un método que permite formular dispersiones en base a sus características viscoelásticas.

En base a lo anterior, se plantea como hipótesis que la disminución de la viscosidad y el control de las propiedades viscoelásticas en la dispersión de partículas nanométricas permitirán obtener cintas cerámicas homogéneas de espesores delgados. Por esta razón, se han empleado métodos de sedimentación y reología que han permitido la comprensión de fenómenos a nivel molecular y el desarrollo de dispersiones aptas para fabricar cintas delgadas por el procedimiento de "tape casting".

El presente trabajo contribuye a la línea de desarrollo de producto para una aplicación determinada, en este caso CCM de alta capacitancia. Es por ello que las cintas obtenidas han sido densificadas y dispuestas en un arreglo de capacitor mono capa.

El trabajo se compone de cinco capítulos:

- En el primer capítulo se realiza una breve reseña de los materiales y el procedimiento de elaboración de barbotinas (dispersiones). Así también como el estado del arte de la reducción de espesor de cintas dieléctricas por tecnología de cintas “gruesas”, como el “tape casting”.
- En el segundo capítulo se definirán las nociones y conceptos utilizados a través de este trabajo desde un punto de vista fenomenológico.
- En el tercer capítulo, se describen las propiedades de los polvos cerámicos utilizados para elaborar las bandas, así como de los diferentes aglutinantes, plastificantes, solventes y dispersantes utilizados para preparar las suspensiones.
- En el cuarto capítulo, se describen las diferentes etapas de elaboración de cintas cerámicas “gruesas”. También los métodos de caracterización utilizados para polvos, cintas y cerámicos masivos (pastillas).
- En el quinto capítulo, se presentan los resultados experimentales obtenidos de la elaboración de cintas. Se hace la discusión sobre la formulación de dispersiones (barbotina) y su aplicación en forma de cintas, la microestructura y las propiedades eléctricas dadas por los materiales iniciales y la microestructura desarrollada por el tratamiento térmico.

En la conclusión se enlistan los puntos más significativos de este trabajo y sugerencias que pueden servir como punto de partida para otros temas de investigación relacionados.

Introducción

1.1 Contexto

El avance tecnológico de los capacitores cerámicos está ligado al desarrollo de los circuitos electrónicos integrados donde las directrices son la miniaturización y la eliminación de metales preciosos que los componen para reducir el costo de fabricación [C1.1, C1.2, C1.3]. Como ya se ha mencionado, la miniaturización es la primera etapa del proceso de integración y nuestra motivación en el presente trabajo.

Respecto a la miniaturización de capacitores cerámicos multicapa (CCM), se busca reducir el volumen del dispositivo y el espesor del dieléctrico. Este volumen útil tiene una relación que es directamente proporcional al área efectiva de acuerdo a la ecuación $V = NSe$. De manera que, la reducción en el volumen (V) se refleja en el incremento de la razón C/V , la cual se define como la "capacidad volumétrica" del capacitor, $\frac{C}{V} = \frac{\epsilon}{e^2}$. La expresión de la capacitancia para un capacitor es:

$$C = \frac{N\epsilon_0\epsilon_r S}{e} \quad (\text{E1.1})$$

donde,

ϵ_0	Permitividad del vacío ($= (36\pi)^{-1} \cdot 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)
ϵ_r	Permitividad relativa del dieléctrico
N	Cantidad de electrodos

S	Espesor del dieléctrico
e	Área efectiva entre electrodos

Es por ello que durante el curso de los últimos 20 años las investigaciones en el desarrollo de CCM más eficientes han estado orientadas a:

- El desarrollo de nuevos sistemas dieléctricos con permitividades “colosales” y de bajas pérdidas,
- La reducción del espesor de las cintas cerámicas. La cual, ha pasado de algunas decenas de micrómetros a tan solo algunos micrómetros, incrementando hasta en un orden de magnitud la “capacidad volumétrica” (C/V) [C1.1].

De las dos líneas de desarrollo antes mencionadas, es la última la que demanda el uso de polvos de granulometrías y composición perfectamente controladas.

1.2 Fabricación de CCM

El proceso de fabricación mostrado en la figura 1.1 es el método industrial más popular y está basado en la tecnología de “tape casting”. Este proceso, permite elaborar cintas que al ser apiladas componen dispositivos con altos valores de capacitancia en volúmenes del dispositivo muy pequeños.

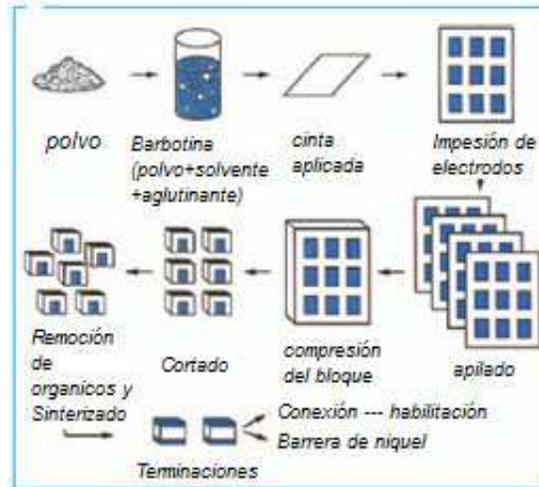


Figura 1.1. Proceso de fabricación de capacitores cerámicos multicapa [C1.1].

1.2.1 Materiales para la elaboración de barbotinas

En español la cantidad de definiciones dentro de la rama cerámica es poco clara debido a la escasa publicación del tema en el idioma; y es común utilizar los términos técnicos empleados en el idioma inglés (i.e. tape casting) o hasta del francés (i.e. barbotina). Esto presenta un reto para mantener los conceptos claros cuando se documenta en el idioma español. Así, el término barbotina comprende suspensiones compuestas de: cerámico en polvo, solvente y aglutinante. Mientras que para la técnica de fabricación de cintas por la acción de un esfuerzo de corte a través de una cuchilla se emplea el término "tape casting". Industrialmente el método de fabricación de cintas cerámicas más utilizado en CCM es el "tape casting" el cual necesita de la elaboración previa de una barbotina. Este término denota una mezcla de fases dispersas que poseen en conjunto una baja viscosidad. Sin embargo, para ir de acuerdo al carácter científico de este trabajo se

utilizaran los conceptos utilizados en la teoría coloidal [C1.4, C1.5] y será en el capítulo siguiente donde estableceremos los términos a utilizar para en el siguiente trabajo. Por lo pronto en esta sección se utilizará el término barbotina.

La naturaleza de los elementos que componen las barbotinas determina la capacidad para procesarlas en forma de cintas cuando se someten a esfuerzos de corte [C1.6 -C1.14]. A continuación se detalla el papel que tiene cada uno de los constituyentes dentro de la formulación de una barbotina:

- El **polvo cerámico** es el material que presenta las propiedades dieléctricas deseadas en el caso de procesamiento de CCM. La materia prima, en forma de polvo, facilita la manipulación para fabricar geometrías complejas. Los diferentes métodos de síntesis [C1.15-C1.17] determinan las propiedades finales del polvo, las cuales, juegan un papel preponderante en la conformación de la cinta y en las propiedades finales de los CCM. Estas propiedades son: la composición química en la partícula, el área superficial, la razón iónica Ba/Ti, la morfología, la estructura cristalina y la distribución de tamaños de grano.
- El **solvente** es el medio que transporta las partículas. Facilita la distribución homogénea de los ingredientes (polvo cerámico, dispersante, plastificante, aglutinante,...) El solvente es la fase mayoritaria y puede ser de naturaleza acuosa o no acuosa. En la actualidad, son los sistemas no acuosos, los utilizados para fabricar cintas cerámicas delgadas por su mejor control de la viscosidad de la

dispersión y el secado de la cinta. Es por ellos que el uso de mezclas azeotrópicas son recomendables para generar la volatilización homogénea durante el secado [C1.11, C1.18-C1.20].

- El ***dispersante*** o agente activo de superficie (surfactante por su término contraído en inglés; surface active agent) se compone de moléculas anfifílicas. Este material brinda un estado meta estable a las partículas contenidas en el medio solvente y generando la distribución homogénea a través de bloquear la re-agregación por efecto de los mecanismos de tipo: electroestático, estérico o una combinación de ambos. Los dispersantes pueden tener un carácter iónico, no iónico o “zwitteriónico”. La reducción de la energía libre es la fuerza motriz para el mecanismo de adsorción tenso-activo entre dos fases, en el caso de una barbotina, la partícula y la cadena polimérica del dispersante. Por otro lado, la compatibilidad entre el dispersante y el medio, así como la concentración óptima del dispersante en el medio pueden ser determinadas por métodos como la sedimentación [C1.21-C1.24], reología en modo estático [C1.7-C1.9, C1.11, C1.12, C1.19, C1.25] y de mediciones de potencial zeta [C1.7-C1.9, C1.19, C1.25]. Con respecto a las formulaciones no acuosas, los dispersantes iónicos como los fosfato ester y los no iónicos como los copolímeros grafiados (también llamados “poliméricos” solamente) son los más citados en la literatura para este tipo de dispersiones. Sin embargo, no se han encontrado referencias de

publicaciones en el estudio de propiedades viscoelásticas en estos tipos de sistemas. Las cuales pueden brindar información sobre las interacciones de carácter elástico a una escala molecular. Por su parte, los dispersantes eficaces para la dispersión del BaTiO₃ y otros óxidos en medios no acuosos han representado históricamente un reto para investigadores e ingenieros [C1.21, C1.22, C1.24, C1.26, C1.27]. De manera tal que, la concentración óptima del dispersante mejora las funciones de dispersión de partículas y modera el contenido de compuestos orgánicos u otros elementos que pueden afectar las propiedades eléctricas una vez sinterizada la estructura [C1.9].

- El ***plastificante*** mejora las características mecánicas de las bandas en verde. Reducen la intensidad de las interacciones entre los enlaces responsables de la cohesión mecánica, aumentando la movilidad, reduce la temperatura de transición vítrea (T_g) y la viscosidad [C1.22].
- El ***aglutinante*** es un polímero compuesto por macromoléculas de alto peso molecular (con respecto a los solventes y el dispersante). Tiene una fuerte influencia sobre las características mecánicas de la cinta formada después de secada permitiendo una densificación óptima de la cinta en verde [C1.6, C1.11, C1.18]. Existen diferentes tipos de aglutinantes: vinílicos, acrílicos, celulosa, aglutinantes acuosos (alcohol polivinílico, latex, etc.) e hidrocarburos. Sin embargo, la selección del aglutinante está en función de la atmósfera de sinterizado. Debido a que

este debe ser fácilmente eliminado en vista de evitar una alta concentración de carbono residual.

Los diferentes aditivos reportados en la literatura para la formulación de barbotinas (dispersiones) están se muestran en la tabla 1.I:

Tabla 1.I. Aditivos comúnmente utilizados para la elaboración de barbotinas [C1.6]

Material	Naturaleza
Solvente	Tricloroetileno
	Tolueno
	Xileno
	Acetona
	Metil etil cetona
	Etanol
	Butanol
Dispersante	Aceite de pescado
	Fosfato éster
	Acido poli-acrílico de sales de amonio
	Polímeros grafiados o en bloque
Aglutinante	Metacrilato de metilo
	Butiral de polivinilo
	Acrilato de polivinilo
	Alcohol de polivinilo
	Dibutil ftalato
	Butil-benzil ftalato
Plastificante	Polietileno glicol

1.2.2 Homogenización de la barbotina

Se han reportado diferentes combinaciones de los constituyentes utilizados para la elaboración de barbotinas. A fin de evitar la adsorción competitiva de los

diferentes constituyentes en la superficie de las partículas cerámicas, es imperativo efectuar la elaboración de la barbotina en dos etapas [C1.6, C1.12, C1.18] como se detalla a continuación:

1. El polvo se dispersa en el solvente con la ayuda de un dispersante cuyas cadenas se adsorben a la superficie de las partículas cerámicas. La adición del dispersante ayuda a la distribución homogénea y estable de las partículas en el medio. Esta etapa tiene una gran influencia sobre las características de las cintas en verde [C1.13].
2. La homogeneidad en la distribución de partículas a través del tiempo se logra mediante la estabilización de la barbotina con la incorporación de un aglutinante y un plastificante. Estos últimos aseguran la cohesión y flexibilidad de la cinta en verde después de la evaporación del solvente. Esta etapa tiene una gran influencia sobre la densificación y microestructura del componente sinterizado [C1.13].

La dosificación correcta de los ingredientes condiciona las propiedades reológicas de la barbotina. También, bajo condiciones óptimas, puede ser posible obtener cintas cerámicas uniformes y homogéneas por el método de "tape casting". Este proceso de fabricación de cintas es ampliamente utilizado en la industria y en laboratorios de la industria electrónica. Por este método la cinta se conforma aplicando un esfuerzo de corte a velocidad constante mediante una cuchilla en una base plana que asegura un depósito uniforme.

Al momento de formarse la cinta el proceso de evaporación comienza. En el proceso siguiente (figura 1.1), la banda aplicada y seca se despega en forma de hojas regulares que son impresas previamente mediante serigrafía con una tinta que contiene pigmentos metálicos y formarán los electrodos internos. Después las cintas son apiladas y prensadas a aproximadamente 70°C para tener una mejor cohesión del bloque. Posteriormente, los bloques son cortados en condensadores individuales.

1.2.3 Terminaciones y sinterizado

Los capacitores son sinterizados a temperaturas que van de los 800°C a 1400°C según la naturaleza del material. Los contactos eléctricos entre los electrodos internos y los circuitos exteriores se realizan mediante terminaciones por medio de un proceso de "dip coating" (impregnación al remojar) de pastas que contienen pigmentos metálicos.

La tinta se seca y se sinteriza mediante un tratamiento térmico que va de 700°C a 900°C. Una vez sinterizada, la terminal es cubierta mediante la electrodeposición de una barrera protectora y otra soldable.

1.3 Esfuerzos de la miniaturización de cintas cerámicas con aplicaciones en CCM

En la figura 1.2 se muestran los desarrollos industriales y científicos en el campo de cintas "gruesas" y "delgadas". Las tendencias y los desarrollos de

materiales y procesos durante la carrera de la miniaturización son descritos en la literatura [C1.3, C1.28-C1.31]. No obstante, el proceso de "tape casting" es aun el método de fabricación de cintas "gruesas" más popular.

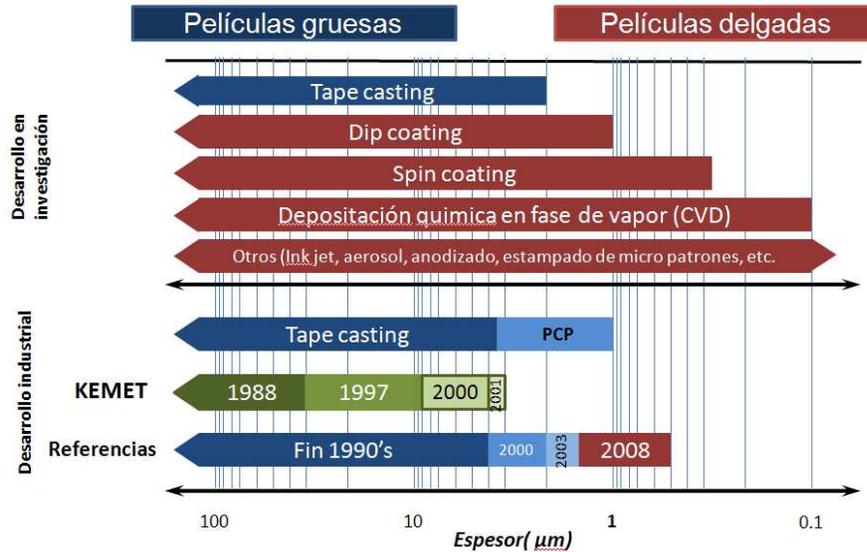


Figura 1.2. Estado del arte de los avances académicos e industriales de cintas "delgadas" y "espesas" para aplicaciones de CCM.

Por otra parte, dentro del marco de este trabajo se pretende la comprensión y desarrollo de cintas "gruesas" con espesor menor a 3.5 μm por el método de "tape casting". Como se señaló en la introducción, la motivación de este trabajo pretende la comprensión de la miniaturización de bandas cerámicas, lo cual, se integra a la política estratégica de nuestros colaboradores, Kemet de México y Marion Technologies.

Los trabajos que tratan sobre la reducción del espesor de cintas "espesas" reportados en la literatura son enlistados a continuación:

- Sakabe et al. [C1.32] de la corporación Murata reportan la fabricación de cintas cerámicas de espesor de 1.6 μm a partir de un sistema no acuoso. Los polvos de titanato de bario, con un tamaño de grano medio de 150 nm, son sintetizados por la vía "hidrotermal". Sin embargo, ni el dispersante, ni los aglutinantes utilizados son detallados. Más aun ellos reportan la capacitancia equivalente en los CCM partiendo de las cintas fabricadas. Más tarde, Sakabe [C1.33] expone resultados de CCM de espesores de 3 μm fabricados por "tape casting" y otros tantos por "deposito químico en fase de vapor" (MOCVD por sus siglas en inglés) para reducir el espesor de cintas.
- Nguyen et al. [C1.16] reportan resultados de la caracterización micro estructural y eléctrica de cintas "gruesas" de BaTiO_3 (figura 1.3). Estas cintas de espesores entre 1.5 y 2.0 mm de espesor de polvos cerámicos sintetizados a partir de métodos denominados como de "química suave". De hecho, estos autores son los únicos en reportar la permitividad de una mono capa elaborada por "tape casting".
- Barbier [C1.6] reporta en su trabajo el desarrollo de CCM constituidos por $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (comúnmente llamado CCTO), un material conocido por sus propiedades dieléctricas colosales. Reportan la evolución de la permitividad en función al espesor de las cintas de CCTO y demuestran que esta relación dista de ser lineal en la gama entre de 30 a 400 μm pues a partir de un cierto valor (figura 1.4) hay una marcada caída en

permitividad. Sin embargo hay que considerar que el comportamiento de las cintas de CCTO es diferente a aquellas de BaTiO₃.

- Cho et al. [C1.34] trabajaron con polvos de titanato de bario de tamaños de 100 y 400 nm con diferentes grados de butiral de polivinil (PVB). Ellos sugieren que para obtener cintas de espesores de 1 μm la viscosidad debe ser inferior a 100 mPa·s (a 100 s⁻¹).

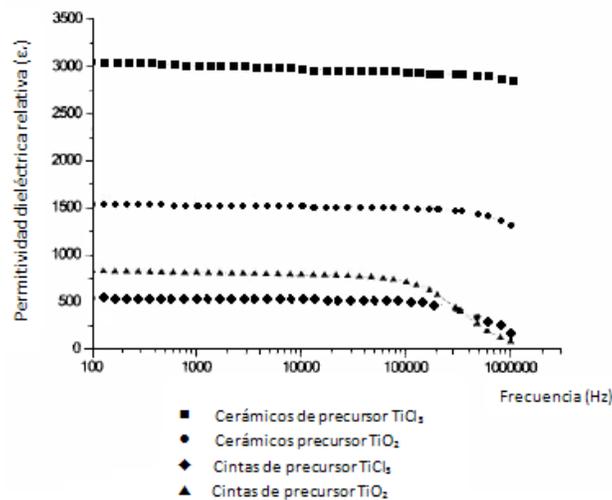


Figura 1.3. Variación de la permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) en función de la frecuencia para cerámicos y cintas de BaTiO₃ preparadas a partir de dos tipos de precursores [C1.16].

Es evidente que el número de publicaciones respecto al desarrollo y elaboración de cintas de espesor alrededor de 1 μm mediante "tape casting" es escaso. Es muy probable que la mayor parte de esos resultados no sean publicados debido a que representan una ventaja competitiva entre los diferentes fabricantes de capacitores u otros dispositivos pasivos. Es esto lo que abre un campo para la investigación siendo que la información es limitada. Por otra parte, la

tecnología de cintas delgadas permite la fabricación de cintas “delgadas” con espesores iguales o menores a 1 μm . No obstante, estas técnicas aun tienen el reto de obtener estructuras multicapas con volúmenes al menos iguales a los que se obtienen por las técnicas de películas “gruesas” [C1.31, C1.2].

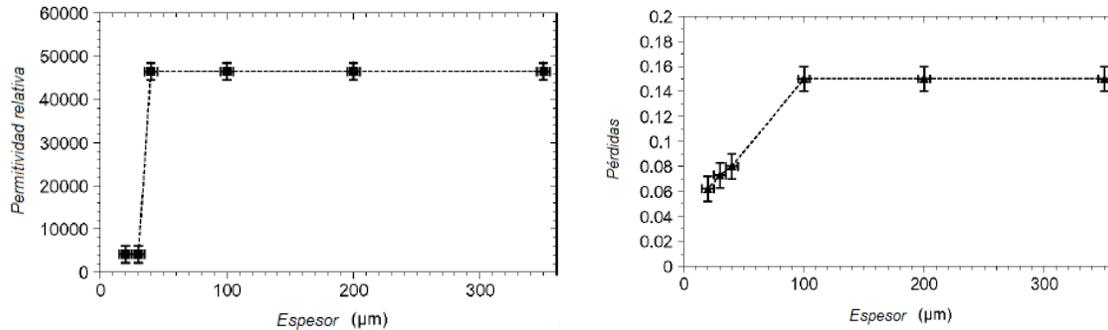


Figura 1.4. Variación de la permitividad relativa (a) y de pérdidas (b) en función del espesor de cinta de CCTO (1 kHz, a temperatura ambiente) [C1.6].

1.4 Efecto de la estructura y la composición en la permitividad

Es sabido que la permitividad de un capacitor a base de BaTiO_3 está en función de la composición química, la densidad de sinterizado, la estructura cristalina y el tamaño de grano; y es esta última la que ha sido motivo de numerosos estudios debido a que la reducción en espesor entre electrodos representa una disminución en la cantidad de granos apilados y conlleva a un decremento en el valor de permitividad dada la cantidad de materia disponible para interactuar con las líneas de campo eléctrico. De manera que las investigaciones en materiales ferroeléctricos se han realizado bajo la forma de

polvo [C1.17] y/o como cuerpo masivo (pastilla) después del sinterizado [C1.35, C1.36, C1.16]. En este trabajo se tiene interés en las propiedades de las estructuras ya densificadas en forma de cinta y pastilla.

1.4.1 Esfuerzos en la relación tamaño de grano y la permitividad

La relación entre el tamaño de grano y la permitividad dieléctrica en cerámicos masivos (pastillas) ha sido ampliamente reportada [C1.1]. Tal es el caso del de la curva $\epsilon = f(T)$ mostrada en la figura 1.5 para estructuras compuestas por BaTiO₃. Se observa que dicha relación no es directamente proporcional, de hecho, el valor de permitividad tiene un máximo de hasta cinco veces su valor de referencia para estructuras con granos cercanos a 1 micrométero.

Es la figura 1.5, la cual condensa el estado del arte de los diferentes estudios que correlacionan la permitividad relativa en función del diámetro medio de grano. Así, se puede concluir que el diámetro medio de granos es del orden de 0.7 a 0.8 μm . Las diferencias observadas de un autor a otro corresponden a los diferentes métodos de preparación de muestras y a los procedimientos de medición (tabla 1.II).

Por su parte Bell [C1.40] reporta el estado del arte de las teorías propuestas y conocidas para el titanato de bario con respecto al tamaño de grano y su respuesta en permitividad. De hecho él muestra una relación proporcional entre el tamaño de dominio y la raíz cuadrada del tamaño de grano. Recientemente, el entendimiento en la relación tamaño de grano-permitividad se ha ampliado por el

desarrollo de tratamientos térmicos de sinterizado y los métodos experimentales presentados por diversos autores [C1.43-C1.46], los cuales, con sus resultados promueven la teoría sobre la densidad de dominios propuesta por Artl et al [C1.39].

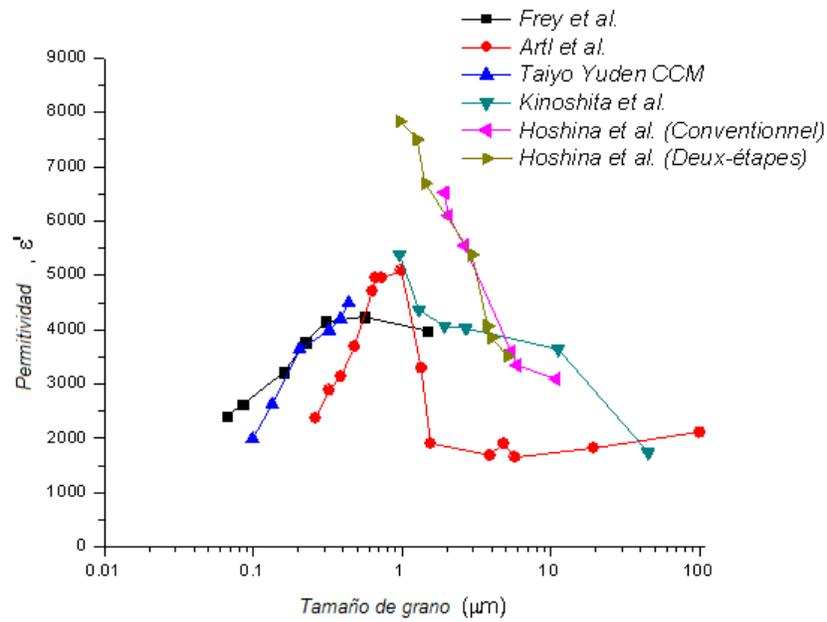


Figura 1.5. Permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r a 25°C) de estructuras de BaTiO_3 en función al tamaño promedio de grano [C1.28].

Tabla 1.II. Condiciones de preparación de pastillas cerámicas y los métodos de medición.

	Hoshina et al. [C1.28]	Kinosita et al. [C1.37]	Frey et al. [C1.38]	Artl et al. [C1.39]
Método de síntesis	Hidrotermal	Oxalato	Metóxyethoxide	Hidrotermal y oxalato
Tamaño de partícula	100 nm	300 nm	30 nm	No especificado
Razón Ba/Ti	0.998	No especificado	No especificado	1.002
Presión de conformado (pastilla)	200 MPa (20 °C)	No especificado	8 GPa (700°C)	1 GPa (1080 - 1120°C)
Aditivos	No especificado	No especificado	No especificado	No especificado
Espesor de pastilla	No especificado	No especificado	0.3 mm	0.3 mm
Sinterizado	Convencional y dos etapas	Convencional	Convencional	Convencional
Tamaño de grano (MEB)	En superficie	En superficie	En fractura	En superficie
Método	No especificado	No especificado	Intercepto Lineal Medio	No especificado
Tratamiento térmico post-sinterizado	No especificado	No especificado	Sí	1 h a 1100 °C
Condición de medición de permitividad (dε/dT)	Frecuencia a temperatura ambiente	Temperatura ± 5 °C/h	Temperatura - 4 °C/h	Temperatura 5 °C/h

En resumen, la dependencia de las propiedades dieléctricas en relación con el tamaño de grano es un aspecto importante en aras de la miniaturización de los componentes electrónicos, dejando aun un campo abierto a la investigación.

Referencias

- [C1.1] BEAUGER (A.), HAUSSONNE (J.M), NIEPCE (J.C.)- *Condensateurs*. [E1-925], p. 1-18, **2003**
- [C1.2] RANDALL (M.), SKAMSER (D.), KINARD (T.), QAZI (J.), TAJUDDIN (A.)- *Thin film MLCC*, Electronic Components, Assemblies & Materials Association (ECA), Arlington, VA. CARTS Symposium Proceeding, Albuquerque, NM. March 2007, p. 1-12, **2007**
- [C1.3] KISHI (H.), MIZUNO (Y.), CHAZONO (H.)- *Base-metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives*, Jap. J. of App. Phys., 42, p. 1-15, **2003**
- [C1.4] CABANE (B.)- Formulations des dispersions. [J2-185]. *Traité Génie des procédés*, **2003**
- [C1.5] LEWIS (J.A.)- *Colloidal Processing of Ceramics*, J.Amer.Cer.Soc., 83 [10], p. 2341-2359, **2000**
- [C1.6] BARBIER (B.)- Elaboration et caractérisation de condensateurs à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, **2009**
- [C1.7] YOON (D.H.), LEE (B.I.)- *Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part I: Optimization using design of experiments*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, p. 739-752, **2004**
- [C1.8] YOON (D.H.), LEE (B.I.)- *Effects of excess barium ions on aqueous barium titanate tape properties*, J. Amer. Cer. Soc., 87[6], pp. 1066-107, **2004**
- [C1.9] BOSCHINI (F.), RULMONT (A.), CLOOTS (R.), MORENO (R.)- *Rheological Behavior of BaZrO_3 suspensions in non-aqueous media*, Cer. Int., 35, p. 1007-1013, **2009**
- [C1.10] ZHANG (Y.), BINNER (J.)- *Tape casting aqueous alumina suspensions containing a latex binder*, J. Mater. Sci., 37, p. 1831-1837, **2002**
- [C1.11] VINOTINI (V.), SING (P.), BALASUBRAMANIAN (M.)- *Optimization of barium titanate nanopowder slips for tape casting*, J. Mater. Sci., 41, p. 7082-7087, **2006**
- [C1.12] TSENG (W.J.), LIN (C.L.)- *Effect of PVB on the rheological properties of BT powder in ethanol-ISP mixtures*, Mater. Lett., 57, p. 223-228, **2002**
- [C1.13] CHARTIER (T.), JORGE (E.)- *Dispersion Properties of BaTiO_3 Tape-casting Slurries*, J. Eur. Ceram. Soc., p. 387-393, **1993**
- [C1.14] PAIK (U.), HACLEY (V.A.), CHOI (S.C.), JUNG (Y.G.)- *The effect of electrostatic repulsive forces on the stability of BaTiO_3 particles suspended in non-aqueous media*, Coll. Surf. A, 135, p. 77-88, **1998**

- [C1.15] PITAN (C.), HENNINGS (D.), WASER (R.)- *Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2[1], p. 1-14, **2005**
- [C1.16] NGUYEN (D.Q.), LEBEY (T.), CASTELAN (P.), BLEY (V.), BOULOS (M.), GUILLEMET-FRITSCH (S.), COMBETTES (C.), DURAND (B.)- *Electrical and Physical Characterization of Bulk Ceramics and Thick Layers of Barium Titanate manufactured using Nanopowders*, ASM Int., 16, p. 626-634, **2007**
- [C1.17] YOON (D.H.), LEE (B.I.)- *BaTiO₃ properties and powder characteristics for ceramic capacitors*, J. Cer. Proc. Res., 3[2], p. 41-47, **2002**
- [C1.18] BHATTACHARJEE (S.), PARIA (M.K.), MAITI (H.S.)- *PVB as a Dispersant for barium titanate in a non-aqueous suspension*, J. Mater. Sci., 28, p. 6490-6495, **1993**
- [C1.19] TSENG (W.J.), WANG (S.R.)- *Dispersion and rheology of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol-isopropanol solvents*, J. Electroceram, 18, p. 197-204, **2007**
- [C1.20] MISTLER (R.E.), TWINAME (E.R.)- *Tape Casting: Theory and Practice*, Wiley-American Ceramic Society; 2 edition, **2000**
- [C1.21] MIKESKA (K.), CANNON (R.)- *Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate Proceedings of a special conference of the 85th Annual Meeting of the American Ceramic Society*, held on April 24-27, Chicago Illinois, p. 164-183, **1983**
- [C1.22] CHARTIER (T.), JORGE (E.)- *Dispersion Properties of BaTiO₃ Tape-casting Slurries*, J. Eur. Ceram. Soc., p. 387-393, **1993**
- [C1.23] REDY (S.B.), SINGH (P.P.), RAGHU (N.), KUMAR (V.)- *Effect of type of solvent and dispersant on NANOPZT powder dispersion for tape casting slurry*, J. of Mat. Sci., 37, p. 929-934, **2002**
- [C1.24] FOWKES (F.M.), MOSTAFA (M.A.)- *Acid-Base Interactions in polymer adsorption*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17[1], pp. 3-7, **1978**
- [C1.25] YONGHENG (Z.), BINNER (J.)- *Tape casting aqueous alumina suspensions containing a latex binder*, J. Mater. Sci., 37, p. 1831-1837, **2002**
- [C1.26] CHU (L.W.), PRAKASH (K.N.), TSAI (M.T.), LIN (I.N.)- *Dispersion of nano-sized BaTiO₃ powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC*, J. Eur. Ceram. Soc., 28, p. 1205-1212, **2008**
- [C1.27] MIZUTA (S.), PARISH (M.) and BOWEN (H.K.)- *Dispersion of BaTiO₃ powders (Part I)*, Cer. Int., 10, p. 43-48, **1984**
- [C1.28] HOSHINA (T.), TAKIZAWA (K.), LI (J.), KASAMA (T.), KAKEMOTO (H.), TSURUMI (T.)- *Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics*, Jap. J. of Appl. Phys., 47 [9], p. 7607-7611, **2008**

- [C1.29] *Evolving Capacitors: Monolithic Ceramic Capacitors Part 1*, MURATA Technical Report online
- [C1.30] *Evolving Capacitors: Trends Beyond Size/Thickness reduction Part 2*, MURATA Technical Report online
- [C1.31] KISHI (H.), MIZUNO (Y.), CHAZONO (H.),- *Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives*, Jap. J. of Appl. Phys., 42, p. 1-15, **2003**
- [C1.32] SAKABE (Y.), WADA (N.), IKEDA (J.), HAMAJI (Y.).- *Ceramics for Ultra-thin Dielectric Layer of Multilayer Ceramic Capacitors*, IEEE, 98, p. 565-569, **1998**
- [C1.33] SAKABE (Y.).- *Recent Development in Multilayer Ceramic Capacitors*, Ceramic Volume Transactions, Vol. 97, Multilayer Electronic Ceramic Devices, ed. J.-H. Jean, T.K. Gupta, K.M. Nair, and K. Niwa, pp. 3-15, Am. Cerm. Soc., Westerville, OH, **1999**.
- [C1.34] CHO (C.W.), YEO (J.G.), JUNG (Y.G.), PAIK (U.).- *Green microstructure and mechanical properties of BaTiO₃-poly(vinyl butyral) tape-cast bodies*, J. of Mat. Sci. Lett. 22, p. 1639-641, **2003**
- [C1.35] JUNQUEIRA (J.), GHOZES (P.).- *Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films*, Nature, 422, p. 506-509, **2003**
- [C1.36] Lu (H.A.), Wills (L.A.), Wessels (W.).- *Electrical properties and poling of BaTiO₃ thin films*, Appl. Phys. Lett., 64[22], p. 2973-2975, **1994**
- [C1.37] KINOSHITA (K.), YAMAJI (A.).- *Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys., 47, p. 371-373, **1976**
- [C1.38] FREY (M.H.), XU (Z.), PAYNE (D.A.).- *The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics*, Ferroelectrics, 206[1, p. 337-353], **1998**
- [C1.39] ARTL (G.), HENNINGS (D.), DE WITH (G.).- *Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys., 58[4], p. 1619-1625, **1985**
- [C1.40] BELL (A.J.).- *Grain Size effects in Barium Titanate-Revisited*, IEEE, p. 14-17, **1995**
- [C1.41] HOSHINA (T.), KIGOSHI (Y.), HATTA (S.), TAKEDA (H.), TSURUMI (T.).- *Domain Contribution to Dielectric Properties of Fine-Grained BaTiO₃ Ceramics*, Jap. J. of App. Phys., 48, 09KC01, **2009**
- [C1.42] SAKURAI (N.), BOJAN (V.), STAPLETON (J.J.), YANG (G.Y.), RANDALL (C.A.), MIZUNO (Y.), CHAZONO (H.).- *Surface Instability in High Surface Area Complex Oxides: BaTiO₃ Study*, Jap. J. of App. Phys., 48, 61404-1-61404-7, **2009**

- [C1.43] WADA (N.), TANAKA (H.), HAMAJI (Y.), SAKABE (Y.).- *Microstructure and Dielectric Properties of Fine-Grained BaTiO₃ ceramics*, Jap. J. of App. Phys., 35 , p. 5141-5144, **1996**
- [C1.44] POLOTAI (A.), BREECE (K.), DICKEY (E.), RANDALL (C.).- *A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 88[11], p. 3008-3012, **2005**
- [C1.45] KARAKI (T.), YAN (K.), ADACHI (M.).- *Barium titanate Piezoelectric Ceramics Manufactured by Two-Step Sintering*, Jap. J. of App. Phys., 46[10B], p. 7035-7038, **2007**
- [C1.46] HIS (C.S.), CHEN (Y.C.), JANTUNEN (H.), WU (M.J.), LIN (T.C.).- *Barium titante based dielectric sintered with a two-stage process*, J. Eur. Ceram. Soc., 28, p. 2581-2588, **2008**

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

En el capítulo 1 se presentaron los conceptos sobre la formulación de dispersiones. Sin embargo, y con el fin de reforzar la discusión científica, este capítulo se dedicará a la definición de las nociones y los conceptos utilizados durante el presente trabajo desde un punto de vista fenomenológico. También se ha decidido dividir este capítulo en cuatro secciones, las cuales son: mezclas, reología, sinterizado y dieléctricos.

2.1 Mezclas

En la naturaleza, los diferentes estados de la materia coexisten e interactúan buscando siempre el equilibrio. En el caso del procesamiento de materiales, dichas interacciones son promovidas externamente. De modo que durante la transformación de materiales para la fabricación de componentes se pueden tener la combinación de diferentes estados. Dicha combinación puede estar presente a diferentes escalas. De manera que si existe una combinación a una escala atómica, iónica o molecular se puede considerar que se tiene una "solución verdadera" (figura 2.1).

A manera de ejemplo se puede citar para este caso: agua y cloruro de sodio, o tolueno y etanol. Por otro parte, si la escala de combinación es mayor, entonces se puede hablar de una mezcla. Las mezclas se caracterizan por la distinción de dominios homogéneos (fases) dentro de otra.

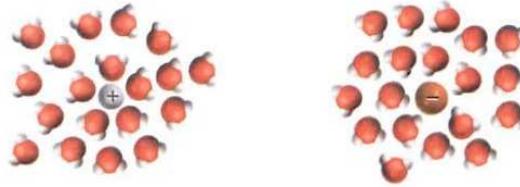
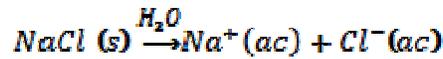


Figure 2.1. Hidratación de iones Na⁺ et Cl⁻ [2.1].

A manera de ejemplo podemos citar para este caso: agua y cloruro de sodio, o tolueno y etanol. Por otro parte, si la escala de combinación es mayor, entonces podemos hablar de una mezcla. Las mezclas se caracterizan por la distinción de dominios homogéneos (fases) dentro de otra.

En la tabla 2.I [C2.2, C2.3] se reportan las diferentes posibilidades de mezclas en base a los estados de la materia y que ha sido clasificada por convención puesto que no existe una base científica para establecer otra clasificación.

Por su parte, la elaboración o diseño de mezclas se denomina “formulación” y su campo de aplicación es muy amplio. A este respecto, y como parte de este trabajo, el interés está puesto sobre la formulación de dispersiones.

Tabla 2.I. Clasificación de los diferentes tipos de mezclas heterogéneas			
Fase continua o dispersante (fase A)	Fase dispersa (fase B)		
	Sólido	Líquido	Gas
Sólido	Compositos	Porosos	Porosos
Líquido	Dispersiones	Emulsiones	Espumas
Gas	Humos	Aerosoles	

2.1.1 Mezclas heterogéneas líquido-sólido

Considerando que la aplicación de las dispersiones (sólido/líquido) puede ser muy diversa se han creado otras clasificaciones dentro de ésta. Así, han aparecido las denominadas dispersiones coloidales donde el término coloidal refiere al tamaño de las partículas con una dimensión dentro del rango de 10^{-3} y $1 \mu\text{m}$ [C2.3]. Como la elaboración de dispersiones (técnicamente llamadas barbotinas) por la técnica de "tape casting" se realiza en dos etapas para efecto de homogenización se establecerán los conceptos a utilizar en este trabajo para diferenciar la dispersión a través de su proceso de elaboración. Se define como una suspensión a la mezcla de polvo, solvente y dispersante y como una dispersión al conjunto de materiales que conforman la suspensión con la adición de un aglutinante y un plastificante. Si bien los tamaños de partícula en los polvos utilizados en este trabajo están dentro de la gama que establece el término coloidal no se utilizará dicho término. Por lo que respecta al presente trabajo el desarrollo de cintas delgadas estará fundamentado a la formulación de suspensiones y dispersiones.

2.1.1.1 Características de la fase dispersa

Normalmente la fase dispersa en una dispersión está en forma de polvo. Es decir, que está se compone por una gran cantidad de partículas submimétricas de diversos tamaños y formas. Por su parte, el tamaño de partícula juega un papel importante por su relación con fenómenos relacionados con estructura cristalina, la tendencia a la agregación, la superficie y el apilamiento, así como, la reactividad

durante el sinterizado. La selección de la granulometría esta en función a la aplicación. Sin embargo, determinarla experimentalmente no es un caso sencillo pues esta depende de la morfología de todas las partículas y que al final se engloba en un valor promedio referenciado a un diámetro. Por lo que es importante tener una idea de la distribución de tamaño, ya sea por otras técnicas, y utilizar métodos estadísticos para su adecuada descripción. Otro reto que impone el tener una distribución es su determinación experimental debido a que los resultados son muy dependientes del método de análisis y la consideración en el algoritmo de conversión a longitud.

Las técnicas más populares para la caracterización del tamaño de partícula de rango submicrométrico son:

- La microscopía electrónica de barrido (MEB) con una resolución que va de algunos micrómetros hasta algunos nanómetros (una magnificación entre 10x hasta 300,000x). En las imágenes obtenidas es posible medir las partículas con gran precisión en una sola dimensión; el resultado está en función al número de partículas medidas ($D[1,0]$), lo cual representa una desventaja. Con la ayuda de un método estadístico como el modelo lineal promedio (GLM, por sus siglas en inglés) podemos obtener los valores representativos dentro de un valor promedio.
- La sedimentación, que se fundamenta en la ecuación de Stokes [C2.2, C2.4], y consiste en el registro de la precipitación de partículas a través del tiempo. Para este método es preferible que las muestras estén bien diluidas.

- La difracción estática de luz permite medir las partículas en un medio muy diluido. La medición se realiza cuando las partículas atraviesan un haz laser y la luz transmitida, refleja y difractada es registrada en posiciones específicas en un transductor, el cual, está previamente calibrado a un volumen de partícula promedio ($D[4.3]$)[C2.5] del cual se reporta el diámetro basado en el supuesto del volumen de una esfera.

Las tres técnicas tienen ventajas y desventajas por lo que se puede a la determinación del tamaño de partícula como es un proceso complejo que necesita de herramientas estadísticas para la caracterización de las distribuciones obtenidas, además de, ser aconsejable complementarla con otra técnica para obtener una idea más precisa del polvo utilizado en la formulación.

Por otro parte, el tamaño de partícula y la morfología están ligados al área superficial, la cual, es importante en los procesos de dispersión y sinterizado. Otra característica que no puede ser dejada de lado es la pureza y reactividad de la superficie, la cual, tiene una fuerte influencia sobre los mecanismos de adsorción y estabilidad en las dispersiones.

2.1.1.2 Características de la fase líquida

Mientras a movilidad de los átomos en un sólido está limitada a la vibración de la malla (fonón) en el estado líquido los átomos poseen más grados de libertad respecto a su movilidad. Lo que significa que en el estado líquido estos pueden desplazarse por toda la fase según con la facilidad que les permita el medio. Según la estructura y la

composición de los átomos o moléculas estos tienen características diferentes, así como, diferentes tipos de interacciones entre ellos y con otras fases. En estado líquido son estas interacciones las que se pueden clasificar en tres tipos [C2.2, C2.3]: interacciones debidas a la polaridad electrónica de las moléculas, interacciones entre dipolos permanentes e interacciones por enlaces por puentes de hidrógeno. Las interacciones antes mencionadas definirán sin duda los parámetros de solubilidad [C2.2] y la compatibilidad entre los aditivos que conforman la formulación. Como la polaridad electrónica del medio tiene influencia en las interacciones ya mencionadas estos se pueden clasificar en dos familias: líquidos no polares (hidrocarburos, aceites) y líquidos polares (alcoholes, cetonas, acetonitrilo).

2.2 Balance de interacciones para lograr la metaestabilidad de las dispersiones

Las dispersiones son sistemas dinámicos a nivel molecular que a nivel macroscópico guarda un estado metaestable. Es decir, al interior de la formulación se desarrolla una competencia entre las fuerzas de gravitación sobre las partículas, los procesos de mojado por los solventes, la reducción de la energía libre mediante la reducción del área total en la interfase mediante la evolución del crecimiento de agregados.

Los mecanismos que promueven las causas de inestabilidad son: la sedimentación, agregación, el envejecimiento o agregación y la reactividad. Por esta

razón, es conveniente reducir la rapidez de estos fenómenos para conservar la homogeneidad de la dispersión para lo cual se utilizan tres tipos de mecanismos:

- Las repulsiones creadas por un medio iónico, que se denomina repulsión electrostática, debidas a la presión osmótica de las capas de iones formadas alrededor de las partículas las cuales se oponen al paso de otra partícula para formar un agregado.
- Las repulsiones creadas por macromoléculas adsorbidas, denominada repulsión estérica, debidas a la presión osmótica de las macromoléculas de solvente sobre las del medio que generan una capa de iones y que es el origen de la protección.
- Reemplazo de la fase líquida por una sólida.

Entonces, las características a considerar antes de formular y asegurar un adecuado balance de interacciones son:

- El estado de las partículas en función a su morfología, los grupos presentes en la superficie como contaminantes y la distribución de tamaños,
- las propiedades dieléctricas de los líquidos utilizados,
- la conformación estructural y funcionalización de los dispersantes.

Existen teorías que permiten valorar el efecto de cada ingrediente en la formulación, así como la teoría DLVO (desarrollada por Derjaguin y Landau, así como, por Verwey y Overbeek, de ahí su nombre) la cual describe las interacciones entre dos partículas esféricas ionizadas, sumergidas en un líquido ionizado. Sin embargo, en una dispersión cerámica, como la del interés de este trabajo, existen una gran cantidad de

interacciones que dan al mismo tiempo por la gran cantidad de especies que la conforman provocando un grado más caótico en cuanto a las interacciones de estos, limitando a los modelos teóricos disponibles. Por esta razón, el balance de las interacciones debe ser determinado por métodos experimentales, tales como la reología.

2.3 Formulación de suspensiones y dispersiones

En el presente trabajo se han formulado suspensiones y dispersiones de titanato de bario con varios tamaños de partícula en el rango submicrométrico en diferentes medios no acuosos. Como consecuencia del tamaño, las atracciones entre partículas serán fuertes provocando que la dispersión tienda a ser inestable por los fenómenos de agregación, los cuales, pueden ser evitados mediante la creación de repulsiones a larga distancia y con la misma intensidad [C2.2-C2.6] ya que el medio es no polar o más bien dicho débilmente polar y no será obstáculo para la agregación de partículas. Es por esta razón que se utilizan agentes de superficie o dispersantes, los cuales generan mecanismos de bloqueo a la agregación, más aparte, también se somete a un proceso de dispersión mecánica (molido de baja energía) para fragmentar los agregados y ayudar a la adhesión del dispersante.

2.4 Reología

Es la ciencia que estudia la deformación de un material bajo la acción de una fuerza de corte. A pesar que las mediciones de reología se soporta en modelos que consideran el sistema como un medio continuo, las respuestas pueden correlacionarse

con la composición molecular de los materiales de estudio [C2.7]. Aparte, es una técnica adecuada para determinar: las características de metaestabilidad en una formulación, las características para procesar un material (conformado y transporte), la concentración óptima de un ingrediente, así como también, ayudar al entendimiento de los movimientos e interacciones que hay a nivel molecular.

Los materiales de análisis pueden estar en estado sólido, líquido, o incluso en una combinación de estos (dispersión). Ampliaremos la definición del estado sólido el cual definimos como un arreglo periódico a nivel atómico agregando la característica de que este no se deforma con su propio peso (tiempo de relajación $\tau \rightarrow \infty$). Por otro lado, a la definición del estado líquido como un estado que posee un grado de entropía mayor en comparación al sólido debido a la movilidad de los átomos y moléculas por todo el volumen siendo estadísticamente similar en todo el sistema. Agregando la característica de que en este estado el sistema se deforma bajo el efecto de su propio peso (tiempo de relajación $\tau \rightarrow 0$). La importancia de distinguir ambos estados se da por el hecho que en el presente trabajo la caracterización y diseño de dispersiones se realizará mediante el uso de la reología.

2.4.1 Tasa y esfuerzo de deformación

Empezando por citar el ejemplo clásico de la deformación de un fluido entre dos capas bajo la acción de una fuerza de corte sobre una de las placas (figura 2.2).

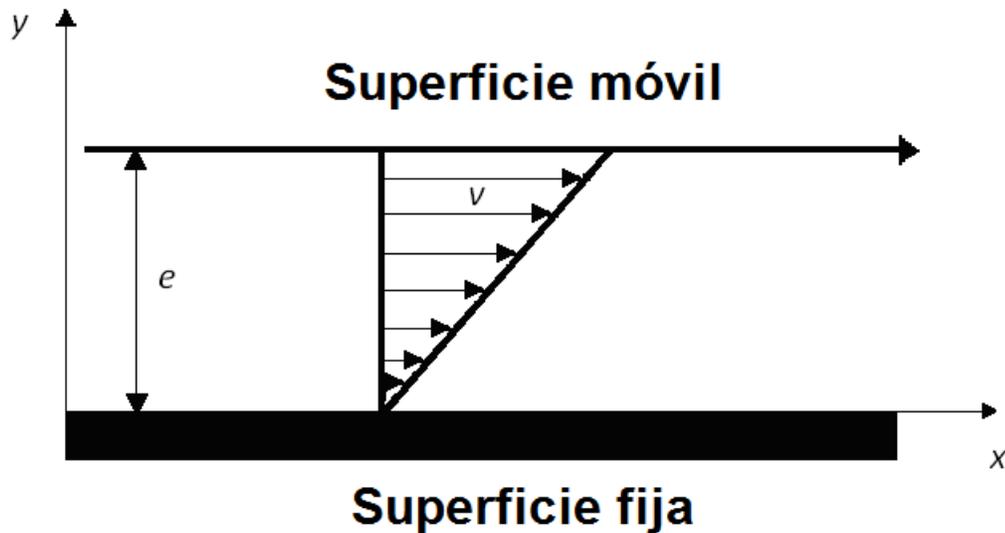


Figura 2.2. Fluido deformado entre dos placas paralelas.

Bajo el efecto de corte el material se deforma desplazándose las moléculas en planos paralelos entre ellas a velocidades diferentes. La fuerza es tal que se asegura un régimen laminar en el fluido. En base al esquema, se identifican dos variables que permiten caracterizar la deformación de manera cuantitativa:

- La tasa de deformación que se caracteriza por la variación en la velocidad entre capas (en el eje y) que corresponde a la razón de velocidad (v) y espesor (e) del fluido o muestra (figura 2.2). Entonces la tasa de deformación no solo depende de la velocidad con la que se desplaza la placa de corte, sino, también del espesor deformado (EC2.2). Siendo la velocidad una razón de longitud por unidad de tiempo divididas por la longitud del espesor, las unidades resultantes son segundo inverso (s^{-1}). De acuerdo con la figura 2.2 la deformación (γ) es,

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (\text{EC2.1})$$

Derivando la deformación respecto al tiempo, se obtiene la tasa de corte,

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{EC2.2})$$

- La otra es el esfuerzo de corte generado por la fuerza de corte aplicada que produce un desplazamiento relativo entre capas donde existen fuerzas de fricción entre ellas. Las fuerzas se ejercen tangencialmente a la superficie por lo que se tiene el hábito de reportar la fuerza en la superficie del fluido y definir así el esfuerzo de corte (σ) que tiene como unidad el pascal (Pa).

$$\sigma \propto \dot{\gamma} \quad (\text{EC2.3})$$

Entonces la respuesta en deformación está en función a:

- La resultante de fuerzas que se oponen a deformar el material, las cuales están dadas por fenómenos que se desarrollan a una escala atómica y que pueden ser de carácter eléctrico, gravitatorio o magnético. Mientras a escala macroscópica pueden ser por conformaciones estructurales de gran distancia como el cruzamiento de estructuras como en el caso de las cadenas poliméricas.
- La temperatura, la cual, tiene una gran influencia sobre la estructura definida por su energía interna ($U = H - TS$),
- La historia de procesamiento mecánico y térmico del material.

La proporcionalidad entre esfuerzo y tasa de corte representa el grado de oposición del material a deformarse, para pasar a una igualdad es necesario un

coeficiente de proporcionalidad, que en este caso, se denomina viscosidad (η) y se expresa en (Pa·s). Desde un punto de vista matemático tanto el esfuerzo de corte como la tasa de deformación son tensores de primer orden, y están relacionados por la viscosidad que es un tensor de segundo:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{EC2.4})$$

Cuando la viscosidad a condiciones isotérmicas tiene un comportamiento constante se hablará de un líquido newtoniano pero si esta relación no es proporcional entonces el comportamiento será no newtoniano.

2.4.2 Comportamientos reológicos

Los gráficos que muestra la evolución de la deformación en función a la tasa de deformación se denominan reogramas, los cuales resumen el conjunto de propiedades de deformación en la muestra. Por convención se ha establecido una serie de comportamientos de acuerdo a la forma de la curva en el reograma [C2.7]. Así se distinguen (figura 2.3):

- El comportamiento pseudoplástico, cuando el fluido se vuelve menos viscoso ("más fluido") conforme el esfuerzo se incrementa;
- El comportamiento dilatante, cuando el fluido se vuelve más viscoso (más espeso) conforme el esfuerzo se incrementa;
- El comportamiento plástico que se presenta cuando el material se deforma hasta estar sometido a cierto esfuerzo crítico.

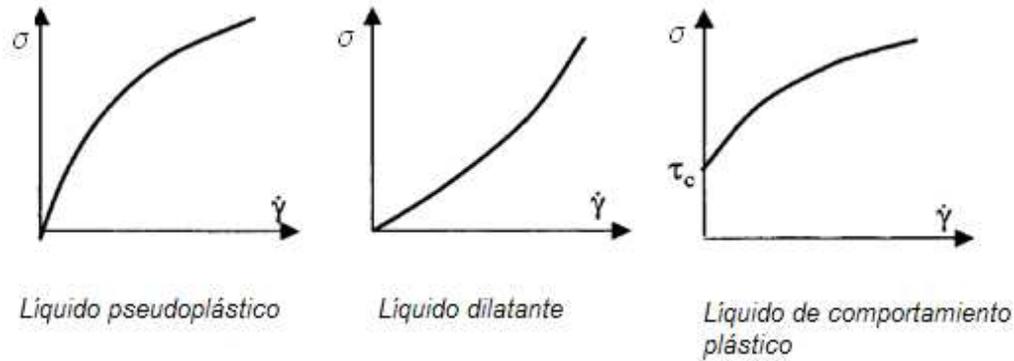


Figura 2.3. Reograma de los diferentes comportamientos [C2.7].

Con lo anterior podemos notar que los materiales que presentan comportamientos no newtonianos son más complejos y están relacionados directamente con su configuración estructural.

2.4.3 Viscoelasticidad

En la naturaleza los materiales tienen un comportamiento complejo, es decir tiene una componente elástica (definida por la ley de Hooke) y una viscosa (definido por la ley de Newton), lo que se denomina viscoelástico. El origen de este comportamiento está en la estructura interna del material, y las condiciones de temperatura y frecuencia de la aplicación de la fuerza a las cuales se le someta. Además la información obtenida por los reogramas de viscosidad contra tasa de deformación o de esfuerzo de corte contra tasa de deformación dan información de sobre las características viscosas del material, sin embargo, estas no dan información de la parte elástica del sistema. Es por ello, que se puede utilizar otro tipo de análisis mediante la aplicación de un impulso oscilatorio para deformar el material, el cual

permitirá explorar el comportamiento de los diferentes grupos que componen la muestra.

2.4.3.1 Prueba en modo oscilatorio

Este tipo de prueba también llamada dinámica, es importante para el conocimiento de las propiedades reológicas del material. Dicha prueba consiste en la aplicación de una fuerza de corte oscilatoria con una frecuencia ω a la muestra de estudio. No se trata de un régimen transitorio, sino, de un régimen armónico permanente. Lo que significa que durante el movimiento periódico la ondas correspondientes el esfuerzo $\sigma(t)$ y la tasa de deformación $\dot{\gamma}(t)$ evolucionan de manera sinusoidal con respecto al tiempo, con la misma frecuencia pero con un ángulo de desfaseamiento entre ellos (figura 2.4).

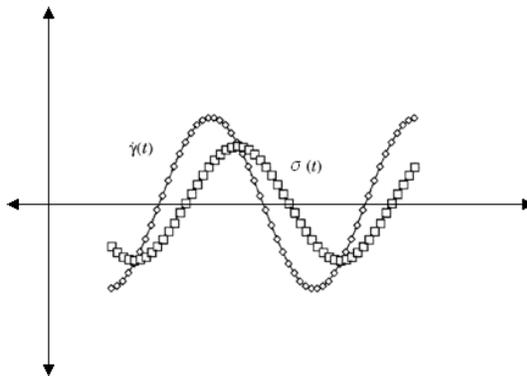


Figura 2.4. Señales de esfuerzo y tasa de deformación en un análisis oscilatorio [C2.7].

A partir del análisis de las señales sinusoidales de esfuerzo y tasa de deformación es posible definir un cierto número de variables viscoelásticas (dinámicas) características de la muestra, estas son:

- El desfase δ entre la tasa de corte y el esfuerzo (figura 2.4)
- La razón $G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$ o σ_0 y γ_0 que representan respectivamente las amplitudes máximas del esfuerzo y la deformación. A esta razón se le denomina módulo de deformación o rigidez [C2.6] y se expresa en pascales (Pa).

La deformación y el esfuerzo en función del tiempo pueden ser arbitrarias pero como toda señal periódica es posible transformarlas en una serie de Fourier en el espacio de frecuencia. Así entonces el esfuerzo varía como,

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{EC2.5})$$

y,

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (\text{EC2.6})$$

De ahí se tiene que,

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 (\cos + i \sin \delta)} \quad (\text{EC2.7})$$

Donde,

$$G' = G^* \cos \delta \quad (\text{EC2.8})$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (\text{EC2.9})$$

Así, la energía elástica conservada y restituida durante un periodo es proporcional a G' , el módulo elástico (o de conservación); mientras la energía disipada por fricción debido a la viscosidad durante el mismo ciclo es proporcional a G'' , el módulo viscoso (o de pérdida). El desfase δ se relaciona con los módulos por la relación

$$\tan \delta = G''/G' \quad (\text{EC2.10})$$

El cual sería de 0° (para un sólido elástico perfecto, si $G''=0$) y 90° (para un líquido puramente viscoso que no tiene componente elástica, $G' =0$). Cabe señalar que δ y $\tan \delta$ se denominan *ángulo de pérdida* y *tangente de pérdida*.

La dependencia de las variables reológicas oscilatorias en función a la frecuencia resultan en una especie de filtro donde solo se existe respuesta de los grupos que tienen tiempos respuesta cercanos las frecuencias de pulsación utilizadas [C2.8]. Esta propiedad amplía la gama de caracterización de los materiales de estudio, como lo son, en el caso de este trabajo, las dispersiones; las características dinámicas brindan información sobre los grupos que componen la estructura, siendo una técnica importante para el desarrollo de dispersiones de alto rendimiento [C2.9].

2.5 Sinterizado

Es un proceso térmico que puede ser descrito como el paso de una estructura granulada compactada a un material coherente al aplicarle calor [C2.10]. En sentido estricto el proceso de sinterizado como un fenómeno físicoquímico activado por la energía de superficie del sistema cuando se calienta el material. Los factores que tienen influencia durante el sinterizado son la composición, el apilamiento de partículas, la morfología y el tamaño de partícula, los esfuerzos en el material, el método de síntesis y la atmósfera de sinterizado.

2.5.1 Tipos de sinterizado

Desde un punto de vista físicoquímico, es posible distinguir tres tipos de procesos de sinterizado, de acuerdo a las reacciones que se producen dentro del material:

- **Sinterizado en fase sólida**, donde los constituyentes permanecen en estado sólido durante su procesamiento. El densificado se produce por la unión y el cambio de forma de los granos. Este proceso es utilizado para cerámicos "técnicos" donde la pureza de las fronteras de grano es importante en las propiedades finales [C2.10],
- La **vitricación** que corresponde a la aparición de una fase vítrea durante el calentamiento, la cantidad es la adecuada para reducir la porosidad. Es un sinterizado que comprende diversos constituyentes.
- El **sinterizado en fase líquida**, para la cual la cantidad de líquido que se genera es el necesario para permitir el reacomodo de partículas y mejorar los puntos de contacto entre granos. Este proceso también comprende diversos constituyentes, es decir, es polifásico.

En el caso del sinterizado en fase sólida en materiales policristalinos existen una serie de mecanismos que se enlistan en la tabla 2.II. De estos mecanismos todos promueven la unión de partículas, sin embargo, solo algunas promueven la densificación, como los mecanismos 3, 4, 5 y 6. Por otro lado, los mecanismos que no aportan a la densificación del material (1 y 2) son los que disminuyen el proceso mediante la reducción de área superficial lo que representa la energía motriz para el

desarrollo del sinterizado. Las propiedades de los cerámicos que son obtenidos por los procesos de vitrificado y fase sólida están condicionados por la naturaleza de la fase líquida que se forma en las fronteras de grano durante el enfriamiento.

Tabla 2.II. Tipos de transporte de materia por contacto de partículas [C2.10, C2.11].

Mecanismo	Transporte	Fuente de materia
1	Trasporte de gas	Superficie de granos
2	Difusión superficial	Superficie de granos
3	Difusión en volumen	Superficie de granos
4	Difusión en volumen	Uniones de granos
5	Difusión de fronteras de granos	Uniones de granos
6	Deformación plástica	Volumen

2.6 Dieléctricos

Son materiales capaces de almacenar energía en forma de carga eléctrica de manera que su propiedad electromagnética fundamental es la de ser polarizables por un campo eléctrico [C2.12]. La polarización se da por la interacción onda-materia que genera desplazamientos de tipo iónico, molecular, atómico o electrónico. Un material dieléctrico que se somete a la acción de un campo eléctrico presentará un momento (\vec{p}) debido a la orientación de dipolos (N) y con esto una polarización \vec{P} [C2.13, C2.14].

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (\text{EC2.11})$$

La polarización de un material es posible cuando:

- Los dipolos permanentes están disponibles dentro de la estructura, tales como, iones, moléculas y cargas libres.
- Los dipolos inducidos que se generan bajo la acción de un campo eléctrico, tal como, la deformación de nubes electrónicas.

Por su parte, un aislante es una sustancia que tiene una pobre conductividad eléctrica y que se utiliza para separar conductores con potenciales diferentes. Su naturaleza depende de sus bandas de energía disponibles están llenas o vacías por lo que los electrones no tienen un camino a través bajo el efecto de un campo eléctrico [C2.12]. Se puede dar el caso en que con base en esta definición un dieléctrico pueda ser clasificado dentro de la familia de los aislantes.

2.6.1 Polarización en dieléctricos

Existen diferentes tipos de polarización (figura 2.5):

- **Polarización electrónica** : el desplazamiento de la nube de electrones con respecto al núcleo del átomo crea una polarización cuyo el tiempo de relajación es corto $\approx 10^{-15}$ s, entonces se tiene:

$$\vec{P}_e = N \alpha_e \vec{E}_l \quad (\text{EC2.12})$$

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (\text{EC2.13})$$

Donde la polarización electrónica (P_e) depende del número de moléculas (N) por unidad de volumen, la constante α_e depende del radio atómico y el campo local (E).

- **Polarización iónica:** la aplicación de un campo externo produce un desplazamiento mutuo de los iones constituyentes de las moléculas, los cuales están en órdenes de tiempos de relajación de 10^{-13} a 10^{-12} s.
- **Polarización dipolar o de orientación:** los momentos dipolares eléctricos presentes de manera permanente a nivel molecular o de una celda unitaria en una red cristalina son la causa de esta polarización.
- **Polarización interfacial:** resulta de la acumulación de cargas libres en la superficie y/o a las uniones de granos en el caso de cerámicos. De manera que, la movilidad de cargas libres (electrones o iones) del centro del material con respecto a las interfaces permite aumentar la polarización efectiva del material aun cuando no existan dipolos microscópicos, o bien, el material tenga una polarización electrónica débil.

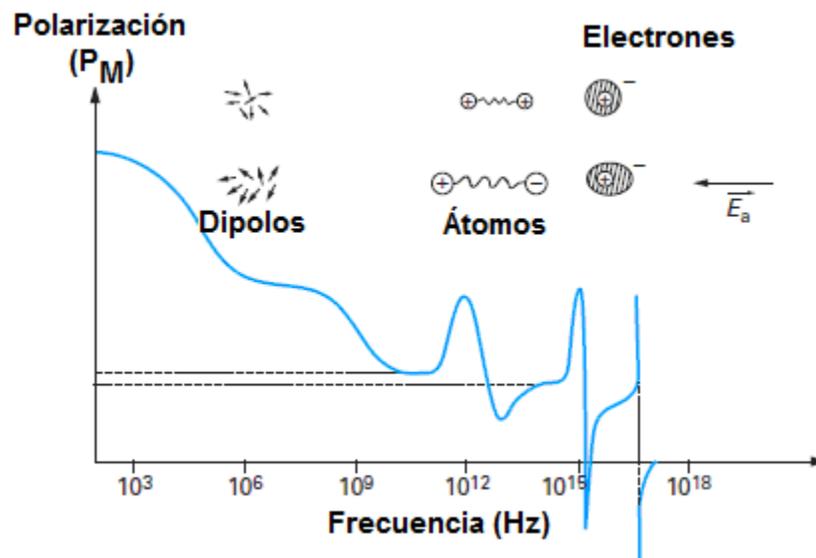


Figura 2.5 Polarización molar P_M , o polarización reportada para una molécula, en función a la frecuencia. [C2.12]

2.6.2 Permitividad dieléctrica

La polarización de un material dieléctrico se debe a la orientación de dipolos en dirección del campo aplicado. Este fenómeno de orientación es la manifestación de la permitividad del material y está en función a la cantidad de materia, estructura y composición del material. Es por ello, que la mayor parte de los dieléctricos utilizados en la electrónica son homogéneos, lineales e isótropos [C2.12], $\vec{P} \propto \vec{E}$,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{EC2.14})$$

Donde la constante χ es la susceptibilidad eléctrica.

Si la polarización total es la suma de cada tipo de polarización, y cada tipo está bajo la influencia de los fenómenos de relajación y de resonancia en función a la frecuencia [C2.14], la respuesta a cierta frecuencia está representada por la permitividad dieléctrica compleja que depende de la polarización y el campo eléctrico de acuerdo a la fórmula [C2.14]:

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon^*(\omega)E(\omega) \quad (\text{EC2.15})$$

con,

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (\text{EC2.16})$$

Para cuantificar las pérdidas de los dipolos que no tienen una polarización reversible tenemos la relación,

$$\tan \delta = (\epsilon''(\omega))/(\epsilon'(\omega)) \quad (\text{EC2.17})$$

Sobre la figura 2.6 se resume esquemáticamente los diferentes mecanismos de relajación y de resonancia responsables de las variaciones de ϵ' y ϵ'' .

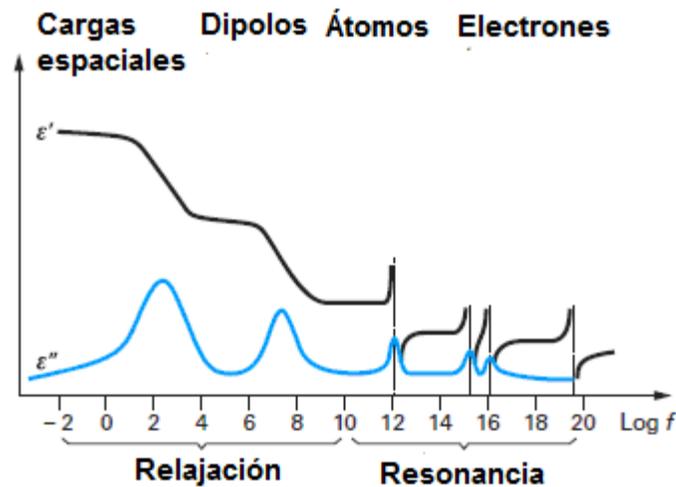


Figura 2.6. Variación de la polarización de una molécula (P_M) en función a la frecuencia [C2.14].

2.6.2.1 Ferroelectricidad

Son materiales ferroeléctricos los compuestos poliatómicos que son muy polarizables y tienen la característica de poseer un dipolo no centro simétrico, el cual ejerce un campo eléctrico local fuerte y no nulo, lo que genera una polarización remanente. Y es éste el que cambia de sentido bajo la aplicación del campo eléctrico cuando el valor es superior a cierto umbral, llamado campo coercitivo. La polarización remanente y el campo coercitivo son las dos características de la ferroelectricidad, estas son apreciables en el ciclo de histéresis del material ferroeléctrico [C2.15].

Referencias

- [C2.1] CHANG (R.), COLLEGE (W.).- *Química Séptima Edición*, México, McGraww-Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V., **2002**
- [C2.2] CABANE (B.).- *Formulations des dispersions*. [J2-185]. *Traité Génie des procédés*, **2003**
- [C2.3] LEWIS (J.A.).- *Colloidal Processing of Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 83 [1], p. 2341-2359, **2000**
- [C2.4] TADROS (T.F.).- *Applied Surfactants : Principles and Applications*. Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, **2005**
- [C2.5] Rawle (A.).- *Basic Principles of Particle Size Analysis*, Malvern Instr. Ltd., www.malvern.com, e-learning, p. 1-8
- [C2.6] TSENG (W.J.), WANG (S.R.).- *Dispersion and rheology of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol-isopropanol solvents*, J. Electroceram. , 18, p. 197-204, **2007**
- [C2.7] COUSSOT (P.), GROSSIORD (J.L.).- *Comprendre la rhéologie*. France, EDP Sciences, **2001**
- [C2.8] BARONI (P.), MENDIL-JAKANI (H.), NOIREZ (L.).- *Innovations pour une mesure complète des propriétés viscoélastiques des fluides* [RE 145 -1]. *Innovation matériaux avancés*, **2010**
- [C2.9] MALKIN (A.Y.).- *Rheology fundamentals*. Canada, ChemTec publishing, **1994**
- [C2.10] BERNACHE-ASSOLLANT (D.), BONNET (J.P.).- *Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide* [AF 6 620]. *Traité Génie des procédés*, **2005**
- [C2.11] RAHAMAN (M.N.).- *Ceramic Processing and Sintering Second Edition*, USA, CRC Press, **2003**
- [C2.12] FOURNIE (R.), COEHLO (R.).- *Diélectriques bases Théoriques* [D 2 300]. *Traité Génie électrique*, **2000**
- [C2.13] KAO (K.C.).- *Dielectric Phenomena in Solids :with emphasis on physical concepts of electronic processes*. USA, Elsevier Inc., **2004**
- [C2.14] MAGLIONE (M.), DECOURT (R.).- *Matériaux diélectriques* [K 722]. *Constantes Physicochimiques*, **2010**
- [C2.15] GODEFROY (G.).- *Ferroélectricité* [E 1 870]. *Traité Electronique*, **1996**

Capítulo 3. Materiales

En todo proceso, las propiedades finales del producto dependen de los materiales utilizados. Por ejemplo, como se mencionó en el capítulo 2, la influencia del estado de la superficie en la metaestabilidad de la suspensión de partículas nanométricas de cerámica. Otro ejemplo puede ser el efecto de la composición química de las materias primas sobre la microestructura final en los cerámicos sinterizados. Es por ello, que en el presente capítulo se describen las propiedades de los materiales utilizados para conformar cintas delegadas de BaTiO₃.

3.1 Materiales

3.1.1 Titanato de bario

El óxido utilizado en este trabajo ha sido el titanato de bario, que es uno de los electrocerámicos más estudiados. Su estructura cristalina es del tipo perovskita pues está descrita por la fórmula ABO₃. Donde A y B son cationes que se encuentran en los estados de oxidación +2 y +4 y el ion con la carga más elevada es un metal de transición. Los cristales de BaTiO₃ tienen un fuerte carácter iónico con una estructura que puede ser descrita por el apilamiento regular de iones de Ba²⁺, Ti⁴⁺ y de O²⁻ como se muestra en la figura 3.1.

La configuración cristalina del titanato de bario depende de la temperatura, el tamaño de grano, la pureza química, los defectos cristalinos y los esfuerzos residuales. De tal modo que los granos de polvo de tamaño micrométrico presentan cuatro transiciones de fase a baja temperatura (<300 °C).

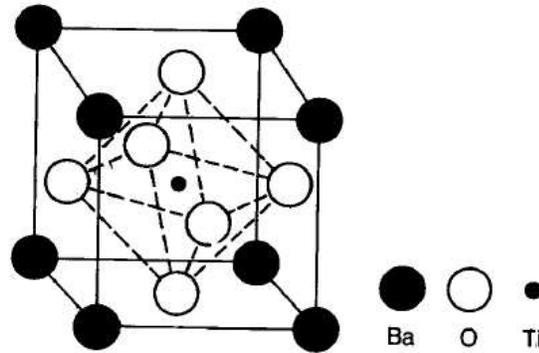


Figura 3.1. Estructura del titanato de bario.

A temperaturas por arriba de la temperatura de transición cúbica-tetragonal, llamada por convención temperatura de Curie (T_c), el ion Ti^{4+} queda atrapado en el centro de la malla en un arreglo cúbico. Por debajo de los $125^\circ C$ la estructura se torna inestable, la malla sufre una deformación progresiva casi instantánea y los iones sufren desplazamientos de sus posiciones relativas al arreglo cúbico y la estructura pasa a un arreglo tetragonal. La modificación de estas posiciones en la malla se representa generalmente por desplazamientos en sentido inverso de los iones O^{2-} y del ión Ti^{4+} con respecto a los iones Ba^{2+} los cuales se suponen fijos. El ión Ti^{4+} se desplaza en uno de sus ejes cuaternarios $[100]$, $[010]$ o $[001]$ de la estructura ideal de la perovskita. El desplazamiento de los iones O^{2-} se traduce en una deformación del octaedro TiO_6 que representa un eje de simetría de orden 4 (figura 3.1). Esta transición de tipo "orden-desorden" confiere una polarización remanente (o espontánea) debido a la polarización de la malla. A una temperatura de alrededor $0^\circ C$, la estructura de $BaTiO_3$ cambia a un arreglo ortorrómbico. El eje polar es paralelo, en referencia, a uno de los ejes binarios de la estructura cúbica. Si la temperatura es inferior a $100^\circ C$, la estructura se transforma a un arreglo

ortorrómbico donde el eje es paralelo, en referencia, a uno de los ejes ternarios de la estructura cúbica.

Se utilizaron dos polvos de BaTiO₃ elaborados por la empresa Marion Technologies; y dos más seleccionados de la variedad comercial de Sakai Chemical en función a los criterios de pureza (>99%), morfología tipo esférica, y tamaño de partícula. Una quinta muestra de polvo, comercializado por Fuji, fue seleccionada como referencia debido a que ya se utiliza por Kemet de México.

La tabla 3.I agrupa las características de los polvos, tal como se recibieron, que han sido determinadas en este trabajo. En el Anexo A se muestran los datos técnicos dados por el fabricante.

Tabla 3.I. Características físico-químicas de los polvos de BaTiO ₃ .						
Muestra		BT01	BT02	MT02	MT03	HPBT**
Fabricante		Sakai Chemical Co.	Sakai Chemical Co.	Marion Technologies	Marion Technologies	Fuji
Tamaño de partícula						
Distribución de tamaño de partícula D[1,0] ^a (nm)	D ₁₀	69	191	61	108	0.77
	D ₅₀	153	308	111	175	799
	D ₉₀	479	741	219	237	2906
Tamaño de partícula promedio D[4,3] ^b (nm)		102 454 (distribución bimodal)	241 587 (distribución bimodal)		91 550 1445 11482 (distribución multi-modal)	91 630 1445 (distribución multi-modal)
Área superficial ^c (m ² /g)		12.5	7.3	11.8	7.2	1.7
Estructura y composición						
Ba/Ti ^d (+/- 2%)		0.984	1.008	1.019	No reportado	0.991
Impurezas (ppm)	Al	12	19	446	Se reporta como el MT-02	31
	Na	No detectado	No detectado	446		No detectado
	Ca	No detectado	No detectado	1610		14
	Mg	No detectado	No detectado	403		No detectado
	Mn	No detectado	No detectado	7		No detectado
	Fe	11	13	48		No detectado
Perdidas en masa ^e (%)	Zr	No detectado	389	132		10
	100 °C	-0.69	-0.41	-0.16	-0.44	-0.16
	400 °C	-2.14	-0.31	-0.82	-1.16	-1.62
	1000 °C	-2.55	-0.68	-1.46	-2.07	-1.90
Contenido de grupos OH ⁻ en la superficie ^f (%)		22.1	7.9	14.3	27.2	NR
Contenido de grupos CO ⁻ en la superficie ^f (%)		12.1	16	20.7	11.8	NR
Morfología ^b		Esférica	Esférica	Irregular	Irregular	Esférica
Estructura cristalina ^g		Cúbica	Pseudo cúbica	Tetragonal	Cúbica	Tetragonal
Ruta de síntesis		hidrotermal	hidrotermal	oxalato	oxalato	oxalato

Técnica utilizada para la medición:

^a Microscopio electrónico de barrido, (MEB-FEG)

^b Dispersión estática de luz (Dispersión en medio acuoso, $n=2.44-0.00i$), [Malvern Nanosizer, **Horiba LA-950]

^c Adsorción de gas-BET, (Temperatura de secado 250°C)

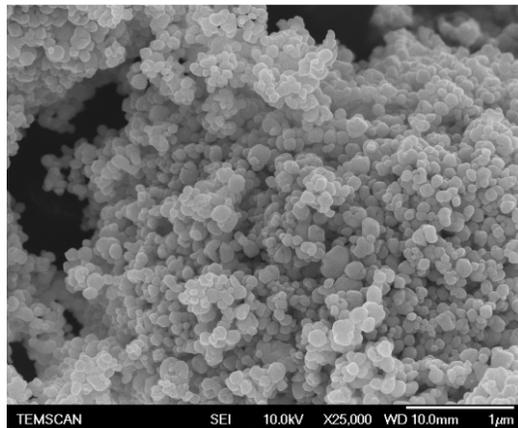
^d Espectrómetro de emisión atómica acoplada a un plasma inducido (ICP-AES)

^e Análisis termo gravimétrico (ATG) (Atmósfera: aire)

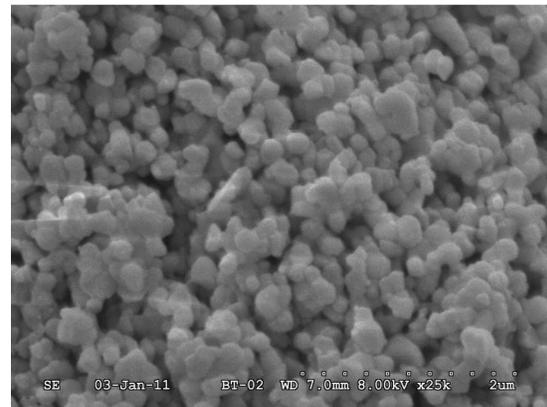
^f Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier modo reflexión difusa

^g Difracción de rayos-X (λ_{Cu} , 0.02°)

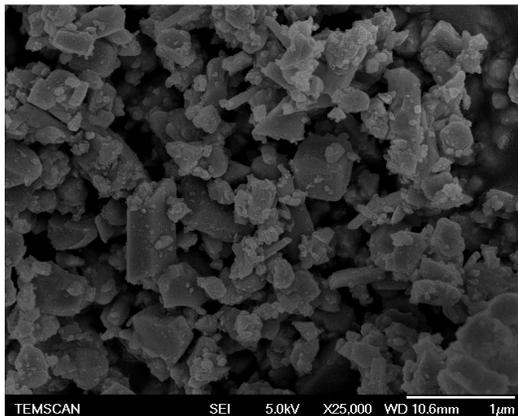
La morfología de los polvos de titanato utilizados se muestra en las imágenes 3.2a, 3.2b, 3.2c y 3.2d.



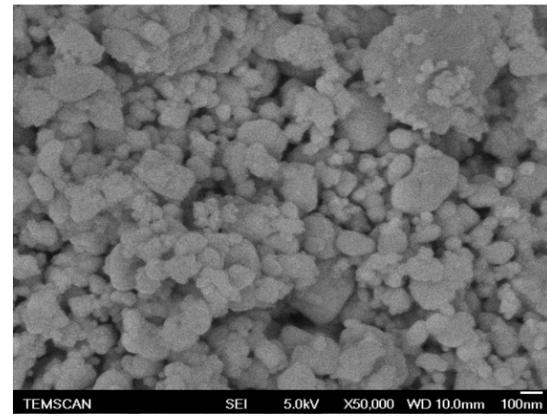
a. BT-01



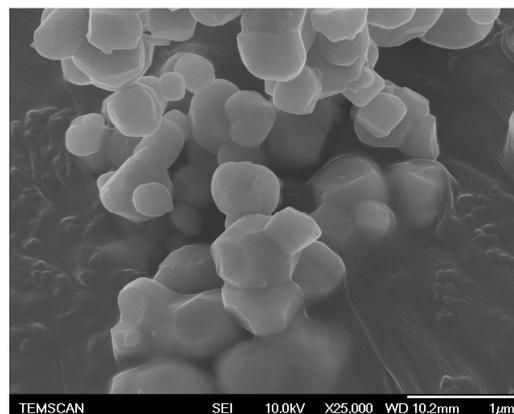
b. BT-02



c. MT-03



d. MT-02



e. HPBT

Figura 3.2. Imágenes en MEB de polvos de titanato de bario, a) BT-01 b) BT-02 c) MT-03 d) MT-02 e) HPBT.

3.1.2 Solventes

Las dispersiones (sólido/líquido) son sistemas compuestos por pequeñas partículas cerámicas sumergidas en un medio líquido [C3.1]. Para el caso de este trabajo, así como en muchos otros, las dispersiones son utilizadas como intermediarios en el proceso de fabricación de la elaboración de cerámicos con formas complejas. Estas dispersiones serán aplicadas por la acción de un esfuerzo de corte que aplicara la una capa que recubra un sustrato plástico (tape casting). La dispersión aplicada sufre una transformación química donde el solvente se evapora y el aglutinante pasa a un estado sólido. Dentro del marco de este trabajo hemos seleccionado un sistema binario de solventes compuestos por un líquido con una constante dieléctrica elevada (polar) y otro de baja (no polar) [C3.2]. Ahora, los solventes, han sido seleccionados bajo las siguientes consideraciones:

- Tener un medio que facilite la dispersión de partículas
- Evitar que el titanato de bario se disuelva en el medio polar (tiene cierta solubilidad en agua)
- Tener mezclas azeotrópicas para asegurar una misma temperatura de evaporación
- Controlar la disociación de iones en las partículas del polvo
- Mojar las partículas evitando la disolución de los componentes de la dispersión

Uno de los retos para trabajar en medios no acuosos es la poca disponibilidad de dispersantes compatibles. Durante mucho tiempo los dispersantes más eficientes que han sido utilizados para este tipo de aplicación son los fosfato éster, sin

embargo, el fósforo queda después del sinterizado y pasa a ser un dopante que tiene características de átomo "donador" de electrones afectando las propiedades eléctricas originales del componente [C3.3-C3.5]. Se han seleccionado sistemas donde las propiedades han sido ya reportadas [C3.2, C3.5, C3.6]. Resta realizar la búsqueda de un dispersante compatible. La tabla 3.II agrupa los detalles de los solventes utilizados.

Tabla 3.II. Solventes utilizados para fabricar barbotinas.

Solvente	Constante dieléctrica relativa a la frecuencia nula
Tolueno	2.2
Etanol	24.3
Metanol	33.1
Xileno	2.4
Agua	79.0

3.1.3 Dispersantes

Para garantizar la metaestabilidad de la dispersión, se han agregado agentes dispersantes. La disminución de especies polares para disociar los pares de iones en la superficie de las partículas de BaTiO₃ es más probable lograrlo con la ayuda macromoléculas que forman una capa alrededor de éstas. Lo anterior es una señal de que una dispersión debe ser estabilizada por macromoléculas que promuevan mecanismos de repulsión estérica que eviten la agregación entre partículas. Históricamente, ha existido un reto en cuanto la compatibilidad de sistemas solventes con los tipos de dispersantes utilizados como se lo reporta la literatura [C3.4, C3.8, C3.9]. A medida que la ciencia y la tecnología de dispersantes avanzan, nuevas macromoléculas compatibles con medios no acuosos están disponibles

[C3.10, C3.11, C3.4, C3.12, C3.13]. Por esta razón se ha dedicado un gran parte de este trabajo al desarrollo de un método de selección de dispersantes que sean compatibles con BaTiO₃ en un medio no acuoso previamente seleccionado. En la tabla 3.III se muestran los dispersantes utilizados para los diversos experimentos.

Tabla 3.III. Lista de dispersantes.				
Nombre Comercial	Fabricante	Familia	Formula química	Características
M1206	Ferro Electronics	Mezcla de etanol-dyoctil phtalate e hidrocarburos	Mezcla	No reportado
RS410	Rhodia USA	Fosfato ester polioxietileno tridecil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \\ \text{CH}_3\text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \end{array}$	3 mol [C3.14]
PD 2206	Uniquema Mexico	Poliester alifático (copolímero en tribloque ABA)	$\text{H}_3\text{C} \left[\text{H}_2\text{C} \right]_n \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \left[\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \right]_m \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \left[\text{CH}_2 \right]_n \text{CH}_3$	HBL = 2.3 [C3.15]
PD 1000	Uniquema Mexico	Poliester oligomérico (ligeramente anionico)	$\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	n = 21 [C3.16]
KD 6	Uniquema Mexico	Coploímero grafeado tipo AB _n	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9)_n \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$	HBL = 11 [C3.17] MW = 35000 [C3.12]
Triton X-100	Aesar, estados Unidos	Octilfenol etoxilado	$\text{CH}_3 \left[\text{CH}_2 \right]_m \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \left[\text{CH}_2 \text{---} \text{O} \right]_n \text{H}$	n = 9.5 m = 8 [C3.18]

3.1.4 Aglutinante

Es un compuesto de macromoléculas de cadenas mucho más largas que la de los solventes y dispersantes, tabla 3.IV. Sus funciones son: reducir la rapidez sedimentación de partículas, mejorar las características de fluidez para el transporte,

y mantener las partículas unidas después de la evaporación de solventes. Dentro de las formulaciones para aplicaciones de "tape casting" existen dos familias de aglutinantes: las de polivinil butiral (PVB) y el polivinil acrilato (PVA) los cuales difieren de la capacidad de ser removidos en diferentes atmósferas. En este caso el PVB es el más apto para condiciones de calentamiento oxidantes [C3.19].

A bajas concentraciones el PVB puede actuar como dispersante dado que en su estructura contiene grupos hidroxilo y ester (figura 3.3). Es por ello que, para evitar la competencia de este con el dispersante para la adopción sobre las partículas cerámicas, el aglutinante, es agregado después de los procesos de molido o dispersado [C3.2].

Tres tipos de PVB han sido seleccionados para formar cintas cerámicas con espesores <3µm. El peso molecular de los aglutinantes seleccionado ha sido variable tratando solo de mantener la misma concentración de grupos OH y butilo remanente y solo comparar así el efecto del largo de cadena.

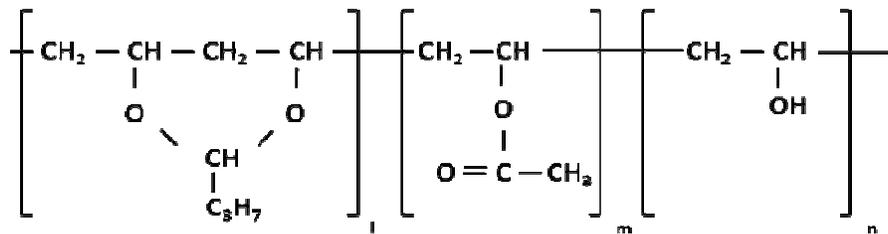


Figura 3.3. Formula del PVB.

Tabla 3.IV. Características químicas del PVB [C3.20]			
Identificación	Peso molecular	Concentración de grupos hidroxilo (%mol)	Concentración de grupos butilo (%moll)
5Z	32,000	21	77 min.
S	23,000	22	74 ± 3
MS	53,000	22	74 ± 3

Referencias

- [C3.1] CABANE (B.).- *Formulations des dispersions*. [J2-185]. *Traité Génie des procédés*, **2003**
- [C3.2] VINOTINI (V.), SING (P.), BALASUBRAMANIAN (M.). - *Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting*, *J. Mater. Sci.*, 41, p. 7082-7087, **2006**
- [C3.3] CHARTIER (T.), JORGE (E.).- *Dispersion Properties of BaTiO₃ Tape-casting Slurries*, *Colloid Surf. A*, 135, p. 387-393, **1997**
- [C3.4] TSENG (W.J.), WANG (S.R.).- *Dispersion and rheology of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol-isopropanol solvents*, *J. Electroceram*, 18, p. 197-204, **2007**
- [C3.5] TSENG (W.J.), LIN (C.L.).- *Effect of PVB on the rheological properties of BT powder in ethanol-ISP mixtures*, *Mater. Lett.*, 57, p. 223-228, **2002**
- [C3.6] BHATTACHARJEE (S.), PARIA (M.K.), MAITI (H.S.).- *PVB as a Dispersant for barium titanate in a non-aqueous suspension*, *J. Mater. Sci.*, 28, p. 6490-6495, **1993**
- [C3.8] MIZUTA (S.), PARISH (M.) and BOWEN (H.K.).- *Dispersion of BaTiO₃ powders (Part I)*, *Cer. Int.*, 10, p. 43-48, **1984**
- [C3.9] MIKESKA (K.), CANNON (R.).- *Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate Proceedings of a special conference of the 85th Annual Meeting of the American Ceramic Society*, held on April 24-27, Chicago Illinois, p. 164-183, **1983**
- [C3.10] PAIK (U.), HACLEY (V.A.), CHOI (S.C.), JUNG (Y.G.).- *The effect of electrostatic repulsive forces on the stability of BaTiO₃ particles suspended in non-aqueous media*, *Coll. Surf. A*, 135, p. 77-88, **1998**
- [C3.11] BOSCHINI (F.), RULMONT (A.), CLOOTS (R.), MORENO (R.).- *Rheological behaviour of BaZrO₃ suspensions in non-aqueous media*, *Cer. Int.*, 35, p. 1007-1013, **2009**
- [C3.12] YOON (D.H.), LEE (B.I.).- *Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part I: Optimization using design of experiments*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, p. 739-752, **2004**
- [C3.13] YOON (D.H.), LEE (B.I.).- *Effects of excess barium ions on aqueous barium titanate tape properties*, *J. Amer. Cer. Soc.*, 87[6], pp. 1066-107, **2004**
- [C3.14] Rhodia, Private communication
- [C3.15] TIXIER (T.), HEPPENSTALL-BUTLER (M.), TERENCEV (E.M.).- *Stability of cellulose lyotropic liquid crystal emulsions*, *Eur. Phys. J. E.*, [18], pp. 417-423, **2005**
- [C3.16] Croda, Private communication
- [C3.17] YOSHIKAWA (J.), LEWIS (J.A.).- *Comb Polymer Architecture, Ionic Strength, and Particle Size Effects on the BaTiO₃ Suspension Stability*, *J. Amer. Cer. Soc.*, [92], pp. S42-S49, **2009**
- [C3.18] Triton X-100 Technical information, Private communication
- [C3.19] MISTLER (R.E.), TWINAME (E.R.).- *Tape Casting: Theory and Practice*, Wiley-American Ceramic Society; 2 edition, **2010**

[C3.20] Seikusui, SLEC-B, www.seikusui.com

Capítulo 4. Métodos experimentales

En el presente capítulo se describen las diferentes etapas de elaboración y caracterización de las cintas cerámicas “delgadas”, cerámicos masivos (pastillas) y los polvos utilizados como materia prima. Como ya se ha mencionado el proceso industrial de los CCM inician mediante la elaboración de una dispersión (barbotina). De inicio se detalla la parte experimental que nos ha dado información para detectar los factores de mayor peso en la miniaturización de la cinta. Especial interés se ha dado a la comprensión de fenómenos físicos asociados a la preparación y estructura de la barbotina. Así como también se ha trabajado en un método que permita desarrollar dispersiones con las características viscoelásticas deseadas, las cuales, constituyen una parte importante en este trabajo. Los estudios de sedimentación y reología han sido utilizados de manera complementaria, lo que ha permitido comprender fenómenos que parecen a nivel molecular y el desarrollo de dispersiones con características reológicas para conformar una cinta “delgada”. El conocimiento de los materiales, así como, las mediciones de sus interacciones nos han permitido optimizar también la manera de procesamiento. Posterior a la conformación de la cinta un tratamiento térmico que permita densificar las cintas ha sido empleado para hacer posible la medición de sus propiedades eléctricas. Así en este capítulo se describen los diferentes métodos de caracterización y conformación utilizados.

4.1 Barrera de adelgazamiento

Como se indicó en la introducción general, uno de los retos ha radicado en encontrar las condiciones adecuadas de procesamiento, tanto así, como los materiales que por la técnica de "tape casting" permitan obtener cintas con espesores menores a $3.5 \mu\text{m}$, un valor correspondiente a una cinta "delgada" industrialmente. Para lograrlo ha sido necesario adaptar la máquina de "tape casting" y optimizar la dispersión.

Dentro de la modificación que se ha logrado hacer para la máquina aplicadora está el intercalar laines de aluminio de $14 \mu\text{m}$ de espesor entre la base de la cuchilla y los micrómetros de ajuste de altura (figura 4.1).

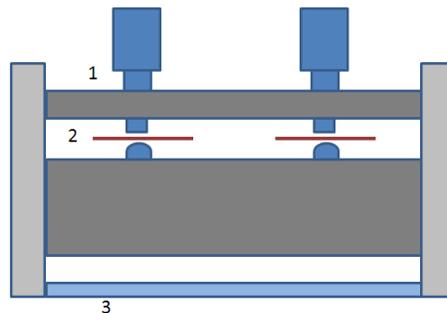


Figura 4.1. Esquema de la cuchilla de la máquina aplicadora, (1) Micrómetro de ajuste, (2) Laina de aluminio y (3) Mylar.

Se ha estudiado la influencia de la velocidad de desplazamiento de la cuchilla (v), que tiene relación directa con la tasa de corte ($\dot{\gamma}$), en el espesor y micro estructura de la cinta. Respecto a la aplicación, las cintas han sido elaboradas a partir de una dispersión con una formulación de referencia, las cuales, fueron aplicadas a diferentes velocidades (entre 100 y 500 mm/s).

Un diseño experimental donde se evalúa un factor a la vez fue utilizado. Éste permite ver el peso de cada constituyente en la formulación al ser aplicada en forma de cinta. Este diseño no identifica interacciones de factores, pero es una herramienta que es normalmente utilizada para este tipo de trabajos [C4.1, C4.2].

Se utilizó una formulación de "referencia", denominada así, por haberse tomado de una formulación industrial que ya es utilizada para fabricar cintas de 3.5 μm de espesor. La formulación contiene titanato de bario en polvo como la fase sólida en un medio solvente compuesto por una mezcla azeotrópica de un solvente polar y otro no polar (más bien, débilmente polar), la mezcla tolueno-etanol (6:4 en peso). El aglutinante fue el polivinilo de butiral (PVB). Dentro de la experimentación se variaron el tipo o las proporciones de algunos ingredientes. Estos fueron elegidos en base a estudios previos [C4.1-C4.5] que reportan variables que tienen influencia en la viscosidad. La tabla 4.I muestra la matriz de experimentos.

Tabla 4.I. Matriz de experimentos.			
Formulación	Peso molecular del aglutinante	Proporción solvente-aglutinante	Tamaño de partícula [D_{50}] (nm)/polvo
S1	53.000	5 :1	799 (HPBT)
S 2	23.000	5 :1	153 (BT-01)
S 3	53.000	3 :1	799 (HPBT)
S 4	53.000	5 :1	799 (HPBT)
S 5	23.000	3 :1	153 (BT-01)

Para la fabricación de las dispersiones el polvo cerámico (BaTiO_3) se agrega a la mezcla de solvente y dispersante. En seguida, la desaglomeración se realizó mediante el uso de un molino planetario de alúmina con esferas de molido de alúmina a una velocidad de 350 rpm durante 4 horas. El aglutinante y el plastificante se agregaron posteriormente. Para homogenizar la mezcla final se dejó esta rotar a una velocidad de 10 rpm durante 24 minutos a temperatura ambiente. El método de análisis y selección de suspensiones y dispersiones fue la reología en modo estático con una geometría de cilindros concéntricos (Brookfiel DVL SC1) a una temperatura constante de 22°C y entre una gama de tasas de corte entre 1 s^{-1} a 100 s^{-1} . Por otro lado, la técnica de aplicación es el "tape casting". El volumen para aplicar sobre el sustrato plástico (Mylar) fue de 3 ml. La velocidad de aplicación fue de 300 mm/s y la cuchilla fue ajustada a una altura de $2.5 \mu\text{m}$ con respecto al Mylar. La longitud de las cintas es de 26 mm. Para la medición del espesor de cinta se utilizó un perfilómetro y las muestras para ello fueron tomadas al centro de la banda y corresponden a una distancia de 5 y 20 mm del inicio de carrera de la cuchilla.

4.2 Formulación y fabricación de barbotinas

La formulación de barbotinas útiles para fabricar cintas de algunos micrómetros de espesor no es una tarea sencilla. Es necesario seleccionar un parámetro y un método para evaluar la optimización de la variable, en este caso el espesor de cinta. En la literatura se encuentran numerosas publicaciones sobre la comprensión de mecanismos de dispersión de óxidos en sistemas no acuosos [CC4.6-C4.14]. En estos, se presentan estudios de sedimentación, reología (**en modo estático**), mediciones de

potencial zeta y análisis térmicos. Los resultados son complementarios y cada técnica utilizada es un complemento para la otra pues cada una presenta ventajas y desventajas. Para este trabajo se seleccionaron las técnicas de sedimentación y reología. Por su parte la primera permite seleccionar el sistema polvo + solvente + dispersante de acuerdo al grado de compatibilidad en función a su estado meta estable. Por su parte, la reología en modo estático permite determinar el comportamiento que la dispersión tendrá cuando sea sometida a una fuerza cortante; mientras en modo dinámico son las propiedades viscoelásticas las que serán determinadas. Así, a partir de las características viscoelásticas se podrán dilucidar fenómenos de interacción de los componentes a nivel molecular. Además este método permite medir el sistema sin la necesidad de preparar la muestra bajo dilución.

Las tres etapas de formulación de dispersiones son descritas a continuación: la sedimentación, la determinación de la concentración de dispersante y la selección del aglutinante.

4.2.1 Sedimentación

Cuatro polvos y cinco dispersantes fueron seleccionados (tabla 4.II). En la nomenclatura empleada para la identificación de muestras (i.e. BT01TERS4) los primeros cuatro caracteres identifican el polvo (i.e. BT01), los dos siguientes el medio de dispersión (i.e. TE), los tres siguientes el dispersante y la concentración de este en % (i.e. RS4, RS410 al 4% en peso)

Tabla 4.II. Lista de muestras elaboradas para la prueba de sedimentación			
Polvo	Sistema solvente	Dispersante	Muestra
BT-01	Tolueno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	BT01TERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT01TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TEPD1
		Copolímero grafeado AB _n	BT01TEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT01TETX1
	Tolueno/Metanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	BT01TMRS4
		Copolímero grafeado ABA	BT01TMPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TMPD1
		Copolímero grafeado AB _n	BT01TMKD6
		Octilfenol etoxilado	BT01TMTX1
	Xileno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	BT01XERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT01XEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01XEPD1
		Copolímero grafeado AB _n	BT01XEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT01XETX1
BT-02	Tolueno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	BT02TERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT02TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT02TEPD1
		Copolímero grafeado AB _n	BT02TEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT02TETX1
	Tolueno/Metanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	BT02TMRS4
		Copolímero grafeado ABA	BT02TMPD2
		Poliéster oligomérico	BT02TMPD1
		Copolímero grafeado AB _n	BT02TMKD6
		Octilfenol etoxilado	BT02TMTX1
	Xileno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	BT02XERS4
		Copolímero grafeado ABA	BT02XEPD2
		Poliéster oligomérico	BT02XEPD1
		Copolímero grafeado AB _n	BT02XEKD6
		Octilfenol etoxilado	BT02XETX1
MT03	Tolueno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	MT03TERS4
		Copolímero grafeado ABA	MT03TEPD2
		Poliéster oligomérico	MT03TEPD1
		Copolímero grafeado AB _n	MT03TEKD6
		Octilfenol etoxilado	MT03TETX1
	Tolueno/Metanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	MT03TMRS4
		Copolímero grafeado ABA	MT03TMPD2
		Poliéster oligomérico	MT03TMPD1
		Copolímero grafeado AB _n	MT03TMKD6
		Octilfenol etoxilado	MT03TMTX1
	Xileno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	MT03XERS4
		Copolímero grafeado ABA	MT03XEPD2
		Poliéster oligomérico	MT03XEPD1
		Copolímero grafeado AB _n	MT03XEKD6
		Octilfenol etoxilado	MT03XETX1
MT-02	Tolueno/Etanol	Fosfato ester polioxietileno tridecil	MT02TERS4
		Copolímero grafeado AB _n	MT02TEPD2

Las muestras de la tabla 4.II se prepararon de la siguiente manera: se agregaron 2 g de BaTiO_3 a 10 ml de mezcla de solvente - dispersante, el contenido de dispersante fue de 3% en peso con respecto a la cantidad de BaTiO_3 , todo se puso en un tubo de ensayo y sellado por una tapa de hule. Las suspensiones (polvo + solvente + dispersante) se dejaron estabilizar por 30 minutos, con el objetivo que el dispersante se adsorbiera a las partículas. Enseguida se agitaron mediante ultrasonido durante 10 min a una frecuencia de 42 Hz. Posteriormente, las muestras se dispusieron en posición vertical dentro de un cuarto con una temperatura controlada entre 21 °C y 23 °C y 60% de humedad relativa. La altura máxima se registró como (H_0) y es la referencia. La altura del frente de sedimentación (H) se midió periódicamente cada 8 h. Las mediciones se realizaron por un tiempo de dos semanas. Las muestras que se consideraron como "aptas" o metaestables son aquellas en las cuales después de diez días la razón H/H_0 fue de al menos 0.7 (figura 4.2).

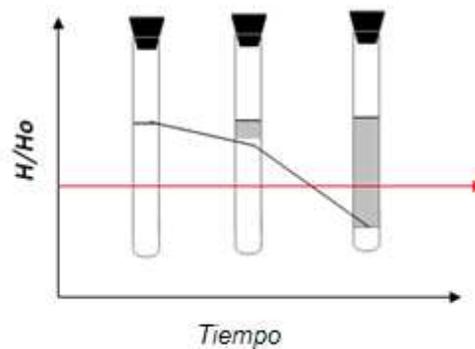


Figura 4.2. Esquema de la prueba de sedimentación.

4.2.2 Optimización de la suspensión

Las suspensiones que cumplieron satisfactoriamente la etapa de sedimentación fueron seleccionadas para determinar la concentración óptima de dispersante. Esto es se prepararon suspensiones a diferentes concentraciones, las cuales fueron, 0%, 2%, 4% y 6% en peso. El procedimiento de fabricación de estas fue el siguiente: el polvo cerámico se agregó a la mezcla de solvente y dispersante. Posteriormente, se procedió a un paso de dispersión para romper los agregados, esto, en una jarra de polietileno con bolas de molido de zirconio de tamaño de 0.65 mm. Las condiciones fueron: 120 rpm durante 24 h. El método de análisis y selección de suspensiones fue la reología en modo estático y dinámico como se describe en la sección 4.6.10 de este capítulo.

4.2.3 Optimización de la barbotina

Una vez que la concentración óptima de dispersante fue determinada para las suspensiones preparadas, se procedió a fabricar las dispersiones (barbotinas) mediante la adición y homogenización del aglutinante y el plastificante. La preparación del aglutinante se realizó en paralelo a la preparación de la suspensión y su preparación constó de agregar 15.7% en peso de PVB en polvo a una mezcla de solventes (compatibles con el solvente utilizado en la suspensión). La solubilización del PVB se realizó mediante la agitación de la mezcla (PVB solventes) por 24 h a 75 rpm y temperatura ambiente.

Las suspensiones preparadas con la cantidad óptima (en base a sus propiedades viscoelásticas mostradas) se dividieron en tres partes proporcionales para agregar los tres tipos de aglutinantes (B1 con un peso molecular de 23,000, B3 de 32,000 y B5 de 53,000) más el plastificante. La proporción en peso de suspensión-aglutinante-plastificante fue de 1.41:1:0.04. Una vez completada la mezcla se procedió a homogeneizarla mediante rolado durante 24 h a 10 cpm. El método de análisis de las dispersiones fue la reología, al igual que con las suspensiones.

4.3 Fabricación de cintas cerámicas

La técnica de aplicación seleccionada fue el "tape casting". Un volumen de dispersión de 3 ml fue depositado para aplicarse sobre una sección de Mylar mediante un esfuerzo de corte dado por la cuchilla al desplazarse linealmente a una velocidad constante de 50 mm/s y una apertura de aplicación de 2.5 μm . La longitud de la cinta elaborada fue de 26 mm. El espesor de las bandas fue medido por dos métodos: microscopía electrónica y perfilometría de contacto. Las dos técnicas mostraron resultados estadísticamente iguales con resolución para cintas de espesores "delgados".

4.4 Sinterizado de pastillas y cintas

Como parte del estudio de las características de sinterizado en cintas, se prepararon pastillas que sirvieran de referencia en la comprensión de sus características eléctricas. Lo anterior, se decidió a que solo se encontró una referencia donde se reporta el estudio de las propiedades eléctricas una cinta cerámica aplicada por "tape casting" [C4.15]. En nuestro planteamiento experimental no hemos basado en el trabajo

realizado por Hoshina et al. [C4.16, C4.17]. Dos tipos de tratamientos térmicos han sido seleccionados para densificar los componentes (figura 4.3, tabla 4.III): uno de calentamiento convencional y otro en dos etapas, los cuales nos deberán permitir obtener una cinta densa y homogénea. Este tratamiento en dos etapas ha levantado el interés en la comunidad científica e industrial debido a que permite homogenizar la porosidad y controlar el crecimiento de grano [C4.16, C4.18, C4.19]. Con el fin de observar la influencia del electrodo en la micro estructura y el espesor de cinta se sinterizaron las bandas con y sin electrodo. En el caso de las primeras se colocaron las cintas sobre un sustrato cerámico de BaTiO_3 (pastilla) y en el segundo caso sobre una lámina de platino de 25 mm x 25 mm donde se acomodaron 4 muestras diferentes con dimensiones de 0.5 mm x 15 mm cada una.

La densificación después del sinterizado se evaluó en la superficie y al interior de la pastilla (en la fractura), como se muestra en la sección 4.6 de este capítulo.

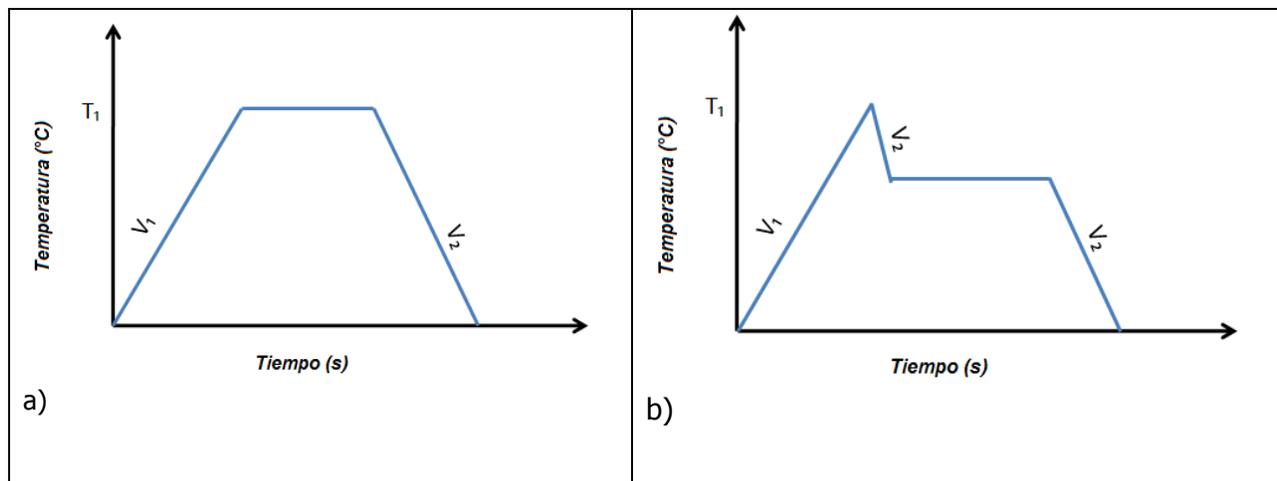


Figura 4.3. Perfil de temperatura de los tratamientos térmicos convencional a) y de dos etapas b).

Tabla 5.III. Parámetros de sinterizado						
Convencional						
Perfil	Rapidez de calentamiento V_1 (°C/min)	Temperatura T_1 (°C)	Rapidez de enfriamiento V_2 (°C/min)	Temperatura (°C)	Sostenimiento (h)	
					(pastillas)	(cintas)
1	10	1150			10	2
2	10	1260			10	2
3	10	1320			10	2
Dos etapas						
4	10	1320	-25	1150	15	2
5	10	1150			15	2
	25	1320	-25	1150		

4.5 Mediciones eléctricas en pastillas y cintas

La preparación de las pastillas para la medición eléctrica constó de un depósito de una capa de oro de 30 nm en cada cara. Por otro lado, para las cintas cerámicas se fabricó una máscara con orificios de 1 y 2 mm que fueron utilizados para realizar los depósitos de la capa de oro y que formarían los electrodos. Una vez depositados los

electrodos en las cintas se procedió a verificarlas de corto circuitos. Una segunda posibilidad para determinar las propiedades eléctricas en las cintas consistió en depositar una gota de soldadura de estaño en la superficie de la muestra (figura 4.4).

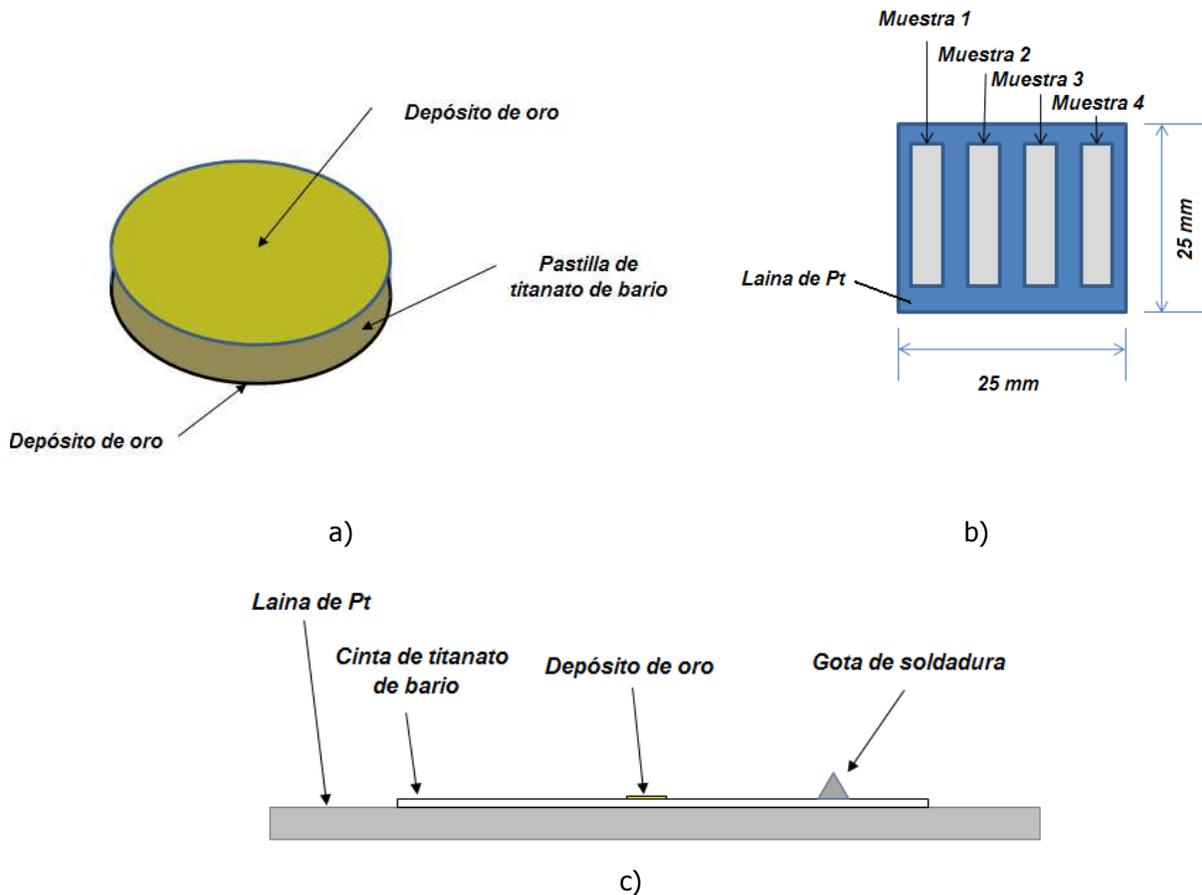


Figura 5.4. Preparación de muestras para mediciones eléctricas, a) configuración de pastillas, b) configuración de cintas sobre el sustrato de platino, c) esquema transversal de los depósitos de oro y estaño en la cinta cerámica.

4.6 Técnicas de caracterización

El uso de materiales en forma de polvos ha llamado a ingenieros y científicos a entender las características físicas y químicas de estos [C4.21]. De lado físico, la

geometría que tiene una gran importancia sobre las interacciones presentes en la fabricación de la suspensión; mientras que del lado químico, la composición tendrá un papel preponderante en la dispersión, el sinterizado y las propiedades eléctricas. Por ello, a continuación se describen brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización de polvos y los componentes elaborados.

4.6.1 Tamaño de partícula

En este trabajo se ha utilizado la difracción estática de luz (DEL) para determinar el tamaño de partícula, así también, la microscopía electrónica de barrido (MEB). Las dos técnicas son complementarias en sus resultados y debe evitarse la comparación directa debido a los métodos estadísticos utilizados para obtener los valores promedio de tamaño. Es decir, los resultados de la técnica DEL da un "promedio de momento" [C4.20] el cual es función del volumen ($D [4,3]$); por otro lado, con el análisis de imágenes del MEB se obtiene un promedio en función a la cantidad de partículas medidas ($D [1,0]$). Lo que indica que si se desea una distribución en volumen el error de no contar una partícula de 10 μm es el equivalente a olvidar la medición de mil partículas con un diámetro de 1 μm .

Para la medición de tamaño se utilizaron los siguientes equipos: un Nanotrak U2462E y un Horiba LA-910. La diferencia entre ellos está en la gama de tamaños que pueden medir y es la razón por la cual los polvos MT-03 y HPBT fueron medidos en el Horiba LA-910. Las muestras de polvo fueron diluidas en agua desionizada y sometidas a ultrasonido por 2 min. El índice de refracción utilizado fue 2.44.

4.6.2 Área superficial

El área superficial de los polvos fue determinado por el método de adsorción de nitrógeno en la superficie de la muestra (método de Brunauer, Emmett et Teller - BET -). El equipo utilizado fue un Flowsorb II2300 (Micromeritics) que se basa en la determinación de un volumen gaseoso desorbido.

4.6.3 Análisis térmicos

Con el fin de analizar la descomposición de BaCO_3 y de grupos OH^- en los polvos, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (ATG) y térmicos diferenciales (ATD) en aire en una termobalanza de columnas separadas (SETARAM92-1618) con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.6.4 Espectroscopia de masas de plasma acoplado (ICP) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en reflexión difusa (DRFTIR)

Estas técnicas se utilizaron para obtener la razón Ba/Ti, así como también las impurezas contenidas en los polvos. Los análisis de DRFTIT se realizaron para obtener las proporciones de BaCO_3 y OH^- por medio el de referencias con los picos en las vibraciones de BaTiO_3 .

4.6.5 Espesor de cintas delgadas

El espesor es una medida de distancia con respecto a una línea base o referencia como lo es el sustrato donde se aplica la cinta (Mylar). Por la naturaleza del material y la magnitud de sus características es necesario utilizar equipos con alta sensibilidad. Por

esto, es necesario utilizar técnicas que puedan dimensionar esta característica y de ser posible de varias que puedan complementarse. En este trabajo se ha elegido para este efecto un perfilómetro de contacto, el MEB y un interferómetro. El uso de estas técnicas ha permitido la observación y análisis del espesor y la morfología en las cintas en verde y sinterizadas.

4.6.6 Perfilómetro

Este se basa en la diferencia de altura (y) entre la superficie medida y una referencia dada. Un cantiléver con una punta de diamante toca el material realizando un barrido en línea recta en una distancia de algunos milímetros registrando el perfil trazado por el contacto de la punta con las irregularidades de la superficie. Esta información permite trazar un perfil de alturas y determinar estadísticamente un valor de espesor que dará información de espesor de la cinta y de defectos que esta contenga. El equipo utilizado fue un Alpha-Step IQ con una distancia de barrido de 2 cm a 20 $\mu\text{m/s}$.

4.6.7 Microscopio electrónico de barrido

Dos tipos de microscopios fueron utilizados en el desarrollo de este trabajo: un microscopio electrónico de barrido y otro con emisión de campo. Este último posee una resolución mayor al primero y se ha utilizado para la observación de polvos nanométricos. La preparación de muestras se realizó de la siguiente manera: los polvos fueron esparcidos sobre una cinta adhesiva con grafito y las cintas fueron adheridas a cintas adhesivas de grafito a 90°. Las muestras fueron recubiertas por una capa de oro.

4.6.8 Interferómetro (Perfilómetro con luz)

Un perfilómetro óptico de superficie 3D se utilizó para obtener resoluciones verticales en la textura de la muestra. La medición se realiza al interior del objetivo de 40x, el haz de luz pasa a través de un divisor de haz que dirige la luz al mismo tiempo a la superficie de la muestra y a un espejo de referencia integrado. La proporción de luz reflejada de la superficie de la muestra y el espejo de referencia generan un margen de interferencia. Esto da una medida de las áreas de posición vertical con respecto de la muestra observada, y por lo tanto, la información precisa sobre la superficie incidida. Las condiciones para lograr la medición de muestras fueron: luz blanca al 93% y 45% de intensidad. La distancia de 10 micras con respecto a la superficie y un tiempo de barrido de 10 s. El análisis se realizó con un perfilómetro de luz 3D Newview Zygo.

4.6.9 Reología de dispersiones

El siguiente método consiste en provocar una deformación como respuesta en el material con una fuerza de corte como el estímulo. En el caso del estímulo continuo las relaciones esfuerzo de corte (τ), deformación (γ) y tasa de corte ($\dot{\gamma}$) son:

$$\tau = f(\gamma) \quad (\text{EC4.1})$$

$$\eta = \frac{f(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (\text{EC4.2})$$

La razón entre el esfuerzo y la tasa de corte se es una constante de proporcionalidad denominada viscosidad (η), la cual depende del material de estudio.

Sin embargo esta relación no es linealmente proporcional en la mayor parte de los materiales que presentan comportamientos de deformación complejos y que requieren un análisis dinámico para su estudio.

El modo de análisis dinámico tiene como estímulo una deformación con señal sinusoidal de baja amplitud, que asimila a la de movilidad de dipolos a nivel molecular. La deformación con señal alterna de deformación, y pulsación angular ω , induce un esfuerzo de corte, τ . Como la naturaleza de las dispersiones es de naturaleza viscoelástica esta tendrá un desfaseamiento ($0 < \theta < \pi / 2$) entre señales. En este caso, la deformación (γ), el esfuerzo de corte (τ), y el módulo de corte (G) (o de rigidez) de los materiales son cantidades complejas que se puede escribir de la siguiente manera:

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} \quad (\text{EC4.3})$$

La diferencia entre el comportamiento viscoso del material, con respecto a un comportamiento puramente viscoso de este, se cuantifica por el ángulo de pérdida $\delta = \pi/2 - \theta$. En la práctica, se prefiere utilizar las variables fundamentales de la reología dinámica, las cuales son: el módulo de conservación (G') y el módulo de pérdida (G''), que están definidas por las relaciones siguientes:

$$G' = G^* \cos \delta \quad (\text{EC4.4})$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (\text{EC4.5})$$

Es posible demostrar que la energía elástica se almacena y se restaura en un período es proporcional a G' , mientras que la energía disipada por fricción viscosa en un ciclo es proporcional a G'' . Por lo que G' y G'' , respectivamente, describen las propiedades elásticas y viscosas de la muestra [C4.21].

El desfase δ se relaciona con ambos módulos por la relación

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{EC4.6})$$

Lo que demuestra que este desfase tiene un valor que puede variar entre 0° (para un sólido elástico perfecto, donde $G''=0$) y 90° (para un líquido puramente viscoso, donde $G'=0$). Las variables $\tan \delta$ y δ representan la tangente de pérdida y el ángulo de pérdida, respectivamente. La determinación del módulo complejo (G^*) da información sobre la respuesta viscoelástica de la suspensión cerámica y que sólo depende de la estructura de la muestra. El papel de la reología en modo dinámico es determinar los módulos de conservación y de pérdida en un amplio rango de temperaturas y frecuencias.

En este estudio, se construyen reogramas, en modo estático y en modo dinámico. Para el primero las curvas son de viscosidad aparente contra tasa de corte en un rango comprendido entre 0.001 s^{-1} y 500 s^{-1} ; mientras que para el segundo las curvas son de los módulos contra frecuencia en un rango de 0,01 a 500 Hz a 25°C con una amplitud de 5% de la deformación total bajo condiciones isotérmicas. Las mediciones reológicas se realizaron con un reómetro Physica MCR301.

4.6.10 Medición de densidad

Se utilizó una balanza hidrostática electrónica Kern ARJ220-4M para determinar la densidad aparente de las pastillas cerámicas (método de Arquímedes). Las densidades son expresadas en porcentaje en base a la densidad teórica reportada para el titanato de bario que es de 6.02 gr/cm^3 . Se utilizó agua desionizada con una conductividad de $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.6.11 Medición del tamaño de grano

Se midió el tamaño de grano en las cintas antes y después de sinterizar. Las muestras fueron observadas en el MEB y de las imágenes obtenidas se realizó la medición de grano. Las mediciones en las cintas se realizaron en la superficie y en las pastillas en la superficie y en la estructura interna de fractura con el fin de observar las diferencias (figura 3.4).

El método para reportar el tamaño promedio de grano fue mediante el promedio lineal [C4.22] con un factor de 1.22 en la superficie "lisa" de las pastillas y de 1.56 dentro de la pastilla por efecto de la textura rugosa.

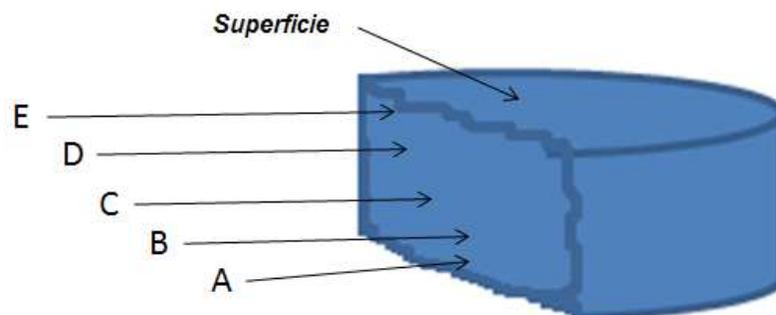


Figure 3.4. Zonas de análisis en muestras densificadas.

4.6.12 Difracción de rayos X

La identificación de fases se realizó con la ayuda de un difractorómetro Bruker D4 Endeavour. La longitud de onda utilizada correspondió al Cu K α ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,15418$ nm). El barrido se realizó en un intervalo angular en 2θ comprendido entre 25° y 90° (el paso de adquisición fue de 0.013° con un tiempo de 22 s). El análisis Rietvel fue utilizado para efectuar la distinción porcentual del contenido de fases mediante el uso del software FullProf. Las muestras analizadas fueron polvos y cintas en verde y sinterizadas.

4.6.13 Espectroscopía dieléctrica

En esta técnica el estímulo es un voltaje (tensión, V) de señal sinusoidal y de baja amplitud, la cual se considera una señal que asimila la movilidad de dipolos eléctricos. Esta señal de voltaje es de carácter alternante con una pulsación angular ω e induce una corriente eléctrica (I). Como el BaTiO $_3$ es un material ferroeléctrico y por tanto un dieléctrico, este, presenta un desfaseamiento ($0 < \theta < \pi/2$) entre voltaje y corriente. En este caso el voltaje (V), la corriente (I) y la admitancia (Y) (o impedancia $1/Y$) del material son variables complejas que pueden ser escritas bajo la forma siguiente:

$$V^* = V_0 e^{i\omega t} \quad I^* = I_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{I^*}{V^*} \quad (\text{EC4.7})$$

La diferencia entre el comportamiento dieléctrico del material, con respecto a un comportamiento puramente capacitivo de este, se cuantifica por el ángulo de pérdida δ

= $\pi/2 - \theta$. La amplitud de la corriente, así como, el valor del ángulo permite determinar la capacitancia (C) y la resistencia (R) equivalente del dieléctrico en un modelo RC en paralelo, de modo tal que,

$$R = \frac{1}{(\omega |Y^*| \sin \delta)} \quad C = \frac{(\omega |Y^*| \cos \delta)}{\omega} \quad (\text{EC4.8})$$

El ángulo δ es denominado comúnmente ángulo de pérdida dieléctrica. La determinación de Y^* permite calcular la capacitancia compleja C^* , o la permitividad compleja del material ϵ^* , la cual, da información sobre la respuesta dieléctrica del cerámico que depende de la geometría (espesor d , y área efectiva S) y las propiedades intrínsecas de la muestra:

$$C^* = \frac{Y^*}{i\omega} \quad (\text{EC4.9})$$

Donde,

$$\epsilon^* = \frac{C^*}{C_0} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} \quad \text{con} \quad C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (\text{EC4.10})$$

El papel de la espectroscopia dieléctrica dinámica es determinar la admitancia o impedancia en un amplio rango de temperaturas y frecuencias. Mediante ésta, se midió la constante dieléctrica en un rango de temperaturas entre -120 °C y 180 °C y una frecuencia comprendida en un rango de 1 Hz a 10^7 Hz. Para esta caracterización se utilizó un analizador DEA 2970 comercializado por TA Instruments.

Referencias

- [C4.1] YOON (D.H.), LEE (B.I).- Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part I: Optimization using design of experiments, J. Eur. Ceram. Soc., 24, p. 739-752, **2004**
- [C4.2] YOON (D.H.), LEE (B.I).- Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part II: Comparison of properties, J. Eur. Ceram. Soc., 24, p. 753-761, **2004**
- [C4.3] VINOTINI (V.), SING (P.), BALASUBRAMANIAN (M.). - Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting, J. Mater. Sci., 41, p. 7082-7087, **2006**
- [C4.4] BHATTACHARJEE (S.), PARIJA (M.K.), MAITI (H.S.).- PVB as a Dispersant for barium titanate in a non-aqueous suspension, J. Mater. Sci., 28, p. 6490-6495, **1993**
- [C4.5] SAKABE (Y.), WADA (N.), IKEDA (J.), HAMAJI (Y.).- Ceramics for Ultra-thin Dielectric Layer of Multilayer Ceramic Capacitors, IEEE, 98, p. 565-569, **1998**
- [C4.6] TSENG (W.J.), WANG (S.R.).- Dispersion and rheology of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol-isopropanol solvents, J. Electroceram. , 18, p. 197-204, **2007**
- [C4.7] MIZUTA (S.), PARISH (M.), BOWEN (H.K.).- *Dispersion of BaTiO₃ powders (Part I)*, Ceramics International, 10, p. 43-48, **1984**
- [C4.8] CHARTIER (T.), JORGE (E.).- Dispersion Properties of BaTiO₃ Tape-casting Slurries, J. Eur. Ceram. Soc., 11, p. 387-393, **1993**
- [C4.9] FOWKES (M.A.), MOSTAFA (M.A.).- Acid-Base Interactions in polymer adsorption, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17[1], p. 3-7, **1978**
- [C4.10] MIKESKA (K.R.), CANNON (W.R.).- *Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate, Forming of Ceramics. Advances in Ceramics. Vol. 9. Proc. of a special conference of the 85th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Chicago, Illinois.*, p. 164-183, **1983**
- [C4.11] PAIK (U.), HACLEY (V.A.), CHOI (S.C.), JUNG (Y.G.), *The effect of electrostatic repulsive forces on the stability of BaTiO₃ particles suspended in non-aqueous media*, Colloid Surf. A, 135, p. 77-88, **1998**
- [C4.12] BOSCHINI (F.), RULMONT (A.), CLOOTS (R.), MORENO (R.), *Rheological Behavior of BaZrO₃ suspensions in non-aqueous media*, Cer. Int., 35, p. 1007-1013, **2009**
- [C4.13] CHU (L.W.), PRAKASH (K.N.), TSAI (M.T.), LIN (I.N.).- *Dispersion of nano-sized BaTiO₃ powders in non-aqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC*, J. Eur. Ceram. Soc., 28, p. 1205-1212, **2008**
- [C4.14] KUMARI (K.G.V.), SASIDHARAN (K.), SAPNA (M.), NATARAJAN (R.).- *Dispersion and*

- rheological studies of Y-PSZ tape casting slurry*, Bull. Mater. Sci., 28, p. 103-108, **2005**
- [C4.15] NGUYEN (D.Q.), LEBEY (T.), CASTELAN (P.), BLEY (V.), BOULOS (M.), GUILLEMET-FRITSCH (S.), COMBETTES (C.), DURAND (B.).- Electrical and Physical Characterization of Bulk Ceramics and Thick Layers of Barium Titanate manufactured using Nanopowders, ASM Int., 16, p. 626-634, **2007**
- [C4.16] HOSHINA (T.), TAKIZAWA (K.), LI (J.), KASAMA (T.), KAKEMOTO (H.), TSURUMI (T.).- Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, Jap. J. of Appl. Phys., 47 [9], p. 7607-7611, **2008**
- [C4.17] HOSHINA (T.), KIGOSHI (Y.), HATTA (S.), TAKEDA (H.), TSURUMI (T.).- Domain Contribution to Dielectric Properties of Fine-Grained BaTiO₃ Ceramics, Jap. J. of App. Phys., 48, 09KC01, **2009**
- [C4.18] WADA (N.), TANAKA (H.), HAMAJI (Y.), SAKABE (Y.).- Microstructure and Dielectric Properties of Fine-Grained BaTiO₃ cermics, Jap. J. of App. Phys., 35 , p. 5141-5144, **1996**
- [C4.19] HIS (C.S.), CHEN (Y.C.), JANTUNEN (H.), WU (M.J.), LIN (T.C.).- Barium titante based dielectric sintered with a two-stage process, J. Eur. Ceram. Soc., 28, p. 2581-2588, **2008**
- [C4.20] Rawle (A.).- *Basic Principles of Particle Size Analysis*, Malvern Instr. Ltd., www.malvern.com, e-learning, p. 1-8
- [C4.21] COUSSOT (P.), GROSSIORD (J.L.).- Comprendre la rhéologie. France, EDP Sciences, **2001**
- [C4.22] LIN (M.H.), CHOU (J.F.), LU (H.Y.).- The rate-determining mechanism in the sintering of undoped nonstoichiometric titanate, J. Eur. Ceram. Soc., 20, p. 517-526, **2000**

Capítulo 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la fase experimental y su discusión. Los resultados corresponden a la preparación y caracterización de dispersiones, cintas cerámicas y cerámicos masivos (pastillas). La discusión se enfoca a los fenómenos involucrados en la conformación de cintas, la influencia del sinterizado sobre la estructura y el comportamiento dieléctrico final de los componentes.

5.1 Barrera de adelgazamiento

5.1.1 Relación espesor-viscosidad

Para comenzar se estudió la influencia que tiene la viscosidad de la dispersión sobre el espesor de la cinta en verde. En la figura 6.1 se muestra esta relación de espesor de cinta (en verde) en función a la viscosidad de la dispersión. Como se puede observar, la viscosidad está influenciada por el tipo de formulación, esto es, las formulaciones: S1, S2, y S3 tienen un comportamiento newtoniano mientras que las formulaciones S4 y S5 presentan un comportamiento pseudoplástico en la gama de medición. La dispersión de valores en el eje de las abscisas representa un comportamiento que se aleja de ser newtoniano, el cual, se reporta como un solo punto. Sobre el eje de las ordenadas se indica el valor promedio del espesor de la cinta junto con su dispersión de valores (con un intervalo de confianza del 95%). Es notable

que la formulación S2 presenta la viscosidad más baja de todas y el valor de espesores de cinta más pequeños. Denotando que, el peso molecular del aglutinante es el que regula la viscosidad de la dispersión. Este resultado va de acuerdo a lo sugerido por otros autores que especulan que viscosidades inferiores a 100 cPs (0.1 Pa·s) en dispersiones pueden producir cintas con espesores inferiores a 1 μm [C5.1].

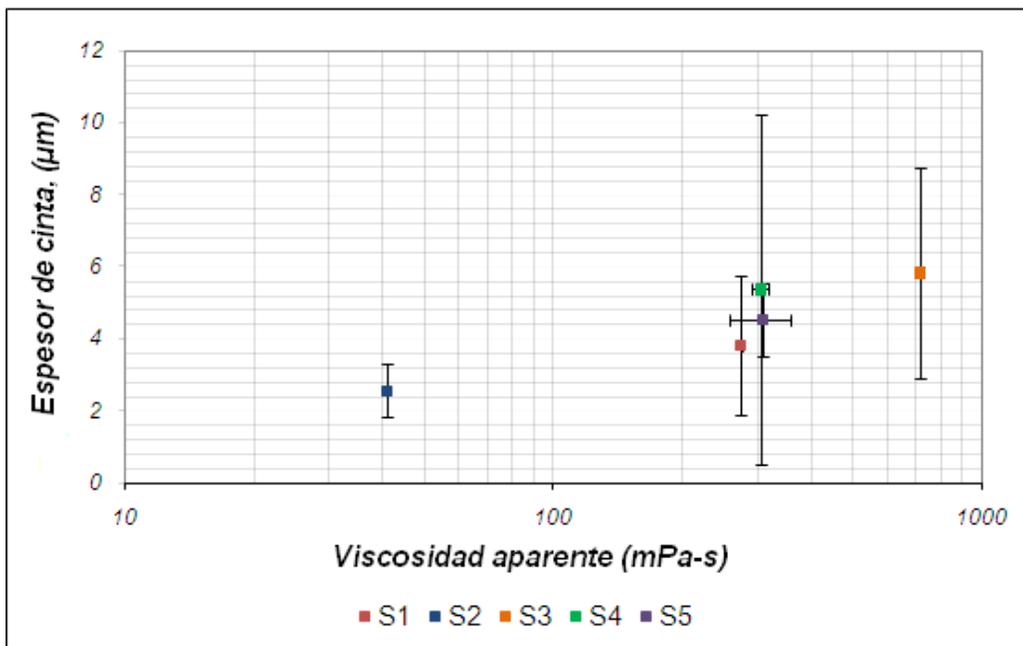


Figura 5.1 Relación espesor-viscosidad de las dispersiones no acuosas a una velocidad de aplicación de 300 mm/s.

El resultado obtenido para la formulación S3, la cual, tiene una relación aglutinante/solvente baja (con respecto a la referencia) confirma que es el aglutinante el factor que tiene mayor peso en la viscosidad de la dispersión. En cuanto a las formulaciones S4 y S5 se observa que hay una gran dispersión en los valores de viscosidad y espesor. Esto es notorio en las imágenes a gran magnificación de estas

muestras (figura 5.2) donde se ve la heterogeneidad del espesor que sugiere la incompatibilidad del tamaño de partícula con el medio y el pobre efecto del dispersante sobre las partículas. En cambio, la formulación S2 fue capaz de conformar una cinta delgada y de espesor homogéneo. Si bien este resultado es positivo y confirma que una baja viscosidad es necesaria para conformar cintas "delgadas" queda la necesidad de reducir el tamaño de partícula (~ 200 nm) para mantener o mejorar las propiedades eléctricas [C5.2, C5.3, C5.4]. Lo cual establece un reto para evitar la agregación de partículas tan pequeñas (e.g. S4 y S5) mediante el uso de medios no acuosos, dispersantes y aglutinantes que sean compatibles entre ellos y eficaces en sus funciones. Las propiedades reológicas serán las salidas para la selección de materiales y la preparación de formulaciones de la dispersión.

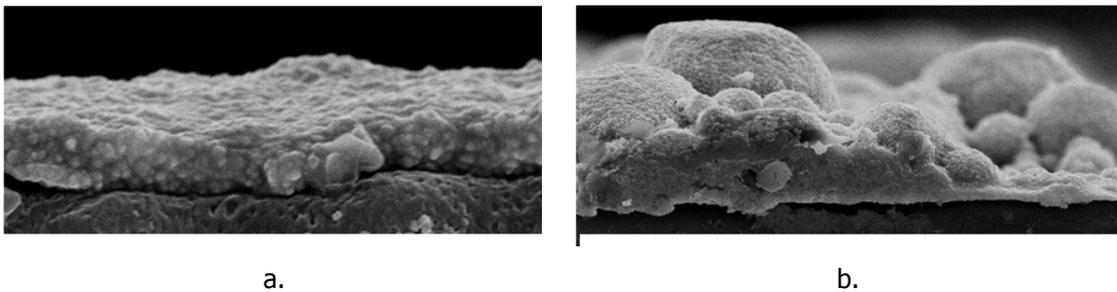


Figura 5.2. Imágenes de cintas cerámicas con a) PVB de menor peso molecular, b) menor tamaño de partícula. Ambas con respecto a la formulación de referencia.

Por parte, los resultados de las distribuciones de espesor determinadas por MEB y el perfilómetro de contacto resultaron estadísticamente iguales, lo que permite que se utilice cualquier técnica para la determinación de espesores.

5.1.2 Velocidad de aplicación

Se ha tomado la formulación de referencia (S1) para determinar la influencia de la velocidad de aplicación sobre el espesor de las cintas. Los resultados que son mostrados en la figura 5.3 con la distribución de espesores de acuerdo a sus percentiles por cada velocidad de aplicación seleccionada.

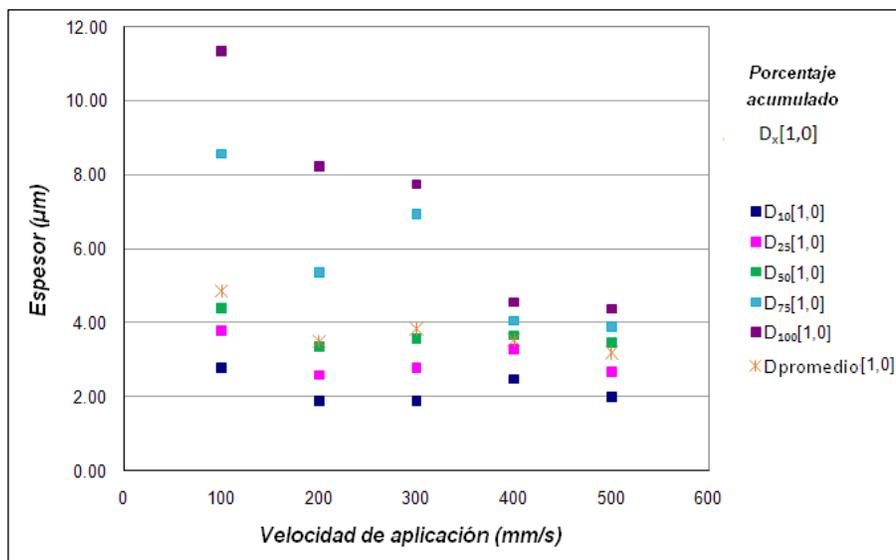


Figura 5.3. Relación espesor-velocidad de aplicación.

Esto muestra la notable influencia de la velocidad de aplicación en la homogeneidad del espesor. De tal modo que, a mayores velocidades menor dispersión de espesores hasta llegar a un punto donde se mantiene relativamente constante, que es en las velocidades de aplicación de 400 y 500 mm/s. Sin embargo, el espesor medio varía poco en la gama de velocidades comprendida entre 200 y 500 m/s. Si bien es un hecho que el comportamiento viscoso (newtoniano o pseudoplástico) de la dispersión

tiene una influencia en la distribución de espesor (homogeneidad) y no en el valor medio. Dicha variación se considera que puede estar ligada a la parte elástica del sistema, la cual, no es posible observar mediante una prueba estática. Razón por la cual, se ha considerado que una prueba en modo oscilatorio provea esta información mediante la evaluación de los módulos, así como también, mostrar las velocidades de aplicación óptimas.

En función a los resultados mostrados podemos concluir lo siguiente:

- El peso molecular del PVB es el factor determinante para obtener un valor de viscosidad capaz de generar espesores de cinta menores a 3 μm . Esto sugiere que con las condiciones experimentadas la barrera para obtener cintas delgadas con aplicación en CCM es de tipo físico, que a su vez sugiere que entre menor sea el valor de viscosidad las interacciones entre las macromoléculas del aglutinante son menores. Esto contribuye a reducir la interacción durante la deformación del fluido. Por otro lado, el tamaño de partículas tiene una influencia importante en la estabilidad de la dispersión y la homogeneidad de la cinta, mostrando así, la compatibilidad del dispersante con las partículas durante el proceso de desintegración de agregados. Estos resultados indican que las concentraciones utilizadas del aglutinante contribuyen como espesante más que como dispersante como se discutió en el capítulo 3.
- La naturaleza del aglutinante y la velocidad de corte tienen un efecto directo en la homogeneidad del espesor. Este comportamiento sugiere estar ligado a las

contribuciones elásticas en la estructura interna del material. Es por ello que como parte del desarrollo y medición de formulaciones será conveniente utilizar un reómetro para la siguiente etapa.

5.2 Formulación de suspensiones

En los párrafos anteriores, se ha discutido sobre las variables que tienen mayor influencia sobre la viscosidad y que de ser optimizadas permitirán reducir el espesor de las cintas, aun cuando, el tamaño de partícula sea menor o igual a 300 nm. A continuación se presenta la reformulación de suspensiones para obtener viscosidad bajas (100 cPs) y un módulo elástico lo más bajo posible. De manera que permitan elaborar cintas cerámicas “delgadas” y homogéneas. La interpretación de los fenómenos que ocurren debido a las interacciones de los componentes de la suspensión se realizara de los resultados del análisis reológico en modo estático y oscilatorio.

5.2.1 Sedimentación

La sedimentación da una idea de la metaestabilidad del sistema. Un tiempo de sedimentación corto indica una fuerte interacción entre partículas cerámicas y una pobre efectividad del dispersante. En la tabla 5.1 se enlistan solo aquellas formulaciones que presentaron los tiempos de sedimentación determinados para considerarse aptos ($H/H_0 \geq 0.7$ después de 10 días). La lista completa está en la tabla 4.II.

Tabla 5.I. Muestras del test de sedimentación.			
Tamaño de partícula (nm)	Solvente	Dispersante	Identificación
100	Tolueno/etanol	Fosfato éster	BT01TERS4
		Copolimero graft ABA	BT01TEPD2
		Poliéster oligomérico	BT01TEPD1
		Copolimero graft AB _n	BT01TEKD6
	Tolueno/Metanol	Copolimero graft AB _n	BT01TMKD6
	Xileno/Etanol	Copolimero graft ABA	BT01XEPD2
Poliéster oligomérico		BT01XEPD1	
200	Tolueno/Etanol	Copolimero graft ABA	BT02TEPD2
		Copolimero graft AB _n	BT02TEKD6
	Xileno/Etanol	Fosfato éster	BT02XERS4

Es notable que los sistemas binarios utilizados como medios de dispersión, que están compuestos por un líquido polar y otro no polar (débilmente polar), han resultado compatibles con algunos de los dispersantes seleccionados. Es el caso para los polvos BT-01 y BT-02 en las mezclas de tolueno-etanol y xileno-etanol. Por otra parte, todas las suspensiones en las que se utilizó el dispersante tipo octilfenol etoxilado resultaron inestables. Este dispersante tiene una estructura molecular con un grupo OH⁻ y otro fenol ligado a un grupo alquilo. Los grupos OH⁻ se adsorben en la superficie de las partículas cerámicas [C5.5] mientras que el grupo fenol ligado a la cadena de hidrocarburos, en teoría, se debe expandir hacia el medio. La inestabilidad presente puede ser provocada a que la corona, que debe formar la parte no adsorbida de la cadena correspondiente a la parte no polar. Tiene una pobre compatibilidad con el

medio y no se extiende dando un peso adicional a la partícula, provocando la sedimentación.

5.2.2 Efectividad de los dispersantes

Las suspensiones que han superado el valor límite de sedimentación (Tabla 5.I) fueron entonces caracterizadas mediante reología. Para cada dispersión seleccionada la concentración del dispersante se varió en 0, 2, 4 y 6% en peso. La tabla 5.II enlista las referencias de identificación para cada muestra.

Tabla 5.II. Composición de dispersiones					
Referencia	Dispersante	Concentración de dispersante			
		0 % en peso	2 % en peso	4 % en peso	6 % en peso
BT01TERS4	Fosfato éster	BT01TE	BT01TERS42	BT01TERS44	BT01TERS46
BT01TEPD1	Poliéster oligomérico	BT01TE	BT01TEPD12	BT01TEPD14	BT01TEPD16
BT01TEPD2	Copolímero graft ABA	BT01TE	BT01TEPD22	BT01TEPD24	BT01TEPD26
BT01TEKD6	Copolímero graft AB _n	BT01TE	BT01TEKD62	BT01TEKD64	BT01TEKD66
BT01TMKD6	Copolímero graft AB _n	BT01TM	BT01TMKD62	BT01TMKD64	BT01TMKD66
BT01XEPD2	Copolímero graft ABA	BT01XE	BT01XEPD22	BT01XEPD24	BT01XEPD26
BT01XEPD1	Poliéster oligomérico	BT01XE	BT01XEPD12	BT01XEPD14	BT01XEPD16
BT02TEPD2	Copolímero graft ABA	BT02TE	BT02TEPD22	BT02TEPD24	BT02TEPD26
BT02TEKD6	Copolímero graft AB _n	BT02TE	BT02TEKD62	BT02TEKD64	BT02TEKD66
BT02XERS4	Fosfato éster	BT02XE	BT02XERS42	BT02XERS44	BT02XERS46

Se clasificaron los dispersantes seleccionados en dos familias, en base a su estructura química. La primera, compuesta por macromoléculas "lineales" que

comprenden los dispersantes de tipo éster fosfato y el éster oligomérico, mientras que la segunda, compuesta por macromoléculas en bloque o injerto (graft) con estructuras ABA y AB_n. Se aclara que la denominación "lineal" utilizada para clasificar a los dispersantes de tipo éster solo es para diferenciarlos de otros con estructuras más complejas como los copolímeros grafeados, y se decidió así, por que sus respuestas reológicas fueron similares.

5.2.2.1 Dispersantes de macromoléculas lineales

Las viscosidades aparentes de las formulaciones sin dispersante (i.e. BT01TE, BT01XE, BT02XE) enlistadas en la tabla 5.II tienen un comportamiento pseudoplástico. Es notable que las muestras BT01TE y BT01XE tengan una viscosidad más elevada que aquella identificada como BT02TE. Lo anterior puede ser atribuido al efecto de área superficial, la cual, es más elevada en el polvo BT01 y por consecuencia éste tendrá una fuerte tendencia a formar agregados [C5.6].

Un comportamiento pseudoplástico también se observa en las muestras con dispersante dentro del rango que va de 10⁻³ s⁻¹ a 100 s⁻¹ para luego tornarse a un comportamiento de tipo newtoniano y finalmente dilatante por arriba de 100 s⁻¹. Las muestras compuestas por xileno-etanol con dispersante tipo poliéster oligomérico (PD100) tienen un comportamiento similar al mostrado por las muestras compuestas con tolueno-etanol y fosfato éster (RS410).

La adsorción de dispersantes clasificados como lineales de este estudio puede ser descrita de considerando que en el caso del éster oligomérico, es el grupo éster el cual se adsorbe en la superficie del BaTiO_3 y la parte que se extiende al medio se compone por la cadena de hidrocarburos. Por su parte, para el fosfato éster es el grupo éster fosfato el cual se adsorbe a la superficie del BaTiO_3 , mientras que, la parte de etilenos oxidados se extienden hacia el medio. En los dos casos las interacciones de la parte no polar con el medio las que son ampliamente diferentes entre dispersantes debido a las diferentes conformaciones estructurales y dependen del grupo éster para el mecanismo de adsorción. No obstante, aun si el momento dipolar de los iones ligados al oxígeno en los grupos químicos que se adsorben (dipolos inducidos) son diferentes la liga fósforo-oxígeno para el caso del fosfato éster y la liga carbono-oxígeno para el oligómero éster tienen un carácter aniónico en ambos.

La adición de dispersante a las suspensiones base BaTiO_3 mejoran las propiedades de fluidez debido a una reducción importante en la magnitud de la viscosidad aparente, que es de cuatro ordenes de magnitud, observado en todas las muestras (figuras 5.3 y 5.4). De hecho, durante la dispersión de partículas en el "molido" (o mejor dicho, "dispersado" pues involucra más la desintegración de aglomerados que la ruptura de partículas) se facilita la adsorción de las macromoléculas a la superficie del BaTiO_3 cuando son separadas por la energía mecánica para posteriormente ya recubiertas no se puedan volver a aglomerar. Este proceso reduce las interacciones partícula-partícula mejorando la fluidez.

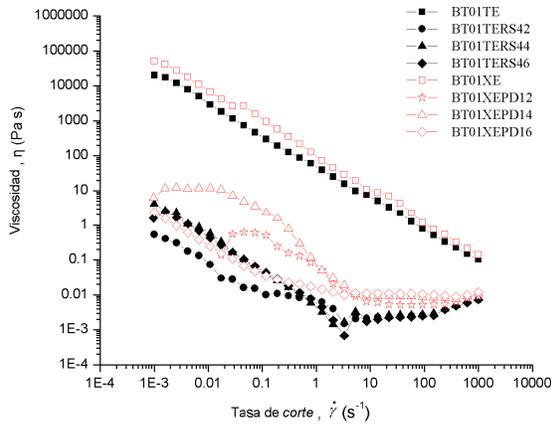


Figura 5.4. Reología de una suspensión con polvo BT-01.

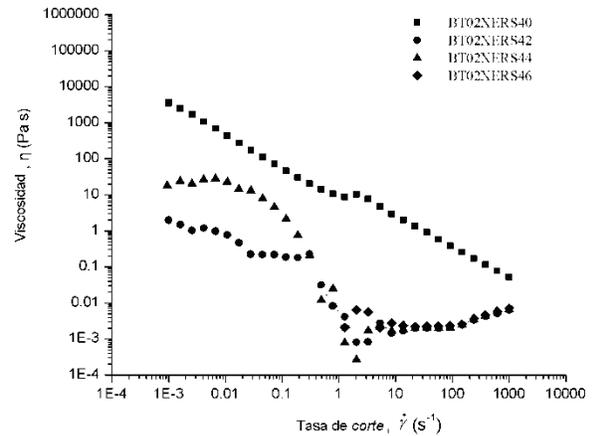


Figura 5.5. Reología de una suspensión con polvo BT-02.

Es evidente el cambio en el comportamiento viscoso alrededor de 5 s^{-1} pues denota una frontera entre dos mecanismos de interacción: por un lado pseudoplástico cuando es menor a 5 s^{-1} donde la gama de tiempo es lo suficientemente larga para favorecer las interacciones entre partículas-dipolos inducidos y dipolos inducidos-con el medio; por otro lado newtoniano cuando es mayor a 5 s^{-1} donde los tiempos de interacción al interior de la estructura es tan corto que en promedio no hay un cambio y en sistemas de este tipo se puede considerar como “esferas rígidas” bien dispersas por todo el medio con una viscosidad cercana a la magnitud reportada para el solvente [C5.7].

Por debajo de 5 s^{-1} la formulación con polvo de 100 nm con dispersante oligomérico éster y la formulación con polvo de 200 nm con dispersante fosfato éster ambos en un medio xileno-etanol tienen un comportamiento mixto: newtoniano-

pseudoplástico. Este comportamiento se atribuye en este trabajo, para los dos sistemas con el mismo medio, a una fuerte influencia de las moléculas del solvente sobre las cadenas poliméricas no polares. La reología como único método de caracterización de suspensiones no provee información que explique totalmente este fenómeno, sin embargo, es posible suponer la existencia de fuertes interacciones entre las moléculas del solvente sobre los grupos de la parte polar y la longitud de la corona que se extiende al medio.

Las suspensiones con dispersante de tipo fosfato éster tienen una transición pseudoplástico-dilatante-newtoniano alrededor de 5 s^{-1} que sugiere un efecto dado por el dispersante dado que solo se presenta para el fosfato éster por causa de una transición en la distancia de equilibrio y la influencia electrostática de los grupos etoxilados. Por otro lado, la región newtoniana de las dispersiones tiene un interés práctico debido a que el proceso de "tape casting" se desarrolla dentro de esta gama de tasas de deformación [C5.8].

Mientras el esfuerzo de corte aumenta, las partículas llegan a un estado donde la distancia de equilibrio es reducida y la probabilidad de que las partículas se encuentren aumenta, de manera que se generan repulsiones estéricas creadas por el entrecruzamiento de las partes no polares extendidas al medio. Este impedimento físico se manifiesta a 160 s^{-1} para el fosfato éster y a 230 s^{-1} para el oligómero éster y es marcado por un cambio a un comportamiento dilatante. De manera que las cadenas

compuestas por hidrocarburos generan una barrera física y las de grupos polietoxilados más de tipo electroestático debido a la presencia de oxígeno en la cadena.

En general, se observa que las suspensiones con dispersante tipo éster oligomérico presentan una viscosidad mayor que aquellas que tienen éster fosfato. Lo cual sugiere, en cada sistema, una interacción más fuerte entre el solvente y el medio solvente con respecto a la longitud de la corona que se extiende hacia el medio y la naturaleza de las especies que conforman la corona y las moléculas que la rodean, Hay una diferencia debida al tipo de dispersante en la gama comprendida entre 50 y 100 s⁻¹ los cuales se reportan como los valores característicos del "tape casting". No obstante, las diferencias de estructura y el conocimiento de la contribución elástica son importantes para establecer la metaestabilidad de la suspensión con respecto a la concentración de dispersante.

En el modo oscilatorio (figura 5.6) se evidencia el efecto de los dispersantes. No importa a que concentración la magnitud del módulo elástico y de pérdida son muy pequeños indicando una alta movilidad del sistema con respecto a la condición sin dispersante. Las suspensiones de polvo sin dispersante son muy agregadas debido a a que el medio es débil para poder reducir su energía libre lo cual garantizaría la metaestabilidad de la dispersión. En esta condición la suspensión puede imaginarse como una red tridimensional de agregados con fuertes interacciones.

A frecuencias altas en las suspensiones con dispersante, el módulo de pérdida (G'') es la lectura que el aparato muestra, iniciando que el comportamiento elástico está fuera de la gama medible de la geometría. Mientras que el módulo elástico (G') sea igual o menor que el módulo de pérdida (G'') el sistema tendrá un comportamiento de tipo fluido donde las moléculas del solvente no tienen una interacción de tipo elástica debido a su gran movilidad, así como, la tienen también las partículas.

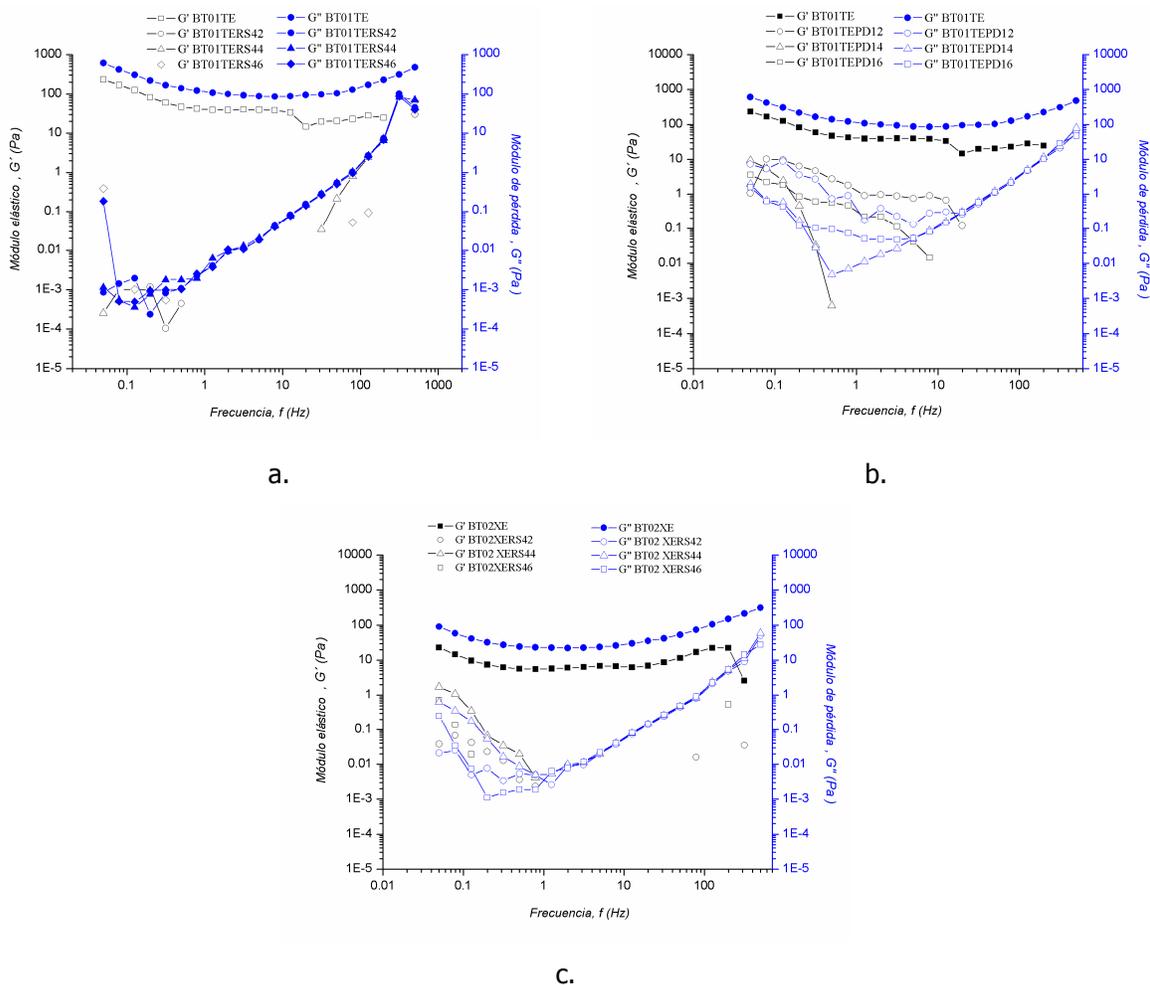


Figura 5.6 Suspensiones con dispersantes "grafeados", a. BT-01 en tolueno-etanol con fosfato éster, b. BT-01 en tolueno-etanol con oligómero éster, c. BT02 en xileno-etanol con fosfato éster.

El punto donde G' y G'' son iguales esta en función a la dispersión. Este depende del tipo de dispersante mediante sus interacciones en la polarizabilidad electrónica de las moléculas del medio. Este es el caso que se supone en este trabajo para las muestras de las figuras 5.6a y 5.6b. Mientras tanto a bajas frecuencias hay un ligero incremento en los módulos, de hecho, la tendencia es hacia un comportamiento más de tipo elástico (G'). Esto se asocia en el presente trabajo al comportamiento browniano de las partículas debido a que las moléculas adsorbidas al BaTiO_3 evitan la interacción entre partículas durante la deformación.

Como conclusión para en cuanto a los dispersantes lineales, el polvo BT-01 con tamaño promedio de 100 nm tiene el mejores comportamiento reológico con este tipo de dispersantes. Lo que indica que este es más compatible con los mecanismos de adsorción que se desarrollan entre los grupos de tendencia aniónica del dispersante y los grupos OH^- en la superficie y que son producto del método de síntesis.

5.2.2.2 Dispersantes de macromoléculas grafeadas (en bloque)

El reograma de la figura 5.7 muestra la viscosidad en función a la tasa de deformación. La adición del dispersante genera una reducción en la viscosidad aparente. No obstante, el efecto de la viscosidad a bajas tasas de deformación es diferente con lo observado en los mismos sistemas con polímeros clasificados como lineales.

Las muestras de 100 nm con dispersante graft tipo AB_n a una concentración de 2% en peso (BT01TEKD62) tiene un comportamiento newtoniano de 240 Pa·s entre 0.001 s^{-1} y 0.007 s^{-1} . Posteriormente, tiene un comportamiento pseudoplástico hasta el fin de la gama de medición. Por su parte la muestra a 4% en peso (BT01TEKD64) y 6% en peso (BT01TEKD66) muestran un comportamiento mixto; esto es, a 4% en peso un comportamiento pseudoplástico que va de 4.76 Pa·s a 0.0009 s^{-1} hasta 0.194 Pa·s a 0.027 s^{-1} , luego tiene un ligero comportamiento plástico, hasta llegar a un comportamiento newtoniano que comienza en 8.32 s^{-1} con una viscosidad de 0.01 Pa·s para pasar a ser dilatante por arriba de los 252 s^{-1} . Un comportamiento parecido lo muestra la suspensión a 6% excepto que la región pseudoplástica es continua hasta llegar a 8.32 s^{-1} con una viscosidad de 0.01 Pa·s.

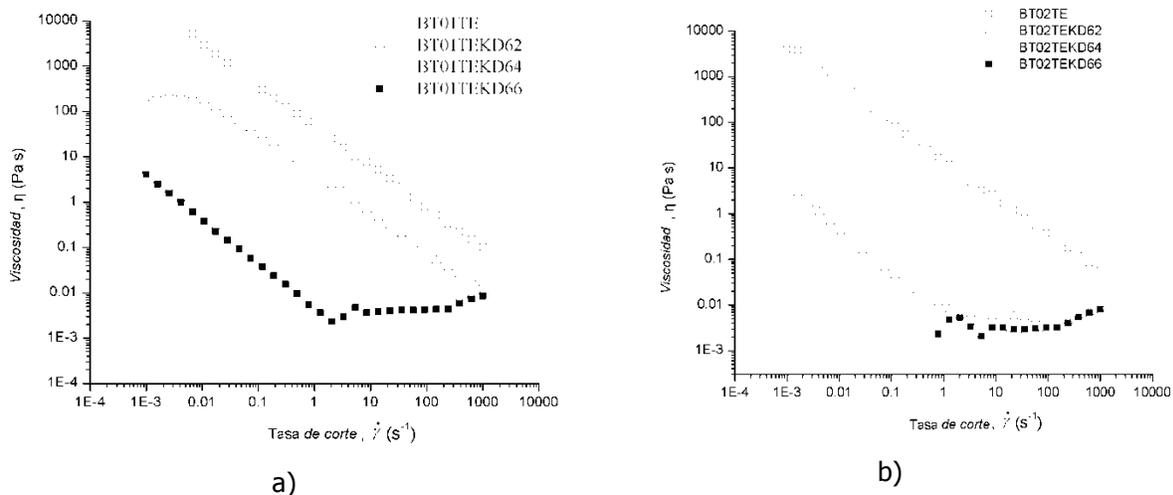


Figura 5.7. Suspensiones de $BaTiO_3$ a diferentes concentraciones de dispersante tipo graft, a) BT01 et b) BT02.

Las muestras con el mismo dispersante pero con partículas de 200nm a 2% en peso (BT02TEKD62) tienen un comportamiento pseudoplástico en una gama de entre 4.36 Pa·s a 0.001 s^{-1} y 0.006 Pa·s a 3.63 s^{-1} . Enseguida, el comportamiento se torna newtoniano hasta 147 s^{-1} para finalmente pasar a ser dilatante. No se pudo medir por debajo de una tasa de corte de 0.90 s^{-1} debido a la sensibilidad de la geometría utilizada. No obstante, ambas suspensiones presentan un comportamiento newtoniano de 3.63 s^{-1} a 147 s^{-1} , y dilatante arriba de este último valor.

Los copolímeros grafeados o de bloque son ramificaciones laterales de un tipo de homopolímero "A" que se encadena a otro "B". Estos tienen un comportamiento anfotérico debido a que uno de los bloques es compatible en una de las fases y el otro miscible en la otra fase [C5.9]. En este estudio, el dispersante de fórmula AB_n (tipo peine) tiene como "A" un grupo polimetil metacrilato (PMMA) con grupos hidroxilos y éster que se adsorben a la superficie de la partícula de $BaTiO_3$; mientras que "B" es un grupo de cadenas polietoxiladas que se extienden al medio. Para los copolímeros en bloque de fórmula ABA, el grupo "A" son cadenas de hidrocarbones enlazados a grupos éster que son los que se adsorben a la partícula mientras los grupos "B" son cadenas de polioxietileno que se extienden al medio. La figura 5.6 muestra la viscosidad de polvos de 100 y 200 nm de tamaño de partícula en un medio de tolueno-etanol y un dispersante tipo graft AB_n . En función al tamaño de partícula se observan diferencias notables en la magnitud y comportamiento de las suspensiones a diferentes concentraciones de dispersante. Las muestras con el polvo de 200 nm muestran una viscosidad menor en comparación al de 100 nm.

El polvo de 100 nm a una concentración por arriba de 4% sugiere una mejor dispersión pues a 2% en peso el comportamiento es completamente pseudoplástico en la gama medida. Lo cual puede estar asociado a una pobre densidad de polímero adsorbido alrededor de la partícula y que la corona que las recubre no es suficiente para impedir las fuertes interacciones entre partículas. Las formulaciones con 4% en peso y 6% en peso tienen un comportamiento similar al observado en los dispersantes con macromoléculas lineales y en los cuales este comportamiento, en este trabajo es asociado a la buena dispersión de partículas.

En la suspensión con el polvo de 100 nm a concentraciones por debajo de 4% en peso tienen un comportamiento mixto a tasas de corte por debajo de 2 s^{-1} es pseudoplástico como en las formulaciones xileno-etanol y en los dispersantes fosfato éster y oligómero éster. Por la configuración y longitud de los grupos no polares que se extienden al medio se especula que en esta región el sistema se encuentra dentro de una gama de tiempos de relajación correspondientes a las interacciones entre la corona extendida y el medio durante el desplazamiento de partículas durante la deformación del fluido. Entonces, de la misma manera que en los dispersantes lineales, este comportamiento sugiere la existencia de fuertes interacciones ejercidas por las moléculas del solvente, sin embargo, el método es limitado para descomponer cada efecto.

En el modo oscilatorio (figuras 5.8) las suspensiones con polvo de 100 nm y una concentración de dispersante arriba del 4 % en peso tienen un comportamiento

viscoelástico. La suspensión con 2% y polvo de 100 nm soportan la suposición de un mal recubrimiento de partículas en razón de presentar un comportamiento “tipo sólido” [C5.10] que se manifiesta como pseudoplástico en modo estático como consecuencia de una gran número de interacciones influenciadas por las moléculas del medio que rodean a las partículas. En el caso de los dos polvos, el módulo de conservación no fue registrado lo que significa una débil sensibilidad de esta geometría en la gama de medición. En base a las curvas se puede llegar a pensar que el mecanismo que se impone sobre la movilidad es la deformación del solvente ya que mientras los módulos disminuyen a bajas frecuencias no hay información. Excepto a la formulación con partículas de 200 nm con una concentración de 6% en peso.

Para el copolímero en bloque ABA (PD 2206) existe una influencia del tamaño de partícula sobre el desempeño a la deformación y la dispersión de partículas en la suspensión. Por su lado, el polvo de 100 nm (BT-01) tiene un pobre desempeño con el dispersante de bloque debido a la manifestación de interacciones complejas con manifestación pseudoplástica en modo estático y de respuesta débil respecto a sus módulos en función a la frecuencia en modo dinámico al igual que la suspensión sin dispersante. Por su parte, el desempeño del polvo BT-02 (200 nm) con el dispersante de bloque es similar para los dos tipos (ABA y AB_n). En el caso del PD 2206 el grupo que se adsorbe es una cetona con dos grupos por molécula, entonces, es posible que la eficacia de adsorción disminuya debido a las características de la pureza de la superficie respecto a grupos OH⁻ y CO₃⁻. Por otra razón se especula que el polvo BT-01, con una

pérdida de 1.5% en peso (en ATG), tiene un pobre desempeño con el dispersante PD 2206.

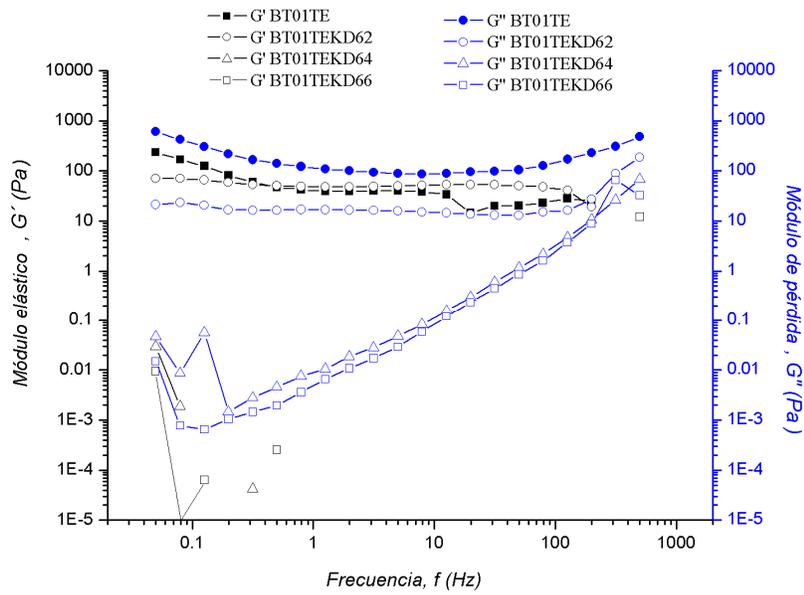


Figura 5.8. Suspensión con BT-01 (100 nm) en modo oscilatorio.

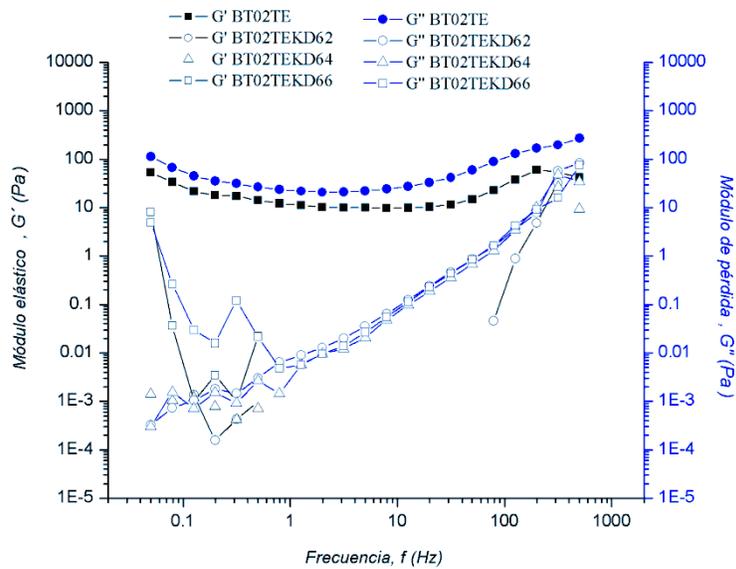


Figura 5.9. Suspensión con BT-02 (200 nm) en modo oscilatorio.

En general, con los dispersantes graft el polvo BT-02 es el que muestra mejor desempeño con respecto a sus características reológicas de viscosidad y modulo elástico con los dispersantes "lineales". Es posible que la causa de que el tamaño de partícula aumente pueda generar que el mecanismo de repulsión estérico sea más efectivo debido a la longitud y la compatibilidad de la corona extendida al medio.

5.2.3 Reología de dispersiones: Efecto del aglutinante

La tabla 5.III agrupa las suspensiones seleccionadas de la etapa anterior para procesarlas en dispersiones. El criterio de selección ha sido basado en un comportamiento newtoniano por arriba de una tasa de corte de 1 s^{-1} y un comportamiento viscoso predominantes (débil modulo elástico). Cada suspensión se mezcló con tres diferentes aglutinantes y el mismo contenido de plastificante (DOP).

Tabla 5.III. Suspensiones para determinar el tipo de aglutinante				
Referencia	Dispersante	Familia de aglutinantes		
		B1 (BL-SH)	B3 (BL-5Z)	B5 (BL-SH)
BT01TERS42	Fosfato éster	BT01TERS42B1	BT01TERS42B3	BT01TERS42B5
BT01TEPD14	Poliéster oligomérico	BT01TEPD14B1	BT01TEPD14B3	BT01TEPD14B5
BT01TEKD64	Copolímero graft AB_n	BT01TEKD64B1	BT01TEKD64B3	BT01TEKD64B5
BT01XEPD14	Poliéster oligomérico	BT01XEPD14B1	BT01XEPD14B3	BT01XEPD14B5
BT02TEPD22	Copolímero graft ABA	BT02TEPD22B1	BT02TEPD22B3	BT02TEPD22B5
BT02TEKD64	Copolímero graft AB_n	BT02TEKD64B1	BT02TEKD64B3	BT02TEKD64B5
BT02XERS42	Fosfato éster	BT02XERS42B1	BT02XERS42B3	BT02XERS42B5

En la figura 5.10 se muestra el comportamiento reológico de los aglutinantes utilizados en un sistema Tolueno-etanol.

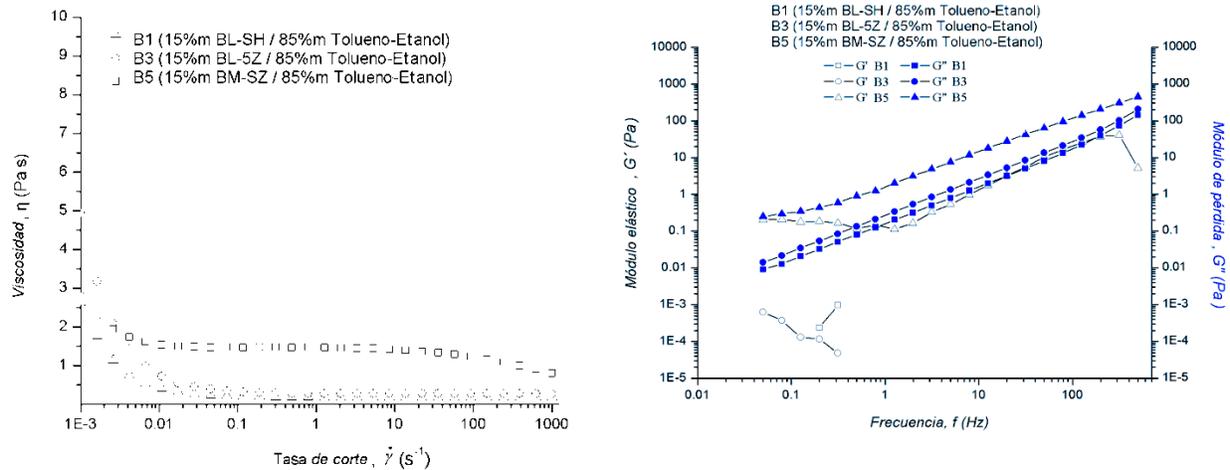


Figura 5.10. Comportamiento reológico de los aglutinantes. (izquierda) En modo estático, (derecha) En modo oscilatorio.

5.2.3.1 Dispersiones de la familia de dispersantes lineales

En la figura 5.10 se muestran los resultados para una dispersión de polvo con tamaño de 100 nm (BT-01) y dispersante fosfato éster. Es evidente la fuerte influencia del aglutinante para imponer sus propiedades viscoelásticas al sistema. De manera que este esconde las interacciones a bajas tasas de corte que se aprecian en la figura 5.4. Por ello las diferencias entre el comportamiento reológico de la dispersión y la suspensión es debido a las interacciones moleculares entre la suspensión, el aglutinante y el plastificante. De ahí la importancia de la estructura del aglutinante que para el caso de la dispersión BT01TERS42B1 (BL-SH) que tiene un comportamiento mixto en el

análisis estático. Es decir que la geometría es no es sensible a las interacciones por debajo de 0.01 s^{-1} , después se observa una gama de transición de un comportamiento dilatante a uno newtoniano después de 1 s^{-1} . Este comportamiento puede estar gobernado por las interacciones entre los grupos hidroxilo del aglutinante y la parte polar de las moléculas del dispersante por el efecto de dipolos inducidos el cual crea una fricción a tasas de corte bajas. Por otro lado los efectos del aglutinante B3 (BL-5Z) y B5 (BM-SH) tienen una gran influencia en la gama medida y por ello se observan dos comportamientos: pseudoplástico antes de 1 s^{-1} y newtoniano. La primera región indica una evolución de la dispersión a nivel molecular bajo el efecto de un esfuerzo de corte y la segunda de una cantidad de interacciones con tiempo de relajación cortos. La dispersión con BT-01 en xileno-etanol y PDMIL tiene el mismo comportamiento antes mencionado. Finalmente, el efecto de rotación de las macromoléculas del PBB predomina bajo la deformación y por ende en el comportamiento reológico de ésta. Además la concentración volumétrica de las partículas no mostró un efecto importante en su reología. Por ello la suspensiones no se mejoran al agregar el PVB pues en un estado de agregación el aglutinante lo mantendrá.

En el modo dinámico las propiedades viscoelásticas del aglutinante son predominantes. (Fig. 5.11b) Es evidente que el efecto de la suspensión disminuye al agregar el aglutinante pues espera que la movilidad de las partículas cerámicas sea reducida hacia la zona de altas frecuencias en tanto que las moléculas del medio solvente se deforman. Mientras que la frecuencia disminuye los entres grandes como las partículas se trasladan e interactúan entre ellas. En el caso de las dispersiones con

PVB del peso molecular alto BM-SH, el aumento en la magnitud de los módulos (en especial el elástico) puede indicar el enlazado de cadenas en función a su longitud.

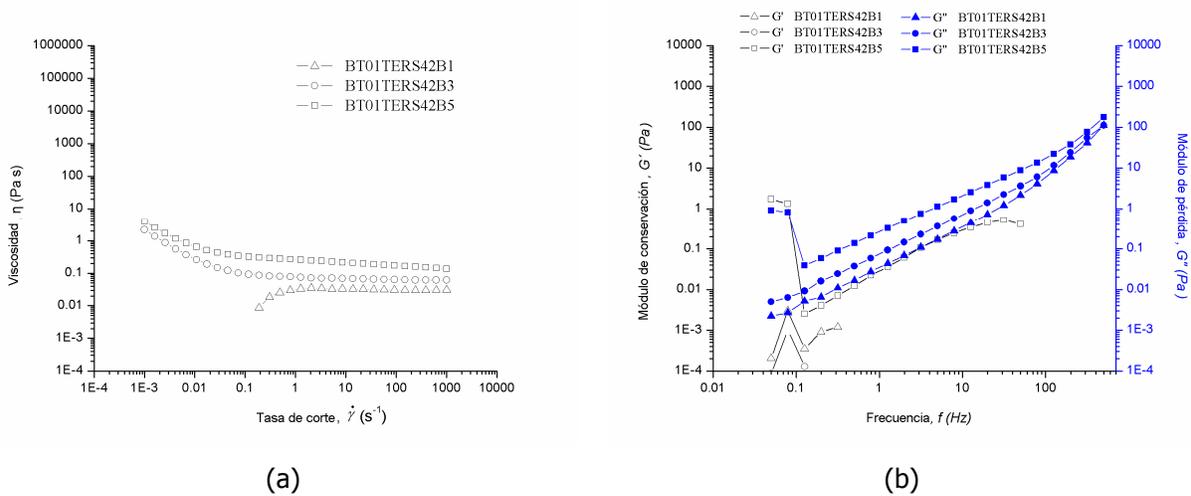


Figura 5.11. Dispersión de BT-01 con RS-410 medida en a) modo estático, b) modo oscilatorio.

5.2.3.2 Dispersiones de la familia de dispersantes grafeados

Los resultados en la figura 5.12 para una dispersión con BT02 (200 nm) en un medio tolueno-etanol con un dispersante tipo copolímero graft (KD-6). Esta dispersión muestra que por el contrario de los dispersantes de la familia (lineales), hay un efecto sobresaliente de la dispersión en el comportamiento del aglutinante cuando la cadena de PVB es tan larga como en B5 (BM-SH). Mientras que los aglutinantes B1 y B3 tienen un comportamiento similar al observado con los dispersantes aniónicos (fig. 5.12). Lo anterior sugiere que las macromoléculas de polioxitileno se extienden hacia el medio e interactúan con las moléculas de PVB, dicho efecto genera una fricción durante la difusión de partículas a través del medio y reduce. Por tanto el comportamiento

pseudoplástico sugiere que el efecto antes mencionado con un grado de desorden de las cadenas poliméricas en el solvente. Si bien la deformación se conserva y la tasa de corte aumenta, es de esperarse el tener un cierto grado de orden en la alineación de cadenas arriba de 2 s^{-1} tornando al sistema con tiempos de relajación cortos y un comportamiento newtoniano. Entonces el sistema se torna mucho más dinámico lo que sugiere que no es debido a interacciones entre partículas.

En la caso del modo dinámico las propiedades viscoelásticas del aglutinante son predominantes (fig. 5.12b) es evidente que el efecto de la suspensión es debilitado cuando se agrega el aglutinante por la reducción en la movilidad y la difusión de las partículas, sobre todo a, altas frecuencias donde son las moléculas del solvente las que se desplazan. Conforme la frecuencia disminuye las fracciones como las partículas que podrían ser desplazadas en el medio donde las moléculas de PVB y el plastificante están suspendidas e interactúan con la corona de las partículas. Este efecto es muy fuerte cuando la dispersión tiene cadenas largas lo que significa un entrelazamiento como el caso de los dispersantes (lineales). Se espera que la magnitud de los módulos sea también más larga debido a que la longitud de las cadenas en bloque son en su mayoría largas con respecto a las cadenas lineales. La dispersión con polvo BT02 (200 nm) en un sistema tolueno-etanol y PD2206 muestra un comportamiento similar al discutido.

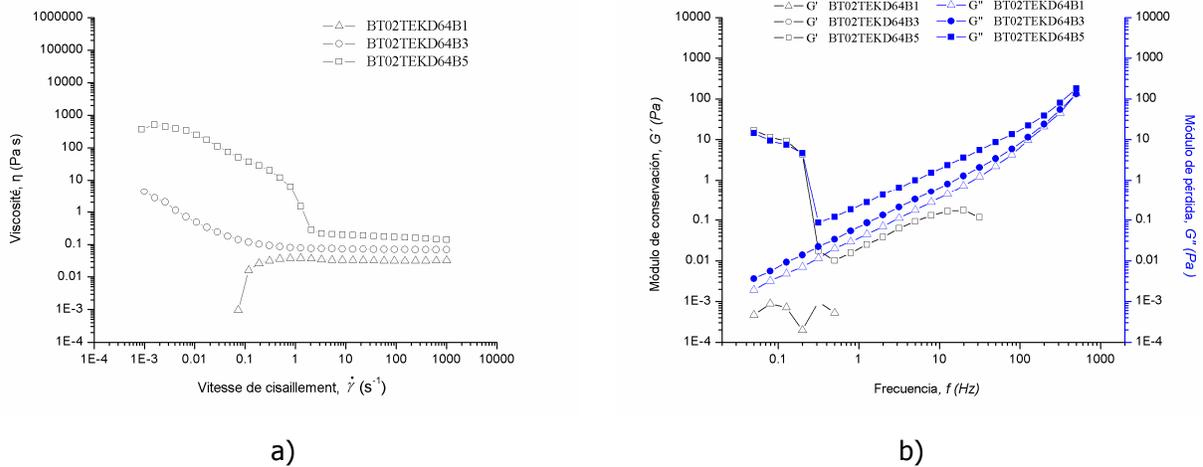


Figura 5.12. Dispersión de BT-01 con RS-410 medida en a) modo estático, b) modo oscilatorio.

En general el comportamiento reológico es gobernado por el aglutinante y a bajos deformaciones se observa un efecto del aglutinante y el dispersante en función a su estructura siendo el de mayor influencia el de mayor peso molecular. Así el aglutinante B3 (BL-SZ) con un peso molecular de 32,000 muestra las propiedades viscoelásticas más adecuadas para (tape casting) de cintas (delgadas)

5.3 Fabricación de cintas cerámicas

Las formulaciones descritas en la tabla 5.IV han sido utilizadas para conformar cintas sobre el (Mylar). Un cuarto polvo, MT-02 elaborado por la empresa Marion Technologies ha sido utilizado en reemplazo del MT-03. Estas corridas experimentales han sido realizadas para obtener el sistema estable y débilmente viscoso.

Tabla 5.IV Formulaciones de barbotinas para el tape casting

Referencia	Polvo	Solventes	Dispersante	Concentración de dispersante (% peso)	Tipo de PVB (Peso molecular)
B1	BT-01	Tolueno-etanol	Copolímero graft AB _n	4	BL-5Z (32.000)
B2	BT-01	Tolueno-etanol	Fosfato éster	2	BL-5Z (32.000)
B3	BT-02	Tolueno-etanol	Copolímero graft AB _n	4	BL-5Z (32.000)
B4	MT-02	Tolueno-etanol	Fosfato éster	3	BL-5Z (32.000)

Después del secado, ha sido posible determinar el espesor y la rugosidad de la cinta. Los tres pasos a continuación son primordiales durante las etapas de fabricación de CCM por la tecnología (tape casting) pues están determinadas según la calidad y el desempeño de capacitores.

5.3.1 Morfología y relación espesor-formulación

Primeramente se ha determinado el espesor de cinta en crudo después de haber optimizado la dispersión. La figura 5.13 muestra el espesor en función a la formulación, así como, la rugosidad en función a la formulación. Es de remarcar que las formulaciones presentan las propiedades adecuadas para fabricar cintas de espesores (delgados). El valor reportado es el valor estadístico predominante (la moda) medida por un perfilómetro de contacto y el (MEB). El valor de la rugosidad reportada proviene de las lecturas del interferómetro. La figura 5.14 muestra las cintas de espesor de 2.1 y 2.5 μm obtenidos con los polvos BT01 y BT02 respectivamente. Sin duda la reducción del tamaño de partícula es un factor ligado a la obtención de espesor. Se aprecia que

los valores de espesores más grandes son para las cintas elaboradas con el polvo BT-01 (B1 y B2) que sugiere una concentración más elevada de agregados. Las muestras B3 y B4 manifiestan una concentración de agregados menor al igual que espesores bajos. Ahora bien, es posible visualizar una etapa suplementaria durante la elaboración de la cinta como lo es una filtración para retener los agregados no desintegrados durante la etapa de molido o bien a la contaminación del material proveniente del recubrimiento del molino. Las imágenes de la superficie de la banda B3 obtenidas en el interferómetro corroboran esta hipótesis (fig.5.15). El valor de rugosidad de esta cinta B3 el más bajo que aquella en la banda B1.

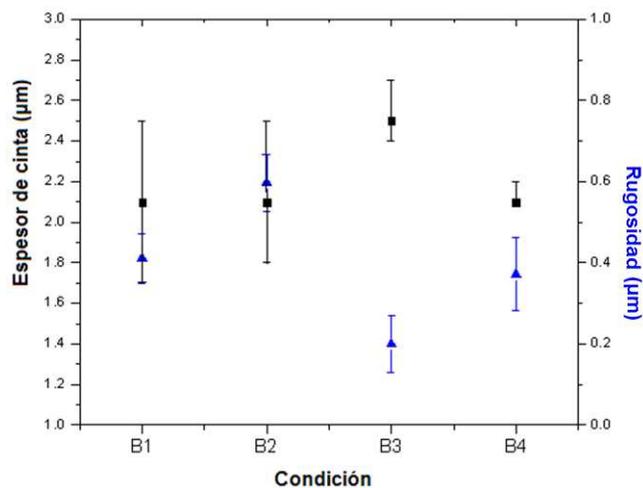


Figura 5.13. (Negro) Espesor de bandas en función de la formulación. Atura de la cuchilla: 2.5 µm. (Azul) Rugosidad (R_z) de cinta por interferómetro.

De este modo se ha podido reducir el espesor de bandas hasta el límite permitido por los ajustes, sin embargo, la contaminación de vida a la erosión del molino es un factor a considerar. Sin duda la barrera tecnológica bajo la técnica de Tape

casting para la subsecuente reducción de espesor de cinta será la eliminación de agregados y los ajustes mecánicos en la altura de la cuchilla.

Una característica importante de las cintas cerámicas elaboradas es su facilidad para despegarse del Mylar con el propósito de apilarlas para fabricar estructuras multicapas. En nuestro caso todas las cintas se despegaron sin dejar residuos cerámicos lo que resulta importante pues las bandas desarrolladas en este estudio son factibles para hacer fabricadas por los métodos industriales tradicionales de la fabricación de CCM.

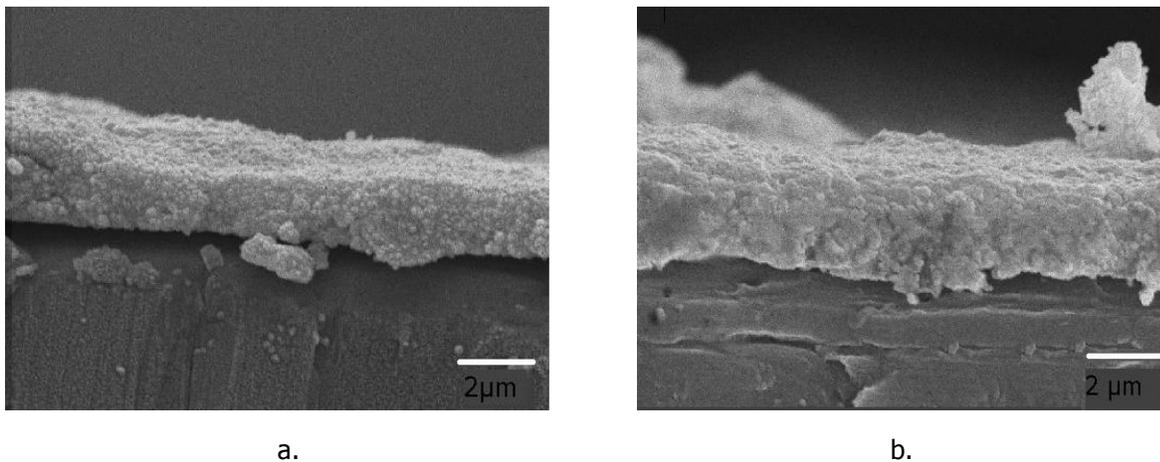


Figura 5.14. Imágenes laterales de cinta a) B1 y b) B3.

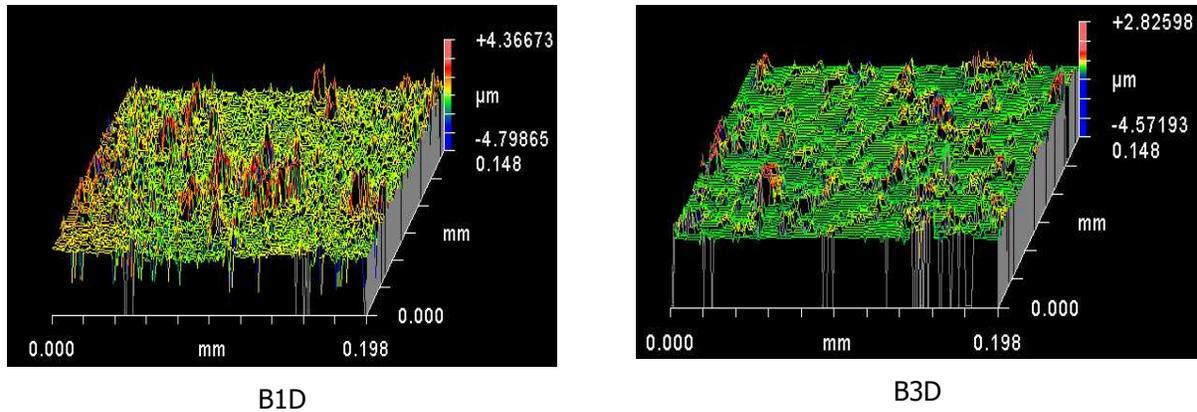


Figura 5.15. Imagen se la superficie de cintas en donde se aprecian los agregados (en rojo).

A partir de los resultados anteriores y en función de la hipótesis postulada se ha demostrado que una dispersión con una baja viscosidad y un bajo modo elástica, es apta para conformar una cinta cerámica de 2 μm por tape casting. Por otro lado este estudio demuestra la utilización de polvos nanométricos los cuales no tienen una señal de capacitancia hacia la reducción de espesor debido a la agregación que juega un papel preponderante.

5.4 Respuesta microestructural y dieléctrica de cintas sinterizadas

Si bien hemos conseguido fabricar cintas delgadas, es también, de nuestro interés determinar si las bandas tienen características dieléctricas para una aplicación en CCM después de ser densificadas. Es por ello que se aborda primeramente la discusión sobre las características eléctricas en función a un proceso de sinterizado.

5.4.1 Microestructura de las cintas

Después de la formación de cintas una etapa siguiente es la densificación mediante el sinterizado para elaborar una estructura con propiedades mecánicas y dieléctricas de mejor desempeño contra el estado en verde. Es así que las cintas han sido densificadas mediante los tratamientos térmicos: 1, 4 y 5 de la tabla 4.III. La condición térmica correspondiente al perfil convencional presenta una alta porosidad detectada en el microscopio óptico por lo que no ha sido analizada posteriormente. Por otro lado las muestras con las condiciones térmicas de dos etapas se observan más densas bajo el microscopio óptico y son así las muestras a estudiar.

La figura 5.16 muestra la microestructura obtenida bajo los tratamientos térmicos de dos etapas. Estos muestran una marcada diferencia en el crecimiento de grano debido a la rampa de calentamiento. De manera tal que las muestras B1, B2 y B3

con un tratamiento térmico de dos etapas y rampa de calentamiento controlada presentan un microestructuras más densas que aquellas que solo son de dos etapas.

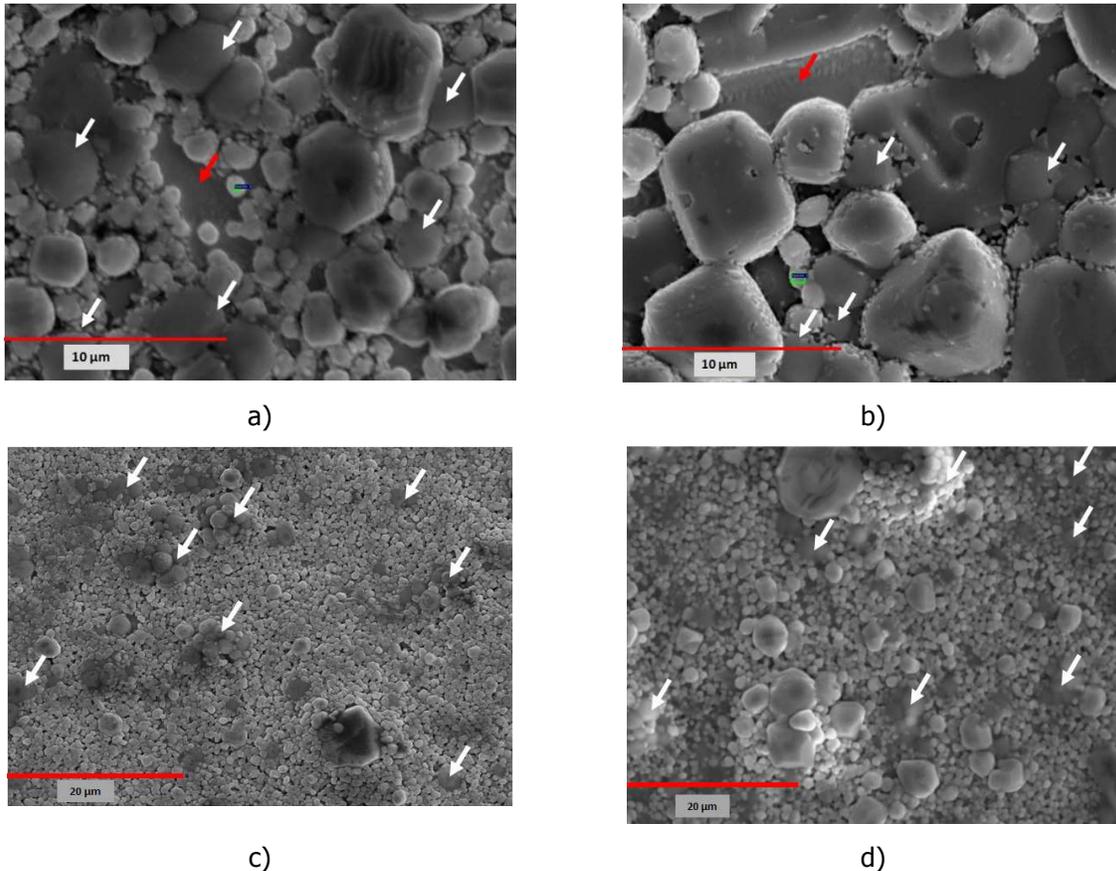


Figura 5.16. Micrográficas de cintas sinterizadas, (a) B1 muestra sinterizada por un tratamiento térmico de dos etapas, (b) B3 muestra sinterizada por un tratamiento térmico de dos etapas, (c) B1 muestras sinterizadas por un tratamiento térmico con rampa de calentamiento controlada, (d) B3 muestras sinterizadas por un tratamiento térmico con rampa de calentamiento controlada. Las flechas blancas identifican granos de alúmina y las flechas rojas el sustrato de platino.

No obstante, en todas las condiciones se encontraron granos de alúmina debidos a la contaminación durante el proceso de dispersión. Lo anterior sugiere que un molino con materiales más resistentes a la abrasión o compatibles con la formulación son necesarios.

Otra diferencia importante entre los tratamientos térmicos seleccionados es la homogeneidad del tamaño de grano y la presencia de porosidad en las cintas. Es la condición del tratamiento térmico de dos etapas y rampa controlada (5, Capítulo 4) la que genera una microestructura con una distribución de porosidad homogénea y un tamaño de partícula pequeño. Por otra parte, parte del contenido de alúmina presente en la muestra ha reaccionado con el titanato de bario formando la fase $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ que ha sido detectada en las muestras B1 y B3 sinterizadas con el tratamiento térmico 5 (figura 5.17). A pesar que el límite de solubilidad del alúmina en el titanato de bario es de 0.04 a 0.1 %at. [5.11] se detecta la formación de BaAl_2O_3 .

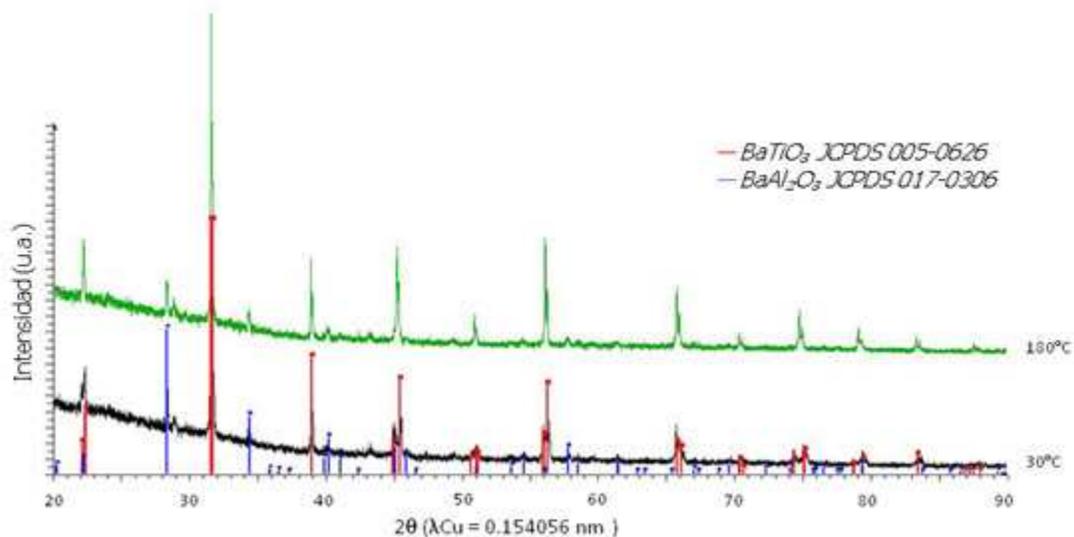


Figura 5.17. Difracción de rayos X de la muestra B1 sinterizada en un tratamiento térmico de dos etapas y rampa de calentamiento controlada a 30°C (negra) y a 180°C (verde).

Aparte de los granos de alúmina se observan granos de BaTiO_3 con crecimiento anormal, los cuales, son >150 nm para la condición B1 y >300 nm para la condición B3.

Dicha condición es más notoria para el polvo BT-02 (B3). Si bien el crecimiento anormal de granos se asocia a una diferencia en la razón iónica Ba/Ti, en el análisis, no se encontró una diferencia en esta para los granos anormales y los pequeños. No obstante, la única tendencia que se registró fue en función al tratamiento térmico. Mientras el de dos etapas muestra una tendencia a ser ligeramente rico en Ba²⁺ y el de dos etapas con rampa controlada está equilibrado (~ 1.0). Además ésta tendencia resultó independiente al tipo de polvo (BT-01 y BT-02). Lo anterior puede deberse a una mayor formación de BaAl₂O₃ bajo el perfil 4 (dos etapas con rampa constante).

Las cintas B1 y B2 fueron sinterizadas sobre un sustrato cerámico y suspendidas al medio. El tratamiento térmico se realizó en una atmósfera oxidante y la microestructura final se puede observar en la figura 5.18. Es obvia que la microestructura desarrollada en esta condición (figura 5.18) contrasta con las observadas en la figura 5.16. Esta diferencia es atribuida a la influencia del sustrato. Una vez más y como se observó en la fase de "tape casting" la interfase juega un papel importante como se observa en este caso.

El espesor promedio final de las cintas B1 y B3 por el tratamiento térmico 5 es de 1.75 μm y de 2.2 μm respectivamente. Lo que representa una reducción de 16% y 12% después de sinterizado.

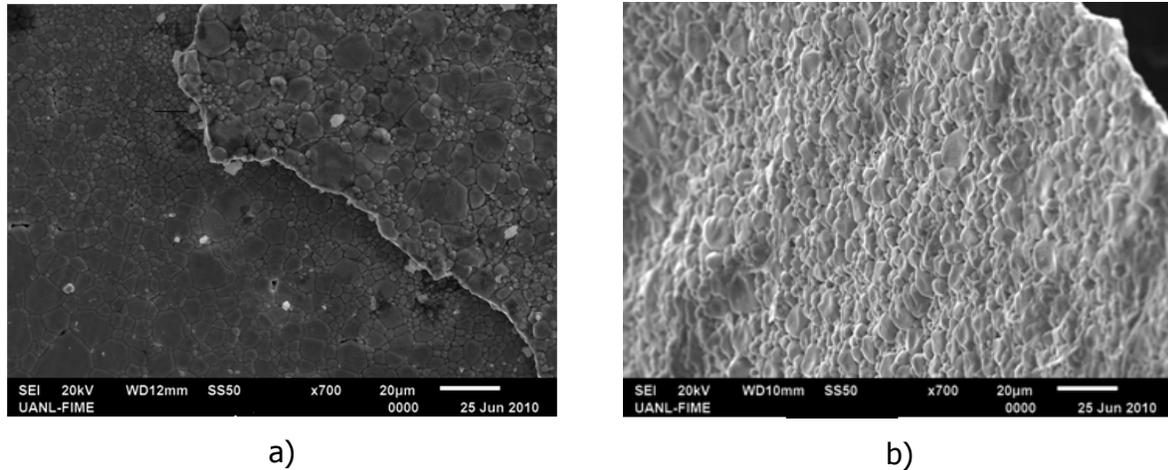


Figura 5.18. Cintas densificadas con el tratamiento térmico 4. (a) B1, la cinta fue colocada sobre una pastilla de la misma formulación (b) B3, la cinta fue suspendida al medio.

5.4.2 Ferroelectricidad de cintas

Una vez sinterizadas las cintas, éstas se caracterizaron eléctricamente por el método de espectroscopia dieléctrica descrito en el capítulo 4. Las pruebas preliminares de corto circuito realizadas en cada uno de los electrodos depositados en oro mostraron que todos los sitios estaban en corto debido a la porosidad de la hoja. Por esta razón, se realizaron depósitos de soldadura de estaño para poder medir la manifestación de las propiedades eléctricas de la cinta. Lo anterior se realizó solo para las cintas densificadas por el tratamiento térmico de dos etapas, y rampa de calentamiento controlada, pues presentan un menor grado de porosidad. Es así que la figura 5.19 muestra la respuesta eléctrica de las cinta B1 donde se observa la capacitancia en función a la temperatura a diferentes frecuencias. Debido a la porosidad no es posible obtener un valor real de permitividad de la cinta, razón por la cual reportamos la

capacitancia, de la cual, la tendencia es la respuesta que consideramos y no el valor absoluto por el ruido de la medición por la porosidad y el contacto.

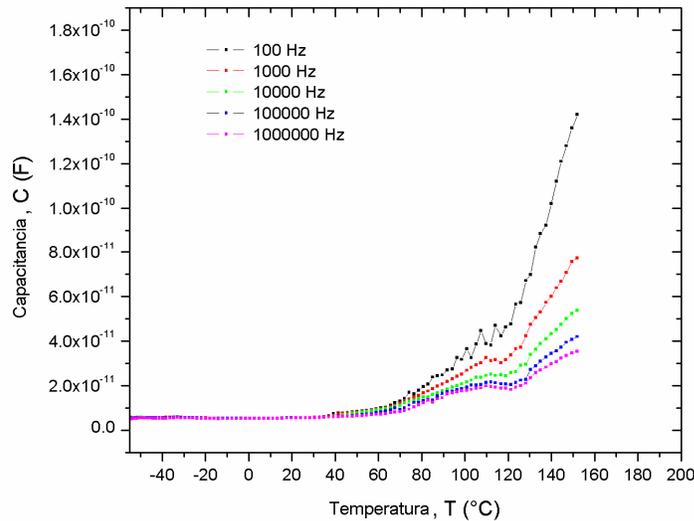


Figura 5.18. Capacitancia de la cinta B1 con polvo BT-01 medida en un rango de temperatura a diferentes frecuencias (100 Hz – 1 MHz).

Sin embargo, la tendencia observada en la capacitancia en función a la temperatura sigue la transición del titanato de bario de su fase tetragonal a su fase cúbica aunque el pico en la transición no es tan marcado y puede ser debido a la contaminación de la cinta por la formación de la fase BaAl_2O_3 , la cual, tiene un efecto de relajación en la respuesta eléctrica. El resultado anterior es complementado por la respuesta estructural de la cinta mostrada en la figura 5.20 donde se observa que la partición del pico a 45° (2θ) cambia entre 120°C y 135°C mostrando una respuesta estructural asociada a la respuesta ferroeléctrica del BaTiO_3 .

La tabla 5.V muestra los valores de capacitancia y tangente de pérdida de las cintas elaboradas en este estudio y el de otros autores. Los valores de capacitancia son muy bajos para las cintas de BaTiO₃ de este trabajo y esto debe estar influenciado por la contaminación, el espesor y la porosidad. Sin embargo, los resultados muestran la factibilidad de procesar las cintas industrialmente sin dejar de considerar que es necesario trabajar más en la parte de la etapa de sinterizado.

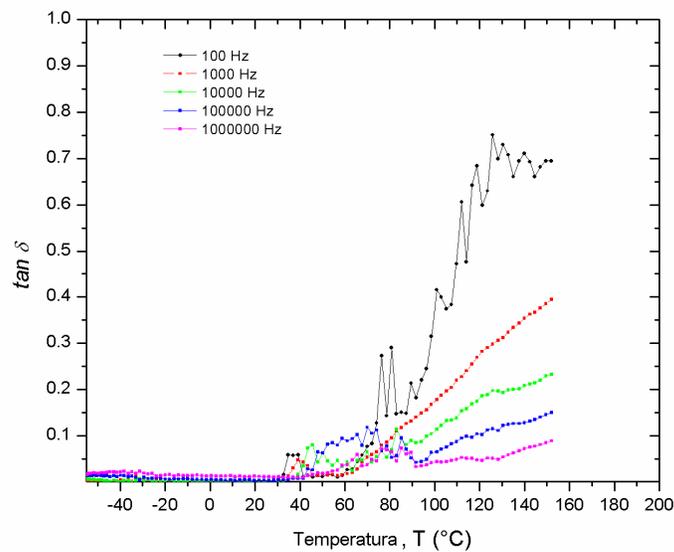


Figura 5.19. Tangente del ángulo de pérdida de la B1 de la cinta B1 con polvo BT-01 medida en un rango de temperatura a diferentes frecuencias (100 Hz – 1 MHz).

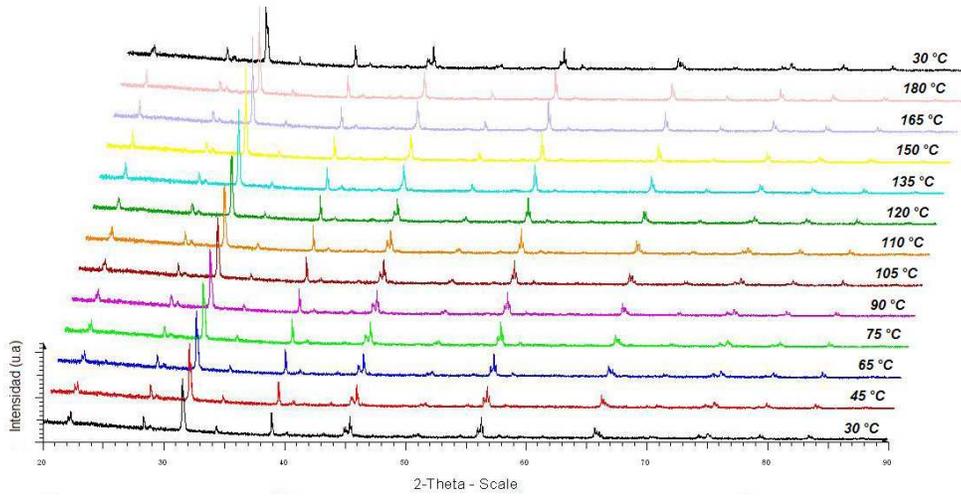


Figura 5.20. Difracción de rayos X en temperatura para la cinta B1.

Tabla 5.V. Capacitancia en bandas de espesores delgados

Muestra/Referencia	Material	Espesor (μm)	Capacitancia (pF)	Tangente de pérdida
B1	BaTiO ₃	1.75	5.5	0.002
B3	BaTiO ₃	2.2	3.5	0.060
Barbier [C1.6]	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	105	97×10^3	0.090

5.5. Cerámicos masivos (pastillas)

Como se indico en los capítulos anteriores, se han elaborado cerámicos masivos con el fin de establecer una referencia para entender el efecto de los tratamientos térmicos sobre la microestructura y la respuesta dieléctrica.

5.5.1 Microestructura de cerámicos masivos (pastillas)

El tamaño de grano es una característica importante dentro de los materiales dieléctricos densificados que ha sido extensamente reportada por otros autores que han estudiado la microestructura del BaTiO₃ [C5.12, C5.13, C5.14].

Tabla 6.V. Nomenclatura de pastillas.

Polvo	Tipo de tratamiento térmico	Identificación de tratamiento térmico	Identificación
BT01	Convencional	1	CP1B1
		2	CP2B1
		3	CP3B1
	Dos etapas	4	DP4B1
	Dos etapas con rampa controlada	5	DP5B1
BT02	Convencional	1	CP1B2
		2	CP2B2
		3	CP3B2
	Dos etapas	4	DP4B2
	Dos etapas y rampa de calentamiento controlada	5	DP5B2
MT02	Convencional	1	CP1M2
		2	CP2M2
		3	CP3M2
	Dos etapas	4	DP4M2
	Dos etapas y rampa controlada	5	DP5M2

Una característica importante en una estructura sinterizada sobre un sustrato es la frontera que las caras tienen, es decir, una pastilla tiene tres caras al descubierto de

la atmósfera y una en contacto con el sustrato lo que debe tener un efecto en la microestructura final del componente debido a la diferencia en la transferencia de calor. Es por ello, que se realizaron análisis de microestructura y químico en la superficie y al centro de la pastilla al fracturarla.

En la tabla 6.V se presenta la nomenclatura de las muestras obtenidas con los diferentes polvos y tratamientos térmicos. El análisis del tamaño de grano realizado mediante el método lineal promedio se presenta en la figura 5.20 para las todas las muestras con polvos BT-01 y BT-02. En el caso de los polvos con MT-02 no han sido incluidos en esta gráfica debido a que presentó crecimientos anormales de grano fuera de la escala utilizada, como se puede observar en la figura 5.21.

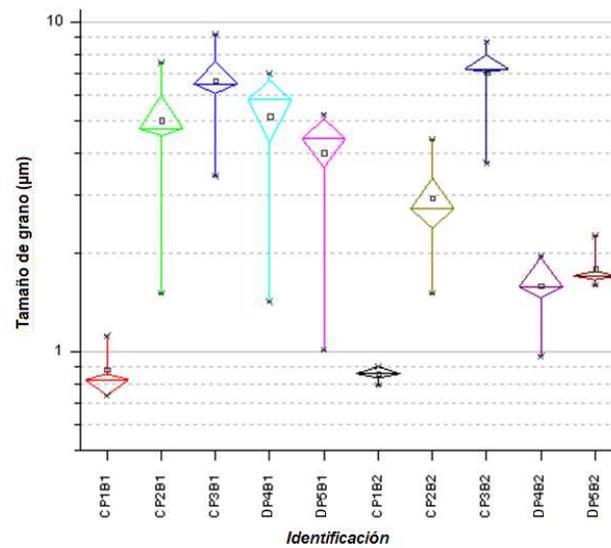


Figura 5.20. Tamaño de grano en los cerámicos masivos con BT-01 y BT-02.

Los resultados de tamaño de partícula se presentan en la figura 5.20 en forma de "box-plot" donde cada punto del grafico representa una medición a lo largo de la pastilla siendo el valor más alto aquel en contacto con el sustrato, los medios de acuerdo a las posiciones establecidas en el centro y el más bajo en contacto con la atmósfera. En estos resultados es notoria la dispersión de tamaños por efecto del tipo de polvo y el tipo de sinterizado. Es así que la distribución de tamaños entre las muestras con polvo BT-01 y BT-02 son diferentes. En el caso de las pastillas con BT-02 el tamaño de grano es más homogéneo en los tratamientos térmicos a dos etapas con respecto a los convencionales donde el de mayor temperatura (1320°C) presenta la mayor dispersión. Por su parte, las pastillas con polvo BT-01 tienen granos con tamaños mayores con respecto a los de la familia de BT-02 solo que en la superficie que tiene como frontera con la atmósfera tiene granos con tamaños más pequeños incrementando la dispersión de valores de la distribución.

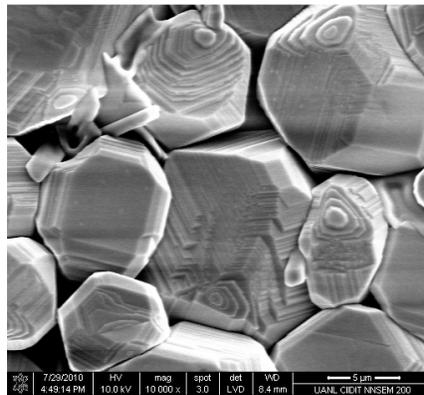


Figure 5.21. Microestructura de la superficie de una pastilla con polvo MT-02 bajo un perfil a dos etapas y rampa controlada.

Las diferencias en las estructuras finales se han asociado principalmente a la temperatura de sinterizado de los diferentes polvos, 1007 °C para el BT-01 y 1263 °C para el BT-02 (Anexo B). Si bien existe una diferencia en la distribución interna de tamaños de grano no se observó cambios significativos en las densidades de las pastillas (BT-01 y BT-02) como se muestra en la tabla 5.VII.

Polvo	Tipo de tratamiento térmico	Identificación	Densidad (%)
BT01	Convencional	CP1B1	96.5
		CP2B1	97.4
		CP3B1	97.9
	Dos etapas Dos etapas con rampa controlada	DP4B1	97.4
		DP5B1	96.6
BT02	Convencional	CP1B2	96.8
		CP2B2	95.9
		CP3B2	97.1
	Dos etapas Dos etapas y rampa de calentamiento controlada	DP4B2	96.8
		DP5B2	94.1
MT02	Convencional	CP1M2	88.6
		CP2M2	87.1
		CP3M2	88.1
	Dos etapas Dos etapas y rampa controlada	DP4M2	86.2
		DP5M2	85.5

Por su parte la microestructura de las pastillas, con polvo MT-02, mostraron un efecto en su morfología debido a su composición química. Aparte, la densidad refleja la gran porosidad abierta de las pastillas que es apreciada en los análisis microestructural (figura 5.21 y 5.22) y tiene valores entre 85 y 87% como se muestra en la tabla 5.VII. Esta condición particular de las muestras MT-02 se debe a la presencia de impurezas tales como el óxido de silicio el cual influye en la temperatura de sinterizado de 1060 °C y una fase líquida presente hasta 1400 °C (Anexo B). La determinación del SiO₂ fue a través del análisis elemental y los mapeos realizados en el MEB encontrándolo en las estructuras tipo fibras (figura 5.22).

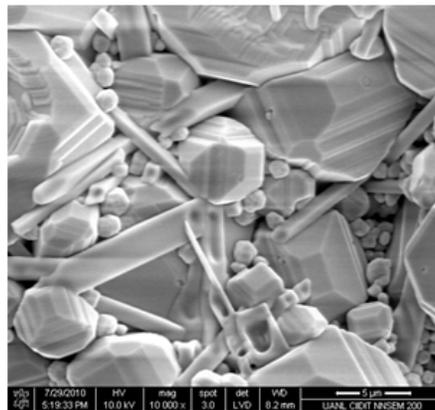


Figura 5.22. Microestructura de la superficie de una pastilla con polvo MT-02 bajo un perfil convencional con temperatura máxima de 1260 °C (2).

Después de la caracterización microestructural las pastillas se midieron eléctricamente. En la figura 5.23 se muestra la permitividad de las pastillas en función al tamaño de grano en la superficie para las pastillas con BT-01 y BT-02. El valor registrado es a 1 kHz y temperatura ambiente (25°C). Se trazan los resultados

reportados por otros investigadores que han estudiado esta propiedad en el titanato de bario [C5.12, C5.13, C5.14, C5.15].

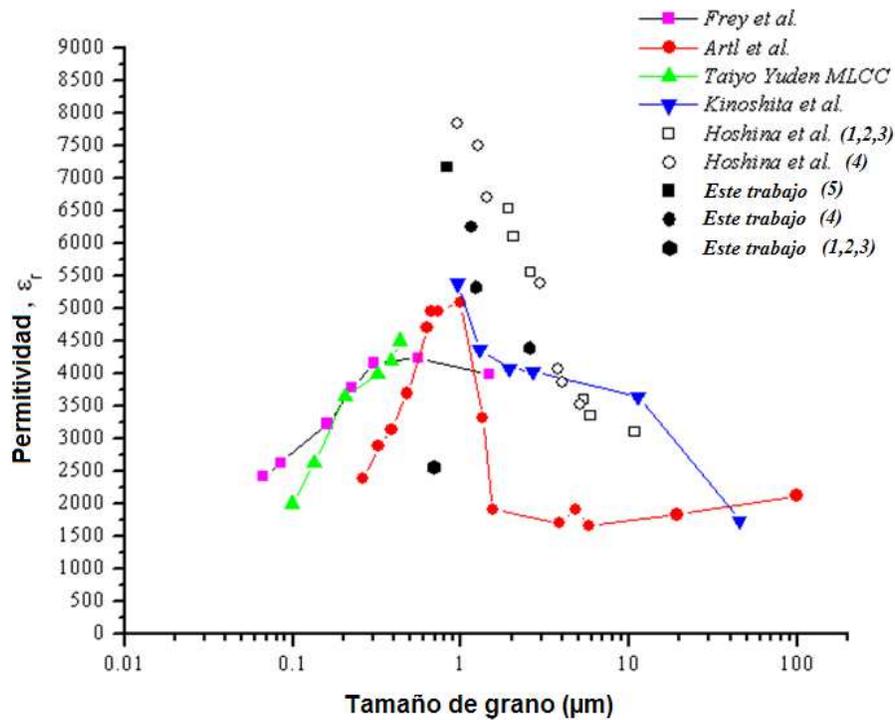


Figure 5.23. Permitividad en función al tamaño de grano promedio en la superficie. En paréntesis se enumera el tratamiento térmico dado (Capítulo 4). Tratamientos térmicos convencionales (diferente temperatura de sinterizado): 1, 2 y 3, tratamientos térmicos de dos etapas: 4 y 5 (rampa controlada).

Una característica que se observó en todas las muestras es que el valor de permitividad (capacitancia) no se recupera después de ser medidas la primera vez y se estabiliza en valores que van de acuerdo a lo reportado por Artl et al. [C5.14]. Esto se refleja en la figura 5.24 donde se muestra la permitividad en función a las distribuciones

de tamaño de partícula y los valores si bien se reducen siguen siendo mucho mayores a los reportados.

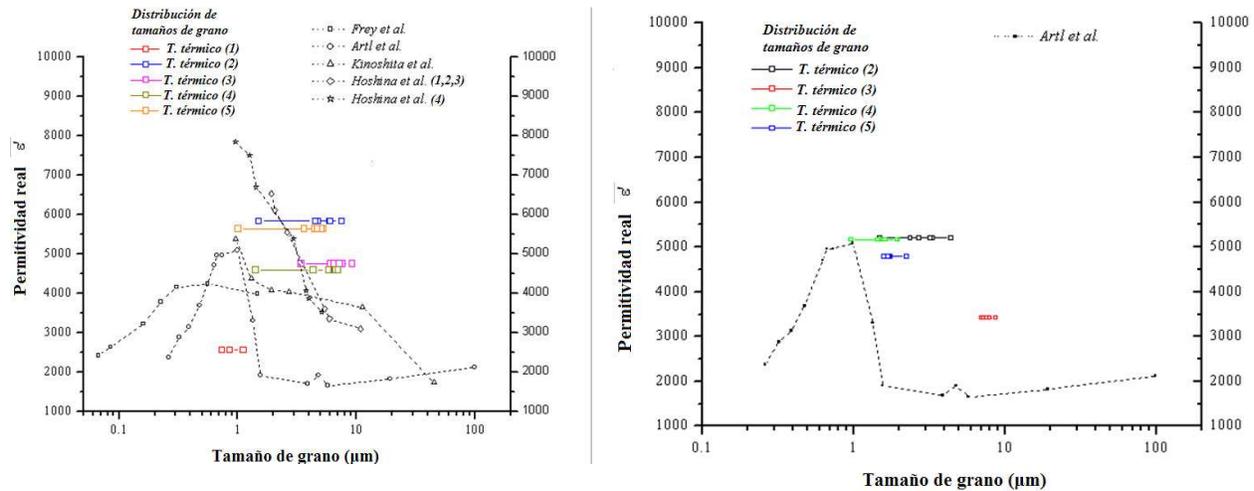


Figura 5.24. Permittividad de las pastillas en función a la distribución del tamaño de partícula para los polvos (a) BT-01 y (b) BT-02.

Los resultados de las distribuciones imponen una pregunta sobre cuál es la contribución de los granos pequeños en la estructura que contribuyen a una elevada permitividad como lo muestra el polvo BT-01 (figura 5.24a). Esto lo asociamos con una mayor densidad de dominios polares en base a los resultados reportados por Hoshina et al. [5.12] en estructuras con tamaños de grano alrededor de 1 μm . Para demostrarlo se realizó un análisis Rietvel en las pastillas donde se tomo una muestra de la superficie y de la estructura interna. Adicionalmente se retiró material de la superficie mediante desbaste mecánico para poder evaluar el alcance del efecto superficial.

Los resultados demostraron de una muestra (DP4B1) que en la superficie hay una proporción del 82.89% de la fase tetragonal y 17.11% de la fase cúbica. Mientras que al interior (al remover la capa de granos pequeños) la relación cambia, teniendo una proporción de 92.4% de la fase tetragonal y 7.6% de la fase cúbica. Lo anterior soporta la teoría de la densidad de dominios, pues al reducir el tamaño de partícula incrementa la densidad de dominios y cuyas fronteras se caracterizan por tener una fase cúbica lo cual se ve reflejado en el análisis estructural. Lo anterior se manifiesta para las muestras con polvo BT-01 que tienen granos pequeños y estructura densa.

Por su parte, el efecto de los granos pequeños denota una mayor influencia en la permitividad de las pastillas con polvo BT-01 (figuras 5.24 y 5.25). Ya que sin estos tiene una estructura de grano entre 3 y 9 μm (figura 5.20) y un comportamiento más estable en el rango de frecuencias seleccionado. Esto puede ser atribuido a que en el material predomina la fase tetragonal y el tamaño de grano es de una distribución más estrecha con una buena densidad. Para el caso de las pastillas con polvo BT-02 (figura 5.26) la contribución de estos granos es menor y su distribución de tamaños de grano lo confirma por lo que retirar esta capa no hay remoción de granos con densidad de dominios altos, por el contrario, esto resulta mejorar el contacto del electrodo y aumenta la capacitancia.

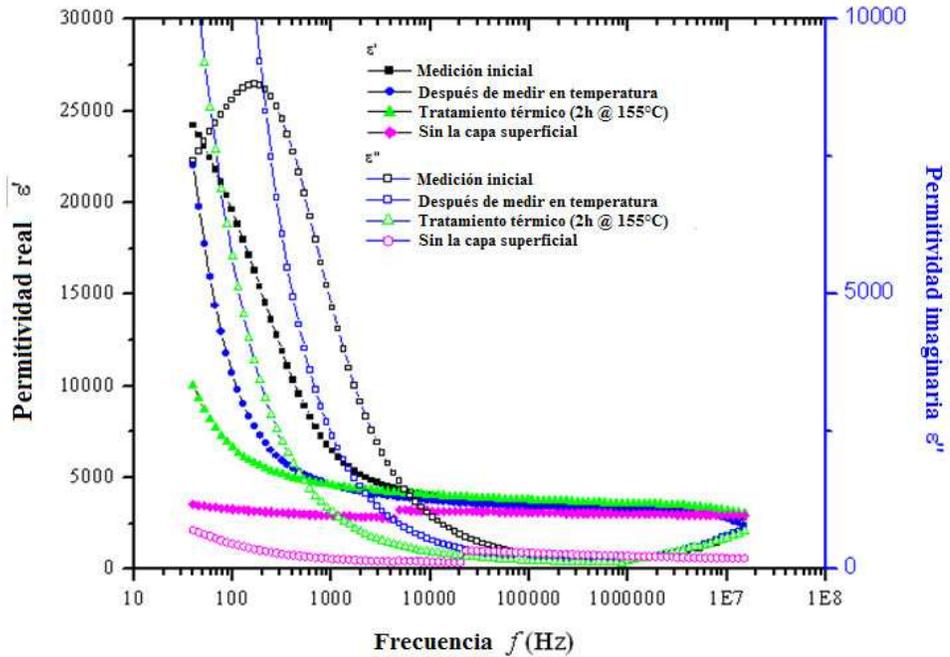


Figura 5.25. Permittividad en función de la frecuencia quitando la capa superficial muestra DP4B1 y otras condiciones de medición.

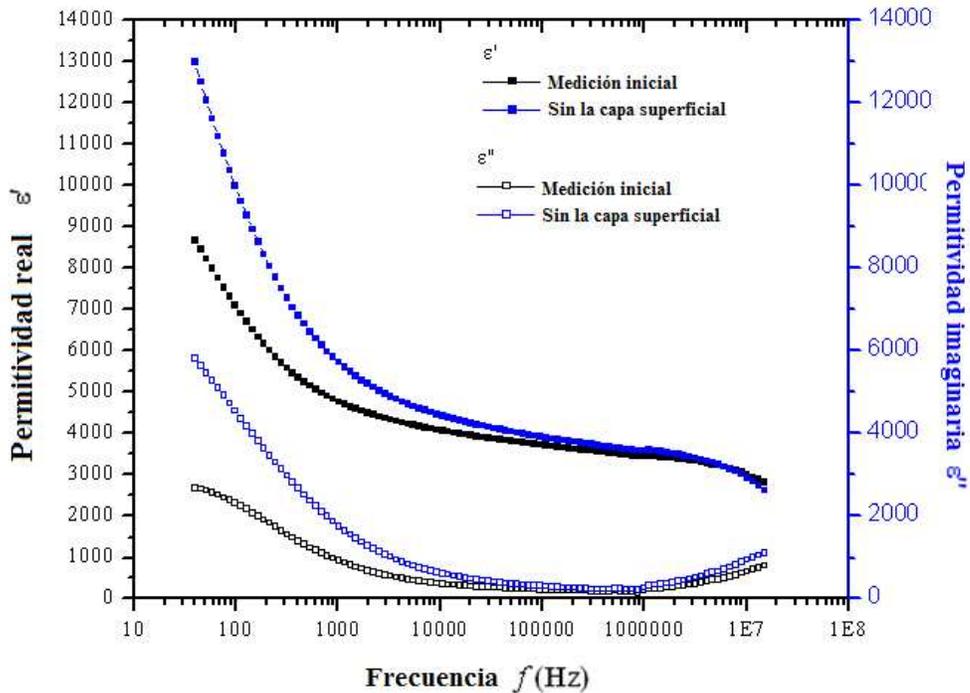


Figura 5.26. Permittividad en función de la frecuencia quitando la capa superficial muestra DP4B2 y otras condiciones de medición.

Finalmente, la respuesta de pastillas fue más robusta que la presentada por las cintas que fueron afectadas por la porosidad y a interfase con el electrodo. Estos resultados abren la puerta para el trabajo que se pueda realizar una vez que se apilen cintas delgadas para conformar estructuras multicapa. Respecto el decaimiento de la capacitancia después de la primera medición se intentó un tratamiento térmico para borrar la historia eléctrica sometiendo al material (figura 5.25) sin tener una recuperación a los valores iniciales. Esto también deja una oportunidad para futuros estudios en el desarrollo y diseño de mejores dieléctricos.

Referencias

- [C5.1] CHO (C.W.), YEO (J.G.), JUNG (Y.G.), PAIK (U.).- *Green microstructure and mechanical properties of BaTiO₃-poly(vinyl butyral) tape-cast bodies*, J. of Mat. Sci. Lett. 22, p. 1639-641, **2003**
- [C5.2] WANG (X.H.), CHEN (R.Z.), GUI (Z.L.), LI (L.T.).- *The size effect on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics*, Mat. Sci. and Eng. B99, p. 199-202, **2003**
- [C5.3] VINOTHINI (V.), SINGH (P.), BALASUBRAMANIAN (M.).- *Optimization of barium titanate nanopowder slip for tape casting*, J. Mater. Sci. 41, p. 7082-7087, **2006**
- [C5.4] SAKABE (Y.), WADA (N.), IKEDA (J.), HAMAJI (Y.).- *Ceramics for Ultra-thin Dielectric Layer of Multilayer Ceramic Capacitors*, IEEE, 98, p. 565-569, **1998**
- [C5.5] MIZUTA (S.), PARISH (M.) and BOWEN (H.K.).- *Dispersion of BaTiO₃ powders (Part I)*, Cer. Int., 10, p. 43-48, **1984**
- [C5.6] YOON (D.H.), LEE (B.I.).- *Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications - Part I: Optimization using design of experiments*, J. Eur. Ceram. Soc., 24, p. 739-752, **2004**
- [C5.7] MARCUS (Y.).- *The properties of Solvents*, John Wiley and Sons, Vol. 4, pp. 67-121, **1999**

- [C5.8] WOON (C.C.), GU (Y.J.), GIL (J.Y.), UNGYU (P.).- *Green microstructure and mechanical properties of BaTiO₃-poly(vinyl butyral) tape-cast bodies*, J. of Mat. Sci. Lett. 22, pp. 1639-1641, **2003**
- [C5.9] TADROS (T.F.).- *Applied Surfactants : Principles and Applications*. Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, **2005**
- [C5.10] LEWIS (J.A.).- *Colloidal Processing of Ceramics* , J. Amer. Cer. Soc. 83 [10], p. 2341-2359, **2000**
- [C5.11] FISHER (J.G.), CHOI (S.Y.), KANG (S.J.L.).- *Abnormal Grain Growth in Barium Titanate Doped with Alumina*, J. Amer. Cer. Soc. 89[7], p. 2206-2212, **2006**
- [C5.12] HOSHINA (T.), TAKIZAWA (K.), LI (J.), KASAMA (T.), KAKEMOTO (H.), TSURUMI (T.).- *Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics*, Jap. J. of Appl. Phys., 47 [9], p. 7607-7611, **2008**
- [C5.13] KINOSHITA (K.), YAMAJI (A.).- *Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys., 47, p. 371-373, **1976**
- [C5.14] ARTL (G.), HENNINGS (D.), DE WITH (G.).- *Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics*, J. Appl. Phys., 58[4], p. 1619-1625, **1985**
- [C5.15] FREY (M.H.), XU (Z.), PAYNE (D.A.).- *The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics*

Conclusiones Generales y Perspectivas

En el siguiente estudio se está dedicado a la selección, caracterización y análisis de materiales propios de una dispersión con características físico-químicas aptas para conformar cintas cerámicas con espesores menores a $3.5 \mu\text{m}$ cuyas características dieléctricas correspondan a los rangos establecidos para aplicaciones en CCMs. Los resultados del este trabajo llevan a las conclusiones siguientes:

— Se demostró que para lograr una reducción de espesor en cintas cerámicas es necesario que las propiedades reológicas de la formulación sean una baja viscosidad y una débil contribución elástica. Se ha establecido una relación cuantitativa entre los materiales utilizados y el espesor final de cinta. Se hace énfasis en que el peso molecular promedio del aglutinante es el factor más dominante para reducir la viscosidad de la dispersión en medios no acuosos.

— Una aseveración clásica propone que el uso de partículas nanométricas suponen una reducción del espesor de cinta obtenida. En este trabajo se demuestra que esta relación no se justifica ya que no es un paso sencillo de obtener. Conforme el tamaño se reduce se incrementa su energía interfacial por efecto de las fuerzas de Van der Waals buscando, el sistema reducir su energía libre mediante la agregación. Lo anterior resulta desastroso en la elaboración de cintas homogéneas. Por otro lado, la cantidad de granos apilados entre electrodos resulta ser una condición deseada eléctricamente, razón por la cual el uso de polvos nanométricos es una opción. No obstante para lograrlo es necesario trabajar sistemáticamente en la selección del dispersante adecuado como se demuestra en este trabajo.

— Se demostró que la selección de los solventes y el dispersante está en función del tamaño de partícula para dispersiones de BaTiO_3 concentradas al 15% (en volumen). Se encontró que la simple adición de dispersante al sistema reduce la viscosidad hasta cuatro órdenes de magnitud, sin importar el tipo de polvo de BaTiO_3 o el tamaño de partícula utilizado.

— El diseño de experimentos desarrollado en este trabajo, el cual, considera indispensable el uso de la reología dinámica para el diseño de dispersiones adecuadas para elaborar cintas cerámicas “delgadas”. Muchos de los trabajos que caracterizan formulaciones de BaTiO_3 lo hacen del punto de vista estático y con una visión de medio continuo. En cambio, el enfoque de este trabajo es de un punto de vista estructural donde la viscosidad se toma como una variable compleja con una componente elástica (conservación) y otra viscosa (pérdida). Se observó que el criterio de selección de suspensiones capaces de conformar cintas de espesor de 2 μm son: una viscosidad por debajo de los 100 Pa·s y un módulo de conservación menor al de pérdida en los tiempos de relajación propios del tape casting.

— Se confirmó que el límite de espesor para conformar cintas cerámicas delgadas uniformes por medio de la técnica de “tape casting” es de 2 μm y está limitada por los ajustes mecánicos que puedan ser realizados a una escala tan pequeña. Sin embargo, el procedimiento para fabricar cintas “delgadas” vía “tape casting” a escala laboratorio en el CIRIMAT ha sido optimizado.

— El uso de métodos experimentales para formular dispersiones en los polvos de Marion Technologies, los cuales, presentan una composición característica de un

polvo "dopado" sugiere que este pueda ser utilizado en formulaciones de BaTiO₃ dopado.

— Una de las contribuciones adicionales a la factibilidad de producir cintas cerámicas de 2 μm bajo la metodología desarrollada es la posibilidad de sinterizar las cintas obtenidas. Sin embargo, los retos encontrados fueron: la contaminación por la abrasión del molino y la necesidad de un paso de filtrado antes de conformar la cinta. Finalmente, se obtuvieron cintas "delgadas" con propiedades ferroeléctricas pero en tres órdenes de magnitud menores con respecto a la capacitancia teórica. Esto debido a porosidad de la cinta por el efecto del sustrato y la formación de fases bario-aluminio.

— Se estudió la influencia de los tratamientos térmicos en la micro estructura y las propiedades eléctricas de cerámicos masivos. Los tratamientos térmicos dados fueron de tipo convencional y de dos etapas con temperaturas pico variables. Se probó a eficiencia de los tratamientos térmicos de dos etapas al obtener estructuras densas (>95%) con respecto a los de tipo convencional. Se encontró que la distribución de tamaños de grano y la permitividad tienen una relación, de manera que, la presencia de granos de tamaños menores a 1 μm son responsables del aumento en la permitividad real hasta en tres órdenes de magnitud con respecto a las muestras de tamaños menores y homogéneos.

Las perspectivas que se proponen para trabajos futuros son:

- La implementación del método utilizado en este trabajo para el desarrollo de dispersiones de BaTiO₃ "dopado" que tienen una aplicación práctica en sistemas dieléctricos industriales.

- El estudio de mecanismos de sinterizado para el control de la microestructura final de cintas. Este estudio puede ser llevado a una prueba piloto a escala industrial para observar el nivel de defectos en bajo una conformación multicapa.
- Estudiar los fenómenos que están presentes en las interfaces cinta-sustrato y cinta electrodo, además de, la reducción del espesor de electrodo.
- La permitividad en función al tamaño de grano a escala atómica bajo la influencia del tratamiento térmico seleccionado sigue siendo aun un campo abierto a la investigación en la elaboración y desarrollo de capacitores con cintas ultra"delgadas".

Anexo A

A continuación se enlistan las propiedades físicas enviadas por el proveedor de los polvos cerámicos.

❖ Titanatos de bario:

- BT-01
- BT-02
- HPBT
- MT-02
- MT-03

- BT-01 (lot 0904008)

Propiedades físicas

Tamaño promedio de partícula (μm)	0.1	MEB
Área superficial (m^2/g)	12.4	BET
A granel ($\text{ml}/100\text{g}$)	103	JIS K5101-18
Humedad (%masse)	0.3	a 190°C
Perdidas de ignición (%peso)	1.76	a 1200°C
Pureza		
Ba/Ti	0.0999	FRX
SrO (%peso)	0.01	ICP
CaO (%peso)	<0.001	
Na_2O (%peso)	<0.001	
SiO_2 (%peso)	<0.001	
Al_2O_3 (%peso)	<0.001	
Fe_2O_3 (%peso)	<0.001	
D_{50} (μm)	0.42	Dispersión estática de luz (Microtrack)

- BT-02 (lot. 0904010)

Propiedades físicas

Tamaño promedio de partícula (μm)	0.2	MEB
Área superficial (m^2/g)	7.3	BET
A granel ($\text{ml}/100\text{g}$)	108	JIS K5101-18
Humedad (%masse)	0.2	a 190°C
Perdidas de ignición (%peso)	0.36	a 1200°C

Pureza		
Ba/Ti	1.001	FRX
SrO (%peso)	0.01	ICP
CaO (%peso)	<0.001	
Na ₂ O (%peso)	<0.001	
SiO ₂ (%peso)	<0.001	
Al ₂ O ₃ (%peso)	<0.001	
Fe ₂ O ₃ (%peso)	<0.001	
D ₅₀ (µm)	0.411 0.498 0.636	Dispersión estática de luz (Microtrack)

- HPBT

Propiedades físicas

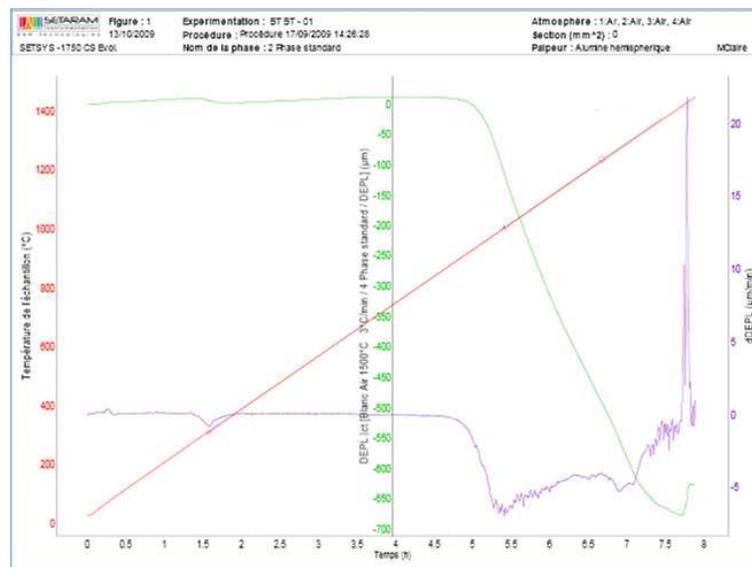
Área superficial (m ² /g)	2.99	BET
Pérdidas de ignición (%peso)	Perdidas de ignición (%peso)	Perdidas de ignición (%peso)
Pureza		
Ba/Ti	0.996	FRX
BaO (%)	1.89	ICP
SrO (ppm)	10	
CaO (%peso)	10	
Na ₂ O (%peso)	10	
SiO ₂ (%peso)	80	
Al ₂ O ₃ (%peso)	10	
Cl (%peso)	30	
Fe ₂ O ₃ (%peso)	10	
MgO (%peso)	1.6	
D ₁₀ (µm)	0.496	Dispersión estática de luz (Microtrack)
D ₅₀ (µm)	0.648	
D ₉₀ (µm)	0.944	

- MT-02 (lot. 001) et MT-03 (lot. 001).- estos materiales han sido elaborados para el desarrollo de este trabajo. Por lo tanto, la información de las propiedades físicas son las medidas en la parte de caracterización de polvos (Capítulo 2).

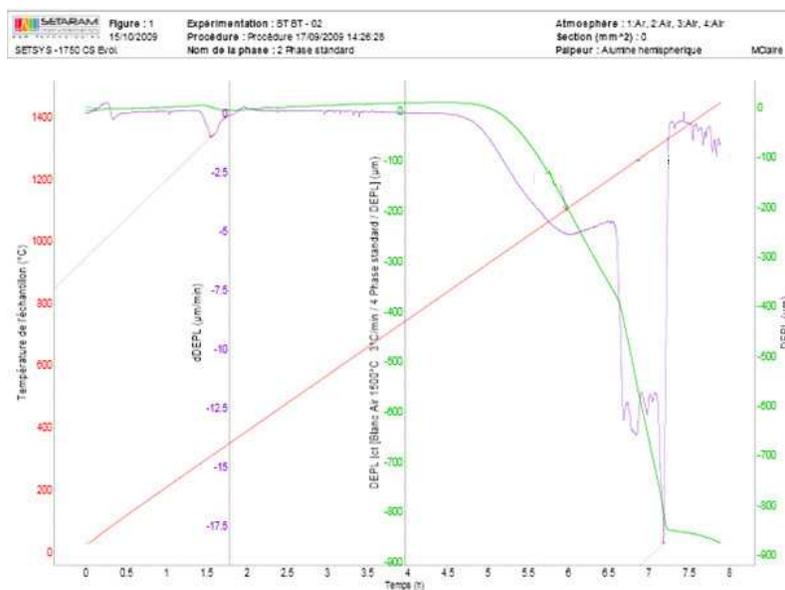
Anexo B

Esta sección presenta los estudios de dilatometría que se realizaron en los polvos cerámicos a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en aire a presión atmosférica.

Polvo: BT-01



Polvo: BT-02



Polvo: MT-03

