



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



Departamento de
Exámenes Profesionales

ESTUDIO DE UN CERAMICO PIEZOELECTRICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N
**ROSA MARIA BALDERAS GALICIA
PAULINO TREJO GARCIA**

A S E S O R A :
I. Q. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX. **TESIS CON** 1994
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZADA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
SECRETARIA ACADEMICA
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 29 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Estudio de un Cerámico Piezoeléctrico

que presenta la pasante: Rosa María Balderas Galicia
con número de cuenta: 8022689-4 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química ; en colaboración con :
Paulino Trajo García

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlan Especial, Edo. de Méx., a 2 de mayo de 1984

PRESIDENTE Dr. Jaime Keller Torres
VOCAL Lc. Jorge Rafael Martínez Benítez
SECRETARIO Lc. María Leticia Hernández Osorio
PRIMER SUPLENTE Lc. María del Carmen Martínez Rodríguez
SEGUNDO SUPLENTE Alfonso Vega



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZADA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUANTITLAN
SECRETARIA ACADÉMICA
UNIDAD DE LA INVESTIGACION EDUCATIVA
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUANTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUANTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Cejallas
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Estudio de un Cerámico Piezoelectrico

que presenta el pasante: Paulino Orozco Garcia
con número de cuenta: 8558699-4 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico ; en colaboración con :
Rosa María Balderas Galicia

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 2 de mayo de 1974

PRESIDENTE	<u>Dr. Jaime Keller Torres</u>	
VOCAL	<u>I. Q. Jorge Rafael Martínez Ramírez</u>	
SECRETARIO	<u>I. O. Ana Leticia Hernández Osorio</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M. C. José Manuel Martínez Magadan</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Ofelia Vega Vázquez</u>	

AGRADECIMIENTOS

A NUESTROS PADRES

Por el apoyo brindado durante toda nuestra educación.

A LA UNIVERSIDAD

Por la formación académica que recibimos de ella.

A NUESTROS PROFESORES

Por compartir con nosotros sus conocimientos.

A NUESTRA ASESORA

I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio por su colaboración, entusiasmo y apoyo que nos brindó siempre.

AL PROFESOR

M.C José Manuel Martínez Magadan por sus comentarios y recomendaciones en la realización de este trabajo.

AL PROFESOR

M.C Ricardo P. Hernández García por compartir con nosotros sus conocimientos además de su amistad a lo largo de toda la carrera.

CONTENIDO

OBJETIVOS	
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
Antecedentes Históricos	2
CAPITULO II	
Generalidades	
II.1.- Tipos de Materiales	5
II.2.- Manufactura de Cerámicos Piezoeléctricos	7
II.3.- Aspectos Termodinámicos	13
II.4.- Polarización Ferroeléctrica	15
II.5.- Efecto Piezoeléctrico en cerámicos	18
II.6.- Propiedades Piezoeléctricas	28
II.7.- Estructura Cristalina	31
II.8.- Aplicaciones Piezoeléctricas	37
II.9.- Industrias que producen Cerámicos Piezoeléctricos	43
CAPITULO III	
Síntesis del Cerámico $PbBaLaNbO_3$	45
CAPITULO IV	
Determinación de la Curva Ferroeléctrica y del Efecto Piezoeléctrico	52
CAPITULO V	
Determinación de la Estructura Cristalina	56
CAPITULO VI	
Resultados	57
CONCLUSIONES	66
APENDICE	68
BIBLIOIGRAFIA	72

OBJETIVOS

1. Realizar la síntesis del cerámico PbBaLaNbO a partir de los reactivos PbO , BaCO_3 , La_2O_3 y Nb_2O_5 .
2. La determinación de la curva ferroeléctrica y del efecto piezoeléctrico del cerámico PbBaLaNbO .
3. La determinación de la estructura cristalina del cerámico PbBaLaNbO aplicando la técnica de Rayos-X.

INTRODUCCION

Actualmente los materiales cerámicos ocupan un espacio importante en la alta tecnología, ya que cada vez se encuentran más aplicaciones para estos materiales en dispositivos que intervienen en áreas como la electrónica.

La cerámica puede abarcar un amplio rango de materiales policristalinos, sin embargo, nuestro interés en este trabajo se enfoca al tipo conocido como cerámicos piezoeléctricos. Estos cerámicos son altamente especializados ya que son preparados de composiciones específicamente formuladas que usualmente no se encuentran en la naturaleza, y se procesan bajo condiciones controladas para que cuenten con determinadas características, particularmente propiedades electrónicas.

El desarrollo de estos cerámicos se debe a la necesidad de mejores materiales, los cuales no se obtienen fácilmente de un solo compuesto, así muchas aplicaciones pueden obtenerse por combinación de dos o más compuestos.

Los cerámicos piezoeléctricos han llegado a establecerse como los preferidos para una gran variedad de dispositivos electrónicos debido a su alta actividad piezoeléctrica y a su fácil procesamiento.

En este trabajo se presenta un marco teórico general de las áreas donde la investigación y aplicación de los cerámicos piezoeléctricos tienen un amplio desarrollo. Así mismo, se pretende dar información referente a la realización de la síntesis del cerámico PbBaLaNbO , y la determinación de algunas de sus propiedades eléctricas, concluyendo con la determinación de su estructura cristalina.

CAPITULO I

I.- ANTECEDENTES HISTORICOS

La piezoelectricidad es la capacidad de ciertos materiales cristalinos de desarrollar una carga eléctrica proporcional a un esfuerzo mecánico. Fue descubierta por Pierre Curie en 1880. Estos materiales también mostraron un fenómeno inverso, es decir, se observa un esfuerzo geométrico (una deformación) proporcional a un voltaje aplicado. Los primeros estudios con cristales de este tipo fueron realizados por W.G. Cady.¹ Posteriormente fue descubierto en Europa el cristal denominado Sal de Rochelle² este compuesto era un unicristal que presentaba características piezoelectricas.

Las primeras propiedades dieléctricas inusuales aparecieron en óxidos refractarios y preparaciones cerámicas estudiadas por Thurnauer y Deaderivk^{3,4} en el American Lava Co. en series de óxido de bario y óxido de titanio en 1941. Los primeros estudios que mostraron los picos de constantes dieléctricas contra temperatura en sistemas de óxidos de tierra alcalina-titanio fueron Warner y colaboradores en el Titanium Alloy Mfg Company así como el cambio de estos picos a bajas temperaturas con bario reemplazado por estroncio. Estos y otros reportes de datos aparecen en los Technical Reports Nos 8 y 9 por Wainer y Salomon.⁵ Estos reportes fueron publicados a finales de 1944 en Europa. El estudio de Wainer⁶ se recibe para su publicación en enero 25 del 1943, pero se publicó hasta 1946. Wull y Goldman⁷

1. Cady, W. G., Piezoelectric, 1946, McGraw-Hill, New York; Revised Edition by Dover Publications, New York (1946)
2. Volosek, L., Phys. Rev. 1921, 17,422-3.
3. Thurnauer, H. The Rochester Engineer 1942, 21,74-5,77.
4. Deaderivk, J., U.S Patent 2,429,388, Oct. 21, 1947; filed Oct. 2, 1941.
5. Wainer, E. and Salomon, A. N. Titanium Alloy Mfg. Co., Electrical Report No. 8 (Sept. 17, 1942); Electrical Report No. 9 (Jan. 9, 1943).
6. Wainer, E. Trans. electrochem. Soc. 1946, 89, 331-50.
7. Wull, B. M. and Goldman, I. M. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1945, 154-7, Compl. Acad. Sci. URSS 1945 40,180-42.

reportan en 1945 estudios realizados en Rusia y algunas notas de Coursey y Brand⁹ fueron publicadas en 1946 en Inglaterra. También aparece un artículo en el Japanese Journal que describe un descubrimiento independiente por Ogawa⁸ en 1944. La existencia de titanato de bario como una perovskita con altas constantes dieléctricas fueron descubiertas independientemente en diferentes partes del mundo.¹⁰

Fueron tres los pasos básicos que se siguieron para llegar al entendimiento de la piezoelectricidad en cerámicos. El primero de estos fue el descubrimiento de altas constantes dieléctricas, el segundo paso fue la investigación de la causa de las altas constantes dieléctricas.

Las primeras investigaciones se llevaron a cabo en el Laboratory for Insulation Research at MIT donde von Hippel y colegas comenzaron con datos empíricos de Wainer y Salomon, ellos investigaron sistemáticamente las propiedades dieléctricas de los grupos de titanato de bario en forma cerámicas y establecieron nuevas clases de ferroeléctricos y publicaron sus estudios en 1946.^{11,12,13} El entendimiento del fenómeno piezoelectrico progresó por lo encontrado por Rooksby y Megaw¹⁴ en BaTiO₃ en el cual describen varias propiedades de este compuesto. Posteriormente R. B. Gray de la Erik Resistor Company describe en su patente aplicativa¹⁵ en Septiembre de 1946 el proceso de poling el cual consiste en

9. Coursey, F. R. and Brand, N. G., Nature, 1946, 157, 207-8.
10. Miyake, S. and Ueda, R., J. Phys. Soc. Japan 1946, 1, 82-8.
11. Goldschmidt, V. M., Shrifler Norske Videnskaps-Akad. Oslo Mat.-Nature. Kl. 1920, 1, 2, 8.
12. von Hippel, A., Breckenridge, R. G., De Bretteville Jr., A. F., Brownlow, J. M., Chesley, F. G., Oster, G., Tisza, L. and Westphal, V. B., N.D.R.C. Rept. 1944, No. 500.
13. von Hippel, A., Breckenridge, R. G., De Bretteville Jr., A. F. and Brownlow, J. M., N.D.R.C. Rept. 1945, No. 540.
14. von Hippel, A., Breckenridge, R. G., F. O. and Tisza, L. Ind. Eng. Chem., 1940, 28, 10P7-110P.
15. Rooksby, H. P. and Megaw, H. D., Nature Lond., 1943, 155, 484.
16. Gray, R. B. U.S. Patent 2,480,500, Nov. 1, 1946; filed Sept. 20 1940.

aplicar altos voltajes para revertir momentos eléctricos de regiones espontáneamente polarizadas del material, lo cual fue el tercer paso para el entendimiento del fenómeno piezoeléctrico. La primera publicación del piezoeléctrico titanato de bario fue hecha por J. Roberts¹⁶ quien estudió el fenómeno independientemente de Gray. El punto poling fue descubierto por Chery y Adler.¹⁷ Los efectos sistemáticos de la piezoelectricidad en cerámicos polarizados fue encontrada por Mason y al mismo tiempo se evaluaron los coeficientes piezoeléctricos de BaTiO₃ por Hans Jaffe en 1948¹⁸. El primer piezoeléctrico comercial de titanato de bario fue para su uso en fonógrafos producidos por la Sotone Corporation en 1947.

Los piezoeléctricos de niobato de plomo fueron descubiertos en 1952 y se encontró que poseían una estructura bastante diferente a los encontrados en ese momento, ésta y otras soluciones sólidas de niobato se han seguido estudiando. Un avance de gran importancia es el descubrimiento de muy fuertes y estables efectos piezoeléctricos en soluciones sólidas de plomo-litio-zirconato,²⁰ estas últimas soluciones con varios aditivos han dominado la cerámica piezoeléctrica.

16. Roberts, S., Phys. Rev., 1947, 71, 890-5.

17. Chery Jr., W. L. and Adler, R., Phys. Rev., 1947, 72, 981-2.

18. Mason, W. P., Phys. Rev., 1948, 74, 1343-47.

19. Jaffe, H., Electronics, 1948, 21, 128,130.

20. Jaffe, H., Roth, R. S. and Marzullo, S., J. appl. Phys., 1954, 25, 809-10.

CAPITULO II

II.1 TIPOS DE MATERIALES

En general, los materiales de ingeniería pueden clasificarse en tres grandes grupos:

Metales, Plásticos y Cerámicos.

Estas tres clases de materiales presentan diferentes propiedades, dicha diferencia se debe principalmente a su estructura química. Por ejemplo, los plásticos se caracterizan por sus cadenas hidrocarbonadas y sus enlaces covalentes, mientras que los metales se distinguen por tener electrones libres en su última órbita. Por otra parte, los materiales cerámicos consisten generalmente de una combinación de enlaces iónico-covalentes, además de estar compuestos por agregados cristalinos dispuestos al azar.

La gran fuerza entre los enlaces cerámicos son los responsables de su alto punto de fusión, su buena resistencia a la corrosión, su baja conductividad térmica y su alto esfuerzo de compresión.

Las variaciones en composiciones químicas con diferencias estructurales cristalinas, dan un amplio intervalo de propiedades electrónicas y magnéticas de los cerámicos. Dichas propiedades se aprovechan para su aplicación en más y más materiales de ingeniería.

Las características que generalmente describen los cerámicos, y consecuentemente los cerámicos electrónicos (PbZrLa, PbBaLaNb, etc) son:

- 1) La presencia de enlaces iónico-covalentes.
- 2) La microestructura compuesta de cristales inorgánicos.
- 3) Se procesan a elevada temperatura.

Los productos cerámicos se producen usualmente en tratamientos térmicos a altas temperaturas, arriba de 700°C por dos razones.

1) La reacción química es acelerada a alta temperatura, esto es importante, porque muchos de los constituyentes del cerámico se descomponen a altas temperaturas formando compuestos más estables.

2) Las altas temperaturas son también necesarias para producir nuevos compuestos cristalinos y formar soluciones homogéneas en los cristales.^{1,2}

1. - Jasirzebki D, Zbigniew. Naturaleza y propiedades de los Materiales de Ingeniería. 2a. ed 1979. Ed. Interamericana.
- 2.- Hench L.L and West J.K. Principles of Electronics Ceramics. Ed John Wiley 1990.

II.2 MANUFACTURA DE CERAMICOS PIEZOELECTRICOS

A. Materiales Principales

En años recientes, probablemente como una consecuencia del desarrollo nuclear, del énfasis sobre pureza en el semiconductor y pigmentos industriales, los materiales óxidos de alta pureza tienen gradual conveniencia en costos industriales. Estos óxidos están generalmente sobre el 99% de pureza y materiales de 99.5% o 99.9% no son comunes. Esto ha hecho posible la existencia de la Industria de los Cerámicos Electrónicos y también se ha tenido beneficio en el campo de los compuestos refractarios.

El titanato de bario es generalmente suministrado en forma de polvo como un compuesto reactivo, cuya pureza en los lotes industriales es de cerca del 98%. La presencia de impurezas toma importancia en la estequiometría, ya que excesos de Bario pueden causar que el cerámico al mismo tiempo sea refractario.

El titanato de bario puede prepararse por reacción del carbonato de bario con rutilio (TiO_2), esta reacción se puede llevar a cabo en un proceso tipo batch en un contenedor refractario o en un proceso continuo en un horno rotatorio. Un factor que ha causado dificultades en la obtención de $BaTiO_3$ ha sido la presencia de azufre en los reactivos. Este puede causar baja densidad y abotamientos.

A parte del Titanato de Bario los fabricantes generalmente formulan las composiciones de piezoeléctricos comprando por separado los óxidos y los carbonatos correspondientes. En tales casos, la selección de materiales puede gobernar la calidad y la reproducibilidad del producto. Los óxidos de Niobio y Tántalo fueron considerados óxidos raros en los años pasados, su costo ha bajado recientemente por lo que se encuentran disponibles; los más óptimos son extremadamente puros. El óxido de estaño ha sido desarrollado para su uso en colorantes cerámicos y opacificadores, el grado industrial está sobre el 99.9% de pureza.

El óxido de plomo es un de los principales constituyentes de los dispositivos $Pb(TiZr)O_6$ y $PbNb_2O_6$ los cuales tienen grados de pureza aproximados al 99.9%, y están disponibles en gran cantidad. Estos dispositivos fueron desarrollados para otras aplicaciones industriales, tales como pigmentos y fabricación de baterías. El óxido de Plomo se prepara por precipitación y sublimación.

Las tierras alcalinas se producen generalmente como carbonatos aunque los oxalatos también están disponibles. Estos son precipitados químicamente de materiales cristalinos, usualmente de buena pureza, con otras tierras alcalinas como impurezas. Afortunadamente, en más dispositivos las impurezas son compatibles. Los óxidos de tierras alcalinas no se utilizan porque son muy hidrosféricos.

B. Evaluación de materiales

Los principales materiales son evaluados sobre las bases de pureza y tamaño de partícula. Son deseables tamaños pequeños de partículas para el equilibrio químico, particularmente en la formación del estado sólido o soluciones sólidas. Las impurezas también pueden afectar la reactividad, así como las propiedades dieléctricas de los cerámicos. Cuando los principales materiales tienen ingredientes volátiles o impurezas, el conocimiento de su magnitud es de gran importancia. Muchas de las fases del cristal pueden tolerar la desviación de la estequiometría, pero están a expensas de las alteraciones substanciales de sus impurezas.

Si un óxido dado es utilizado como un aditivo en cantidades de muy bajo porcentaje atómico, esta reactividad es importante, ya que las impurezas de los aditivos son fuertemente diluidas en los dispositivos. Usualmente se utiliza un espectrógrafo para indicar las impurezas. Los tamaños de partícula pueden observarse por examinación con microscopio o por métodos más cuantitativos.

C. Mezcla

Es importante que los reactivos en el batch de un dispositivo piezoeléctrico sean íntimamente mezclados. Las propiedades

piezoeléctricas y dieléctricas pueden ser afectadas por la falta de homogeneidad, por tal motivo es importante que el mezclado sea vigoroso para romper los agregados que se encuentran en los reactivos.

D. Calcificación

Después de la mezcla, los cuerpos piezoeléctricos que se encuentran como polvo o granos son usualmente calcificados.

Los propósitos de la calcificación son:

1. Remover el agua de hidratación, el dióxido de carbono de carbonatos y algunas impurezas volátiles.

2. El efecto de reacción termoquímica entre los óxidos constituyentes de la mezcla para formar la solución sólida deseada.

3. Como consecuencia de la reacción, se presenta un encogimiento por reducción del volumen en la mezcla al final del calentamiento.

La temperatura ideal de calcificación se escoge bastante alta para causar una reacción completa. Cuando constituyan parte del cuerpo óxidos volátiles, como un $Pb(Tl, Zr)O_6$, $(Na, K)NbO_3$, etc., o por otra parte la temperatura debe ser mantenida lo bastante baja para evitar pérdidas de óxidos volátiles. Cuando estos dos objetivos son incompatibles, otras técnicas se pueden usar para reacciones a baja temperatura tales como co-precipitación de soluciones.

E. Molienda.

La molienda se puede realizar por muchos medios, la molienda ayuda a homogenizar la variación de la composición que existiera o que se elevase durante la calcificación. Si el molido es áspero (o tosco) el cerámico puede tener grandes vacíos intergranulares y una baja densidad. Si el molido es demasiado fino, las propiedades coloidales pueden interferir con operaciones subsiguientes de formación. Generalmente se utiliza un molino de bola y debe evitarse la contaminación mediante el uso de molinos de plástico o recubiertos de hule.

F. Métodos Húmedos

La producción de cuerpos cerámicos piezoeléctricos por precipitación de iones disueltos en solución, precipitación húmeda o por flash térmico son algunos de los procedimientos utilizados para este fin. En el primer caso, los iones forman el cuerpo como un co-precipitado, típicamente por un cambio en el pH. Tal reacción depende de la habilidad para controlar la estequiometría. Esto es relativamente fácil, por ejemplo para BaO-TiO₂ puro con solo trazas de impurezas los óxidos reaccionantes deben mantenerse en relación 1:1. Estos métodos de co-precipitado serían mucho más atractivos si los precipitados fueran cristales de composición estequiométrica definida y posteriormente purificar por recristalización.

Los métodos de flash térmico son capaces de obtener estequiometrías exactas, pero dependen del uso de solventes costosos. Pero éstos pueden recuperarse fácilmente, por lo que podría ser un método prometedor.

G. Métodos de Moldeo

Los métodos de moldeo para cerámicos piezoeléctricos son generalmente idénticos a los usados en otras ramas de la industria cerámica como son; moldeo, moldeo centrifugo, prensado de polvos, prensado isostático, etc. Un método de moldeo comercialmente importante es el prensado en caliente. En esta técnica, el polvo es simplemente compactado en un molde caliente, este tipo de compactación es mejor en un terminado de "gráfita". Sucesivos prensados pueden hacerse en moldes de cerámicos, pero los moldes no resisten las temperaturas elevadas ni los grandes esfuerzos, lo que limitaría el tamaño de pieza prensada. Otro método requiere que el polvo sea alimentado intermitentemente y comprimido dentro de una cavidad en un molde caliente semejante a una extrusión.

H. Quemado

El Titanato de bario madura en el rango de 1350° - 1450°C y es frecuentemente quemado en hornos de gas. Cabe mencionar la posibilidad de un ciclo reductivo durante el calentamiento que pueda ser usado para quemar sulfuros. El tiempo de residencia utilizado depende del tamaño de partícula. Si el tiempo es excesivo puede resultar una estructura abierta con baja densidad, una fuerza dieléctrica muy perjudicada y bajas propiedades piezoeléctricas.

Los cuerpos zirconato-titanato-plomo típicamente maduran en un rango de 1200° - 1300°C . Estos cerámicos están sujetos a pérdidas de PbO , las cuales pueden ser prevenidas manteniendo una presión parcial sobre la loza de óxidos, también pueden aparecer pellets de PbZrO_3 . Si es necesario se ajusta el peso de esta atmósfera de pellets acorde al volumen de la loza y al volumen del confinamiento. Es recomendable hacer pruebas de peso antes y después del quemado para ajustar las condiciones atmosféricas. En cerámicos de titanato-zirconato-plomo los tiempos relativamente cortos son efectivos para producir una buena textura en la loza, la cual es libre de excesiva recristalización. Estos son quemados generalmente en hornos eléctricos porque son susceptibles a la reducción.

Los metaniobatos-plomo maduran cerca de 1300°C . Esta composición tiene una baja tendencia a la volatilización de PbO , la pérdida de peso es insignificante cuando se quema en hornos eléctricos, sin embargo recristaliza muy fácilmente para formar un cerámico con textura áspera de pobre fortaleza. Por esta razón un quemado rápido es el más indicado.

Los niobatos potasio-sodio son difíciles de madurar a una buena densidad. Esto por la tendencia de los álcalis a volatilizarse. Estos tipos de compuestos no se producen comercialmente en la actualidad.

I. Textura de los Cerámicos Quemados

Se sabe que el tamaño del cristal en un cerámico ferroeléctrico influye grandemente en las propiedades dieléctricas. Si los granos son muy pequeños, la polarización ferroeléctrica es "localizada" y dificulta un campo eléctrico real. El tamaño crítico probablemente difiera acorde a la composición.

Tipicamente un cerámico sin quemar es de una densidad de cerca del 60%. Es mecánicamente débil y no hay enlaces entre los granos. Con calor se forman enlaces intergranulares y desarrollan fuerzas en forma de estrella. En un cerámico sin quemar los poros son abiertos y el cerámico tiene una apariencia tiza. La constante dieléctrica es usualmente baja y las propiedades piezoeléctricas son débiles si se intenta el poling.

Los poros de un cerámico quemado son generalmente cerrados en un 95% de la densidad teórica. El calor de trabajo adicional en el cerámico causa gran densificación y difusiones de gases atrapados entre los granos. La densidad abajo del 95% y la presencia de poros abiertos podría causar pérdidas dieléctricas importantes.

Los mejores resultados se obtienen cuando se aplica el calor exacto para obtener una densidad óptima, mínima del 95%, una recristalización suficiente para una óptima fuerza dieléctrica y propiedades piezoeléctricas. Idealmente el calor debe ser en un rango en el cual los granos crecen por difusión del estado sólido siendo este el único mecanismo de síntesis. Algunos sistemas requieren frío relativo o lento calentamiento, otros requieren altas temperaturas y mínimo tiempo de reacción.^{3,4}

3.- Jasse B. Ceramic Piezoelectric. Ed. Academic Press N.Y. 1973.

4.- Herbert M.J Ceramics Dielectrics and Capacitors. Ed. GBSF Amsterdam 1965.

II.3 ASPECTOS TERMODINAMICOS

Clásicamente la termodinámica es una ciencia macroscópica. Las ecuaciones relacionan las propiedades observables del material (volumen, entalpía, capacidad calorífica, energía libre etc.) por condiciones externas impuestas (presión, temperatura, volumen, composición química, etc.) Así uno puede desarrollar mediciones termodinámicas.

Sin embargo, las propiedades termodinámicas de un material están relacionadas directamente a las interacciones interatómicas. La dificultad para determinarlas se agranda en el estado sólido, donde los átomos están estrechamente unidos, las interacciones pueden ser altamente direccionales en la celda unitaria además puede ser grande y de baja simetría. Así la relación de termodinámica a estructura y enlaces en sólidos puede realizarse haciendo grandes aproximaciones, algunas relativamente rigurosas, y otras muy empíricas.

Relaciones Básicas.

La estabilidad relativa de un sistema y la dirección en la cual puede cambiar se determina termodinámicamente por medio de una función llamada energía libre de Gibbs, G . Y se define por la relación:

$$G = H - TS$$

En la cual H es la entalpía del sistema, S la entropía y T la temperatura absoluta.

La entropía de forma similar al calor y a la energía, es una propiedad que actúa por relaciones directas en un sistema químico, y se define como:

$$dS = dQ/T$$

Esto indica que la entropía aumenta con el aumento del calor en el

sistema y disminuye cuando el calor es eliminado del mismo. El aumento de calor se acompaña por un aumento del desorden molecular y por ello la entropía es un índice del orden o desorden del sistema. En una reacción sólido-sólido, los cambios en la entropía serán pequeños a menos que exista un cambio apreciable en la densidad del volumen.

Los cambios de volumen son relativamente pequeños en reacciones sólido-sólido, por lo que se considera que el proceso ocurre a volumen constante.

La capacidad calorífica de una sustancia puede definirse bajo condiciones de presión y volumen constante:

$$C_v = (dE/dT)_v$$

$$C_p = (dH/dT)_p$$

Donde C_v y C_p son capacidades caloríficas. E y H energía interna y entalpía, T la temperatura, P presión y V el volumen.

$$C_p - C_v = TV \alpha^2 / \beta$$

donde α y β son expansión térmica y compresibilidad respectivamente.

Para un material cristalino, la expansión térmica y la compresibilidad reflejan la respuesta de longitud de enlace y ángulos de enlace para cambios de temperatura y presión.

Así para caracterizar la termodinámica de las reacciones en estado sólido uno necesita determinar lo siguiente:

a) La entalpía, entropía, y cambios de volumen para reacciones involucrando compuestos estequiométricamente puros, y b) Las actividades termodinámicas en fases de composición variable.

En general los problemas de equilibrio y metaestabilidad son más serios para el estado sólido que para líquidos y gases. Esto es por que el estado sólido generalmente involucra mediciones a alta temperatura, especialmente cuando se trabajan óxidos.⁵

5.- Vest R.A. Solid State Chemistry and Applications. Ed. John Wiley G. Britain 1992.

II.4 POLARIZACION FERROELECTRICA

La polarización es el resultado de los momentos dipolares en cada celda unitaria de un agregado cristalino. En un cerámico sin polarizar se cancelan dichos momentos, pero en un cerámico polarizado hay una remanente polarización P_r (fig 3.1). Es de gran interés también la polarización espontánea P_s obtenida por extrapolarización en alto campo. P_s es al mismo tiempo tan alta como P_r en cerámicos. La polarización es la verdadera medida del grado de ferroelectricidad generalmente las composiciones de cerámicos con valores altos de P_r muestran efectos piezoeléctricos deseados.

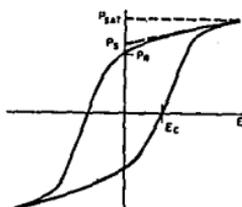
La polarización puede medirse por varias rutas:

Lazos de histéresis (D/E).

Depolarización piroeléctrica de un cerámico o cristal polarizado.

Depolarización por presión por compresión extrema paralela a la dirección de la polarización con incremento de carga dentro del corto circuito (un capacitor grande).

Figura 3.1

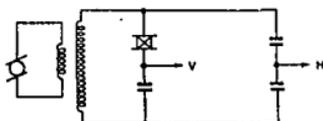


Los valores de P_s observados, pueden ser comparados con valores calculados de posiciones atómicas y cargas atómicas; los valores calculados son significativamente bajos.

Histéresis Dieléctrica como evidencia de Ferroelectricidad.

El criterio de ferroelectricidad comunmente aceptado es un lazo de histéresis (D /E). Esto es usualmente hecho con un oscilografo de cátodo. El método consiste en la aplicación de un voltaje (alternándolo) y relacionando la carga almacenada al voltaje instantáneo (fig. 3.2). Un gran capacitor esta en serie con la muestra. A través del voltaje se mide la carga almacenada sobre la muestra de prueba y es convencionalmente desplegada como la deflexión vertical de un oscilografo. El voltaje aplicado es desplegado como la deflexión horizontal.

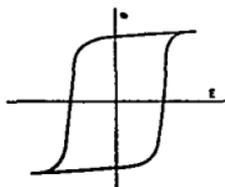
Figura 3.2



Este arreglo trabaja bien para muestras de aislantes, donde substancialmente todas las cargas que fluyen son capacitivas y están en fase con el voltaje manejado. Para muestras no ferroeléctricas, resulta una línea recta, mientras que una muestra ferroeléctrica genera un lazo de histéresis.

El área del lazo representa energía, la cual es disipada por la muestra en forma de calor. Por esta razón el experimento se hace en corridas a baja frecuencia, tal como 60 ciclos /seg.

Figura 3.3



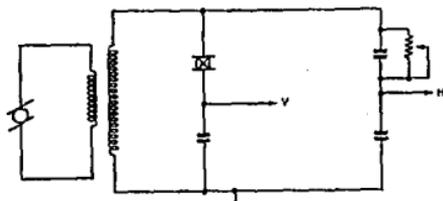
Vamos a examinar el lazo de histéresis principalmente en el campo extremo; la mayor parte de los dominios son alineados y la pendiente diferencial es pequeña, lo que indica que la muestra está saturada. Como el voltaje disminuye a cero, se invierte, y empieza a crecer en dirección opuesta, y también en entorno al lazo. Igualmente los cristales revierten abruptamente y tienen muchos lazos cuadrados; otros y la mayor parte de los cerámicos tienen lazos redondeados, debido a la mayor inactividad de inversión. La forma del lazo es dependiente de la frecuencia.

Muchos cerámicos son sin embargo malos aislantes; conducen a igual grado. La deflexión vertical es causada parcialmente por el desplazamiento dieléctrico y particularmente por conducción. Esta conducción es lineal, esto es, proporcional al campo o alineal, incrementando el campo. Si nosotros tenemos un dieléctrico lineal con conducción lineal, la figura de línea recta cambia a una elipse. El resultado D/E (fig 3.4) muestra el cambio de fase y nosotros hablamos de esto como pérdida lineal del capacitor. Si tenemos un ferroeléctrico no lineal con conductividad lineal, este lazo de histéresis es el resultado de 2 efectos. En tal caso, esto es legítimo al cambio de fase del voltaje, la diferencia de fase causada por conducción es cancelada. Esto se puede hacer insertando un resistor variable, como se muestra en la figura 3.5

figura 3.4

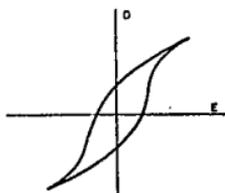


figura 3.5



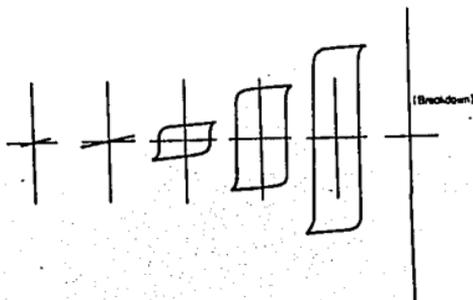
En la práctica el resistor variable puede estar en serie o en paralelo con uno de los 4 elementos de capacitancia, además tenemos el mismo cambio de fase si este valor es apropiadamente ajustado. Por consiguiente, en todas las señales pequeñas donde las muestras no están bajo inversión dipolar, uno ajusta el resistor variable para cerrar la pendiente de la figura de una elipse a una línea recta. Entonces, como el voltaje es incrementado, el verdadero lazo de histéresis dieléctrico aparece.

figura 3.6



Incrementando significativamente el campo se extiende el lazo verticalmente, finalmente para el rompimiento.

figura 3.7



II.5 EFECTO PIEZOELECTRICO EN CERAMICOS

Constante dieléctrica y Pérdidas

La constante dieléctrica relativa k o ϵ/ϵ_0 , es la razón entre la carga almacenada sobre un electrodo de material muestra a un voltaje dado y la carga almacenada sobre una serie de electrodos idénticos separados por un vacío. Esto es frecuentemente referido como una constante dieléctrica, es usual en el sistema de unidades MKS tener las siguientes unidades ϵ' en faradios por metro y por el espacio libre, $\epsilon_0 = 8.85 \exp 10 \text{ F/m}$. La constante dieléctrica relativa puede ser medida a fuerza constante (cero) y ésta es denominada constante dieléctrica libre denotada por T . Alternativamente se puede medir a esfuerzo constante (cero) denominada constante dieléctrica segura denotada por S . La constante dieléctrica libre y la segura pueden diferir grandemente para los materiales fuertemente piezoeléctricos. La diferencia es relativa para el factor de acoplamiento electromecánico k dada en la siguiente expresión

$$k^2 = k^T (1 - k^2)$$

Considerando ésta k como un valor alto de 0.7 o más para cerámicos y cristales fuertemente piezoeléctricos, la razón entre las constantes dieléctricas puede ser de 2:1 o mayores. Para substancias normales el valor de K es bajo. Los cerámicos piezoeléctricos generalmente tienen valores de constantes dieléctricas muy altas. Con voltajes alternos, la carga almacenada sobre un dieléctrico tiene dos componentes uno real (en fase) y uno imaginario (fuera de fase), causado por la absorción dieléctrica. La pérdida es expresada por la razón de la componente de-fase-salida a la componente en-fase. Esta es D ; el factor de disipación o pérdida dieléctrica frecuentemente llamada pérdida tangencial, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ donde ϵ'' es el imaginario y ϵ' es la componente real de la permitibilidad compleja.

$$\epsilon'' = \epsilon' - i\delta''$$

Piezoelectricidad

Para los sólidos ordinarios una fuerza T sólo causa un esfuerzo S proporcional, relacionado por un módulo elástico Y , $T=YS$. La piezolectricidad es la creación adicional de una carga eléctrica por la aplicación de una fuerza. Este es el efecto piezoeléctrico directo. La carga es proporcional a la fuerza, y el signo depende de la fuerza de compresión o tensión. En términos de desplazamiento dieléctrico D (carga Q por área unitaria) y fuerza T podemos escribir:

$$D = D/A = dT \text{ (d expresada en coulombs/Newton)}$$

En un efecto piezoeléctrico inverso, es decir, un campo aplicado E produce un esfuerzo proporcional S , ya sea expansión o contracción dependiendo de la polaridad.

$$S = dE \text{ (d expresada en metros/volt)}$$

Para ambos efectos piezoeléctricos, la constante proporcional es la constante piezoeléctrica la cual es numéricamente idéntica para ambos efectos el directo y el inverso.

$$d = D/T = S/E$$

Altos valores de la constante d son deseables para materiales propuestos para el desarrollo de vibraciones o movimientos, tales como sonares o transductores limpiadores ultrasónicos.

Otra constante piezoeléctrica usada con frecuencia es g la cual es el campo eléctrico producido por una fuerza. Las unidades usadas son metros volts/Newton.

La constante g es relacionada con la constante d por la permitibilidad.

$$g = d/\epsilon' = d/K\epsilon_0$$

Una constante g alta es deseable en materiales destinados a generar voltajes en respuesta a un esfuerzo mecánico, como en un fonógrafo. Otras constantes piezoeléctricas adicionales que se usan sólo

ocasionalmente son e, la cual relaciona la fuerza T un para campo E y h la cual relaciona el esfuerzo S para un campo E

$$T = -eE \quad E = -hS$$

Para cristales y cerámicos, la elasticidad, las constantes dieléctricas y piezoeléctricas pueden diferir a lo largo de sus difentes ejes.

Posiblemente la mejor medición de la fuerza del efecto piezoeléctrico es el factor de acoplamiento electromecánico k. Cuando un campo eléctrico es aplicado, las fracciones de energía eléctrica convertidas a energía mecánica (o viceversa cuando un cristal o cerámico es forzado) se encuentran relacionadas en la expresión de k^2

$$k^2 = \frac{\text{energía eléctrica convertida a energía mecánica}}{\text{energía eléctrica aplicada}}$$

o

$$k^2 = \frac{\text{energía mecánica convertida a energía eléctrica}}{\text{energía mecánica aplicada}}$$

Siempre la conversión de energía mecánica a eléctrica es incompleta, k^2 es siempre <1 , por lo que k es <1 . Típicos valores del factor de acoplamiento k para cuarzo 0.10, para cerámicos de titanato de bario 0.4, para cerámicos de $Pb(Ti,Zr)O_3$ 0.5-0.7 y para sal de Rochelle 0.9 con un punto Curie de 24 °C.

Piezolectricidad y Polaridad

Si se consideran los 32 tipos clásicos o grupos en los cuales todo el material cristalino puede ser dividido, 20 de los 21 que carecen de un centro de simetría pueden mostrar piezolectricidad. Una subdivisión más amplia puede hacerse, y consiste en 10 clases de cristales los cuales contienen un eje polar axial (un momento eléctrico dipolar) en condiciones estables. Las cargas eléctricas resultantes del esfuerzo son semejantes a las que desarrolla un cristal cuando se calienta uniformemente esto debido al cambio en magnitud del dipolo con la temperatura (Nota: este cristal 'cualquiera' piezoeléctrico, sea o no piroeléctrico, puede desarrollar una carga eléctrica cuando se

calienta no uniformemente, lo anterior es como resultado de un esfuerzo piezoeléctrico creado por una expansión térmica). Este efecto dipolo es llamado piroelectricidad, el cual es acompañado por un efecto piezoeléctrico no presente en otras clases de piezoeléctricos.

Un cristal se forma por asociaciones de celdas unitarias (la celda unitaria es definida como una repetición unitaria atómico tridimensional, la cual muestra la forma simétrica cristalina) cada una de las celdas tiene un dipolo. Un dipolo resulta de la diferencia entre el centro positivo y el centro negativo de la carga en la celda unitaria. El dipolo interno resultante puede ser compensado por cargas superficiales en las caras externas del cristal. Si un cristal compuesto de idénticas cargas en celdas unitarias, cada una con un dipolo y éstas son comprimidas y extendidas paralelamente al dipolo, el esfuerzo del dipolo es cambiado y las cargas superficiales aparecen en los extremos del cristal. Este modelo equivale a un cristal piroeléctrico, tal como la tourmalina. El duo de carga externa en la red interna del dipolo en el cristal es la polarización, medida como la carga por area unitaria. Para materiales piezoeléctricos los arreglos dipolares deben visualizarse como se presentan, pero son arreglados en varias direcciones compensatorias las cuales no son las redes cristalinas del dipolo. Cuando se aplica una presión, se favorece una dirección y se crea una red cristalina. Por ejemplo, el cuarzo es un cristal no polar piezoeléctrico. La principal dirección a lo largo de la cual una presión genera una carga es el eje a (o eje X). Sin embargo los 3 ejes son semejantes y espaciados simétricamente 120° en un plano. Un esfuerzo hidrostático uniforme afecta cada eje igualmente, y la red de carga será cero. Una presión aplicada a un eje individual a comprime un dipolo a expensas de los otros dos y la carga así es creada.

Ferroelectricidad

Mucha de la terminología en el campo de la ferroelectricidad fue influenciada por la analogía con el campo del ferromagnetismo. La analogía sin embargo, no encierra todos los aspectos porque el ferromagnetismo es una interacción dual de distintos polos magnéticos identificados con átomos individuales, mientras que la polaridad en ferroeléctricos reside en la estructura cristalina como un todo.

La ferroelectricidad es definida como la reversibilidad de la dirección de un dipolo eléctrico en un cristal polar por medio de la aplicación de campo eléctrico.

Sin embargo la existencia de un dipolo no garantiza que éste pueda ser reversible por un campo eléctrico; podría requerir un gran campo eléctrico que rompa la fuerza existente en la asimetría y arreglos irreversibles de los átomos. La Tourmalina y el CdS hexagonal son piroeléctricos pero no ferroeléctricos. Así se observa que todos los piroeléctricos son piezoeléctricos, la piroelectricidad es un fenómeno fundamental distinto de la piezoelectricidad porque se apoyan en condiciones simétricas diferentes; la ferroelectricidad es una distinción empírica entre un tipo de piroelectricidad cristalina y una observación experimental. Se debe notar que ésta definición no requiere de una constante dieléctrica alta, aunque comunmente los ferroeléctricos poseen constantes dieléctricas altas.

Para permitir al dipolo el cambio de dirección la 'energía aplicada' entre los estados direccionales debe ser aplicada lentamente. Esto significa que el estado no polar es ligeramente estable, aumentando la temperatura cambia relativamente la estabilidad, semejante esto a la transformación de la materia con algo de temperatura a la forma no polar. En general éstas transiciones cristalinas obedecen a la ley de Curie-Weiss para la constante dieléctrica

$$K-1 = (C/T - T_0)$$

donde K es la constante dieléctrica relativa, C es una constante denominada constante de Curie y T_0 es la temperatura Curie, C es

usualmente del orden de 10^3 - 10^5 grados C. La temperatura de transformación se conoce como punto Curie, en analogía con el ferromagnetismo la temperatura Curie es una fórmula constante obtenida por extrapolación, así el punto Curie es la temperatura real de inversión de estructura. En un ferroeléctrico el cual tiene una segunda fase de transición (la cual posee algunas propiedades semejantes a la primera fase como constantes de red, constante dieléctrica, polarización, etc., en esta fase se realizan cambios no lineales con temperatura, generalmente resulta una pendiente discontinua) las dos temperaturas deben ser esencialmente idénticas. En el caso de transiciones de primer orden (donde constantes de red dieléctricas y polarizaciones, cambian continuamente) la temperatura Curie puede ser más grande o más baja que el punto Curie.

La sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), el primer cristal ferroeléctrico conocido, es uno de los muchos ferroeléctricos que muestran variación de la constante dieléctrica acorde a la ley de Curie-Weiss arriba del punto Curie, la sal Rochelle es inusual en otros aspectos, sin embargo también tiene un punto de Curie bajo, donde la ferroelectricidad desaparece, en esas condiciones la ley Curie-Weiss describe la variación de la constante dieléctrica.

Hay excepciones al comportamiento Curie-Weiss como el en caso del sulfato de aluminio guanadina hexahidratado y el litio trihidrogenado de selenio que no tienen puntos Curie, bajo condiciones normales permanece la ferroelectricidad hasta sus puntos de descomposición. El sulfato de amonio, fluorbelilato de amonio y el molibdato de gadolinio tienen bajas transiciones cristalinas estas llegan a ser ferroeléctricos pero no obedecen la ley de Curie-Weiss para ninguna temperatura significativa arriba de la transición.

ECUACIONES DE ESTADO

Un cerámico es una aglomeración de pequeños cristales, ajustados al azar en un sentido. En un cerámico enfriado desde una alta

temperatura en estado paraeléctrico hasta el estado ferroeléctrico, se observa que su celda unitaria se deforma usualmente con una extensión en la dirección al eje polar. El esfuerzo intergranular es minimizado por la formación de *dominios*, esto es, regiones que tienen orientaciones comunes de los dipolos espontáneos. Las direcciones polarizadas de dominio son básicamente a altas temperaturas en ejes simétricos (tales como $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, o $\langle 111 \rangle$). Los ángulos entre los dipolos de dominios adyacentes en ejes semejantes son e.g. 90° , 120° , 71° , etc., modificando levemente por la deformación ferroeléctrica. Cristalográficamente los dominios estructurales son del tipo espejo. Para los materiales piezoeléctricos o piroeléctricos puede suponerse que la red cristalina interactúa de tal forma que el efecto que genere un cristal pueda ser anulado por el efecto de otro cristal. Esto es inicialmente cierto en un espécimen cerámico o en un material ferroeléctrico. Para hacer que el material sea piezoeléctrico se aplica un campo eléctrico al contacto del eje polar de la cristallita en el cerámico ferroeléctrico, a esas direcciones permisibles por simetría cercanas a este campo eléctrico. Después de este tratamiento *poling* (análogo a la magnetización por imanes) los unicristales piroeléctricos semejantes tienen en ese momento dipolo de red, y responden linealmente a un campo eléctrico o a una presión mecánica como un unicristal, como el campo o la presión es muy baja este necesita un contacto en el eje polar. Así este tratamiento *poling* parcial elimina mucha de la estructura dominante. Esto es evidente ya que las direcciones cristalográficas originales de los granos en los cerámicos eran orientados al azar, la línea de ejes polares no puede ser perfecta como en un unicristal de el material. Un buen indicador de este dipolo alineado son los valores de polarización. Baerwald, asume una orientación al azar de los granos y dominios, y complementa al dipolo alineado como es permisible por la orientación del grano, tiene calculado la fracción de unicristal polarizado, esto es posible realizarlo en cristales pseudocúbicos de varias simetrías (tabla 1). Con un número amplio de direcciones polares permisibles, la máxima desviación del eje polar

de un grano desde la dirección polar normal debe ser pequeña, y la más pequeña polarización debe ser minimizada, asumiendo un óptimo alineamiento. La proporción de la distorsión en el unicristal es realizada como el esfuerzo en un cerámico orientado totalmente, como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1

Simetría cristalina y polos axiales	Número de direcciones equivalentes	Fracción de unicristal que puede ser polarizado idealmente	Fracción de unicristal que puede ser distorsionado idealmente
Tetragonal [001]	8	0.813	0.368
Ortorombico [110]	12	0.912	No calculadas
Rombohedral [111]	8	0.860	0.424

De hecho, la orientación dipolar no se extiende a todas las orientaciones, esto es debido a que los esfuerzos intergranulares tienden a seguir la polaridad de los dominantes en sus orientaciones iniciales.

Tres clases de estructuras cristalinas poseen muchos de los compuestos ferroeléctricos: 4 mm (tetragonal), 3 m (rombohedral) y mm2 (ortorombica). Un piezoeléctrico, sin embargo tiene un tipo de matriz piezoeléctrica sin tomar en cuenta la simetría de los cristales constituyentes. El cerámico es inicialmente isotrópico. Esta isotropía es destruida en la dirección al campo poling, pero es mantenida en el plano angular en ángulos rectos a él.

Las ecuaciones de estado del efecto piezoeléctrico relaciona las variables elásticas, tensión, esfuerzo, variables eléctricas, campo y desplazamiento. El desplazamiento dieléctrico (D) es la densidad

de flujo eléctrico por área unitaria, teniendo propiedades de un vector, la tensión (S) y el esfuerzo (T) son magnitudes escalares. Las ecuaciones que relacionan las variables eléctricas y elásticas pueden escribirse de la forma general:

$$D = dT + s^T E$$

$$S = s^E + dE$$

La primera ecuación describe el efecto piezoeléctrico directo y la segunda el efecto piezoeléctrico inverso.^{9,10}

8. - Buchanan Ralva C. Ceramic Material for Electronic. 2a. ed Ed. Decker USA 1991.
9. - Jasse B. Piezoelectric Ceramics. Ed. Academic Press. N. Y. 1971.
10. - Levison Lionen M. Electronic Ceramic Ed. Dekker. USA 1988.

II.6 PROPIEDADES PIEZOELECTRICAS

a) Microestructura

Los piezoelectricos y electroopticos se caracterizan por una microestructura altamente uniforme consistente en granos (cristales) orientados al azar intimamente enlazados. Cuando se les aplica una presión-calor mayor a las microestructuras, aparecen pocos o ningún poro en la estructura final. Esto es debido a la presión externa aplicada durante el planchado en caliente, el cual ayuda a remover el poro mientras el material se encuentra en un estado termoquímicamente activo a elevadas temperaturas. La porosidad existe en todos los materiales éstos ya sean calentados a altas presiones o sintetizados a presión atmosférica; sin embargo es de suma importancia en los cerámicos electroopticos por su transparencia óptica. Las microestructuras pueden verse desde un promedio aproximado de $8\mu\text{m}$ y es el resultado de las condiciones (temperatura, y tiempo de residencia) seleccionadas durante la fabricación.

Los cerámicos piezoelectricos poseen tamaños de grano entre $2-6\mu\text{m}$, mientras que los electroopticos cubren un rango desde 2 a $10\mu\text{m}$.

Un tamaño de grano uniforme es muy deseable para un óptimo funcionamiento.

La porosidad debe considerarse como una segunda fase (aire), pero no debe ser referida como una semejante a la del material. La segunda fase son compuestos que sin querer están presentes en el material y tienden a desarrollarse durante la síntesis o la calcinación vía precipitación o pasan inadvertidos durante la formulación o el proceso. Para cerámicos electroopticos es indeseable la segunda fase ya que pueden producir opacidad. Para piezoelectricos en discos desde 0.002 a 0.005 pulgadas, la segunda fase (incluyendo porosidad) debe ser prevenida como sea posible, para otras medidas puede ser tolerada o adecuadamente controlada.

b) Propiedades Mecánicas

Particularmente algunos de los piezoeléctricos son elementos estructurados, los cuales son sometidos a altos niveles de esfuerzo. Consecuentemente es necesario conocer estos esfuerzos mecánicos para un óptimo diseño. Aunque siempre es mejor utilizar estos materiales en condiciones estables, pero esto no es posible, por lo que la fuerza de tensión viene como factor limitante.

c) Expansión Térmica

La expansión térmica es una propiedad universal de todos los materiales y consiste en una expansión volumétrica (o contracción según sea el caso) como una función del cambio de temperatura. El coeficiente de expansión es la razón del cambio en la longitud por grado centígrado. Para sólidos este coeficiente es aproximadamente un tercio del coeficiente de expansión volumétrico.

d) Propiedades Eléctricas

Las propiedades más utilizadas en los cerámicos ferroeléctricos son éstas y son las responsables de los estímulos eléctricos, el comportamiento eléctrico de estos materiales es importante para sus ciertas aplicaciones en dispositivos piezoeléctricos u electroópticos. Los ferroeléctricos en general se caracterizan por: (1) Altas constantes dieléctricas ($k=500-4000$), algunas sustancias ($k=5-100$) se fabrican para capacitores y materiales almacenadores de energía; (2) Relativamente baja pérdida dieléctrica ($0.1-5\%$); (3) Resistividad eléctrica específica alta (10^{11} a 10^{13} cm); (4) Moderada fuerza de rompimiento dieléctrico de $250-300$ v/m ($100-200$ kV/cm) esto en discos; y (5) Comportamiento eléctrico no lineal (curva de histéresis) la constante dieléctrica no es realmente una constante aquí, sino es función de la pendiente de la polarización contra la curva de histéresis.

e) Propiedades Electromecánicas

Las propiedades electromecánicas de un material piezoelectrico (ferroelectrico) son básicamente concernientes a los diseñadores quienes planean la utilización de estos materiales para una nueva aplicación o en una ya existente. Estos efectos resultan por interacción de las propiedades eléctricas y mecánicas del material, son específicas y únicas, el entendimiento de estos efectos es esencial para el diseño del componente.¹¹

11.- Buchanan Belva C. Ceramic Materials for Electronics. 2a. ed. Ed. Dekker USA 1991.

II.7 ESTRUCTURA CRISTALINA Y DIFRACCION DE RAYOS-X

La estructura de los sólidos puede variar desde la simple hasta la muy compleja en los cuerpos cristalinos y amorfos, dependiendo del tipo de enlace y del arreglo geométrico de los átomos o moléculas en el sólido. El rasgo fundamental de un sólido cristalino es la periodicidad de su estructura. Esto significa que un cristal presenta un arreglo de átomos o grupos de átomos con algún patrón regular y repetitivo. Este patrón resulta de la repetición regular e infinita en el espacio, de unidades estructurales idénticas, las cuales van desde las muy simples a las muy complejas. Los sólidos amorfos presentan una gran resistencia a los esfuerzos deformantes, en forma similar a las que caracterizan a los sólidos cristalinos. Difieren de estos últimos en que no tienen un orden muy fluctuante. El conocimiento de la estructura cristalina se deriva de los estudios con rayos-x y la difracción del electrón y neutrón.

Estructura de los Cristales.

Reticulo Espacial

La trama o retículo espacial se considera como una formación infinita de puntos en el espacio, colocados de tal modo que dividen el espacio en volúmenes iguales ocupándolo completamente. Cada punto, llamado punto estructural, comparte contornos idénticos con los demás. El volumen menor que contienen todo un patrón de repetición se llama "Celdilla Unitaria". Una celdilla unitaria simple contiene solamente un punto estructural, ya que cada punto en sus ocho esquinas es igualmente compartido por las ocho celdillas unitarias adyacentes. La longitud de la celdilla unitaria llamada constante o parámetro reticular, es la traslación reticular en una dirección dada.

Bravais demostró que los puntos estructurales pueden disponerse solamente en 14 combinaciones posibles. En consecuencia, existen solamente catorce modelos de los espacios reticulares que describen

todos los arreglos posibles de los puntos en el espacio, compatibles con la periodicidad de traslación.

Existen tres tipos de celdillas unitarias: 1) simple; 2) con el centro en la base; 3) con el centro en alguna de las caras.

Simetría Cristalina

Los elementos más importantes en la simetría externa de un cristal son los siguientes: centro, eje y plano. Un centro de simetría es un punto en el cristal situado de tal modo que cualquier línea recta que lo atraviesa, pasa a través de un par de puntos similares equidistantes, pero en lados opuestos del centro de simetría.

Un eje de simetría es una línea que atraviesa el cristal de manera que las rotaciones angulares del cristal produzcan la misma imagen. Todas las combinaciones posibles de los elementos de simetría dan 230 grupos, los cuales pueden agruparse en 32 diferentes clases de simetría.

Métodos para determinar la estructura cristalina.

Las estructuras cristalinas pueden definirse convenientemente por medio de procedimientos de difracción de R-X. Para que la difracción aparezca en un cristal, la longitud de onda del rayo incidente debe ser del mismo orden que las distancias del espacio atómico entre planos cristalinos y entre los átomos específicos. El tamaño promedio de un átomo es alrededor de 2 \AA . Por esta razón, los rayos incidentes son del orden de $0.5 \text{ a } 3 \text{ \AA}$.

Rayos-X y su generación

Los rayos-x son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda de aproximadamente 1 \AA . Ocupan una parte del espectro electromagnético entre los rayos gamma y los ultravioleta.

Los rayos-x se producen cuando las partículas se cargan de alta energía. los electrones son acelerados directamente a 30000 V. y chocan contra la materia. Los electrones son lentamente detenidos por la colisión y parte de su baja energía es convertida a radiación electromagnética tales procesos dan la llamada "radiación blanca" de rayos-x, la cual tiene longitudes de onda con alcance ascendente de ciertos valores límites. Estos valores límites de longitud de onda corresponden a los rayos-x de alta energía que se produce cuando toda la energía cinética de las partículas incidentes es convertida a R-X.

Los rayos-x se usan en casi todos los experimentos de difracción y se producen por diversos procedimientos. Un haz de electrones, empieza a acelerarse directamente a 30KV, esto permite golpear la tarjeta de metal, frecuentemente de cobre. Los electrones incidentes tienen suficiente energía de ionización igual que los electrones del cobre. Un electrón en un orbital (2p o 3p) inmediatamente desciende a ocupar niveles vacantes 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación X. La energía de transición tiene valores fijos también resulta un espectro característico de rayos-x. Para el cobre, la transición de 2p a 1s, se llama K y tiene una longitud de onda de 1.5418 \AA .

En la generación de rayos-x, el haz de electrones, proporcionado por un filamento caliente de tungsteno, es acelerado hacia un ánodo por una diferencia de potencial de aproximadamente 30KV. Los electrones golpean la tarjeta, una pieza de cobre esta fijada al ánodo y un espectro de rayos-x es emitido. La cámara conocida como tubo de rayos-x, es evacuada en orden para evitar colisiones entre las partículas del aire y los electrones incidentes o emitidos. La absorción de rayos-x sobre paso directo de materiales depende del peso atómico de los elementos presentes en el material. Sólomente una pequeña fracción de la energía del haz de electrones incidentes se convierte a rayos-x la demás energía se convierte en calor.

Difracción

Como una ayuda para el entendimiento de difracción de rayos-x, vamos a considerar la difracción de luz por una rejilla óptica. Esto da una analogía unidimensional a los procesos tridimensionales que ocurren en los cristales.

Una rejilla óptica puede consistir de una pieza de vidrio sobre la cual se envían un gran número de líneas en espacios paralelos y cerrados. La separación de las líneas podría ser tal que la longitud de onda de la luz sea 10000 Å . La rejilla muestra una proyección como un alboroto de puntos. Considerando lo que sucede con un haz de luz que choca en la rejilla perpendicular al plano, una pieza de vidrio sin las líneas podría simplemente transmitir la luz, pero en la rejilla, las líneas actúan como una fuente secundaria de luz y radia luz en todas direcciones.

Cristales y Difracción de Rayos-X

Por analogía con la difracción de luz por una rejilla óptica, los cristales con sus estructuras regularmente repetitivas, podrían ser capaces de difractar. Su radiación tiene longitudes de onda de aproximadamente 1 Å .

Los rayos-x de longitud de onda comunmente empleada es de radiación K emitida por el cobre.

Históricamente, dos aproximaciones se han usado para tratar la difracción por cristales. Esas son las siguientes.

1.- Las ecuaciones de Laue.

La difracción unidimensional hipotética constituyendo un desorden de átomos, puede ser tratado de igual manera que la difracción de una rejilla porque, en proyección, la rejilla es un alboroto de puntos.

Se obtiene una ecuación la cual relaciona la separación a , de los

átomos en desorden, los rayos-x y la longitud de onda, así como también el ángulo de difracción.

$$a \sin \theta = n\lambda$$

2.- Ley de Bragg.

La aproximación de Bragg a la difracción es considerar a los cristales como estratos o capas incorporadas o planos tales que cada uno actúa como espejos semitransparentes. Igual que los rayos-x son reflejados de un plano con un ángulo de reflexión igual que el ángulo de incidencia, pero el resto son transmitidos al ser subsecuentemente reflejados por planos sucesivos.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Experimentos de Difracción de rayos-x

Escencialmente los experimentos de rayos-x requieren: una fuente de rayos-x, la muestra bajo investigación y un detector de los rayos difractados.

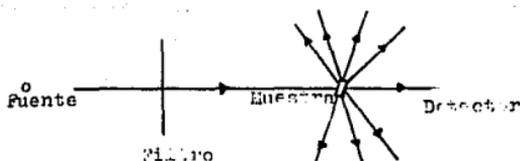
- a) Radiación monocromática o de variable λ
- b) Muestra del cristal completamente pulverizada
- c) Detector.

Figura 4.1



Principios del método.

Los principios del método se muestran en la siguiente figura.



Un haz monocromático de rayos-x golpea una fina muestra pulverizada que, idealmente, tiene cristales arreglados casualmente en muchísimas orientaciones. En tal muestra pulverizada, los planos del láctice presentan también todas las orientaciones posibles, para cada set de planos por lo tanto, algunos cristales pueden orientarse en los ángulos de Bragg θ , para el haz incidente y así, ocurre la difracción de esos cristales y planos.

El haz difractado puede detectarse usando un detector móvil, tal como un contador conectado a una carta.

Esparcimiento de rayos-x por el cristal.

Cada átomo en un material actúa como una fuente secundaria de puntos de rayos-x. Si el material no es cristalino, los rayos son esparcidos por los átomos en todas direcciones, pero en materiales cristalinos los rayos esparcidos interfieren destructivamente en la mayor parte de las direcciones posibles. En otras direcciones, la interferencia es constructiva o solamente parcialmente destructiva, resultando en los haces de rayos-x que son detectados en el experimento de difracción.

II.8 APLICACIONES DE PIEZOELECTRICOS

Los piezoeléctricos proporcionan fuerzas eléctricas y mecánicas, de aquí que puedan servir como transductores entre energía eléctrica y mecánica, pueden competir con otros transductores electromecánicos, incluyendo motores y generadores. En la práctica, los transductores piezoeléctricos están limitados a dispositivos con muy pequeños desplazamientos mecánicos y pequeñas cantidades de carga eléctrica por ciclo, con operaciones repetitivas en los intervalos sónicos y ultrasónicos. Sin embargo, pueden desarrollar fuerza acústica o eléctrica.

La acción piezoeléctrica toma lugar en cuerpos dieléctricos, los usos efectivos de los dispositivos piezoeléctricos depende de las impedancias eléctricas y mecánicas de la fuente de energía así como de la carga manejada. No son aplicables a baja frecuencia debido a su densidad de carga limitada.

El uso de piezoeléctricos se ha desarrollado en el campo acústico preferentemente en el ultrasónico, están bien adaptados para recibir y transmitir energía.

Las aplicaciones de los materiales piezoeléctricos se ha incrementado, por su simplicidad, pequeño tamaño y alta confiabilidad, características atractivas para ingeniería.

Algunos ejemplos generales son:

Generadores de Alto voltaje.

Ignidores de gas

Bombas de chispa

Fusibles

Actuadores

Flasch.

Generadores Ultrasónicos

Limpiadores ultrasónicos

Atomizadores

Soldadura autógena

Dispositivos de control

Detectores de defectos

Sonido

Altavoces

Generadores de tono

Alarmas

Altavoz para audio frecuencias

Sensores

Fonógrafos

Acelerómetros

Hidrófonos

Dispositivos de autodiagnóstico

Resonantes

Filtros de ondas bajo el agua

Piezotransformadores

Filtros de infra rojo.

APLICACIONES ESPECIFICAS

A. Altavoces de alta frecuencia

Una de las más recientes aplicaciones para los cerámicos piezoeléctricos ha sido en el área de altavoces y particularmente en altavoces de alta frecuencia, comparados con los altavoces convencionales, estos tienen más confiabilidad y menor costo. Esas características hacen que se puedan aplicar en dispositivos de audio de alto poder.

B. Transductores

Un futuro interesante en el diseño es el uso del efecto piezoeléctrico en una membrana tubular, el campo eléctrico generado en este caso es normal a la dirección de la polarización para altas temperaturas.

Ondas ultrasónicas de frecuencia del orden de 1 a 5 MHz son ampliamente usadas para detectar defectos y otras inhomogeneidades en sólidos o puntos entre sólidos.

Los elementos piezoeléctricos se usan generalmente para crear y recibir ondas sonoras.

El mismo principio se aplica para diagnósticos médicos por reflexión de ondas sonoras entre diferentes cuerpos.

Las altas frecuencias involucradas son favorables al uso de cristales de bajas constantes dieléctricas.

Miniaturas de cerámicos transductores se han insertado en los vasos sanguíneos para llevar el record de los cambios de presión conectados con los latidos del corazón.

C. Ondas Sonoras bajo el agua

Los cerámicos piezoeléctricos tienen su propia generación y recepción de ondas sonoras en el agua u otros líquidos de propiedades mecánicas similares.

La amplitud del movimiento de un cerámico fácilmente excede el nivel causando cavitación en un líquido, pequeñas formas de cerámicos pueden utilizarse económicamente insertándolos en miembros de metales cónicos entre el líquido.

Altas frecuencias arriba de 20 kHz dan buena resolución pero el rango está limitado debido a la absorción o esparcimiento del sonido en el agua.

D. Transductores Retardadores

Estos transductores tienen uso substancial para retrasar señales en rangos de cantidades conocidas de tiempo, arriba de 1 seg hasta 10 seg, a diversos milisegundos la propagación del sonido en sólidos o líquidos proporcionan distancias convenientes para tales intervalos de tiempo.

La información puede ser en forma de pulsos o saltos de ondas senoidales.

Los transductores pueden tomar una gran variedad de formas dependiendo de la longitud del pulso, la frecuencia y la geometría del medio acústico.

Los dispositivos de alta frecuencia generalmente, usan varillas de sílica como líneas retardadoras con piezoeléctricos en forma de platos unidos a ellos.

E. Filtros de ondas

Los cerámicos piezoeléctricos son atractivos en filtros de ondas de atenuidad y precisión de una parte por millón la cual es suficiente para señales de filtros.

En el estado infrarrojo se utilizan filtros de paso de bandas IF. Estos filtros están comercialmente disponibles con un centro de frecuencias en el rango de 200 kHz a 1MHz.

Un futuro muy atractivo para los piezoeléctricos en filtros de ondas es la oportunidad de dar ejes eléctricos en diferentes direcciones por polarización de una sola pieza.

F. Fuentes de alto voltaje

Tales dispositivos proporcionan la chispa para el encendido de motores de gasolina, una ventaja de los sistemas piezoeléctricos con el magneto convencional y bobinas de inducción de sistemas de encendido, es la virtual independencia del rompimiento de voltaje, particularmente valioso para dar fácil marcha en épocas frías.

Recientemente se ha tenido mucha explotación comercial del piezoeléctrico para proporcionar la chispa de encendido de butano y gas natural en estufas, encendedores, calentadores etc.

G. Dispositivos Protectores de ojos

Estos goggles son básicamente persianas de forma transversal, las persianas son operadas completamente en su estado energizado o

abierto; y hasta una luz riesgosa es detectada por medio de sensores montados en la parte de atrás de los lentes. Cuando esto ocurre, el voltaje de energización es descargado, causando que las persianas se cierren, cuando la amenaza a transcurrido, el piezoeléctrico es reenergizado, y se restaura su apertura. Una característica adicional de los goggles es la regeneración electrónica.

H. Transductores ultrasónicos para imágenes médicas.

Los requerimientos básicos de un transductor piezoeléctrico para imágenes diagnósticas ultrasónicas, son que deben ser capaces de generar pequeños pulsos acústicos y recibirlos con alta sensibilidad en el intervalo de 1-10 MHz. El transductor debe de mostrar buena resonancia axial y lateral para visualizar estructuras con dimensiones en orden de milímetros o menores.

Los parámetros del material pueden ser sumados como sigue:

1) El material piezoeléctrico debe poseer alto coeficiente de acoplamiento electromecánico para la alta sensibilidad.

2) La impedancia acústica del transductor debe ser igual a esa carga para minimizar la reflexión perdida en la interfase.^{15,16,17}

15. - Herbert M. J. Ceramic Dielectrics and Capacitors. Ed. GBSF

Amsterdam 1965.

16. - Lionel M. L. Electronic Ceramic. Ed. Dekker USA 1969.

17. - Jesse B. Piezoelectric Ceramics. Ed. Academic Press. N.Y 1971.

Fujitsu Limited
Eastman Kodak Company
Motorola, Inc.
NEC Corporation
Seiko Epson Corporation
Toyota Jidosha Kabushiki
Akai Electric Co. Ltd.
Brother Kogun Kabushiki Kaisha
Siemens Aktiengesellschaft
Canon Kabushiki Kaisha
Fuji Electric
Milltronics, Ltd.
Clarion Co. Ltd.
Spectra, Inc.
Ford Motor Company
Rockwell International Corporation
Xerox Corporation
General Motors Corporation
Hitachi, Ltd
Tokai Corporation
Ricoh Company, Ltd.
TopoMetric Corporation
MGX Spark Plug Co. Ltd.
Nippondenso Co. Ltd.
Advanced Cardiovascular Systems, Inc.
Uniplex Corporation
K ú B Protection
Mitsui Mining ú Smelting Co. Ltd.
Murata Manufacturing Co. Ltd.
Laforest Bic, S.a.
AIDA Engineering. Ltd
EMS Parvag

Corage Inc.
Mitsubishi Materials Corporation
Eaton Corporation
Bell Communications Research
H. S. Philips
Caterpillar Inc.
E. I. DuPont de Nemours and Company
Hughes Aircraft Company
Sumitomo Electric Industries, Ltd.
Dainabot Company, Limited
Togo Communication Equipment Co., Ltd
Sleep Disorders Center
Seagate Technology, Inc.
Burgett, Inc.
Ommicron Vakuumphysik
Digital Instrument Inc.
Acuson Corporation
Max Co., Ltd.
Hutchinson
Honeywell Inc.
Toshiba
Medtronic, Inc.
K-11 Enterprises Div. of WRTB, Inc.

CAPITULO III

III. - SINTESIS DEL CERAMICO PbBaLaNbO.

En el presente capítulo se muestra de manera secuencial el procedimiento para realizar la síntesis del cerámico PbBaLaNbO.

El equipo utilizado se menciona a continuación:

EQUIPO:

Balanza analítica
Difractómetro de R-X
Horno Eléctrico
Microscópio

MATERIAL:

Crisoles
Espátulas
Pinzas
Termopares

REACTIVOS:

BaCO₃
PbO
La₂O₃
Nb₂O₅

TECNICA:

Para llevar a cabo la síntesis del cerámico PbBaLaNbO, se empleó la técnica de Mezcla de Oxidos, comunmente denominada MO. La técnica MO consiste principalmente en mezclar cada uno de los reactivos y molerlos muy finamente, es muy importante que la mezcla sea fina, ya que de lo contrario en el cerámico se formarían grandes vacíos intergranulares. Este proceso es de los más utilizados en la industria de la cerámica por económico y sencillo.

SINTESIS:

Los especímenes fueron preparados de PbO, BaCO₃ de grado reactivo y La₂O₃, Nb₂O₅ de alta pureza.

Las composiciones para la preparación del cerámico que se sugieren en la referencia ^{1,2} son las siguientes:

La	Pb	Ba
3	60	40
4	60	32
8	60	40
10	60	40

Relación en porcentaje atómico.

En la referencia antes mencionada se maneja la siguiente fórmula cristalina del cerámico: $Pb_{1-x} Ba_x La_x Nb_{2-x/4.67} O_8$.

Se trabajó con la siguiente composición:

La	Nb	Pb	Ba
4	4	60	32

Cuya fórmula molecular corresponde a: $Pb_4 Ba_4 La_4 Nb_4 O_{32}$

Esta composición se eligió de acuerdo a las recomendaciones de la literatura, pues se ha comprobado que cantidades altas de Lantano (mayor del 6 por ciento) en materiales cerámicos producen efectos de transparencia, este efecto es útil para propiedades ópticas; pero no para propiedades piezoeléctricas.³

Cabe mencionar que tanto el Lantano como el Niobio actúan como aditivos, y tienen la función de reorientar el sistema, de ahí que se adicionen en muy pequeñas cantidades.³

La síntesis consistió básicamente en las siguientes etapas:

1) Mezcla, 2) Calcificación, 3) Oxidación, 4) Sinterizado.

1. J. American Ceram. Soc., 1971, 54, 1.

2. Japan. J. Appl. Phys., 1977, 16, 2.

3. Acta Cryst., 1960, 13, 181.

1) Mezcla

Los reactivos se pesaron en la balanza analítica, y se prepararon mezclas de 10 gr. De acuerdo a la siguiente relación:

REACTIVO	%	P.M	GRAMOS
BaCO ₃	3.2	197.34	3.16
PbO	6.0	223.19	6.71
Nb ₂ O ₅	0.04	265.80	0.053
La ₂ O ₃	0.04	325.82	0.063

La mezcla se realizó vigorosamente, para romper los agragados existentes, y se molio muy finamente en un mortero de porcelana durante 20 minutos.

2) Calcificación

Los propósitos de la reacción de calcificación son:

1.- Remover el agua de hidratación, el dióxido de carbono del carbonato de Bario y algunas impurezas volátiles.

2.- Llevar a cabo la reacción química de los óxidos para generar una solución sólida.

Procedimiento:

La mezcla de óxidos molidos se llevó a calcificación en un horno eléctrico. Este proceso se repitió hasta encontrar la temperatura óptima de reacción.

Finalmente la reacción de calcificación se llevó acabo a una temperatura de 800°C durante dos horas. Posteriormente, se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente, se molio nuevamente y se llevó a análisis por difracción de R-X.

3) Oxidación

La tercer etapa de preparación fue la reacción de oxidación que se realiza con el fin de incorporar los átomos de oxígeno al sistema PbBaLaNb.

La reacción de oxidación se llevó a cabo a una temperatura de 880°C en una atmósfera de oxígeno, durante diez horas.

El producto obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente, se molió nuevamente y se le tomaron dos fotografías en las que se puede observar la apariencia del material en forma de agregado, y finamente molido, ver figuras 3.1 y 3.2.

El cerámico finamente molido se llevó a análisis por difracción de R-X.

4) Sinterizado

Como etapa final de preparación se realizó un sinterizado, en el que se compacta la muestra a muy alta presión formando una pastilla, dándole despues un tratamiento térmico de 800°C durante dos horas. La sinterización tuvo como objeto mejorar la dureza y resistencia de la pastilla. En la figura 3.3 se muestra una fotografía de la superficie de la pastilla sinterizada.



FIG. 3.1 IMAGEN DE LA APARIENCIA DEL CERAMICO PbBaLaNbO EN FORMA DE AGREGADO CRISTALINO.

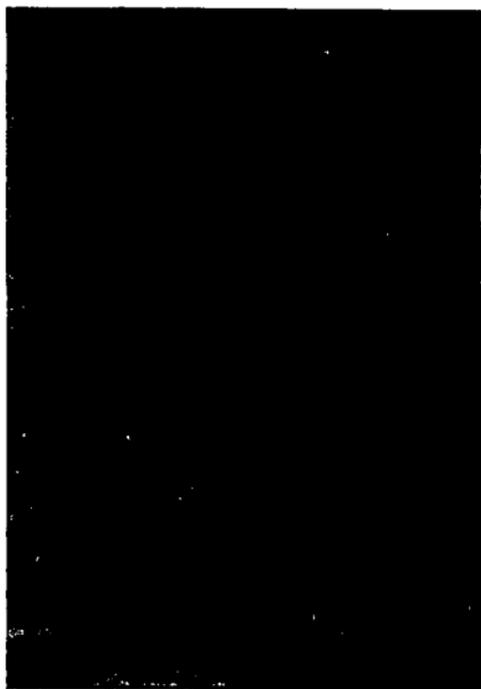


FIG. 3.2 IMAGEN DE LA APARIEENCIA DEL CERAMICO PbBaLaNbO FINAMENTE MOLIDO.

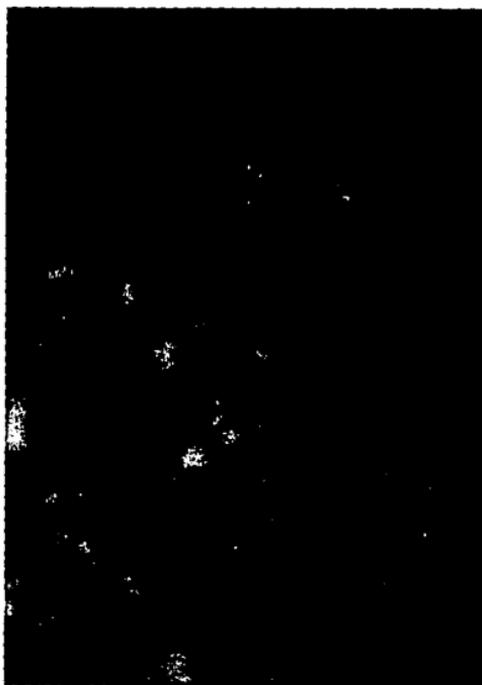


FIG. 3.3 IMAGEN DE LA SUPERFICIE DE LA PASTILLA SINTERIZADA DEL CERAMICO PbBaLaNbO .

CAPITULO IV

IV.- DETERMINACION DE LA CURVA FERROELECTRICA Y DEL EFECTO PIEZOELECTRICO

En este capítulo se presenta el procedimiento que se siguió para llevar a cabo la determinación de las propiedades eléctricas (Curva ferroeléctrica y efecto piezoeléctrico) del cerámico PbBaLaNbO .

El equipo utilizado fue el siguiente:

Cámara fotográfica

Generador de Voltaje

Osciloscopio

Voltímetro

Material eléctrico en general

1) Prueba de Respuesta a un Campo Eléctrico.

El primer paso para la determinación de las propiedades eléctricas del cerámico PbBaLaNbO fue comprobar si respondía a la aplicación de un campo eléctrico.

Procedimiento:

Se instaló el circuito que se muestra en la figura 4.1, este circuito consta de una fuente de poder, un osciloscopio y el cerámico, todos los elementos conectados en paralelo. Se variaron condiciones de Frecuencia, Amplitud, y Voltaje a corriente alterna, hasta obtener las condiciones óptimas de respuesta.

El osciloscopio que se utilizó es un equipo que no cuenta con terminal para impresora, por lo que fue necesario tomar fotografías directamente del monitor del equipo.

2) Determinación de la Curva Ferroeléctrica.

Procedimiento:

Para este fin se instaló el circuito que se muestra en la figura 4.2, que consta de una fuente de poder, un capacitor, tarjeta, voltímetro, interfase y resistencias.

El voltaje aplicado al cerámico pasa a través de las placas de la interfase. El capacitor lineal C_0 está en serie con C_x . El voltaje a través de C_0 es proporcional a la intensidad de C_x , todas las variaciones se registran y almacenan en la tarjeta, y posteriormente se envían al procesador donde se codifican para su impresión.

El barrido de voltaje se hace de 0 a 200 volts, y viceversa de esta manera se obtiene la primer gaza de la curva, después se hace el barrido cambiando la polaridad de las terminales, de 0 a - 200 volts y de -200 a 0. De esta forma se cierra el ciclo.

3) Determinación del Efecto Piezoeléctrico.

Procedimiento:

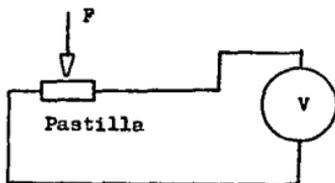
Para la medición de este efecto se utilizó una pastilla sinterizada del cerámico, con las siguientes dimensiones:

diámetro 12mm

Espesor 5mm

Como equipo se empleó una prensa mecánica y un voltímetro.

Las terminales del voltímetro se colocaron en los extremos de la pastilla y se le fueron aplicando diferentes presiones, como se indica en la siguiente figura:



Las presiones ejercidas por la prensa fueron las siguiente:

2.1, 5.3, 10.84, 18.13, 21.8 x 10 exp 5 Pa.

El voltaje generado por la pastilla se registró en el voltímetro.

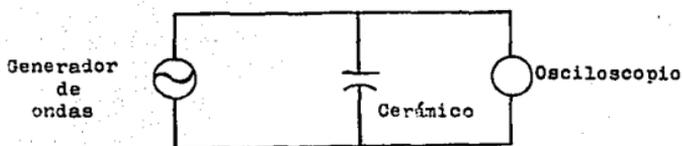


FIG. 4.1 FIGURA DEL CIRCUITO ELECTRICO UTILIZADO EN LA PRUEBA DE RESPUESTA A UN CAMPO ELECTRICO.

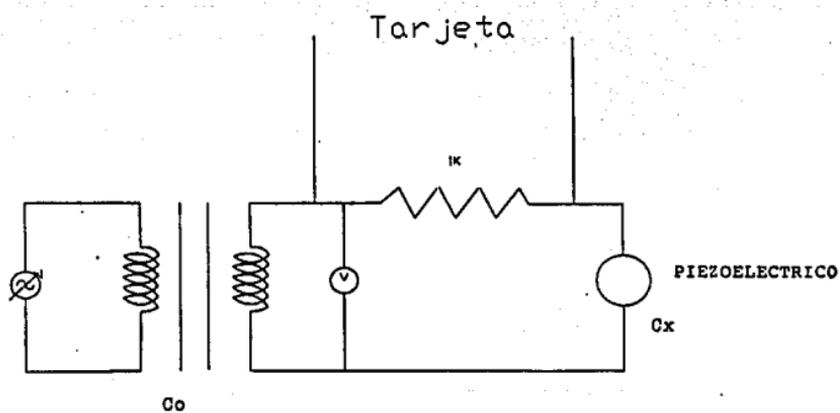


FIG. 4.2 FIGURA DEL CIRCUITO ELECTRICO UTILIZADO EN LA DETERMINACION DE LA CURVA FERROELECTRICA.

CAPITULO V

V. - DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

Para la determinación de la estructura cristalina del cerámico PbBaLaNbO se empleó la técnica de Difracción de R-X y el Software de Rietveld en cristalografía.

Procedimiento:

El primer paso fué la obtención de los difractogramas de R-X. Después de la reacción de oxidación se tomó una pequeña muestra del cerámico finamente molida y se colocó en el contenedor o platillo del equipo de difracción. mediante el procesador se ajustaron los parámetros de tiempo y ángulo de difracción. Los difractogramas se obtuvieron en un tiempo de dos horas y un barrido de ángulo de 180° . Los cuales se muestran en el apéndice.

La determinación de la estructura del materiales cerámicos es muy difícil, porque estos materiales frecuentemente tienen un número considerable de posiciones variables de los átomos en la celda unitaria. Esto hace necesario la utilización de programas de computadora. En este trabajo se empleó el programa de Rietveld.

Procedimiento:

Los datos de difracción de la muestra se alimentan al programa de refinamiento de estructuras (Rietveld), en este método se comparan las intensidades observadas, con las intensidades calculadas de acuerdo a los parámetros de red alimentados (radio atómico, ángulos), estos parámetros se obtienen de tablas cristalográficas, posteriormente se supone un grupo espacial para el compuesto. Si la diferencia es mínima, el programa ajusta los parámetros y muestra la estructura obtenida.

CAPITULO VI

VI.- RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las mediciones eléctricas y de la estructura cristalina del cerámico PbBaLaNbO.

1) Prueba de respuesta a un campo eléctrico.

El cerámico PbBaLaNbO dió respuesta a la aplicación de un campo eléctrico sólomente a la frecuencia de 10KH.

Las condiciones fueron las siguientes:

Corriente Alterna

Amplitud: 20 seg

Frecuencia: 10KH

Voltaje: 5V

En la figura 6.1 se muestra la curva que presentó el cerámico a la aplicación del campo eléctrico. Esta curva es representativa de un material dieléctrico, en la imagen se observa que se cortan los máximos de la curva, lo que indica la discontinuidad al paso de corriente.

En la figura 6.2 se muestra la imagen de la misma curva a mayor amplitud, donde se aprecia mejor el corte.

De esta manera se comprobó que se comporta como un dieléctrico.



FIG. 6.1 IMAGEN DE LA CURVA RESULTANTE DEL SEPARADO FUDALMBO EN LA PRUEBA DE RESTUETA A UN CAMPO ELECTRICO.

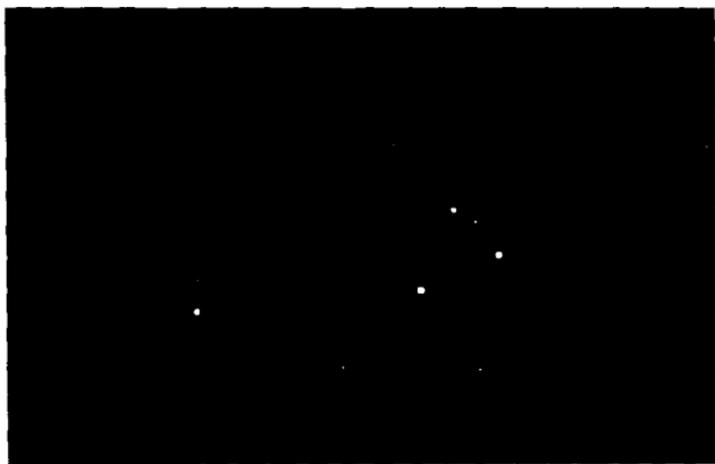


FIG. 6.2 IMAGEN DE LA CUEVA 6.1 A MAYOR AMPLITUD.

2: Determinación de la Curva Ferroeléctrica.

La dependencia de la polarización con el campo eléctrico recibe el nombre de ciclo de histéresis o curva ferroeléctrica y es un signo del estado ferroeléctrico. Un cristal en un estado normal no da lugar a un histéresis perceptible cuando se aumenta y se revierte el campo eléctrico.

La curva obtenida correspondiente al ciclo de histéresis se muestra en la figura 8.3. Esta curva es la evidencia de ferroelectricidad y al determinarse se asegura que el cerámico presentará propiedades piezoeléctricas, ya que todos los los cerámicos ferroeléctricos son piezoeléctricos.

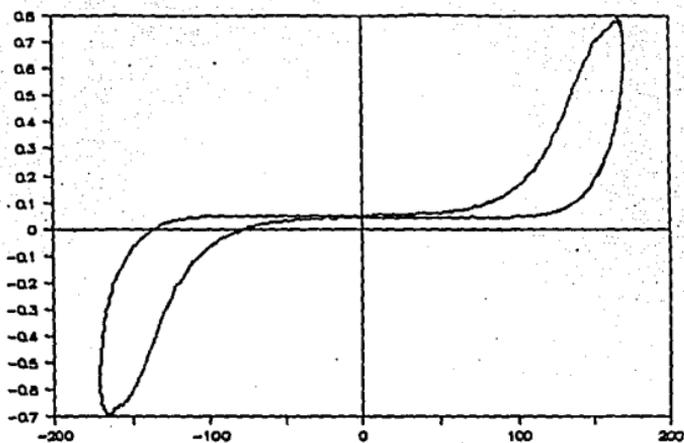


FIG. 6.3 CURVA FERROELECTRICA DEL CERAMICO PbBaLaNbO.

3) Determinación del Efecto Piezoeléctrico.

El fenómeno del efecto piezoeléctrico directo se presentó únicamente después de que se dejaba de presionar el cerámico, es decir, no se registró voltaje simultáneamente a la presión aplicada. El máximo valor de voltaje registrado fué de 70mV. No fué posible aplicar mayor presión porque el cerámico no resistió. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las presiones aplicadas.

Presión (Kg/cm ²)	Voltaje (mV)
2.1	0.4
5.3	12
10.64	32
16.30	68-70
21.68	Rompimiento

En la figura 6.4 se muestra el gráfico del efecto piezoeléctrico directo. En el gráfico se observa como aumenta el voltaje generado al aumentar la presión.

Gráfico de efecto piezoeléctrico

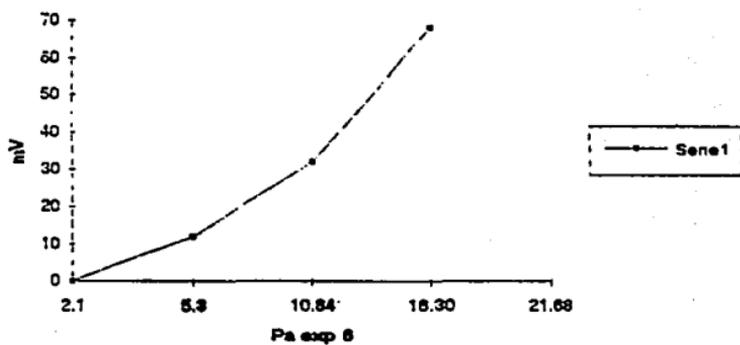
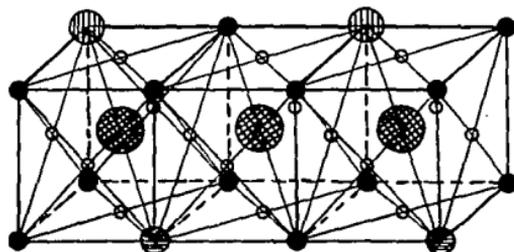


FIG. 6.4 GRAFICO QUE MUESTRA EL EFECTO PIEZOELECTRICO DIRECTO PRESION CONTRA VOLTAJE.

4) Determinación de la Estructura Cristalina.

Los resultados obtenidos con la información de los difractogramas y los parámetros de red de los átomos involucrados en el cerámico se procesaron mediante el programa de Rietveld, dando la siguiente información.

En la figura 6.5 se muestra la Estructura Cristalina resultante del cerámico PbBaLaNbO . Esta estructura presenta el grupo espacial $I4mm$ de fase tetragonal siendo una perovskita.



$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$a \neq b = c$$

CELDA UNITARIA DEL SISTEMA Pb-Ba-La-Nb O
 EN FASE TETRAGONAL Y CENTRO OCUPADO POR
 EL ATOMO DE BARIO, GRUPO ESPACIAL I4mm.

FIG. 6.5 FIGURA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CERAMICO
 PbBaLaNbO.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos del trabajo realizado se llegó a lo siguiente:

1.- La técnica de Síntesis MO permitió llegar a cabo con confiabilidad la obtención del cerámico PbBaLaNbO , la cual es de las más utilizadas a nivel industrial.

La reacción de síntesis se realizó en base a la sugerida por la literatura, dicha reacción se siguió por medio de la comparación de los difractogramas obtenidos (de las reacciones de calcinación y oxidación) observando cualitativamente el cambio después de cada reacción.

2.- De la determinación de la Curva Ferroeléctrica y del Efecto Piezoeléctrico se concluye lo siguiente: 1) El cerámico PbBaLaNbO es un ferroeléctrico por la curva de histéresis que presenta, 2) Siendo un ferroeléctrico posee propiedades piezoeléctricas, que se comprobaron con la medición del efecto piezoeléctrico directo. Cabe mencionar que el efecto piezoeléctrico inverso no se determinó, debido a que es difícil medir la deformación del cerámico causada por un campo aplicado.

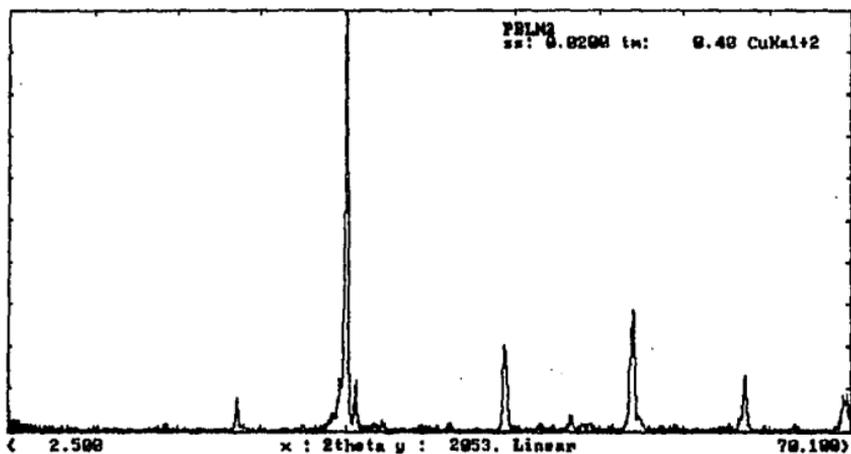
3.- En cuanto a la estructura Cristalina, está se obtuvo mediante el método de Refinamiento Rietveld, con el que se asumió que el cerámico PbBaLaNbO tiene una estructura de tipo perovskita, esta estructura es típica de los cerámicos ferroeléctricos y piezoeléctricos, cuya principal característica es que no poseen un centro simétrico.

4.- Finalmente es importante mencionar que en México no se producen los cerámicos piezoeléctricos, debido a que la materia prima es de importación y no resulta costeable el procesamiento.

Por otra parte los cerámicos piezoeléctricos se han estudiado y caracterizado dando la pauta a un amplio desarrollo tecnológico. Por lo que este trabajo representa la continuación en la investigación de propiedades útiles en cerámicos electrónicos.

APENDICE

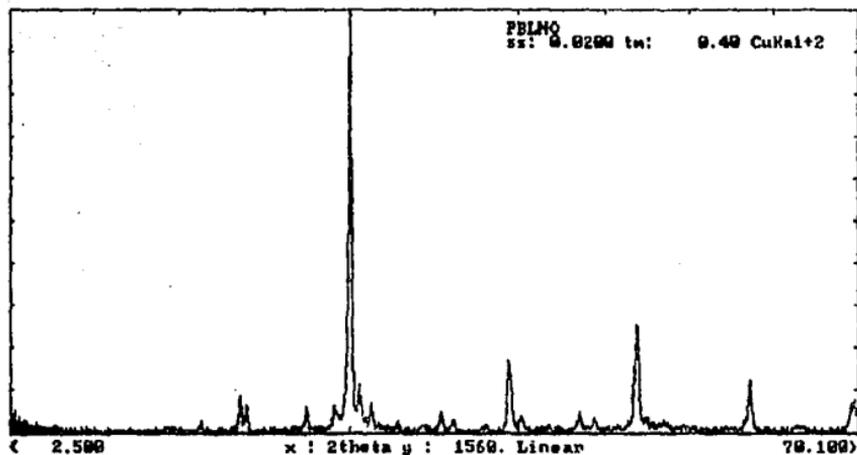
DIFRACTOGRAMA DEL SISTEMA PB BA LA NB CALCINADO



Help Zoom Match File Clear Back, Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile ->

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

DIFRACTOGRAMA DEL SISTEMA PB BA LA NB OXIDADO.



Help Zoom Match File Clear Back Null K a2 Peaks Sno. Comp. WFile -> ?

11.03.74 PB BA LA NB U PBLN5,PTS 2.0 0.05 0.0

0 0 1 0 0 0 0 0 0 0

0021100021

1.545U 1.5445U 0.5000 4.0000 6.0000 0.7991 0.0 0.0000
3.10 .90 .90 .90 0.0000 0.0010 1.0000

-0.0718 11.0000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

#####PBBBA3LNBUL3 1E14#ANAL 197#M# 11#####

12 0 00,000,000,00

1 47# M M

1 PB 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2 PB 0.33333 0.00000 0.00000 0.00000 4.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

3 PB 0.33333 0.33333 0.00000 0.00000 4.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 BA 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 LA 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 NB 1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 Q 0.10000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2 U 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

3 D 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

4 U 0.33333 0.10000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

5 D 0.33333 0.10000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

6 Q 0.33333 0.10000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

161E=08 0.00000 0.00000 0.08504 0.00000 0.00000
0.00 0.00 31.00 0.00 0.00

SCALE,OVERALL B

U V W X Y

13.2184 13.2184 4.2455 90.0000 90.0000 90.0000
41.00 41.00 21.00 0.00 0.00 0.00

CELL PARAMETERS

0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00
0.000E+00,000E+00,000E+00

PREF1 PREF2 ASYMETRY

MB 0.00 0.00 0.00

NA,NB,NC MIXING PARAM

BIBLIOGRAFIA

Acta Cryst., 1980, 13, 131.

Buchanan Relva C. Ceramic Material for Electronic. 2a.ed
Ed. Decker USA 1991.

Cady, W. G. (1948). Piezoelectricity, McGraw-Hill, New York;
Revised Edition by Dover Publications, New York (1948).

Cherry Jr., W. L. and Adler, R., Phys. Rev., 1947, 72, 981-2.

Coursey, P. R. and Brand, K. G., Nature, 1948, 157, 297-8.

Goldschmidt, V. M., Shifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo
I: Mat.-Nature. Kt. 1928, 2, 8.

Gray, R. B. U.S. Patent 2,486,580, Nov. 1. 1948; filed Sept. 20
1948.

Hench L.L and West J.K. Principles of Electronics Ceramics. Ed
John Willey 1990.

Herbert M.J Ceramics Dielectrics and Capacitors. Ed. GBSP
Amsterdam 1985.

Jasse B. Piezoelectric Ceramics. Ed. Academic Pres. N.Y 1971.

Jaffe, H., Electronics, 1948, 21, 128,130.

Jaffe B., Roth, R. S. Marzullo., Japan Appl., Phys., 1984, 25, 809-10.

Japan. J. Appl. Phys. 1977, 16, 2.

Jastrzebski D. Zbigniew. Naturaleza y propiedades de los
Materiales de Ingenieria. 2a. ed 1979. Ed. Interamericana.

J. American Ceram. Soc., 1971, 54, 1.

Levison Lionel M. Electronic Ceramic Ed. Dekker. USA 1988.

Mason, W. P., Phys. Rev., 1948, 74, 1143-47.

Miyake, S. and Ueda, R., J. Phys. Soc. Japan., 1946, 1, 32-3.

Roberts, S., Phys. Rev., 1947, 71, 890-5.

Rooksby, H. P. and Megaw, H. D., Nature Lond., 1945, 155, 484.

Thurnauer, H., The Rochester Engineer., 1942, 21, 74-5, 77.

Thurnauer, H. and Deaderick, J., U.S Patent 2. 429, 588, Oct. 21. 1947;
filed Oct. 2, 1941.

Valasek, L., Phys. Rev., 1921, 17, 422-3.

von Hippel, A., Breckenridge, R. G., De Bretteville Jr., A. P.,
Brownlow, J. M., Chesley, F. G., Oster, G., Tisza, L. and
Westphal, W. B., N.D.R.C., 1944, Rept. No. 300.

von Hippel, A., Breckenridge, R. G., De Bretteville Jr., A. P.
and Brownlow, J. M., N.D.R.C., 1945, Rept. No. 540.

von Hippel, A., Breckenridge, R. G., F. G. and Tisza, L.
Ind. Eng. Chem., 1940, 38, 1097-1109.

Wainer, E. and Salomon, A. N. Titanium Alloy Hfg. Co., Electrical
Report No. 8 (Sept. 17, 1942); Electrical Report No. 9 (Jan. 9
1943).

Wainer., Trans. electrochem. Soc., 1946, 89, 331-56.

West R.A. Solid State Chemistry and Applications. Ed. John Wiley
G. Britain 1962.

Wul, B. M. and Goldman, I. M., Dokl. NaukSSSR46., 1945, 154-7,
Compt. Acad. Sci. URSS 46,139-42.