



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**



**FALLA DE ORIGEN**

**"ESTUDIO DE UN CERAMICO FERROELECTRICO"**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A N:  
JULIAN CRUZ OLIVARES  
EDUARDO MURILLO SANCHEZ**

**ASESOR:  
I. Q. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
FACULTAD NACIONAL  
DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
AVENIDA DE LA UNIÓN  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
FACULTAD NACIONAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR



Departamento de  
Exámenes Profesionales

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. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a Usted que revisamos la TESIS TITULADA:

"Estudio de un Cerámico Ferroeléctrico"

que presenta al pasante: Eduardo Murillo Sánchez  
con número de cuenta: 8956717-3 para obtener el TITULO de:  
Ingeniero Químico ; en colaboración con:  
Juliana Cruz Olivares

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 24 de Abril de 1995

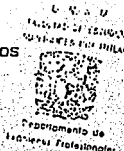
|                  |                                            |                         |
|------------------|--------------------------------------------|-------------------------|
| PRESIDENTE       | <u>I.Q. Jorge Martínez Peniche</u>         | <i>[Firma]</i> 140495   |
| VOCAL            | <u>I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio</u>   | <i>[Firma]</i>          |
| SECRETARIO       | <u>I.Q.H. Rafael Sampedo Morales</u>       | <i>[Firma]</i> 19/04/95 |
| PRIMER SUPLENTE  | <u>Q. Ofelia Vega Vázquez</u>              | <i>[Firma]</i>          |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u> | <i>[Firma]</i>          |



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN  
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. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

"Estudio de un Cerámico Ferroeléctrico"

que presenta el pasante: Julian Cruz Olivares  
con número de cuenta: 9156001-6 para obtener el TÍTULO de:  
Ingeniero Químico; en colaboración con:  
Eduardo Murillo Sánchez

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

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán, a 24 de Abril de 1995

PRESIDENTE J. O. Jorge Martínez Peniche *JOP* 110495  
VOCAL I. Q. Ana Leticia Fernández Osorio *Ana Leticia Fernández Osorio*  
SECRETARIO I. O. M. Rafael Sampedo Morales *R. Sampedo* 11/04/95  
PRIMER SUPLENTE O. Ofelia Vega Vázquez *Ofelia Vega*  
SEGUNDO SUPLENTE I. O. Gilberto Atilano Amaya Ventura *GA*

## **AGRADECIMIENTOS:**

**A NUESTROS PADRES:**

**POR TODO EL APOYO QUE NOS  
BRINDARON A LO LARGO DE  
NUESTRA FORMACIÓN PROFESIONAL.**

**A NUESTRA ASESORA:**

**I. Q. ANA LETICIA FERNÁNDEZ O.  
POR SU APOYO Y COLABORACIÓN  
QUE SIEMPRE NOS BRINDO.**

**A LOS SINODALES:**

**POR SU VALIOSA COLABORACIÓN  
Y SUS OPORTUNOS COMENTARIOS.**

**A NUESTROS AMIGOS:**

**CON QUIEN COMPARTIMOS UNA  
ETAPA DE NUESTRAS VIDAS.**

**A ALICIA:**

**POR SER MI AYUDA IDÓNEA.**

# INDICE

## Objetivos.

|                   |   |
|-------------------|---|
| Introducción..... | 1 |
|-------------------|---|

## Capítulo I

|                              |   |
|------------------------------|---|
| Antecedentes históricos..... | 3 |
|------------------------------|---|

## Capítulo II

|                    |   |
|--------------------|---|
| Generalidades..... | 6 |
|--------------------|---|

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| II.1 Ferroelectricidad..... | 9 |
|-----------------------------|---|

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| II.2 Piezoelectricidad..... | 11 |
|-----------------------------|----|

|                            |    |
|----------------------------|----|
| II.3 Piroelectricidad..... | 12 |
|----------------------------|----|

|                    |    |
|--------------------|----|
| II.4 Dominios..... | 12 |
|--------------------|----|

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| II.5 Estructura del estado cristalino..... | 14 |
|--------------------------------------------|----|

|                          |    |
|--------------------------|----|
| II.6 Cristalografía..... | 16 |
|--------------------------|----|

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| II.7 Clasificación de los cristales ferroeléctricos..... | 16 |
|----------------------------------------------------------|----|

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| II.8 Catástrofe de polarización..... | 17 |
|--------------------------------------|----|

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| II.9 Propiedades termodinámicas..... | 18 |
|--------------------------------------|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| II.10 Difracción de rayos-X..... | 20 |
|----------------------------------|----|

|                              |    |
|------------------------------|----|
| II.11 Análisis Rietveld..... | 24 |
|------------------------------|----|

## Capítulo III

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| III.1 Técnicas de preparación..... | 25 |
|------------------------------------|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| III.2 Secuencia de reacción..... | 27 |
|----------------------------------|----|

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| III.3 Método de preparación..... | 28 |
|----------------------------------|----|

## Capítulo IV

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1 Determinación de constante dieléctrica y curva de histéresis..... | 39 |
| IV.2 Determinación de la cristalografía.....                           | 40 |
| IV.3 Resultados.....                                                   | 42 |
| IV.4 Estructura de perovskita.....                                     | 43 |
| IV.5 Cálculo de parámetros de red.....                                 | 44 |

## Capítulo V

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| V.1 Mercado de los cerámicos electrónicos.....             | 49 |
| V.2 Costo de producción.....                               | 50 |
| V.3 Compañías que producen materiales ferroeléctricos..... | 51 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| Conclusiones ..... | 53 |
|--------------------|----|

|                   |    |
|-------------------|----|
| Bibliografía..... | 54 |
|-------------------|----|

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Realizar la síntesis de un cerámico ferroeléctrico y determinar algunas propiedades eléctricas así como su cristalografía.

### OBJETIVOS PARTICULARES

1.-Realizar la síntesis del cerámico  $PZ_xTi_{1-x}$ ,  $x = 0.46$  por medio de la técnica de mezcla de óxidos, a partir de los reactivos,  $PbO$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ .

2.-Determinar la constante dieléctrica y la curva de histéresis del cerámico PZT, para su caracterización.

3.-Determinar la cristalografía del cerámico PZT por medio de la técnica de difracción de Rayos-X y el análisis Rietveld.



## INTRODUCCIÓN

La industria de la cerámica dirigida hacia la producción de utensilios domésticos ha sido una actividad humana tan vieja como la vida misma. Sin embargo los materiales cerámicos para fines tecnológicos han tenido su auge hace poco más de 50 años.

En la actualidad la cerámica ocupa un lugar importante en el mundo de los materiales, debido a la gran complejidad y variedad de sus aplicaciones e innovaciones que ofrece a las áreas de electrónica, medicina, ingeniería, etc.

Dentro del mundo de la cerámica podemos encontrar una gran variedad de cristales únicos y policristales, con muy variadas simetrías y propiedades, pero nuestro interés en éste trabajo se enfoca principalmente al tipo de cerámica electrónica llamado ferroeléctrico.

Este tipo de materiales es altamente especializado, puesto que se preparan a concentraciones específicas que usualmente no se encuentran en la naturaleza, y su proceso de obtención no es fácil, ya que se deben de controlar condiciones tales como pureza de la materia prima, temperatura, homogeneidad de la mezcla, etc., necesarias éstas para obtener las características deseadas.

Los materiales ferroeléctricos tienen una gran variedad de comportamientos electrónicos interesantes, como son: Ferroelectricidad, piezoelectricidad, piroelectricidad y electroscopia.

En este trabajo se presenta como referencia un marco teórico en el que se describen los aspectos más importantes de la ciencia y tecnología de los cerámicos ferroeléctricos, tanto de su naturaleza, síntesis y aplicaciones. Así también se presenta el informe de la elaboración de un cerámico electrónico ferroeléctrico PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ),  $x = 0.46$ , así como de la caracterización de algunas propiedades eléctricas y para concluir la determinación de sus características cristalográficas.

# CAPITULO I

## ANTECEDENTES HISTORICOS.

El primer cerámico ferroeléctrico fue descubierto en un cristal único que fue la sal de Rochelle ( $\text{Na K C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) por Valcsek en 1920 (1).

Las primeras propiedades dieléctricas inusuales se encontraron en óxidos refractarios, en un trabajo realizado por Thurnaver y Deaderick, (2,3), en los laboratorios American Lava Co.

En 1941 trabajaron una serie de composiciones de titanato de bario, los cuales fueron probados por la compañía Eric Resistor Corporation.

La primera vez que se reportaron picos de altas constantes dieléctricas a grandes temperaturas, fue en un trabajo elaborado por Wainer y colaboradores con sistemas de óxidos de tierras alcali-titanos, se observó el mismo comportamiento para el titanato de bario y se tuvieron los mismos picos a bajas temperaturas reemplazando el estroncio por el bario, éstos datos se reportaron en Technical Reports Nos 8 y 9, por Wainer y Salomon,(4), el trabajo de Wainer fue recibido en Europa para su publicación en enero 25 de 1943, pero por la guerra se publicó hasta 1946.

En 1945 Wul Y Goldman (6), reportaron los resultados de su trabajo con titanato de bario realizado en Rusia y unas notas elaboradas por Coursey y Brand (7), se publicaron en Inglaterra en 1946. Un artículo editado por Japanese Journal describe la independencia del descubrimiento por Ogawa en 1944 (8).

La existencia del titanato de bario como perovskita ha sido bien conocida (9) y las constantes dieléctricas del titanato de bario han sido determinadas independientemente en diferentes partes del mundo.

El primer ferroeléctrico comercial fue el titanato de bario comercializado por Sonotone Corporation en 1947. A partir de este hecho se han desarrollado con diferentes composiciones térmicamente estables. El compuesto del titanato con Niobio fue descubierto en 1952.

Un gran avance fue el descubrimiento del ferroeléctrico PZT (Zirconato Titanato de Plomo) en solución sólida (10).

El primer sistema PZT fue investigado por Shirane y Colaboradores (11) en Japón, y la primera composición con características piezoeléctricas fue desarrollada por Jaffe (12,13) en los EEUU.

Land y colaboradores (14) de los laboratorios Sandi en 1965 desarrollaron tecnología de aprovechamiento de las propiedades electroópticas del PLZT con aditivos de Bismuto. Luego con estudios hechos con Lantano como aditivo se desarrolló la transparencia de este material cerámico en 1969, también estudiaron la difusión de luz y el efecto birrefringente del PLZT (15). Las compañías Aided del Vernitron Inc. y Bell Telephone Laboratories continuaron estas investigaciones pero con aditivos de bario, estaño y lantano, de ellos el trabajo con lantano fue el primer cerámico ferroeléctrico transparente (16).

Para descubrir y entender el fenómeno de la ferroelectricidad en cerámicos hubo tres pasos importantes, a saber: El primero de éstos pasos fue el descubrimiento de altas constantes dieléctricas, el segundo paso fue el estudio de las causas de las altas constantes dieléctricas, los primeros planteamientos teóricos fueron realizados por Von Hippel y sus colaboradores en el Laboratory for Insulation Research del MIT, donde empezaron a trabajar con datos empíricos de Wainer y Salomon e investigaron las propiedades eléctricas del titanato de bario para el establecimiento de una nueva clase de ferroeléctricos (17), pero el investigador que descubrió las causas de las altas constantes dieléctricas fue Rooksby (18) y Megaw (19).

El tercer paso fue el descubrimiento del proceso de Poling ó polarización. En el reporte de Wainer se reportan una serie de aplicaciones (20), pero el investigador en reconocer este fenómeno fue R.D. Gray (21) de The Eric Resistor Company, y en un artículo describe sus aplicaciones (22).

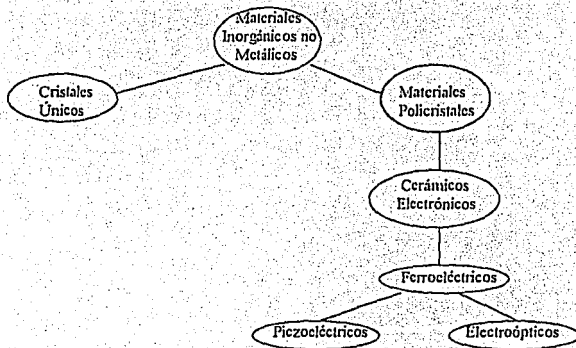
El auge y gran avance que han tenido estos cerámicos, han hecho que tengan un lugar especial en el mundo de los materiales, por su gran complejidad y su gran adaptabilidad a las condiciones de proceso mas extremas.

## CAPITULO II

## GENERALIDADES

Dentro del mundo de los materiales sólidos se puede hacer la clasificación de tres grupos en general, los cuales son: Metales, Orgánicos e Inorgánicos, de igual manera los materiales inorgánicos se dividen en dos categorías : cristalinos y amorfos, y ya dependiendo de sus estructuras microscópicas y macroscópicas se les considera como cristales únicos o policristales.

Los cerámicos son una mezcla de metales y no metales que tienen entrelazados enlaces covalentes y metálicos, la relación que existe entre los cerámicos y los cerámicos electrónicos se presenta en la figura siguiente





Estos materiales presentan una gran variedad de policristales entre los que se encuentran los llamados cerámicos electrónicos. Estos incluyen aislantes, ferritas, capacitores, varistores, ferroeléctricos, piezoeléctricos y electroópticos.

En particular nuestro interés está en los llamados ferroeléctricos que comprende los comportamientos piezoeléctrico, ferroeléctrico y electroópticos.

Los cerámicos ferroeléctricos tienen propiedades específicas que los hacen útiles para un gran número de aplicaciones, éstas propiedades incluyen:

- 1.-Altas constantes dieléctricas.
- 2.-Altas constantes piezoeléctricas.
- 3.-Relativa baja pérdida dieléctrica.
- 4.-Alta resistividad eléctrica.
- 5.-Alta resistividad térmica.
- 6.-Alto acoplamiento electromecánico.
- 7.-Insensibilidad a la humedad.
- 8.-Alta transparencia óptica.

El gran éxito que tienen éstos materiales ferroeléctricos en sus aplicaciones se basa en la gran facilidad que poseen para adaptarse a las necesidades de uso, y a su gran variedad de tipos y composiciones, así como su bajo costo.

Algunos ejemplos de aplicaciones de cerámicos ferroeléctricos son los siguientes:

\*Generadores de alto voltaje.

- Ignisores de gas.
- Sistemas de encendido de bombas.

\*Generadores de ultrasonido.

- Limpiadores ultrasónicos.
- Sonares.
- Atomizadores
- Dispositivos de control.

-Detectores de fallas.

\*Equipos acústicos.

- Altavoces.
- Tweeters.
- Generadores de tono.

-Alarnas.

-Buzzers.

\*Sensores.

- Fonogramas.
- Hidrófonos.
- Acelerómetros.

\*Equipos de resonancia magnética.

- Filtros de onda bajo el agua.
- Filtros de IF.

\*Equinos varios.

-Bombas.

-Motores.

-Impresoras.

Los materiales cerámicos ferroeléctricos tienen un alto grado de especialización y esto los hace muy atractivos para la industria electrónica, que es donde está su mayor aplicación.

## FERROELECTRICIDAD

Se define como el fenómeno que presentan los materiales que muestran polarización reversible y deformación espontánea a una cierta temperatura  $T_c$  (Temperatura Curie) y ocurre cuando se aplica un campo eléctrico local y los dipolos del material se alinean paralelamente al campo eléctrico.

La constante dieléctrica para los materiales ferroeléctricos a una temperatura  $T$ , mayor que  $T_c$  está dada por la siguiente ecuación:

$$X = C / (T - T_c)$$

que es llamada la ecuación de Curie-Weiss.

Otra característica de los materiales ferroeléctricos es que exhiben un efecto de histéresis, que consiste en una relación no lineal de la polarización contra el campo eléctrico, dado por una curva de histéresis. Cuando se reduce el campo a cero puede medirse un valor finito de polarización esta es llamada polarización remanente o residual, para eliminar esta polarización remanente hay que aplicar un campo eléctrico en sentido

opuesto, esto es llamado fuerza coercitiva, si la parte lineal del lazo de histéresis que ocurre a intensidades suficientemente grandes del campo aplicado se extrapola hasta el eje de polarización, se obtiene el valor de la polarización espontánea.

Se puede explicar la existencia de la curva de histéresis por medio de la estructura de dominios (alineación espontánea de dipolos en el material). En un material no polarizado un dominio tiene igual probabilidad de poseer polarización positiva o negativa, si se aplica un campo eléctrico crecerá el número de nuevos dominios polarizados positivamente, a expensas de los dominios polarizados negativamente y viceversa, el número de nuevos dominios aumenta lentamente al principio, luego mas rápido hasta que al final todos los dominios están alineados en dirección al campo aplicado.

Si el campo aplicado es reducido a cero, muchos dominios permanecerán alineados causando así una polarización remanente, para remover este alineamiento se tiene que aplicar un campo eléctrico en sentido contrario, si el campo eléctrico opuesto es mayor, el material ferroeléctrico se polarizará en dirección opuesta hasta que se establezca la polarización de saturación correspondiente de manera negativa.

Si posteriormente el campo se reduce a cero muchos dominios mantienen su alineación provocando así polarización remanente negativa y de la misma forma para remover esta polarización se aplica un campo eléctrico positivo para anular el presente.

## PIEZOELECTRICIDAD.

Para cualquier material sólido ordinario que siga la ley de Hooke, una fuerza  $F$  aplicada causa un esfuerzo  $S$  proporcional, relacionado por un módulo elástico  $Y$ .

$F = YS$ , para los materiales piezoeléctricos se produce aparte una polarización eléctrica, y se conoce como efecto piezoeléctrico directo, en la ley de Hooke la carga es proporcional a la fuerza aplicada, mientras que para los ferroeléctricos el signo del campo eléctrico dependerá de la misma manera del tipo de fuerza aplicado (compresión y tensión). En términos del desplazamiento dieléctrico  $D$  y la fuerza  $F$  se tiene la siguiente relación:

$$D = Q/A = dF$$

donde;  $d$  [=] Coulombs/Newtons.

También existe el efecto piezoeléctrico inverso que consiste en la aplicación de un campo eléctrico  $E$ , que produce una deformación  $S$ , ya sea en expansión o,contracción según el signo de la polarización.

$$S = dE \quad \text{donde, } d [=] \text{ metros/volts.}$$

Para ambos efectos, la constante de proporcionalidad es numéricamente idéntica y tiene la relación:  $d = D/T = S/E$ .

Esta constante se desea alta para una mejor aplicación en sensores, traductores, o limpiadores ultrasónicos.

Otra constante importante es ( $g$ ) la cual determina la dependencia del campo eléctrico producido por la fuerza, y su relación con ( $d$ ) es la siguiente.

$$g = d/k = d/k * \xi_u$$

donde;  $g$  [=] volts/newtons.

Esta constante determina su uso para aplicaciones tales como generadores de voltaje y fonógrafos.

Una medida de la fuerza del efecto piezoeléctrico es el factor de acoplamiento ( $k$ ). Que da la relación entre la energía eléctrica convertida a mecánica o viceversa ( $k_1$  y  $k_2$ ) y siguen las siguiente expresión:

$k_1 = \text{energía eléctrica convertida a mecánica} / \text{energía eléctrica aplicada}$ .

$k_2 = \text{energía mecánica convertida a eléctrica} / \text{energía mecánica aplicada}$

Siempre  $k < 1$  ya que nunca se alcanza una conversión total, valores típicos de ésta constante para PZT están entre 0.5 y 0.7.

## PIROELECTRICIDAD

El efecto de piroelectricidad consiste en que, cuando a un material cerámico se le aplica un cambio de temperatura esto induce una carga eléctrica en las caras del cristal perpendiculares a los polos axiales.

Los cerámicos que presentan éstas características son los nocentrosimétricos y que presentan solo un polo axial.

## DOMINIOS

Un dominio es una región en un cristal donde la polarización es homogénea y en la misma dirección, separada por una pared de dominios de un dominio vecino que tiene polarización en sentido diferente a su vecino.

La polarización neta del cristal dependerá de la diferencia entre los volúmenes de los dominios en dirección hacia un lado u otro.

La polarización neta del cristal dependerá de la diferencia entre los volúmenes de los dominios en dirección hacia un lado u otro.

El cristal como un todo, no muestra polarización cuando los volúmenes de los dominios en sentidos opuestos son iguales. El momento dipolar total del cristal puede cambiar por el movimiento entre las paredes entre los dominios o por la nucleación de nuevos dominios.

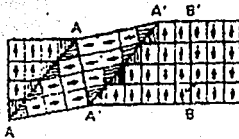


Fig.2.2 Pared de dominios en forma tetragonal del BaTiO<sub>3</sub>. De A a A' es pared de 90 grados, y de B a B'' es de 180.

Así que la superficie del cerámico ferroeléctrico al principio de la polarización tiene una parte polarizada y una parte no polarizada (ésto debido a las cargas de superficie). Y a la relación que existe entre las cargas electrostáticas debido al campo despolarizador es la siguiente:

$$U_E = \frac{1}{2} \Gamma P_s^2 V_s$$

Donde  $V_s$  es el volumen de la muestra,  $\Gamma$  es el factor de despolarización que depende de la forma de la muestra. El campo despolarizador puede ser reducido a cero si la muestra es dividida en cierto número de dominios, cada uno de los cuales muestre una polarización de saturación uniforme y rodeada por dominios de polarizaciones opuestas.

Los dominios tienen paredes que se desplazan o cambian gradualmente de  $+P_s$  a  $-P_s$ , mientras que la deformación relativa cambia gradualmente de  $+c_s$  a  $-c_s$ , y la energía electrostática  $U_E$  decrece fuertemente al aumentar el número de dominios.

La energía almacenada en las paredes de los dominios consta de dos partes principales:

- 1.- La parte dipolar, debido al cambio de polarización de  $+P$  a  $-P$  en la pared.
- 2.- La parte elástica, debido al cambio de esfuerzos de  $+e_s$  a  $-e_s$  en la pared.

La primera es inversamente proporcional al espesor del dominio y la segunda directamente proporcional al espesor de la pared del dominio, en la mayoría de los materiales ferroeléctricos este espesor es de apenas unos pocos espacios reticulares pero de gran importancia porque este determina la velocidad de polarización y la retención de polarización dentro de los dominios.

## ESTRUCTURA DEL ESTADO FERROELECTRICO.

El espontáneo alineamiento de los dipolos que ocurre en los materiales ferroeléctricos está asociado con un cambio en la fase cristalina de una fase centrosimétrica no polar a una no centrosimétrica polar. Como ejemplo de este cambio tenemos la estructura del titanato de bario ( $BaTiO_3$ ).

En la estructura de perovskita tipo  $ABO_3$  que presenta el titanato de bario (Fig.2.3) el ión Titanio está rodeado por seis iones oxígeno en una configuración octaédrica con un centro de simetría, los seis momentos dipolares Ti-O se cancelan en pares antiparalelos, un momento dipolar se consigue como resultado de un desplazamiento unilateral de las cargas positivas del ión titanio y de las cargas negativas del ión oxígeno circundante.



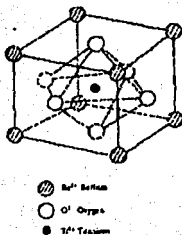


Fig.2.3 Estructura de Perovskita del BaTiO<sub>3</sub>.

El estado ferroeléctrico requiere de un acoplamiento de estos desplazamientos y los dipolos asociados con ellos.

Cuando este desplazamiento ocurre, cada ión de oxígeno se acopla con tres iones de titanio y cada ión de titanio está rodeado por seis iones oxígeno. Consecuentemente todos los dipolos Ti-O son cancelados y el cristal de titanato de bario se convierte en ferroeléctrico.

A una temperatura  $T > T_c$ , la energía térmica es suficiente para que los átomos de titanio se muevan al azar de una posición a otra, pero esto no hace que se creen los alineamientos de dipolos, sino cuando se enfría la muestra debajo de la temperatura  $T_c$ , la posición de los iones titanio y la estructura octaédrica cambia de simetría cúbica a tetragonal con el ión titanio en posición fuera del centro para dar un momento dipolar permanente, entonces los dipolos se ordenan y se da una estructura de dominios con una polarización espontánea permanente.

## CRISTALOGRAFIA

Existen dentro de la cristalografía 44 diferentes formas de cristales, pero solo 32 de ellos son posibles de formar.

De las 32 clases de cristales existentes, 11 son centrosimétricos y por lo tanto no pueden presentar polarización espontánea, puesto que es una condición necesaria la no centrosimetría para obtener las propiedades ferroeléctricas.

De los 21 tipos no centrosimétricos, 20 tienen uno o más polos axiales y por lo tanto pueden exhibir efectos ferroeléctricos (piezoelectricidad, piroelectricidad, y ferroelectricidad).

De estos 20 clases de cristales capaces de presentar propiedades ferroeléctricas, 10 tienen un único polo axial, estos muestran algunas diferencias de los otros, este tipo de cristales tienen la propiedad de polarizarse espontáneamente y de esta manera poder formar dominios dentro de su estructura.

La magnitud de la polarización espontánea depende de su temperatura (es máxima cuando ésta se acerca a  $T_c$ ), en los casos de los materiales ferroeléctricos la polarización espontánea es acompañada por una polarización reversible, que sucede por interacción mutua entre los dipolos eléctricos.

## CLASIFICACION DE LOS CRISTALES FERROELECTRICOS.

Los cristales ferroeléctricos pueden clasificarse en dos grupos principales, el primero llamado orden-desorden y el segundo conocido como de desplazamiento, según el tipo de transición que esté asociada con la ordenación de los dipolos o con el desplazamiento de una subred completa de dipolos relativa a otra subred.

el tipo de transición que esté asociada con la ordenación de los dipolos o con el desplazamiento de una subred completa de dipolos relativa a otra subred.

La clase de cristales ferroeléctricos orden-desorden, incluye cristales con enlaces de hidrógeno en los cuales el movimiento de los protones está relacionado con las propiedades ferroeléctricas del material.

La clase de desplazamiento de cristales ferroeléctricos incluye estructuras muy análogas a la de la perovskita.

## CATASTROFE DE LA POLARIZACION

Un punto de vista para comprender el fenómeno ferroeléctrico es el llamado catástrofe de polarización (23).

En la catástrofe de la polarización el campo eléctrico local causado por la polarización crece mas rápido, de como lo hace la fuerza elástica recuperadora sobre un dipolo en un cristal, lo que conduce a un desplazamiento asimétrico en las posiciones iónicas.

La presencia de la ferroelectricidad de un número apreciable de cristales con estructura perovskita, sugiere que esta estructura es favorable para que se presente la catástrofe de la polarización.

Los cálculos hechos por Slater y colaboradores (24) han dejado claro la razón física de la posición favorable de la perovskita para el desarrollo de la catástrofe de la polarización.

## PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Todas las relaciones entre las funciones de estado termodinámicas se pueden obtener a partir de seis ecuaciones fundamentales que son:

$$dU = T dS - P dV \dots\dots\dots \text{Energía interna.}$$

$$dH = T dS + V dP \dots\dots\dots \text{Entalpia}$$

$$dG = -S dT + V dP \dots\dots\dots \text{Energía libre de Gibbs.}$$

$$dA = -S dT - P dV \dots\dots\dots \text{Energía libre de Helmholtz.}$$

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v \dots\dots\dots \text{Capacidad calorífica a volumen constante.}$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \dots\dots\dots \text{Capacidad calorífica a presión constante.}$$

Para sistemas sólidos los cambios en volumen son despreciables debido a que los átomos en este estado de agregación están estrechamente unidos, entonces las relaciones básicas a considerar son las siguientes:

La energía libre de Gibbs: La cual determina la estabilidad relativa del sistema, que involucra la propiedad termodinámica llamada entropía (S) que como el calor y la energía actúan por relaciones directas sobre un sistema químico.

$$dS = dQ / T$$

Las relaciones de  $C_p$  y  $C_v$  se presentan en función de los coeficientes de expansión ( $\alpha$ ) y compresión ( $\beta$ ) de acuerdo con:

$$C_p - C_v = T V \alpha^2 / \beta$$

En problemas de equilibrio termodinámico hay que introducir también una cantidad termodinámica (A) conocida como la energía libre de Helmholtz que en cuerpos sólidos tiene mucha importancia dado que involucra cualquier otro trabajo (mecánico, eléctrico, magnético, etc.) que no se el trabajo PV.

En condiciones de equilibrio se exige que A tenga un valor mínimo absoluto.

En nuestro caso esta cantidad de A se define como:

$$A = \int_0^P F dP = 1/2 a P^2 + 1/4 b P^4$$

de modo que :  $F = \partial A / \partial P$ .

Donde:

F = campo eléctrico.

P = polarización.

a, b, c, son constantes propias del material y dependen de la temperatura y del esfuerzo aplicado.

Retomando que A debe tener un valor mínimo debemos exigir que en un punto

$A = A_{min} \leq 0$ , ya que el valor de A es nulo para  $P = 0$ , esta condición es satisfecha para

$a < 0$ ,  $b > 0$  y para  $a < b$ ,  $b < 0$  ó para  $a > 0$ ,  $b < 0$ .

## DIFRACCION DE RAYOS-X

Muchas técnicas de investigación para el estudio de la química del estado sólido han ayudado para la determinación de la estructura cristalina, tal es el caso de la espectroscopia y la resonancia magnética, pero sin duda la mas importante ha sido la técnica de difracción de rayos-X.

La importancia de los rayos-X es que a diferencia de los otros métodos no están limitados en cuanto a la longitud de onda, dado que para investigaciones de la materia a nivel atómico se requiere una longitud de onda de  $1\text{\AA}$  ( $1\text{E}-10\text{ m}$ ).

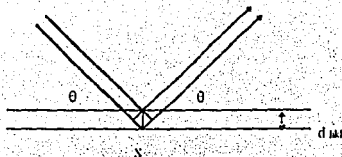
Los rayos para difracción se obtienen principalmente por el bombardeo de electrones emitidos por un filamento al cual se le aplica una diferencia de potencial de 30KV a una placa de metal de cobre o molibdeno, la incidencia de electrones ioniza los niveles de energía 1s, 2p y 3p excitándolos éstos a un nivel superior de energía y de esta manera al volver a su estado basal se desprenden rayos-X a dos intensidades  $K\alpha$  y  $K\beta$ .

Se puede seleccionar un rayo monocromático de longitud de onda  $K\alpha$  por reflexión de un cristal monocromático de acuerdo con la ecuación de Bragg:

$\lambda = 2d \sin \theta$  ó podemos utilizar un filtro. La absorción en este caso está gobernada por la ecuación  $I = I_0 e^{-\mu x}$ , donde  $\mu$  es el coeficiente lineal de absorción y  $x$  es el ancho del material.

La filtración se realiza absorbiendo la emisión  $K\beta$ , se usan filtros de níquel para cobre y de zirconio para molibdeno.

El barrido de un cristal se describe en términos de reflexión de una malla.



donde la desviación de rayo es igual a  $2\theta$  y la ruta de diferencia es  $2x = 2d \sin \theta$ , la interferencia constructiva  $= n\lambda = 2 d \sin \theta$ .

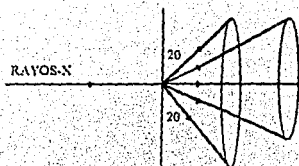
Para el barrido de primer orden los planos  $d_{100}$  y  $d_{200}$  etc.  $\lambda$  conocido en la ecuación de Bragg que presenta las condiciones para difracción, la relación de espaciado de malla  $d_{hkl}$  y los índices de Miller está dada por:

$$1/d_{hkl} = ((h^2 + k^2 + l^2)/a^2)$$

así la ecuación de Bragg queda:

$$\sin \theta = \lambda \cdot 2 / 4a^2 (h^2 + k^2 + l^2)$$

Una muestra en polvo puede obtener una infinidad de orientaciones cristalinas dadas al azar. Para cada uno de los planos de la malla  $h, k, l$ . Los barridos se realizan apropiadamente con un ángulo  $2\theta$  de acuerdo con la ley de Bragg y así podemos conocer todas las posibles orientaciones cristalinas presentes y de esta manera poder evaluar por medio de un cono de barrido como se muestra en la siguiente figura:



Se pueden interceptar los conos a diferentes valores de  $2\theta$  sobre la película de R-X, este método se le conoce como Debye-Scherrer, donde la muestra se monta en un portaobjetos y se hace rotar durante la exposición de R-X.

El proceso para el análisis de los datos obtenidos es el siguiente:

- 1.- Se obtienen los valores  $2\theta$  de la película, a un cierto rango de diámetro dependiendo de la estructura.
- 2.- Se calculan los valores de  $\sin^2 \theta$ .
- 3.- Se asignan valores  $h, k, l$ ,  $\sin^2 \theta = C (h^2 + k^2 + l^2)$ , donde  $C = \lambda^2 / 4a^2$ .
- 4.- Se encuentra el valor de  $a$ .

Otra técnica para obtener modelos de alta resolución, es la utilización de la cámara Guinier-Haag, este método de difracción es usado para medir el barrido de intensidad de rayos-x como función del ángulo, obteniéndose ambos datos de  $2\theta$  e intensidad para cada refracción.

Las aplicaciones de la difracción de rayos-x son las siguientes.

- 1.- Identificación de material.

Los patrones de difracción de rayos-x de todos los compuestos son característicos, como una huella digital, y de esta manera se utilizan para un análisis cuantitativo, donde



se precisan los parámetros de espaciamiento  $d_{hkl}$  (que son propiedades de la materia independientes de la longitud de onda aplicada), y se puede hacer después una comparación con la lista de patrones ya conocidos para identificar compuestos.

## 2.- Análisis cuantitativo de mezclas.

Los análisis químicos convencionales para composiciones de mezclas no revelan proporciones de componentes en fase. Con el método de rayos-X se identifican las fases, y se pueden determinar sus composiciones por comparación de los intensidades características en cada fase.

## 3.- Determinación de parámetros de red.

Los parámetros de red son fácilmente obtenidos por su simetría, se pueden obtener con el uso de programas de computación que se desarrollan para este propósito, la estructura puede ser obtenida por la comparación con compuestos que son parecidos.

## 4.- Diagramas de fase.

La medición se utiliza para la elaboración de diagramas de fase, para la identificación de líneas de composición por medio de patrones de rayos-x para muestras a intervalos regulares de composición y la determinación de límites de solubilidad de la estequiometría de fases.

Una ventaja de este método es que se puede hacer el estudio a diferentes grados de temperatura y presión.

## ANALISIS DE RIETVELD

Rietveld ha desarrollado un método para el análisis de los patrones estructurales por la medición de un ajuste de curvas producido por el método de mínimos cuadrados que refinan las diferencias entre los perfiles observados y calculados de un difractograma o más bien las reflexiones individuales.

El método es el siguiente: Se supone que las reflexiones tienen forma Gaussiana y el cálculo de intensidad en cada punto sobre el perfil es obtenido por la contribución de las curvas gaussianas (observada y calculada), que se traslapan en cada punto. Adicionalmente por convención los mínimos cuadrados requieren ciertos parámetros como son: Los parámetros de red (los que determinan la posición de las reflexiones), se empieza el barrido a cero grados y los parámetros describen la variación de curva gaussiana con un ángulo de barrido  $2\theta$ .

El proceso para el análisis de los perfiles ha sido desarrollado por el método de tiempo de recorrido para las muestras. El procedimiento es esencialmente el mismo que se utiliza en experimentos con longitud de onda constante, excepto en los picos donde la función es más compleja, una de las ventajas de este método de refinamiento de tiempos de recorrido es que los diagramas son construidos simultáneamente, y esto ha sido atractivo para seguir cambios de operación (P, T, Tiempo) en una muestra. La extensión de refinamiento de perfiles para rayos-x ha sido conseguida a través de métodos que no usan controladores de neutrones. Una desventaja en el uso de rayos-x es que la intensidad cae cuando se incrementa  $\sin \theta / \lambda$ , reduciendo la suma de datos útiles, esto es una seria desventaja para métodos que intrínsecamente necesitan datos para comparar. Los datos de las muestras pueden ser colectados por medio de un difractograma convencional.

# CAPITULO III

## TECNICAS DE PREPARACION DEL PZT

Existen diferentes técnicas para preparar el PZT entre las que podemos mencionar las siguientes:

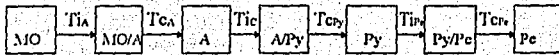
1.- Mezcla de Óxidos (MO) : Esta técnica consiste precisamente en la mezcla de los reactivos sólidos que en nuestro caso son  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  y  $PbO$  respectivamente. La secuencia de mezclado ha sido un campo de estudio que arroja varias secuencias de reacción que conducen a la obtención final del PZT.

2.- Otra forma de preparación es la que produce películas delgadas de PZT por deposición.

Una gran variedad de técnicas son usadas tales como: evaporación rápida, electrodeposición, descomposición metal-orgánica, procesos sol-gel, entre otros.(25,26,27, 28).

Dentro de las técnicas de deposición mencionadas, el proceso de descomposición metal-orgánica proporciona un fácil y rápido camino para producir los óxidos complejos de la película permitiendo una investigación rápida entre proceso, microestructura, composición y propiedades de la película.

Este proceso propone la formación de 4 fases que se presentan en función de la temperatura, es decir; a una temperatura dada, el solvente es eliminado y posteriormente comienza a aumentarse la temperatura hasta obtener finalmente el PZT.



El modelo anterior presentado indica que no pueden existir más de dos fases a una misma temperatura. Cuando el solvente ha sido eliminado la película puede presentarse como una mezcla de compuestos metal-orgánicos (MO/A) con fase amorfa. Se incrementa la temperatura ( $T_{cA}$ ) y la fase amorfa queda totalmente formada. Similáramente para  $T_{1Py}$  y  $T_{1Pe}$  representan respectivamente las temperaturas a las cuales las fases pirocloro y perovskita inician su formación. Asimismo;  $T_{cPy}$  y  $T_{cPe}$  son las temperaturas a las cuales se completa la formación de las fases pirocloro y perovskita.

Otros procesos en la preparación de películas de PZT es el Sol-Gel en el cual se utiliza como reactivos al *n*-Butóxido de titanio ( $Ti(O-nBu)_4$ ), *n*-Butóxido de Zirconio ( $Zr(O-nBu)_4$ ) y Etóxido de plomo ( $Pb(O-Et)_2$ ). Esta solución es agitada durante 3 horas, para completar la reacción se coloca en laminillas limpias de acero donde la película se trata térmicamente con aire caliente: a 400 C durante 30 minutos para eliminar los residuos orgánicos.

## SECUENCIA DE REACCION

La reacción general para la obtención del PZT [Pb(Zr<sub>0.46</sub>Ti<sub>0.54</sub>)O<sub>3</sub>] es la siguiente:



Las valencias con las que trabajan los iones en la reacción son: Pb 2+, Ti 4+, Zr 4+ y O 2-.

Haciendo el balance por cargas del producto, tenemos:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Pb} & & \text{Ti} & & \text{Zr} & & \text{O} & & \text{PZT} \\ (2+) & - & 0.54(4+) & + & 0.46(4+) & + & 3(2-) & = & 0 \end{array}$$

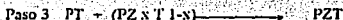
demonstrando así que el producto es neutro por cargas.

Los porcentajes de cada reactivo para la reacción son:

| Reactivo         | %mol. |
|------------------|-------|
| PbO              | 13.35 |
| ZrO <sub>2</sub> | 17.54 |
| TiO <sub>2</sub> | 69.09 |

El método utilizado para la preparación fue el denominado MO (mezcla de óxidos), para el cual la literatura propone varias secuencias de reacción (29,30,31), en general todos los autores coinciden en que el primer paso de la reacción es la formación del intermediario de reacción llamado titanato de plomo (PbTiO<sub>3</sub>), entre el TiO<sub>2</sub> y PbO, Harris (32) no reporta la formación de ningún otro intermediario de reacción, Olino y colaboradores (33) reportan la formación de PbZrO<sub>3</sub> y PbTiO<sub>3</sub> como intermediarios de reacción y Yamaguchi y colaboradores (34) solo reportan la formación del PbZrO<sub>3</sub>.

La secuencia de reacción propuesta por Matsuo y Sasaki (35) es la siguiente :



Donde, P es PbO, T es TiO<sub>2</sub>, Z es ZrO<sub>2</sub>, PT es Titanato de plomo, y (PZ<sub>x</sub>T<sub>1-x</sub>) es un PZT rico en zirconato de plomo.

De acuerdo con esta secuencia, el primer paso es la formación del titanato de plomo, una porción del titanato de plomo reacciona con remanente de óxido de plomo y zirconia para formar un PZT rico en zirconato de plomo como intermediario de reacción del producto final, éste intermediario reacciona con el remanente del titanato de plomo para formar una fase de PZT con la composición deseada.

## METODO DE PREPARACION

A continuación se muestra la secuencia de la preparación del PZT (Pb(Zr<sub>0.46</sub>Ti<sub>0.54</sub>)O<sub>3</sub>).

### EQUIPO UTILIZADO.

Balanza analítica.

Horno eléctrico.

Difractómetro de R-X.

Presna de 10 Ton.

Microscopio.

### MATERIAL.

Crisol de alúmina.

Mortero de ágata.

Termopar.

## REACTIVOS

Oxido de plomo (PbO).

Oxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

Oxido de zirconio (zirconia) (ZrO<sub>2</sub>).

## TECNICA

Llevar a cabo la preparación del cerámico PZT (Pb(Zr<sub>0.46</sub>Ti<sub>0.54</sub>)O<sub>3</sub>), a través de la técnica llamada mezcla de óxidos (MO) que consiste principalmente en la homogenización de los reactivos hasta alcanzar un tamaño de grano muy fino (10 μ). Este primer paso es importante puesto que si no se tiene una mezcla homogénea, pueden presentarse grandes espacios reticulares que afecten las propiedades ferroeléctricas del cerámico.

## SINTESIS

La materia prima utilizada para el cerámico PZT es:

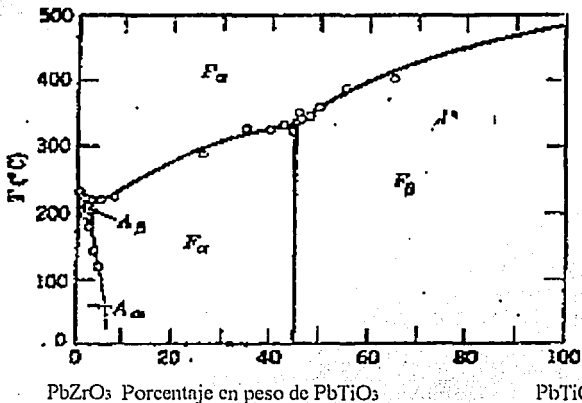
Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) grado reactivo.

Oxido de plomo(PbO) de alta pureza (99.99%)

Oxido de titanio(TiO<sub>2</sub>) de alta pureza (99.99%)

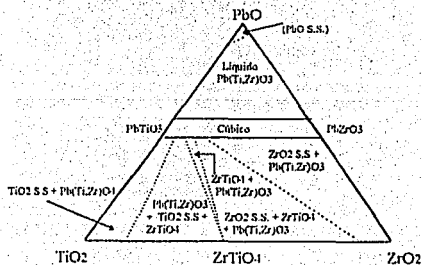
De acuerdo con la literatura (36) el rango de composición donde se manifiestan las mas altas constantes dieléctricas está entre los valores de  $[0.55 \geq X \geq 0.5]$  para el titanato, que corresponde a la fase tetragonal, como se puede observar en el diagrama de fases de compuesto de la fig 3.1, por lo tanto elegimos una  $X= 0.54$  para nuestro estudio dado que no existe ningun reporte en la literatura a esta concentración.





PbZrO<sub>3</sub> Porcentaje en peso de PbTiO<sub>3</sub> PbTiO<sub>3</sub>  
 Fig 3.1. Diagrama de fases del sistema PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>; A, F, P denotan respectivamente, Antiferroeléctrico, Ferroeléctrico, y Paraeléctrico (Según E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan 8, 615 (1953)).

En siguiente diagrama de fases ternario a 1100 C (13) se observa una fase sólido en solución para el cerámico PZT.



La síntesis constituyó básicamente de 4 etapas:

- 1.- Mezclado.
- 2.- Pre calentamiento.
- 3.- Calcificación.
- 4.- Sinterizado.

#### MEZCLADO.

Los reactivos se pesaron en una balanza analítica (Sauter), y de esta mezcla se prepararon 40 gr. de acuerdo con la siguiente relación.

| Reactivo.        | %peso. | Gramos. |
|------------------|--------|---------|
| PbO              | 69.31  | 27.724  |
| ZrO <sub>2</sub> | 17.29  | 6.916   |
| TiO <sub>2</sub> | 13.40  | 5.360   |

La mezcla se realizó en un mortero de ágata para evitar contaminación, y se molió finamente durante 30min. hasta conseguir la homogeneidad.

#### PRECALENTAMIENTO

Como se explica en la secuencia de reacción un paso intermedio es la formación de titanato de plomo por lo cual este pre calentamiento se llevó a 200 C, temperatura sugerida por la literatura (37).

Se procedió a calentar la muestra en el horno eléctrico por espacio de 2 hr. a una temperatura de 600 C, luego de lo cual se hizo un análisis de difracción de R-X, comprobando así la formación del intermediario de reacción, como lo muestra el difractograma de la figura 3.2.

### CALCINACION

La calcinación dentro de la técnica MO tiene por objeto la remoción total del agua existente en la muestra y por otro lado proporcionar la energía de activación necesaria para llevar a cabo la reacción, y así generar una solución sólida. La calcinación se llevó a cabo a una temperatura de 600 C en un horno eléctrico de cuarzo por un espacio de 3 hrs.

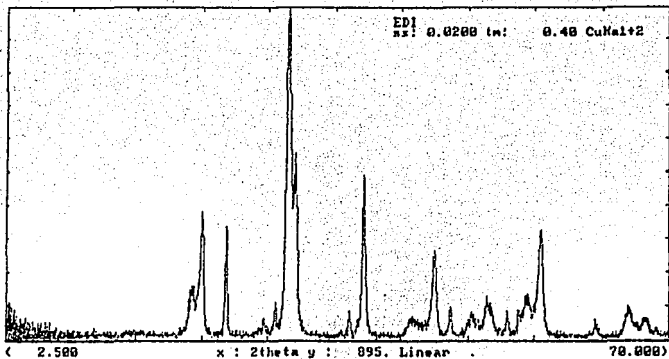
La muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se molió nuevamente para llevarse efecto el análisis de R-X, el cual se muestra en la figura 3.3.

### SINTERIZADO

Como etapa final de la preparación de este cerámico se realizó la sinterización de la solución sólida obtenida en la etapa anterior, procediéndose de la siguiente forma:

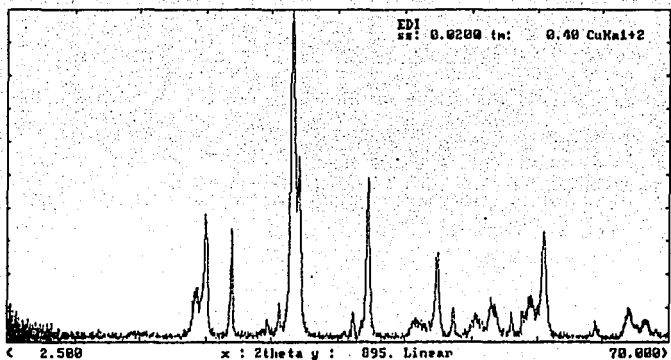
Una vez molida perfectamente la mezcla se sometió a una presión de 6 Ton. en una prensa para la formación de pastillas.

Luego de esto se llevó a un tratamiento térmico a 1100 C por espacio de media hora para darle dureza y resistencia a las pastillas. En la figura 3.4 puede observarse una imagen de la pastilla sinterizada.



Help Zoom Match File Clear Back Null H a2 Peaks Smoo. Comp. Hfile -> ?

Fig 3.2 DIFRACTOGRAMA DEL INTERMEDIARIO DE REACCION  $PbTiO_3$ .



?help ZOOM Match File Clear Back. Null K a2 Peaks Smoo. Comp. Wfile -> ?

FIG. 3.3 DIFRACTOGRAMA DEL PZT DESPUES DE LA CALCINACIÓN



FIG. 3.4. Imagen de la apariencia de la superficie de la pastilla sinterizada del PZT.

OK LY/N/FI: 1

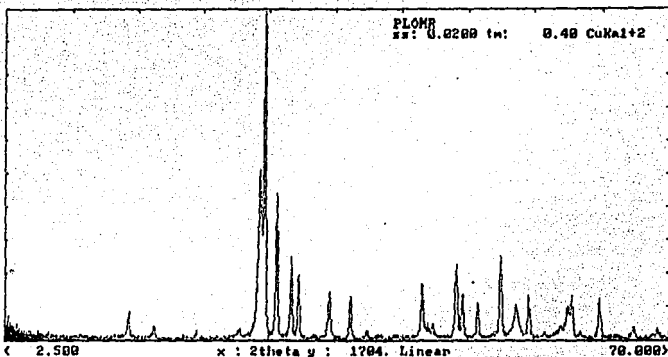
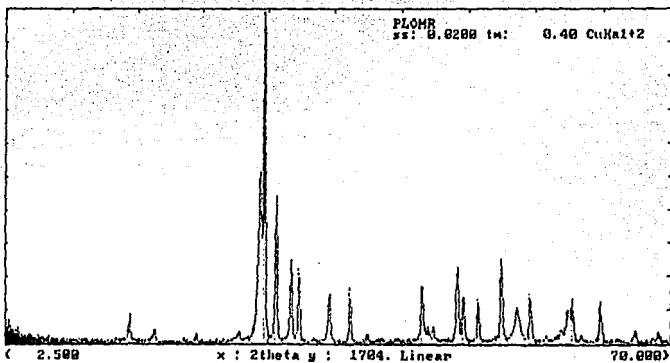


FIG 3.5 DIFRACTOGRAMA DEL REACTIVO PbO.

Help Zoom Match File Clear Back Null H a2 Peaks Show Comp. Hfile -> ?



30-1477 x PLO Hossicot

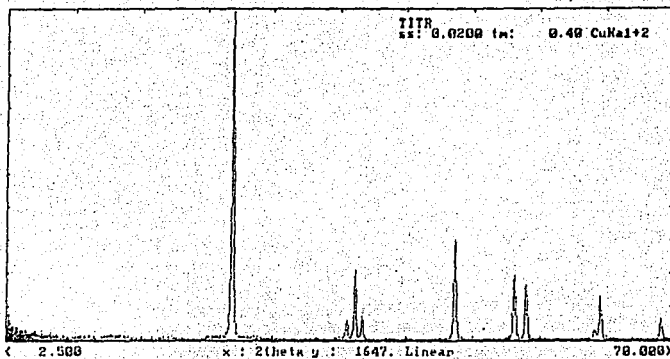
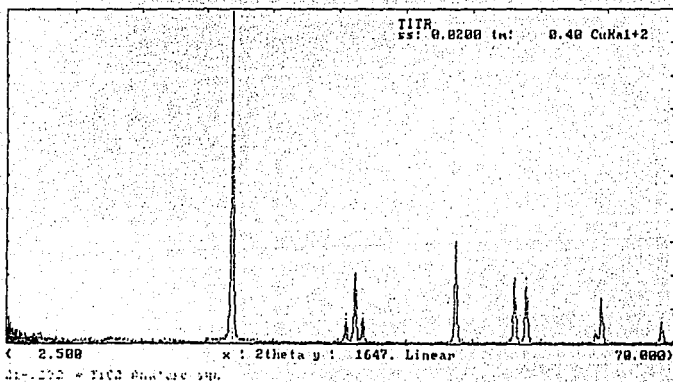


FIG. 3.6 DIFRACTOGRAMA DEL REACTIVO  $TiO_2$ .  
 ?help Zoom Match File Clear Back Hull K a2 Peaks Smoo. Comp. Hfile -> K



FALLA DE ORIGEN



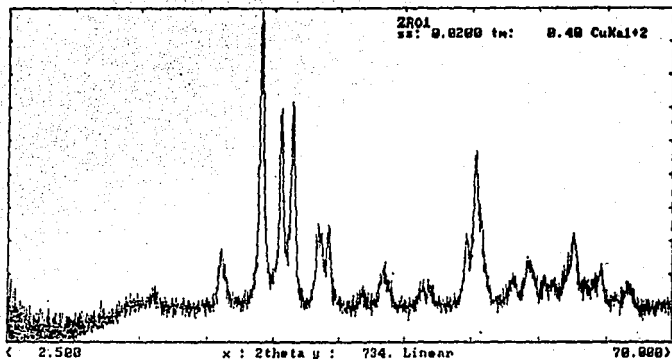
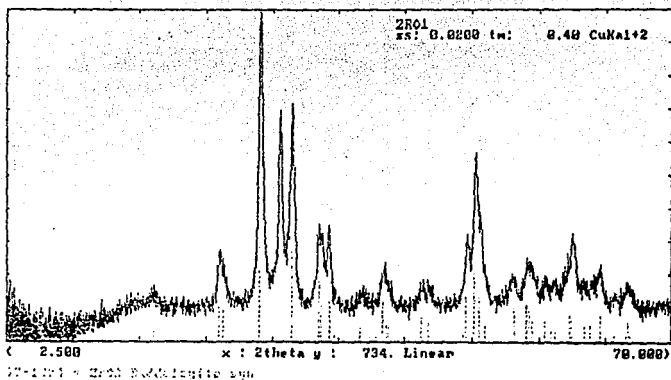


FIG 3.7 DIFRACTOGRAMA DEL REACTIVO  $ZrO_2$

?help Zoom Match File Clear Back Null K a2 Peaks Show Comp. Hfile -> M



FALLA DE ORIGEN

# CAPITULO IV

## DETERMINACION DE LA CONSTANTE DIELECTRICA Y CURVA DE HISTERESIS.

En la determinación de la curva de histéresis y constante dieléctrica del cerámico  $PZxT_{1-x}$ ,  $x = 0.46$ , se utilizó el siguiente material:

- Generador de voltaje.
- Computadora (con tarjeta especial para osciloscopio).
- Software PASCO para mediciones eléctricas.
- Voltímetro.
- Material eléctrico en general.(capacitores, resistencias, circuitos, etc.)

El primer paso para la determinación de la constante dieléctrica del cerámico PZT, fue comprobar su respuesta aun campo eléctrico, para lo cual se armó el circuito que se muestra en la fig.4.1, que consta de una fuente de poder, la computadora y el cerámico conectado en paralelo variándose la frecuencia, amplitud y voltaje hasta obtener las condiciones óptimas.

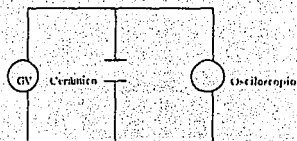


Fig. 4.1Círcuito para obtener la respuesta a un campo eléctrico.

Para la determinación de la constante dieléctrica se instaló el circuito que se muestra en la figura 4.2, que consta de una fuente de poder, computadora con osciloscopio, capacitor y resistencia.

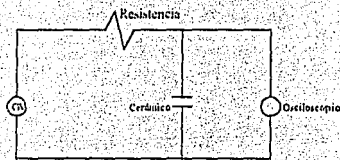


Fig. 4.2. Circuito para la determinación de la constante dieléctrica.

Para la determinación de la curva de histéresis se armó el siguiente circuito.

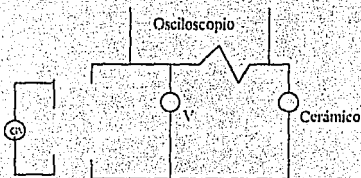


Fig. 4.3 Circuito para la determinación de la curva de histéresis.

## DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA.

Para la determinación de la estructura cristalina del cerámico PZT se utilizó la técnica de difracción de R-X y el análisis de Rietveld elaborado para tal efecto.

## PROCEDIMIENTO:

Después de obtener la muestra sinterizada se analizó una porción por medio de difracción de R-X en un ángulo de barrido de 70 grados y un tiempo de 7 horas, en el cual se obtuvo el difractograma de la fig. 4.6, seguido del cual se realizó el proceso de identificación del compuesto. Dentro de los compuestos inorgánicos del banco de datos del difractómetro, el cual proporcionó información de un PZT de composición similar reportado de Kakegawa en 1977(45) que de acuerdo con el diagrama de fases es un sistema tetragonal. Pero como no corresponde a la concentración que nosotros manejamos, se investigó la estructura cristalina con la ayuda del programa de refinamiento de estructuras cristalinas Rietveld, habiéndose obtenido una sola fase con el grupo espacial  $P4/mmm$  (rotación 4, celda primitiva y 3 planos de reflexión).

Los cálculos se hicieron con base en los radios atómicos obtenidos de la tabla de Shannon-Prewitt. (41).

Plomo----- 1.19Å  
Zirconio----- 0.72Å  
Titanio----- 0.61Å  
Oxígeno----- 1.40Å

Con base en éstos valores se construyó el modelo tentativo que se muestra en la figura 4.4.

El programa de Rietveld se alimentó con los siguientes datos:

Datos del difractograma a 1100 C.  
Grupo espacial.  
Parámetros de red.

Después de seis iteraciones con el programa de refinamiento se obtuvieron los siguientes parámetros de red.

$$a = 3.662\text{\AA}$$

$$b = 3.662\text{\AA}$$

$$c = 10.986\text{\AA}$$

El difractograma donde se presentan las frecuencias observadas y calculadas se muestra en la figura 4.8. y ésta nos indica que la cristalografía es la que se supuso al principio.

## RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS.

El cerámico PZT dió una respuesta clara al campo eléctrico bajo las siguientes condiciones: Voltaje de corriente alterna 5V; amplitud 20 ms., frecuencia 1 KHz.

En la figura 4.5 se muestra la curva representativa de éste material ferroeléctrico no lineal, en donde; se observa un corte en los máximos de la curva, lo que indica un discontinuidad en el paso de corriente, fenómeno característico de materiales dieléctricos no lineales.

La determinación de la constante dieléctrica para este material se hizo bajo las siguientes condiciones. Voltaje de corriente alterna de 5V, amplitud 20 ms, frecuencia de 1khz. utilizandose un capacitor y resistencias con valores conocidos.

El valor de la constante es: 19,297.28 a Temperatura de 25 C.

La figura 4.7 muestra la curva de histéresis obtenida, esta curva es evidencia de la ferroelectricidad de éste material.

## ESTRUCTURA DE PEROVSKITA.

El cerámico  $PZrTi_{1-x}X = 0.46$  presenta la estructura de perovskita de la forma  $ABO_3$ , en donde A es un catión grande y B es un catión pequeño y O es oxígeno.

Este tipo de estructuras presentan dos formas de arreglo (ambas equivalentes) que son las siguientes:

1.- Cationes pequeños en vértices.

Cationes grandes en el centro.

Oxígenos centrados en aristas.

O bien.

2.- Cationes pequeños en el centro.

Cationes grandes en vértices.

Oxígenos centrados en caras.

Una medida de la formación de este tipo de estructuras cristalinas es el factor de tolerancia de Goldschmidt, que para perovskitas toma valores que van de  $(0.8 < \Gamma < 1)$ .

$$\Gamma = \frac{1}{4} \left( \frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \right)$$

donde:  $R_A = R_{Ti} = 1.19 \text{ \AA}$

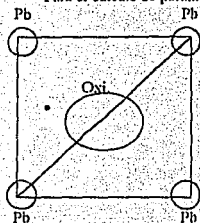
$R_B = R_{Pb}, R_Zr = (0.61 + 0.72)/2 = 0.655 \text{ \AA}$

$R_O = 1.40 \text{ \AA}$

$$\Gamma = \frac{1}{4} \left( \frac{R_A + R_O}{R_B + R_O} \right) = \frac{1}{4} \left( \frac{1.19 + 1.40}{0.655 + 1.40} \right) = 0.975$$

## CALCULO DE PARAMETROS DE RED.

Para el cálculo de parámetros de red se hicieron las siguientes operaciones:



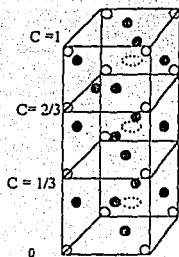
$$C = 2(1.19) + 2(1.4) = 5.18$$

$$\text{sen } \phi = B/C; \quad B = C \text{ sen } \phi = 5.18 \text{ sen } 45$$

$$B = A = 3.662 \text{ \AA}$$

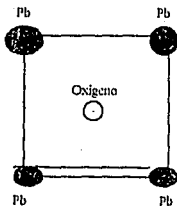
$$C = 10.986 \text{ \AA}$$

## DESPLAZAMIENTO IONICO:

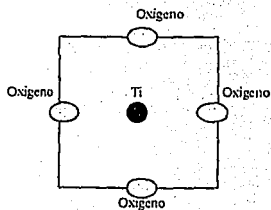


- Pb
- Oxígeno
- Ti
- Zr

Fig. 4.4 Estructura de la celda unitaria del PZNT1-x



Vista de planta C = 1



Vista de planta C = 5/6



En este cerámico se presenta un desplazamiento de Pb y Ti, Pb y Zr, en el cual el Pb se desplaza 0.47 Å y el Ti y Zr se desplazan 0.30 Å, mediante este desplazamiento es como se presenta la catástrofe de polarización.

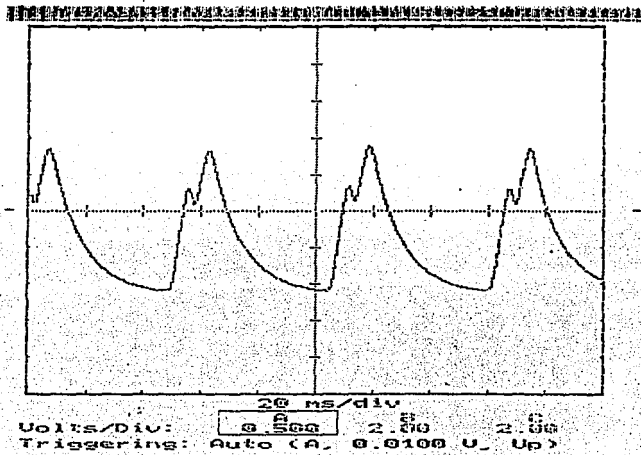


FIG. 4.5 GRAFICA QUE MUESTRA EL EFECTO DEL CAMPO ELECTRICO SOBRE EL CERAMICO PZT.

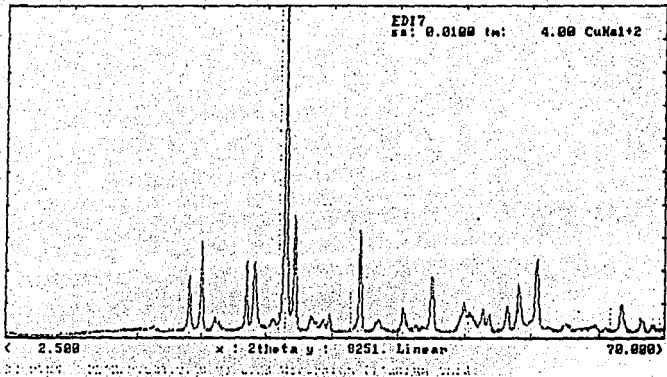


FIG. 4.6 DIFRACTOGRAMA DEL CERAMICO PZT A 1100 C.

OK (V.H.F): 2

FALLA DE ORIGEN

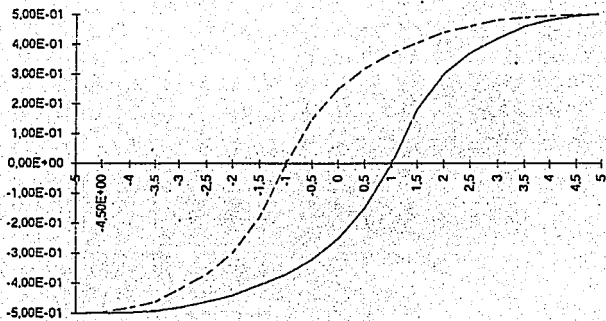
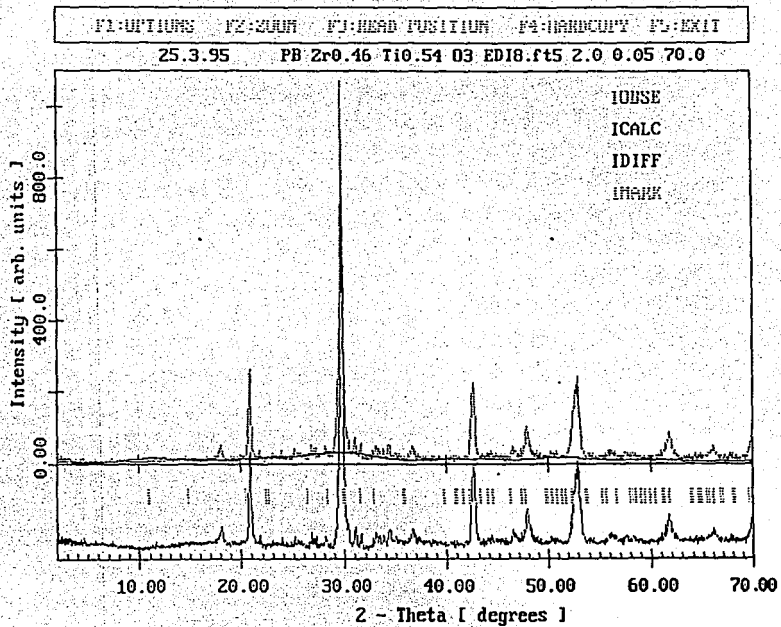


Fig.4.7 Curva de Histéresis del PZT.

FIG. 4.8 DIFRACTOGRAMA QUE INDICA LAS FRECUENCIAS CALCULADAS Y OBSERVADAS DEL CERAMICO PZT.



PROGRAMA EN FORTRAN PARA EL ANALISIS RIETVELD PARA EL CERAMICO PZT

25.03.95

(Rwp= )PB ZR0.46 TIO.54 OJ EDI7.FTS

0 6 1 0 0 0 0 0 0 0

00211000021

1.54050 1.54430 0.5000 10.0000 6.0000 0.7991 0.0000 100.00

3 0.1 0.8 0.8 0.8 0.8

8

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0029 11.0000 0.0000 0

0.1101E+03 0.2847E+02 -0.9521E+00 0.1109E-01 0.0000E+00 0.0000E+00

31.00 41.00 51.00 61.00 0.00 0.00

\*\*\*\*\*PB ZR0.46 TIO.54 OJ\*\*\*\*\*

7 0 0 0 0 0 0 1 0

P 4/M M M

1 PB 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2 PB 0.00000 0.00000 0.36080 0.00000 2.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 ZR 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 1.20000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 TI 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.80000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

1 O 0.00000 0.50000 0.50000 0.00000 2.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2 O 0.50000 0.50000 0.00000 0.00000 4.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

3 O 0.50000 0.00000 0.50000 0.00000 2.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

.222E-07 0.0000

21.00 0.00

0.00030 0.00500 0.02382 0.00000 0.00000 0.00000

101.00 111.00 91.00 0.00 0.00 0.00

3.6620 3.6620 10.9860 90.00 90.00 90.00

71.00 71.00 81.00 0.00 0.00 0.00

0.56733 0.00000 1.59269

0.00 0.00 131.00

0.000 0.000 0.000

0.00 0.00 0.00

SCALE,OVERALL B

U V W X Y

CELL PARAMETERS

PREF1 PREF2 ASYMETRY

NA,NB,NC MIXING PARAMS

# CAPITULO V

## MERCADO DE CERAMICOS ELECTRONICOS.

El mercado de los cerámicos electrónicos tiene la base de su éxito en la gran revolución tecnológica que vivimos. En la figura 5.1. se muestra el mercado de los materiales para usos tecnológicos del año de 1985.

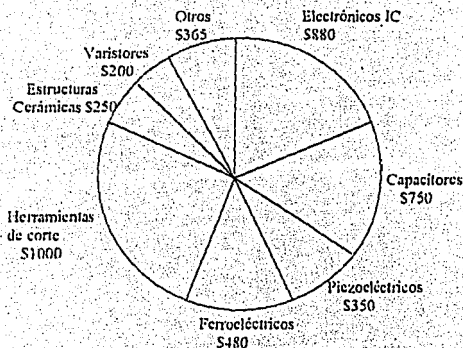


Fig. 5.1 Mercado mundial de venta de cerámicos para alta tecnología.  
(1985) Reportado en millones de dólares.

El mercado de materiales cerámicos proyecta un aumento de 300% para el año 2000, sin duda uno de los campos de la tecnología de mas rápido crecimiento en los últimos años de este siglo es el que se refiere a la tecnología de materiales y su mercado.



## COSTO DE PRODUCCION

De acuerdo con los datos mas recientes que se obtuvieron del Chemical Marketing Reporter (44), a cerca del costo de la materia prima (\$/Lbm) para la producción del cerámico PZT se resume lo siguiente:

| Reactivo.         | \$/Lbm. | %Peso. | Total.(\$)     |
|-------------------|---------|--------|----------------|
| Oxido de Titanio  | 0.93    | 13.4   | 0.1246         |
| Oxido de Zirconio | 5.75    | 17.29  | 0.9941         |
| Oxido de Plomo    | 1.80    | 69.31  | 1.2475         |
|                   |         |        | 2.3662 \$/Lbm. |

Con respecto al consumo de energia los cálculos se hicieron con base en los tiempos de reacción en el horno.

|                   | Tiempo. | Temperatura. | KWH   |
|-------------------|---------|--------------|-------|
| Pre calentamiento | 2Hr.    | 600 C        | 0.762 |
| Calcificación     | 3Hr.    | 1100 C       | 1.143 |
| Sinterizado       | 0.5Hr.  | 500 C        | 0.190 |
|                   |         |              | 2.096 |

El costo del KWH para uso industrial en el Estado de México hasta el mes de febrero de 1995 es de 2.28 USD.

El costo por uso de energia para producir una libra de PZT es: 4.77 USD.

El costo total de producción del PZT es:

|                |            |
|----------------|------------|
| Materia prima. | 2.366 USD. |
| Energia.       | 4.770 USD. |
| Mano de obra.  | 1.428 USD. |
|                | 8.573 USD. |

## COMPANIAS QUE PRODUCEN CERAMICOS FERROELECTRICOS.

E.I. Du Pont de Nemours and Company.

H.S. Philips.

Toshiba.

General Motors Corporation.

Ford Motor Company.

NEC Corporation.

Digital Instrument Inc.

Togo Communication Equipment Co. Ltd.

Eastman Kodak Company.

Fujitsu Limited.

Motorola Inc.

Siemens Aktiengesellschaft.

Canon Kabushiki Kaisha.

Fuji Electronic.

Clarion Co. Ltd.

Acuston Corporation.

Max. Co. Ltd.

K - 11 Enterprises Div. of WRTB. Inc.

Medtronic, Inc.

Honeywell Inc.

Corage Inc.

Mitsubishi Material Inc.

Toyota Jidosha Kabushiki.

Akai Electronic Co. Ltd.

Seiko Epson Co.

EMIS Parvag.

AIDA Engineering, Ltd.

Hitachi, Ltd.

Xerox Corporation.

Rockwell International Corporation.

Hutchinson.

Sleep Disorder Centers.

Seagate Technology Inc.

Burgett, Inc.

Ommicron Vakuumphysik.

Dainabul Company, Limited.

Hughes Aircraft Company.

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

Caterpillar Inc.

Eaton Corporation.

De estas compañías las que tienen filiales en México no tienen producción de este cerámico y muchas de éstas producen para avastecimiento propio.

## CONCLUSIONES

Las conclusiones que se obtuvieron con base en los resultados experimentales fueron las siguientes:

1.-Se concluye que la técnica MO (mezcla de óxidos)(29,30,31) para la elaboración del material cerámico Zirconato-Titanato de Plomo ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_2$ ), es segura y confiable para obtener el producto, además, de ser la técnica más utilizada en producción de cerámicos ferroeléctricos industrialmente.

La secuencia de reacción se propuso de la literatura (32,33,34), siguiéndose paso a paso la reacción por el método de difracción de rayos-X en forma cualitativa.

2.-De la determinación de la constante dieléctrica y de la curva de histéresis se concluye lo siguiente:

El cerámico PZT tiene características ferroeléctricas debido a la curva de histéresis que presenta. La constante dieléctrica que se obtuvo demuestra la característica ferroeléctrica del material. Cabe hacer notar que este material cerámico ferroeléctrico presenta propiedades piezoeléctricas que no se determinaron por estar fuera de los objetivos planteados.

**3.-De la estructura cristalina concluimos que:**

Por medio del método de rayos-X y el análisis Rietveld se determinó que la estructura del cerámico estudiado es de tipo Perovskita, típica de éstos materiales con fase tetragonal no centrosimétrica.

**4.-De acuerdo con el estudio de mercado que se realizó se concluye:**

La opción de producir el cerámico a nivel laboratorio es técnicamente aceptable, económicamente viable bajo la condición de que se produzca como especialidad.

El PZT por sus excelentes características ferroeléctricas lo hacen un material muy versátil que reduce el volumen de aplicación, factor que ha hecho que se incremente su uso para fines tecnológicos.

## BIBLIOGRAFIA:

- (1) Valasek J. (1921), Phys. Rev. 17, 422-3
- (2) Thurnaver H. (Nov. 1942) The Rochester Engineer 21, 74-5, 77.
- (3) Thurnaver H., Deaderick J. US. Paten 2, 429, 588, Oct 21, 1947; Fiel Oct 2 1948.
- (4) Wainer E. and Salomon. A. N. "Titanium Alloy Mfg. Co. Electrical Report No. 8 (Sep 17, 1942).
- (5) Wainer E. and Salomon A. N., "Titanium Alloy Mfg Co, Electrical Report No. 9 (Enc. 9, 1943)
- (6) Wul B. M. and Goldman Y. M. (1945), Dokl Akad Nauk SSSR 46, 154-7 Compl. Rend Acad Sci LRRS 46, 139-12.
- (7) Coursey, P. R. and Brand K. G. (1946) Nature 157, 297-8.
- (8) Miyake S. and Veda R. (1946) J. Phys. Soc. Japan 1. 32-3
- (9) Goldschmidt V. M. (1926) Shrifter Norsker Videnskaps-Akad. Oslo, Y; Mat-Nature KJ No. 2-8.
- (10) Jaffe B. Roth, and Marzullo S. (1954) J. Appl Phys. 25, 809-10
- (11) G. Shirane and K. Suzuki, J. Phys Soc. Jap., 7, 333 (1952)
- (12) B. Jaffe R. (1955) J. Appl Phys, 26, 765-69.
- (13) B. Jaffe, W. Cook Jr. and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramic, Academic Press, New York, 1971.
- (14) C. Land, Sandi National Laboratories Rep. SC-R-67-1219 Oct (1967)
- (15) P. Thacher and C. Land, IEE Trans. Electron Devices, DE-16, 515 (1969)
- (16) M. Murata, K. Wakino, K. Tanaka and Hamakawa, Mater. Res. Bull., 11, 11, 323 (1976)
- (17) 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. (Agus 1994) NDRC Report No. 300.
- (18) Rooksby H.P. (1945) Nature, Lond 155, 384.
- (19) Megaw H.D. (1945) Nature, lond 155, 484-5.

- (20) Wainer E: US. Patent 2, 402, 595, June 18, 1946 Filed June 11, 1943.
- (21) (1960) US. Patent Quarterly. 125, 658-61.
- (22) Gray R. B. US. Patent 2, 486, 560, Nov. 1, 1949, Filed Sept. 20, 1946.
- (23) P. W. Anderson, Moscow; Dielectrical Conference, 1968 W. Cochran Avd. in Physics.
- (24) J. C. Slater, Phys Rev. 78, 748 (1950).
- (25) N. Thoge, S. Takahashi, and T. Minami. "Preparation of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Ferroelectric thin films by Sol-Gel proces" Am. Ceram. Soc. 7 (1) 67-71(1991)
- (26) Chien H. Peng and S. B. Desv. " Structure develop study of:  $\text{PbZrO}_3$  thin film" Am. Ceram. Soc. 77(6) 1486-92 (1994).
- (27) B. A. Tuttle, J. A. Voigt and D. C. Goodnow. "Highly oriented chemically prepared  $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$  thin film" J. Am. Ceram. Soc. 76 (6) 1537-44 (1993).
- (28) Chien H. Peny, S. B. Desv "Modified envelope Method for obtaining optical properties of weakly absorbing thin films and the application to thin film of  $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$  solid solution" J. Am. Ceram. Soc. 77, (4) 929-38 (1994)
- (29) Y. Matsuo and H. Sasaki "Formation of lead-zirconate, lead-titanate solid solution" Ph D. Thesis, University of Illinois, Urban-Champaign, 1987.
- (30) D. L. Hankey and J. V. Biggar " Solid-state reaccion in the sistern  $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ " J. Am. Ceram. Soc. 64(12) c-172-c-173(1982).
- (31) S.S. Chandratreya, R.M. Fulrath and J. A. Pask "Reaccion mecanisms in the formation of PZT solid solution" J. Am. Ceram. Soc. 64(7)422-25 (1981).
- (32) N.H. Hanis " Solid state reaccion forming the (lead strontium)(titanate-zirconate) solid solución" Ph D. Thesis University Illinois 1987.
- (33) T. Ohno, M. Takahashi and Tsubouchi " Perovskite formation process in  $\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$  ceramics containing  $\text{SiO}_2$ " J. Jp. Soc. Ponder Metal, 20(5) 154-60 (1973).
- (34) T. Yamaguchi, S. H. Makomuri and H. Kuno "Efec of raw material and mixing metods on the solid state reaccion involved in fabrication of electronic ceramic" Ceramurgia Int, 2(2) 76-80 (1976).
- (35) B. Y. Hiremath, A.I. Kingon and J. V. Biggers "Reaccion sequence in the formacion of lead zirconate, lead titanate solid solution: role of raw material" J. Am. Ceram Soc. 66(11)790-93 (1983).

- (36) D. A. Buckner and P. D. Wilcox "Efec of calcination on sintering of lead zirconate titanate ceramics" *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51(3) 218-22(1972).
- (37) S.S. Chandiatreya, R. M. Fulrath and J. A. Pask " Reaction mechanisms in the formation of PZT solit solution" *J. Am. Ceram. Soc.* 64(7) 422-25 (1981).
- (38) B.C.H. Steele "Electronic Ceramic"  
ed.. Elsevier Applied Science, London U.K. (1991) pp:169-185.
- (39) A.K. Cheetham, P.Day "Solid State Chemistry Compunds"  
ed. Oxfor Science Publicatcion. 1st.edition (1987). New York City, pp:38-71.
- (40) A.K. Cheetham, P. Day "Solid State Techniques"  
ed.Oxfor Publication, (1990) NY City, pp: 281-295.
- (41) A.R. West "Basic Solid State Chemistry"  
ed.John Wiley and Sons. NY City (1988). Cap.7.
- (42) L.M. Levinson "Electronic Ceramic"  
ed.Murcel Dekker Inc. NY City (1987) Cap. 6.
- (43) R. C. Buchaman "Ceramic Material for Electronic".  
ed.Murcel Dekker Inc. NY City, Cap. 3 y 6.
- (44) Chemical Marketing Reporter. January 16 (1995).
- (45) Kakegawa , K. et al., "Solid State Commun.", 24 769 (1977).
- (46) R.Resnick, D. Halliday. "Fisica"  
ed.Continental. Tomo II 3a. edición . Madrid (1982) pp.109-120.
- (47) Warren C. Hendricks, Seshu B. Desu, and Chien H. Peng. "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Lead Titanate". *Chemistry Materials* (1994), 6, 9 1955-1960.
- (48) Prabir K. Dutta, Reza Asiaie, Sheikh A. Akbar and Weidong Zhu. " Hydrothermal Synthesis and Dielectric Propieties of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>". *Chemistry Materials* (1994), 6, 11, 1542-1548.