

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

OPCIÓN DE TITULACIÓN:

ACTIVIDAD DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN

TEMA:

PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS EN CERÁMICAS

***Reporte que para obtener el título de licenciado en física
presenta***

MIGUEL GÓMEZ BRAVO

ASESOR:

Dr. Federico González García

Investigador en estancia posdoctoral

Instituto de Investigaciones en Materiales

UNAM



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 esta 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.

ÍNDICE

Resumen	1
Objetivos	1
1. Antecedentes	2
1.1 Historia	2
1.2 Naturaleza de la piezoelectricidad	3
1.3 Aplicaciones	4
2. Desarrollo experimental	5
2.1 Síntesis y obtención de muestras	5
2.2 Muestra MESNB152	6
2.2.1 Fórmula y cantidades estequiométricas	6
2.2.2 Mezclado, empastillado y calcinado	8
2.2.3 Pulverizado, empastillado y sinterizado	9
2.2.4 Rayos X y el proceso de cristalización	9
2.2.5 Densidad	10
2.2.6 Pulido	11
2.2.7 Microscopía electrónica de barrido	12
2.2.8 Electrodoado	12
2.2.9 Caracterización dieléctrica	12
2.3 Muestra MESNB252	13
2.4 Muestra MESNB352	14
2.5 Muestra MSGN252	15
3. Resultados	17
3.1 Rayos X	17
3.1.1 Mezcla de óxidos sin tratamiento térmico	17
3.1.2 Muestra calcinada	18
3.1.3 Muestras sinterizadas	19
3.2 Microscopía electrónica de barrido	20
3.2.1 MESNB152	20
3.2.2 MESNB252	21
3.2.3 MESNB352	21
3.2.4 MSGN252	22
3.2.5 Tamaño de grano	23
3.3 Densidades	23
3.4 Caracterización dieléctrica	24
4. Conclusiones	29
Bibliografía	30

PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS EN CERÁMICAS

Resumen

Este trabajo experimental está encaminado a investigar las propiedades dieléctricas de las cerámicas ferroeléctricas de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT). Las muestras de estos materiales las elaboramos por reacción en estado sólido y por el método sol-gel. Sintetizamos cuatro de dichas cerámicas, las cuales difieren ligeramente entre sí en términos de las concentraciones de los reactivos participantes. También, caracterizamos sus propiedades dieléctricas para determinar su temperatura de Curie, así como el comportamiento de su conductividad y su energía de activación.

Objetivos

1. Obtener las cerámicas de PZT: $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, por el método de reacción de estado sólido (mezcla de óxidos) y por el proceso sol-gel, dopadas con niobio, con diferente estequiometría.
2. Caracterizar los compuestos por difracción de rayos X.
3. Utilizar diferentes esquemas de calcinación y sinterización en la elaboración de las muestras.
4. Analizar la influencia del tratamiento térmico en la micro estructura de los PNZT $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3:\text{Nb}$, utilizando microscopía electrónica de barrido.
5. Caracterizar dieléctricamente las muestras PNZT elaboradas y obtener sus respectivas temperaturas de Curie, sus conductividades y sus energías de activación.
6. Determinar, en la medida de lo posible, la relación entre la estequiometría y la respuesta eléctrica.

1. Antecedentes

1.1 Historia

La palabra *cerámica* se deriva del griego “keramos”, que significa material quemado o de alfarería; de aquí que los ladrillos, las vasijas de barro y las tazas de porcelana sean ejemplos de materiales cerámicos. No obstante, en la actualidad la palabra cerámica se emplea para referirse a un grupo mucho más amplio de materiales, que incluye a las cerámicas tradicionales de barro, a los vidrios, a la cerámica vidriada, al cemento y a las cerámicas avanzadas. Así, los materiales cerámicos son todos los sólidos no metálicos, inorgánicos, que por lo regular se producen a temperatura elevada.

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación cuyo principal propósito es estudiar una propiedad muy interesante que presentan los materiales PZT: la piezoelectricidad. Ésta fue observada por primera vez por los hermanos Jacques y Pierre Curie en el año 1880. Descubrieron este fenómeno cuando estudiaban el efecto de la presión sobre algunos cristales como el cuarzo, la sal de Rochelle y otros minerales; notaron que los cristales reaccionaban a la presión desarrollando una diferencia de potencial entre sus caras opuestas. Al año siguiente, descubrieron que el fenómeno es reversible, es decir, los cristales experimentaban una deformación cuando entre sus caras opuestas establecían una diferencia de potencial. A esta propiedad se le llama piezoelectricidad y sólo la poseen los materiales cristalinos y cerámicos que satisfacen ciertas características en su estructura cristalina, específicamente si su estructura es del tipo de la perovskita. Perovskita es el nombre del mineral de titanato de calcio cuya fórmula es CaTiO_3 , donde los iones Ca^{2+} y O^{2-} forman una celda unitaria cúbica centrada en las caras, con los iones Ca^{2+} en los vértices de la celda unidad y los iones O^{2-} en el centro de las caras. El ión Ti^{4+} , altamente cargado, está localizado en la posición octaédrica, es decir, en el centro de la celda unidad y está coordinado con seis iones O^{2-} (ver figura 1.1).

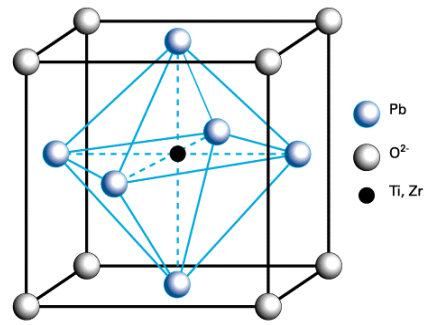


Figura 1.1. Estructura cristalina de la perovskita: CaTiO_3 .

Son muchas las cerámicas piezoeléctricas que presentan estructura tipo perovskita, entre las que se encuentran: el titanato de bario (BaTiO_3), el titanato de plomo (PbTiO_3), el titanato circonato de plomo ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), el titanato circonato de plomo lantano (PLZT), el niobato de potasio (KNbO_3), el niobato sódico de potasio ($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$) y el niobato de tantalio y potasio ($\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$).

1.2 Naturaleza de la piezoelectricidad

Una vez que se conoce el tipo de estructura cristalina que poseen estos materiales es posible explicar la propiedad piezoeléctrica. Para ello se tomará como ejemplo el titanato de bario (BaTiO_3), que es una cerámica cristalina que exhibe, como ya se dijo, una estructura tipo perovskita. Habrá que tener en cuenta un factor muy importante: la temperatura, pues el tipo de estructura que adopta el BaTiO_3 depende de si su temperatura es superior o inferior a la temperatura de Curie (T_c , un cierto valor crítico). Si es superior (fase paraeléctrica), entonces es idéntica a la de la perovskita; si es inferior (fase ferroeléctrica), entonces es ligeramente diferente: tetragonal simple, y no cúbica (figura 1.2).

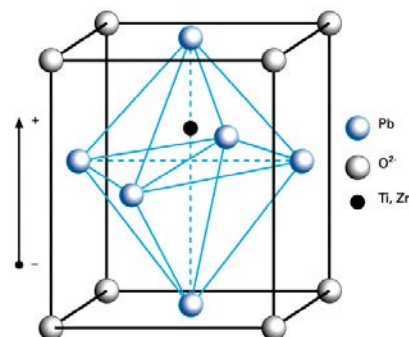


Figura 1.2. Estructura cristalina del BaTiO_3 en la fase ferroeléctrica.

En la figura 1.2 se muestra la celda unitaria que corresponde al BaTiO_3 en su fase ferroeléctrica (en la cual se manifiesta la piezoelectricidad). En ella se observa que el ion central Ti^{4+} no se encuentra en una posición centro simétrica, es decir, en el mismo plano que los cuatro iones O^{2-} situados en las caras laterales de la celda unitaria; este desplazamiento da como resultado la formación de un diminuto dipolo eléctrico, de modo que hay un momento dipolar asociado a cada celda unitaria. La muestra misma en su conjunto posee su propio momento dipolar, que es el resultado de las contribuciones de muchos dipolos unitarios alineados; debido a ello hay un exceso de carga positiva en un extremo del material y de carga negativa en el otro en la dirección de polarización. Ahora, cuando la muestra es sometida a una presión externa, ésta hace que se reduzca la distancia entre los dipolos unitarios, lo que provoca que el momento dipolar resultante asociado a la muestra completa también se vea alterado, y esta alteración hace que varíe la densidad de carga en los extremos de la muestra y con ello cambie también la diferencia de potencial entre estos extremos. Y ahora procediendo a la inversa, si se aplica a la muestra un campo eléctrico entre sus extremos, la densidad de carga en éstos varía y esta variación provoca que los dipolos unitarios cambien también, haciendo variar las dimensiones de las celdas unitarias en la dirección del campo, y con ello las dimensiones de la muestra en su conjunto. Sin embargo, en una cerámica en la que la orientación de los cristales que la constituyen se ordena en todas las direcciones con la misma probabilidad, es decir, que el material es isotrópico, la piezoelectricidad es una propiedad “dormida”. Por ello, es necesario aplicar un campo eléctrico de algunos kilovolts por milímetro para lograr que una fracción de dichos dipolos asociados a las celdas unitarias se oriente en una dirección preferencial.

1.3 Aplicaciones

Esta capacidad de convertir débiles señales de presión en débiles señales eléctricas, y viceversa, hace que las cerámicas piezoeléctricas tengan muchas aplicaciones industriales. Históricamente, se han usado en los teléfonos, aunque actualmente en los teléfonos se emplean electretos; se usaban también en los tocadiscos, donde la aguja que recorría los surcos transmitía una variación de presión a un piezoeléctrico ubicado en el cabezal del tocadiscos; así, la variación de presión se convierte en una señal eléctrica que es amplificada antes de ir al altavoz.

Otro aparato donde se emplea un piezoeléctrico es el aparato de limpieza ultrasónico, cuyo papel es responder con vibraciones al ingreso de una corriente alterna, de modo que puede inducir una violenta agitación en el líquido de un tanque.

Son muchas las aplicaciones de los materiales cerámicos que se pueden leer en la literatura especializada; se les utiliza en sonares subacuáticos, en microscopios de efecto túnel, en válvulas ultrasensibles, para medir la velocidad de los vehículos en las carreteras y en las ciudades, como dispositivos de ultrasonido para curar lesiones musculares, como detectores de movimiento, etc.

A futuro, se espera que estas cerámicas puedan también ser empleadas en otras áreas, por ejemplo, la de la industria automotriz, donde se pretende que sensores colocados en los cilindros del motor registren la presión durante el proceso de la combustión, lo que permitiría optimizar su ciclo y con ello se reduciría la emisión de contaminantes. También, se pretende aplicarlas en las exploraciones del subsuelo, ya sea en la búsqueda de yacimientos de petróleo o de fuentes geotérmicas. También, sería muy ventajoso poder detectar los defectos que provocan las vibraciones y las presiones sobre las estructuras y componentes que operan a altas temperaturas, etc.

2. Desarrollo experimental

2.1 Síntesis y obtención de las muestras

Las pastillas las elaboramos a partir de la mezcla de óxidos en forma de polvos y por soluciones de tipo sol-gel.

Cuando se trabaja con óxidos, el proceso de síntesis es el siguiente:

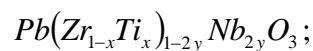
1. El experimentador debe contar con una fórmula química que corresponda a alguna cerámica avanzada.
2. Se calculan las cantidades, en gramos, de los compuestos citados en la fórmula, según la cantidad de muestra que se necesite.
3. Los compuestos participantes son finamente mezclados en un mortero de ágata, agregando acetona para facilitar la mezcla.
4. La mezcla de compuestos es comprimida en forma de pastillas de aproximadamente 1.5 gramos de masa, por medio de una prensa uniaxial, ejerciendo una presión de 32.4 MPa.

5. Las pastillas que resultan son calcinadas en un horno a temperaturas de 850 ó 900°C, con el fin de propiciar las reacciones entre los compuestos.
6. Las pastillas calcinadas son analizadas con un difractómetro de rayos X, para saber si los compuestos están reaccionando debidamente y dan lugar a la formación de la fase deseada.
7. Después de ser analizadas con el difractómetro de rayos X, las pastillas son trituradas y pulverizadas en un mortero.
8. El polvo obtenido vuelve a ser empastillado.
9. Las nuevas pastillas son metidas al horno para su sinterización a temperaturas de 1200 ó 1250°C, para completar las reacciones químicas en la muestra.
10. Las pastillas sinterizadas son también analizadas con el difractómetro de rayos X, para constatar la reacción de todos los óxidos y la consecuente cristalización de la fase deseada.
11. Se mide la densidad de las pastillas sinterizadas, empleando para ello una báscula cuya operación se basa en el principio de Arquímedes.
12. Ambas caras de las pastillas se pulen con lija fina, usando agua o acetona como lubricante.
13. Las pastillas, ya pulidas, son observadas a través del microscopio electrónico de barrido, para identificar su micro estructura.
14. Finalmente, las pastillas son electrodadas cubriendo sus caras con pintura de plata, para proceder a su caracterización dieléctrica.

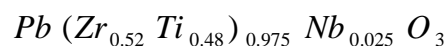
2.2 Muestra MESNB152

2.2.1 Fórmula y cantidades estequiométricas

La primera muestra que elaboramos fue a base de óxidos en polvo y la denominamos MESNB152. La obtuvimos de la siguiente fórmula general:



dando los valores $x = 0.48$ e $y = 0.0125$, queda,



Aquí, los subíndices representan la fracción de mol de cada reactivo (el subíndice de *Pb*, aunque no está escrito, es 1).

Los reactivos que empleamos fueron: óxido de plomo (PbO), óxido de titanio (TiO₂), óxido de circonio (ZrO₂) y óxido de niobio (Nb₂O₅). Preparamos solamente 1/60 de mol, pues esta cantidad nos es suficiente para elaborar tres pastillas; de aquí que, de acuerdo con la fórmula, debemos mezclar las siguientes cantidades:

PbO:

$$\frac{1}{60} [(223.19 \text{ g}) (1)] = 3.7198 \text{ g}$$

ZrO₂:

$$\frac{1}{60} [(123.22 \text{ g}) (0.52) (0.975)] = 1.0412 \text{ g}$$

TiO₂:

$$\frac{1}{60} [(79.90 \text{ g}) (0.48) (0.975)] = 0.6232 \text{ g}$$

Nb₂O₅:

$$\frac{1}{60} [(265.81 \text{ g}) (0.0125)] = 0.0554 \text{ g}$$

Lo que da una masa total de: $3.7198 \text{ g} + 1.0412 \text{ g} + 0.6232 \text{ g} + 0.0554 \text{ g} = 5.4396 \text{ g}$.

Sin embargo, las cantidades que nosotros pesamos no son exactamente las anteriores, sino que difieren ligeramente de aquéllas. Los pesajes los llevamos a cabo con una báscula marca Sartorius, modelo BP 210 D, obteniendo los siguientes resultados (la incertidumbre asociada a cada valor es la que nos proporciona el manual de operación de la báscula):

PbO: $3.7195 \pm 0.0002 \text{ g}$

ZrO₂: $1.0414 \pm 0.0002 \text{ g}$

TiO₂: $0.6232 \pm 0.0002 \text{ g}$

Nb₂O₅: $0.0553 \pm 0.0002 \text{ g}$

La masa total es: $5.4394 \pm 0.0004 \text{ g}$. Esta incertidumbre (de la masa total) se obtuvo por medio de la fórmula:

$$\delta m = \sqrt{\sum (\delta m_i)^2}$$

Donde m_i es la masa que pesamos de cada uno de los reactivos.

2.2.2 Mezclado, empastillado y calcinado

Los cuatro óxidos constituyentes de la muestra MESNB152 los depositamos en un mortero para proceder a mezclarlos. El proceso nos llevó aproximadamente una hora y consistió en homogeneizar la mezcla de polvos por medio de un pistilo; como agente dispersante usamos acetona, que agregamos a la mezcla en cantidad de 2 a 4 ml. Durante el proceso, y aun cuando la acetona ya se hubiera evaporado, el mezclado no lo interrumpíamos, es decir, lo continuábamos haciendo en seco durante algunos minutos; luego le incorporábamos acetona nuevamente, para repetir el ciclo. Lo que obtuvimos al final fue un polvo tan fino como el talco.

El siguiente paso fue empastillar este polvo, lo cual hicimos con una empastilladora y una prensa uniaxial marca Carver, modelo C (ver figura 2.1). Aplicando una presión de 32.4 MPa; obtuvimos 3 pastillas de aproximadamente 12 mm de diámetro, 1.5 mm de espesor y 1.5 gramos de masa.



Figura 2.1. Prensa uniaxial.

Una vez que tuvimos las muestras en forma de pastillas dimos el paso siguiente: calcinarlas. Para ello las colocamos en un crisol de platino y echamos encima de ellas parte del polvo sobrante (de la misma composición) para compensar la posible pérdida de plomo y así preservar la estequiometría en el material; y luego tapamos el crisol. Algunas de estas pastillas las tratamos a 850°C y otras a 900°C, durante 3 horas en una mufla comercial.

2.2.3 Pulverizado, empastillado y sinterizado

Estos tres procesos los realizamos enseguida de los tres que acabamos de describir en la sección 2.2.2 y son prácticamente idénticos a ellos. Se diferencian en que, en vez de mezclar reactivos “verdes” (sin calcinar), lo que hicimos fue triturar y pulverizar las pastillas recién calcinadas pero ya sin dispersar con acetona, es decir, el proceso lo realizamos en seco. También, en vez del tratamiento térmico a 850 y 900°C, las tratamos a 1200 y 1250°C para su sinterización, y en lugar de rociarlas con parte del polvo sobrante, lo que hicimos fue echar alrededor del crisol de platino una mezcla de óxido de plomo (PbO) con circonato de plomo (PbZr), la cual preparamos a razón de una parte de PbO por diez de PbZrO_3 , esto con la finalidad de compensar la posible pérdida de PbO por sublimación (ver figura 2.2).

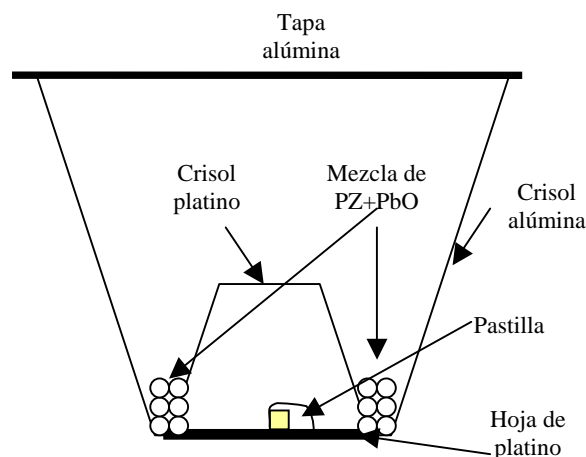


Fig. 2.2. Arreglo para la sinterización de las pastillas.

El proceso de empastillado no presentó ninguna diferencia ya que lo llevamos a cabo de la misma manera que antes.

2.2.4 Rayos X y el proceso de cristalización

La información sobre la evolución estructural de la muestra la obtuvimos con el difractor de Rayos X *D-8 Advance* de Bruker Instruments, que se encuentra en el Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (ver figura 2.3).

Los datos los adquirimos en el intervalo angular de 2θ comprendido entre 15 y 70 grados, con pasos de 0.05 grados y un tiempo de medida para cada paso de 1 segundo.



Figura 2.3. Difractómetro de rayos X.

2.2.5 Densidad

Para medir la densidad de las pastillas utilizamos una báscula marca Mettler Toledo, modelo AB104-SRS, que está provista de dos *platinillos*: uno que está expuesto al aire y otro que está sumergido en agua, de modo que para calcular el valor de la densidad tuvimos que recurrir al principio de Arquímedes (ver figura 2.4).



Figura 2.4. Báscula empleada para medir la densidad de las pastillas (marca: Mettler Toledo, modelo: AB104-SRS).

Para obtener el peso (w) de la muestra en el aire no hay mayor problema, pero para obtener su peso (w') en el agua, antes de poner la muestra en el platillo sumergido, primero procuramos extraerle el aire de sus poros. Lo anterior lo llevamos a cabo metiendo la pastilla en un vaso de precipitado con agua y éste, a su vez, a una campana de vacío, a la que le extrajimos el aire por medio de una bomba; de esta manera, suponemos que logramos extraerle a las pastillas el aire de sus poros. De no haber hecho esto, las fuerzas de flotación sobre esas trazas de aire habrían contribuido al empuje ascendente sobre la pastilla, lo que le hubiera modificado, aunque sea ligeramente, su peso aparente y con ello el valor de su densidad.

Para obtener la densidad ρ de las pastillas empleamos la fórmula

$$\rho = \rho_H \left(\frac{w - \left(\frac{\rho_A}{\rho_H} \right) w'}{w - w'} \right),$$

donde ρ_H es la densidad del agua, ρ_A es la densidad de aire, w es el peso de la pastilla en el aire y w' es su peso en el agua. Pero si tenemos en cuenta que $\rho_H = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_A = 0.00129 \text{ g/cm}^3$, y que podemos eliminar la aceleración de la gravedad (teniendo en cuenta que *peso = masa x gravedad*), la densidad podemos expresarla a través de la fórmula siguiente:

$$\rho = \left(1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \left(\frac{m - (0.00129)m'}{m - m'} \right),$$

donde m y m' son los valores para la masa que proporciona la báscula cuando ponemos la muestra en el platillo que se encuentra fuera del agua y dentro de ella, respectivamente.

2.2.6 Pulido

El pulido de la pastilla constituye un aspecto importante cuando se pretende obtener una buena identificación de la micro estructura de la cerámica, por ello debe realizarse con cuidado y esmero. Nosotros llevamos a cabo este proceso de una manera muy simple: sobre una pieza plana de vidrio pusimos un pedazo de lija fina, la que humedecíamos constantemente con acetona, y sobre ella restregamos la pastilla, presionándola con los dedos y arrastrándola sobre la lija formando “ochos”, para que el desvanecimiento fuera lo más uniforme posible. Una vez que concluimos el proceso de pulido procedimos a limpiar la pastilla. Dicha limpieza la llevamos a cabo metiéndola en un vaso de

precipitado con acetona, el cual tapamos con plástico parafilm y luego lo sometimos a agitación en el aparato de limpieza ultrasónico, durante 15 minutos. Después, sacamos la pastilla del vaso y la dejamos secar. Para agilizar el proceso de secado, algunas veces la metíamos en la estufa por unos minutos, pues de esta manera la evaporación de la acetona es más rápida. Así concluimos el proceso de pulido, para dar paso a la siguiente etapa del proceso: la observación con el microscopio electrónico de barrido.

2.2.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para determinar la micro estructura de las muestras, éstas las observamos a través del microscopio electrónico de barrido, marca Cambridge-Leica, modelo Stereoscan 440, que se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales, el cual es controlado por medio de una computadora personal.

2.2.8 Electrodoado

El electrodoado de las pastillas lo realizamos aplicando pintura de plata sobre sus caras, lo que las convirtió en un capacitor de placas paralelas, de aquí que sea importante aplicar la pintura sobre toda la superficie de la pastilla, pues así es más fácil determinar el área de las *placas del capacitor*; sólo se debe tener cuidado de no pintar sobre el canto, para evitar que las placas entren en corto circuito. Luego, el siguiente paso consistió en hacer las mediciones con un puente de impedancias para realizar su caracterización dieléctrica.

2.2.9 Caracterización dieléctrica

La caracterización dieléctrica de las muestras la llevamos a cabo en el laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, según el arreglo experimental electrodo/pastilla/electrodo. Ajustamos los electrodos a las caras de las pastillas como si se tratara de un capacitor de caras paralelas; luego dicho arreglo experimental lo montamos sobre una base para darle estabilidad y facilitar su manejo, y enseguida lo metimos al horno, cuya temperatura la hicimos variar desde temperatura ambiente (~25°C) hasta alrededor de 650°C. El experimento consistió en obtener la respuesta eléctrica de la cerámica (en este caso, la impedancia) como función, tanto de la temperatura como de la frecuencia. Para ello empleamos un analizador de impedancias, marca Hewlett Packard, modelo HP 4192A

(figura 2.5), que es capaz de realizar mediciones en el intervalo de frecuencias que va desde 5Hz hasta 13 MHz.

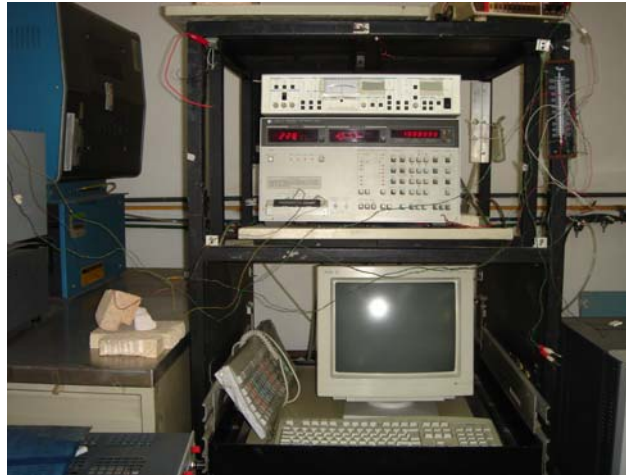
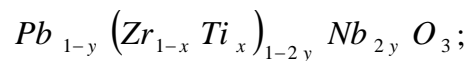


Figura 2.5. Analizador de impedancias.

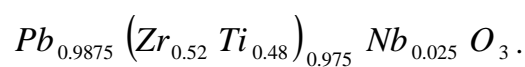
Al principio los incrementos de temperatura fueron de 75°C, tomando la lectura correspondiente cada hora; luego de 60° y de 30°C, tomando la lectura cada 45 minutos, y cuando la muestra estaba por alcanzar la temperatura de Curie (valor que marca el límite entre las fases ferroeléctrica y paraeléctrica, según se mencionó en la sección 1.2), los pasos fueron de 8°C tomando la lectura cada 30 minutos, esto con el fin de resolver de la mejor manera posible el valor T_c . En realidad, lo que medimos con el analizador de impedancias fue el módulo de la impedancia y su fase, pues la impedancia es una cantidad compleja, que puede expresarse como $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}' + i\mathbf{Z}''$ (o como $\mathbf{Z} = |\mathbf{Z}|e^{i\theta}$, que es justamente la expresión dada en términos del módulo $|\mathbf{Z}|$ y de la fase θ). Así, se tiene que $\mathbf{Z}' = |\mathbf{Z}|\cos\theta$ y $\mathbf{Z}'' = |\mathbf{Z}|\sin\theta$.

2.3 Muestra MESNB252

La segunda muestra que preparamos la llamamos MESNB252 y la obtuvimos de la fórmula general



donde hicimos $x = 0.48$ e $y = 0.0125$, quedando,



Los reactivos participantes son: óxido de plomo (PbO), óxido de titanio (TiO₂), óxido de circonio (ZrO₂) y óxido de niobio (Nb₂O₅). Como en el primer caso, sólo preparamos 1/60 de mol, donde las cantidades a mezclar que especifica la fórmula son:

PbO:

$$\frac{1}{60} [(223.19 \text{ g}) (0.9875)] = 3.6733 \text{ g}$$

ZrO₂:

$$\frac{1}{60} [(123.22 \text{ g}) (0.52) (0.975)] = 1.0412 \text{ g}$$

TiO₂:

$$\frac{1}{60} [(79.90 \text{ g}) (0.48) (0.975)] = 0.6232 \text{ g}$$

Nb₂O₅:

$$\frac{1}{60} [(265.81 \text{ g}) (0.0125)] = 0.0554 \text{ g}$$

Lo que da una masa total de 5.3931 g. Nosotros, sin embargo, nos aproximamos a estos valores con las siguientes cantidades:

PbO: 3.6736±0.0002 g

ZrO₂: 1.0412±0.0002 g

TiO₂: 0.6230±0.0002 g

Nb₂O₅: 0.0552±0.0002 g

La masa total es: 5.3930±0.0004 g, con la cual elaboramos también tres pastillas. El proceso seguido para elaborar esta muestra fue el mismo que seguimos para preparar la MESNB152, recién descrita. Al igual que para la muestra anterior, aquí también hicimos variar las condiciones de calcinado y sinterizado.

2.4 Muestra MESNB352

La tercera muestra que preparamos fue la MESNB352, a partir de la fórmula $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.96875}Nb_{0.025}O_3$. Los reactivos participantes son: óxido de plomo (PbO), óxido de titanio (TiO₂), óxido de circonio (ZrO₂) y óxido de niobio (Nb₂O₅).

Como en los casos anteriores, sólo preparamos 1/60 de mol, donde las cantidades a mezclar que cita la fórmula son:

PbO:

$$\frac{1}{60} [(223.19 \text{ g})(1)] = 3.7198 \text{ g}$$

ZrO₂:

$$\frac{1}{60} [(123.22 \text{ g})(0.52)(0.96875)] = 1.0345 \text{ g}$$

TiO₂:

$$\frac{1}{60} [(79.90 \text{ g})(0.48)(0.96875)] = 0.6192 \text{ g}$$

Nb₂O₅:

$$\frac{1}{60} [(265.81 \text{ g})(0.0125)] = 0.0554 \text{ g}$$

La masa total de la muestra es 5.4290 g. Pero las cantidades que nosotros pesamos son:

PbO: 3.7195±0.0002 g

ZrO₂: 1.0346±0.0002 g

TiO₂: 0.6191±0.0002 g

Nb₂O₅: 0.0555±0.0002 g

Lo que da una masa total de 5.4287±0.0004 g

A esta muestra le dimos el mismo tratamiento que a las anteriores, modificándole las condiciones de calcinado y sinterizado y también elaboramos tres pastillas.

2.5 Muestra MSGN252

La cuarta muestra que preparamos la elaboramos mediante el proceso sol-gel y la llamamos MSGN252. La obtuvimos de la fórmula $Pb_{0.9875}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{0.975}Nb_{0.025}O_3$, que es la fórmula de una de las muestras ya preparadas anteriormente mediante el proceso de mezcla de óxidos, la llamada MESNB252. Los reactivos presentes en este compuesto son:

1. Acetato de plomo tri-hidratado $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$
2. Propóxido de circonio $Zr(C_3H_7O)_4$
3. Isopropóxido de titanio $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$
4. Etóxido de niobio $Nb(C_2OH_5)_5$

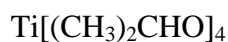
Preparamos 1/60 de mol, donde las cantidades que cita la fórmula son:

$Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$

$$\frac{1}{60} \left[\frac{(379.3 \text{ g})(0.9875)}{1.002} \right] = 6.2302 \text{ g}$$



$$\frac{1}{60} \left[\frac{(327.58 \text{ g})(0.52)(0.975)}{0.7613} \right] = 3.6359 \text{ g}$$



$$\frac{1}{60} [(284.26 \text{ g})(0.48)(0.975)] = 2.2172 \text{ g}$$



$$\frac{1}{60} \left[\frac{(318.21 \text{ g})(0.025)}{1.017} \right] = 0.1304 \text{ g}$$

La masa total es: $6.2302 \text{ g} + 3.6359 \text{ g} + 2.2172 \text{ g} + 0.1304 \text{ g} = 12.2137 \text{ g}$. Sin embargo, las cantidades que nosotros pesamos, son:

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $6.2306 \pm 0.0002 \text{ g}$

$\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$: $3.6362 \pm 0.0002 \text{ g}$

$\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$: $2.2167 \pm 0.0002 \text{ g}$

$\text{Nb}(\text{C}_2\text{OH}_5)_5$: $0.1301 \pm 0.0002 \text{ g}$

La masa total es: $12.2136 \pm 0.0004 \text{ g}$, con la cual elaboramos tres pastillas.

En este caso, en el que tenemos reactivos en estado líquido, antes de proceder a mezclarlos, fue necesario realizar un proceso de deshidratación. Lo tuvimos que hacer con el acetato de plomo, porque el isopropóxido de titanio y el propóxido de circonio reaccionan fuertemente con el agua. Para lograr dicha deshidratación usamos ácido acético como disolvente, llevando a cabo la mezcla en un matraz Erlenmeyer. Vertimos el acetato de plomo en el ácido acético en una relación de 2 g por 1 ml. Luego, el matraz lo pusimos a calentar en una parrilla eléctrica hasta alcanzar una temperatura entre los 100 y los 110°C; esto, al mismo tiempo que la mezcla era agitada vigorosamente por un agitador que pusimos en el interior del matraz, y así lo mantuvimos durante aproximadamente una hora (tuvimos cuidado de no alcanzar la temperatura de ebullición del ácido acético: 117.9°C). Una vez que el acetato de plomo se hubo deshidratado y su temperatura descendido hasta aproximadamente 60°C, incorporamos el propóxido de circonio y el isopropóxido de titanio, vertiéndolos por goteo con una pipeta. Por último, agregamos el etóxido de niobio, el cual extrajimos de su frasco en el interior de la Cámara de Atmósfera Controlada (N_2), que se encuentra en el laboratorio

“Química de Materiales Cerámicos”, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM (por el hecho de que este alcóxido es particularmente reactivo en presencia de agua). La mezcla de todos los reactivos la dejamos enfriar hasta temperatura ambiente, para someterla, posteriormente, a agitación en el aparato de limpieza ultrasónico, durante aproximadamente dos horas. Finalmente, agregamos agua a la mezcla y sellamos el matraz con plástico parafilm para dejarlo reposar por espacio de algunas semanas. Al cabo de ese tiempo, la muestra, que al principio era gelatinosa, se tornó sólida y quebradiza, lista para ser molida. Como resultado, obtuvimos un polvo todavía más fino que los obtenidos por el método de reacción de estado sólido. A partir de este momento, los pasos seguidos para elaborar estas muestras son los mismos que seguimos para elaborar aquéllas por reacción de estado sólido.

3. Resultados

3.1 Rayos X

3.1.1 Mezcla de óxidos sin tratamiento térmico

En la Fig. 3.1.1 observamos el difractograma obtenido de una muestra “verde”, es decir, de la mezcla de óxidos sin ningún tratamiento térmico. En ella apreciamos las reflexiones de Bragg correspondientes a las fases tetragonales del PbO y del TiO₂ y la fase cúbica del ZrO₂.

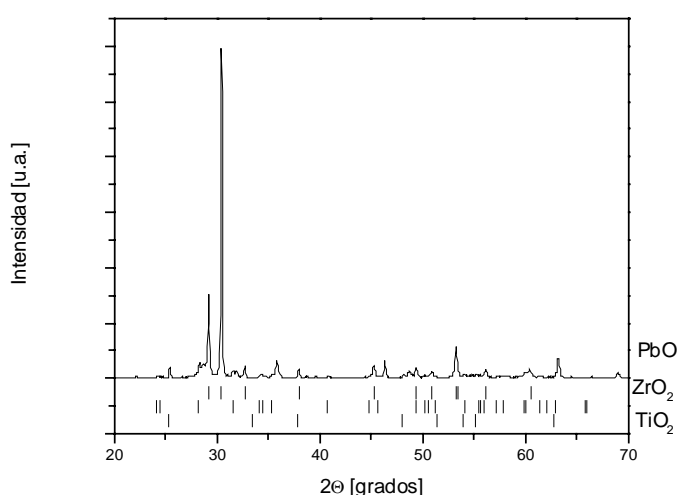


Fig. 3.1.1. Difractograma de rayos X de una mezcla de óxidos sin tratamiento térmico. Las marcas (segmentos verticales) corresponden a los patrones de los compuestos indicados en la parte inferior derecha de la figura.

3.1.2 Muestra calcinada

En la Fig. 3.1.2 tenemos el difractograma de una muestra tratada a 850°C (elegimos esta temperatura porque el PbO se sublima a partir de los 870°C).

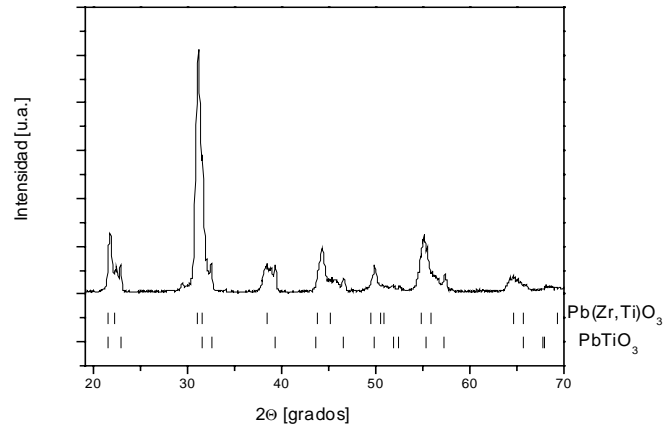


Figura 3.1.2. Reacción intermedia en la formación del PZT.

Como se aprecia en dicha figura, los óxidos originalmente mezclados ahora han reaccionado debido al tratamiento térmico; después de la calcinación ya se ha formado PZT. Sin embargo, la reacción no ha concluido pues además de PZT está presente PT; este resultado es de esperarse, según se desprende de la figura 3.1.3. Podemos observar que para temperaturas de 850°C, en principio debería haber reaccionado todo el óxido de plomo para formar PZT y PT.

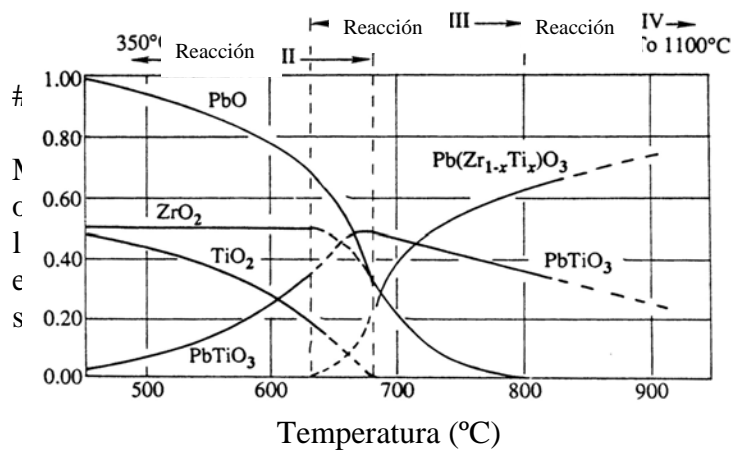


Figura 3.1.3. Diagrama de reacciones de los óxidos en función de la temperatura.

3.1.3 Muestras sinterizadas

En la figura 3.1.4 presentamos el difractograma de la muestra MESNB152 sinterizada a 1200°C.

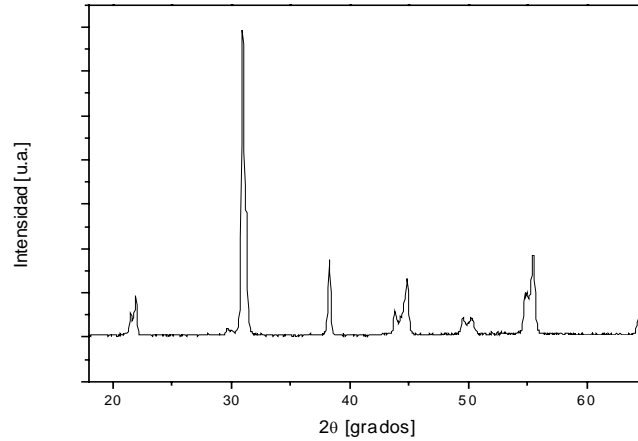


Figura 3.1.4. Difractograma de la muestra MESNB152 sinterizada a 1200°C.

En ella apreciamos la desaparición del PT y el afinamiento de los máximos de difracción. Los afilados picos corresponden a las reflexiones de Bragg para el compuesto PZT:Nb, ya cristalizado completamente.

En las figuras 3.1.5 y 3.1.6 mostramos los difractogramas de las pastillas MESNB252 y MESNB352, sinterizadas a temperaturas de 1200 y 1250°C, respectivamente.

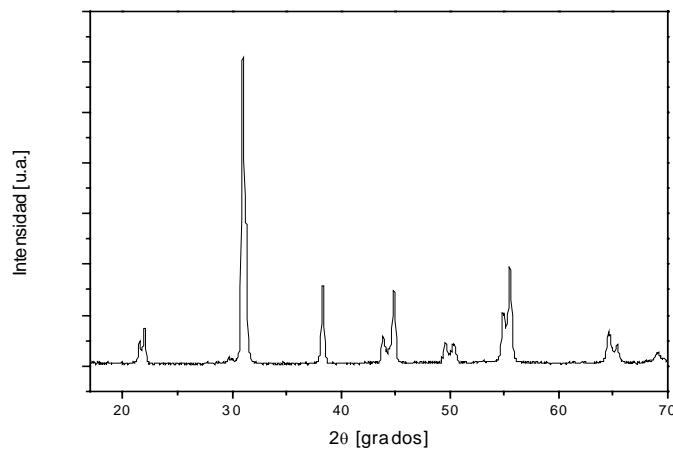


Figura 3.1.5. Difractograma de la muestra MESNB252 sinterizada a 1200°C.

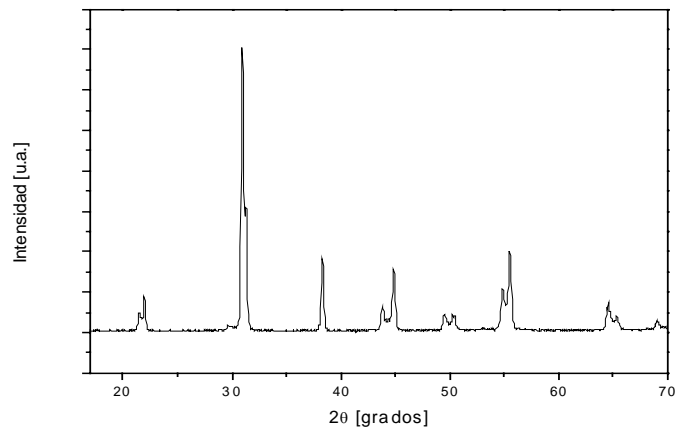


Figura 3.1.6. Difractograma de la muestra MESNB352 sinterizada a 1250°C.

En la figura 3.1.7 exhibimos juntos los tres difractogramas anteriores, para compararlos.

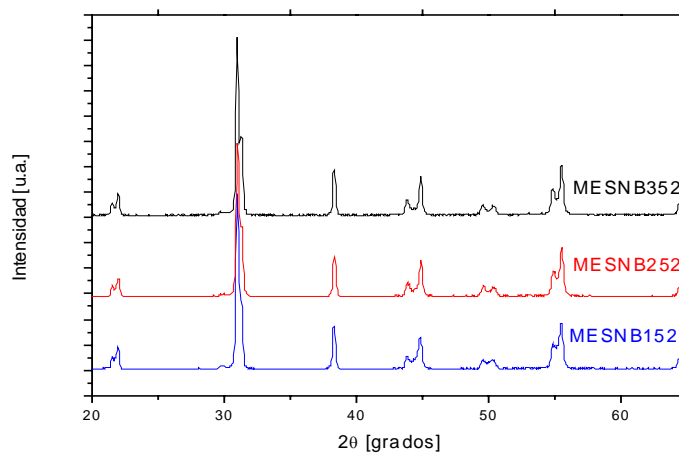


Figura 3.1.7. Difractogramas de las tres muestras.

En realidad, podemos decir que con los rayos X *no* logramos detectar diferencias entre estas tres muestras, ya que sus difractogramas son muy similares.

3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

3.2.1 MESNB152

En la figura 3.2.1 exhibimos la imagen de la muestra MESNB152 a 2.5 kX.

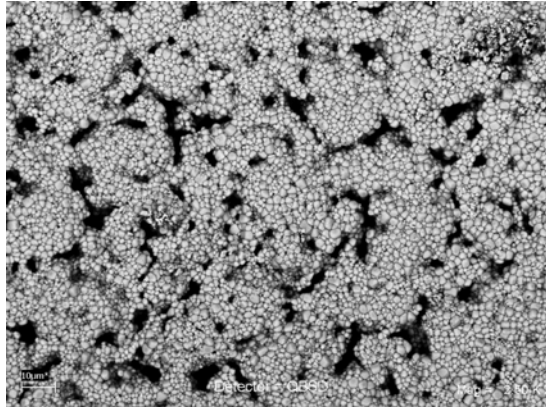


Figura 3.2.1. Imagen de MEB de la muestra MESNB152 a 2.5 kX.

En dicha imagen observamos una estructura porosa, formada por partículas redondeadas, sin aristas; además, la micro estructura presenta las mismas características en toda la superficie de la pastilla.

3.2.2 MESNB252

En la figura 3.2.2 exhibimos la imagen de la muestra MESNB252 a 2.5 kX.

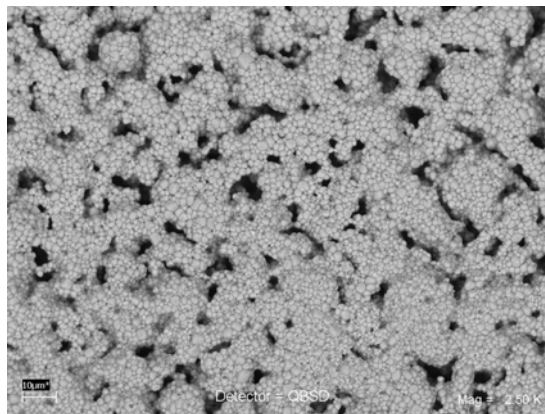


Figura 3.2.2. Imagen de MEB de la muestra MESNB252 a 2.5 kX.

La micro estructura que observamos en la muestra MESNB252 (figura 3.2.2) es muy similar a la exhibida por la muestra MESNB152 (figura 3.2.1).

3.2.3 MESNB352

En la figura 3.2.3 exhibimos la imagen de la muestra MESNB352 a 1.0 kX.

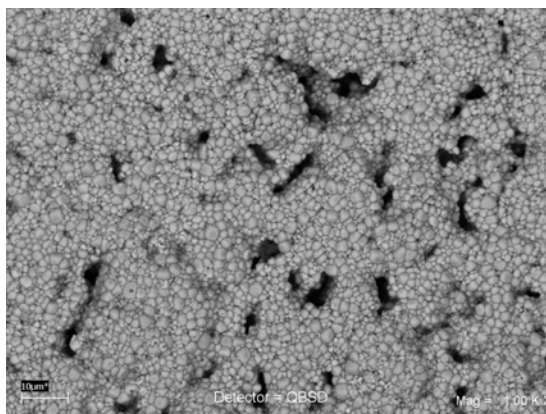


Figura 3.2.3. Imagen de MEB de la muestra MESNB352 a 1.0 kX.

La imagen MEB de la muestra MESNB352 resulta ser muy similar a las de las dos muestras anteriores, tanto en la forma de los granos como en el grado de porosidad. A pesar de que se trata de tres compuestos distintos, las imágenes MEB *no* proporcionan diferencias apreciables entre ellos.

3.2.4 MSGN252

En la figura 3.2.4 exhibimos la imagen de la muestra MSGN252 a 2.5 kX.

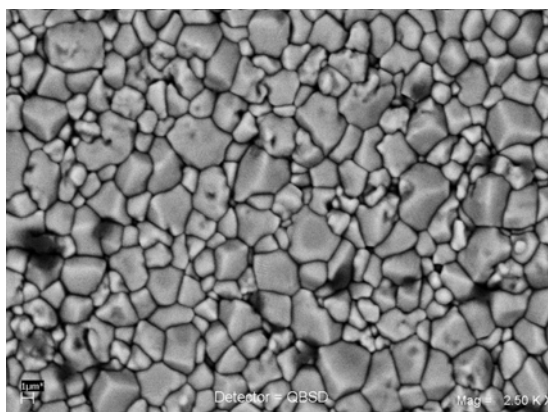


Figura 3.2.4. Imagen de MEB de la muestra MSGN252 a 2.5 kX.

En la imagen de la figura 3.2.4 destaca el compacto empaquetamiento que exhiben los granos de la muestra MSGN252; ello se debe a que la elaboramos mediante el proceso sol-gel; este hecho constituye una de las diferencias entre dicho proceso y el de reacción de estado sólido.

3.2.5 Tamaño de grano

Para medir el tamaño de los cristales empleamos el programa *Carnoy* (versión 2.0). Hicimos cien mediciones en cada muestra, obteniendo los siguientes resultados promedio:

Muestra	Media (μm)	Desviación estándar (μm)
MESNB152	1.69	0.65
MESNB252	1.64	0.67
MESNB352	1.54	0.66
MSGNB252	2.61	1.33

Aquí se pone de manifiesto otra diferencia entre el método de reacción de estado sólido y el sol-gel, al obtenerse granos más grandes en la muestra elaborada mediante este último.

3.3 Densidades

Los valores para la densidad de algunas de las muestras que elaboramos los obtuvimos por medio de la fórmula que ya citamos en la sección 2.2.5:

$$\rho = \left(1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \left(\frac{m - (0.00129)m'}{m - m'}\right),$$

mientras que sus respectivas incertidumbres las calculamos por medio de las fórmulas

$$\delta m = \sqrt{\sum (\delta m_i)^2}$$

y

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = \sqrt{\sum \left(\frac{\delta m_i}{m_i}\right)^2},$$

Donde m representa las masas. Los valores los mostramos en la tabla 3.1:

Muestra	Tratamiento térmico (°C)	Masa (m) (g)±0.0002 g	Masa (m') (g) ±0.0002 g	Densidad (ρ) (g/cm ³)
MESNB152	900/1250	1.2267	1.0665	7.65±0.01
	850/1250	1.0745	0.9316	7.51±0.01
	850/1250	1.2776	1.1083	7.54±0.01
	850/1250	1.2099	1.0497	7.54±0.01
	900/1200	1.0885	0.9515	7.94±0.02
MESNB252	900/1250	0.6784	0.5915	7.80±0.02
MESNB352	850/1250	1.3569	1.1799	7.66±0.01
	900/1250	0.9338	0.8177	8.03±0.02
MSGNB252	900/1250	0.9849	0.8582	7.76±0.02

Tabla 3.1.

3.4 Caracterización dieléctrica

Como una tercera herramienta (además de los rayos X y la microscopía electrónica de barrido) para caracterizar las cerámicas PNZT, procedimos a estudiar sus propiedades dieléctricas. Comenzamos por obtener las temperaturas de Curie de nuestras muestras. Para ello expresamos la permitividad en términos de ω , Z' y Z'' :

Partiendo de que

$$Z(\omega) = Z' + iZ'',$$

y que la admitancia se define como:

$$Y \equiv Z^{-1}$$

O bien,

$$Y = \frac{1}{Z' + iZ''} \left(\frac{Z' - iZ''}{Z' - iZ''} \right),$$

$$Y = \frac{Z' - iZ''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (1)$$

Además,

$$\frac{Y}{i\omega C} = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

O bien,

$$Y = i\omega C\varepsilon' + \omega C\varepsilon'', \quad (2)$$

donde C es la capacitancia. Eliminando Y de las ecs. 1 y 2, queda:

$$\omega C \varepsilon'' + i \omega C \varepsilon' = \frac{Z' - iZ''}{Z'^2 + Z''^2}$$

Igualando las partes imaginarias de ambos miembros, queda:

$$\omega C \varepsilon' = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2}$$

Despejando ε' :

$$\varepsilon' = -\frac{Z''}{\omega C (Z'^2 + Z''^2)}$$

pero $C = \varepsilon_0 \frac{A}{l}$, donde A el área de de la cara de la pastilla y l su espesor.

Por lo tanto,

$$\varepsilon' = \frac{-Z'' l}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)},$$

Y si introducimos el factor geométrico (g), dado por: $g = \frac{l}{A}$, queda finalmente,

$$\varepsilon' = -\frac{g Z''}{\omega \varepsilon_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (3)$$

Empleando la ecuación (3) y los valores de $|Z|$ y θ , obtenidos experimentalmente, para cada temperatura, obtenemos las gráficas que se muestran en la figura 3.4.1, para tres valores de la frecuencia: 1 kHz, 10 kHz y 100 kHz.

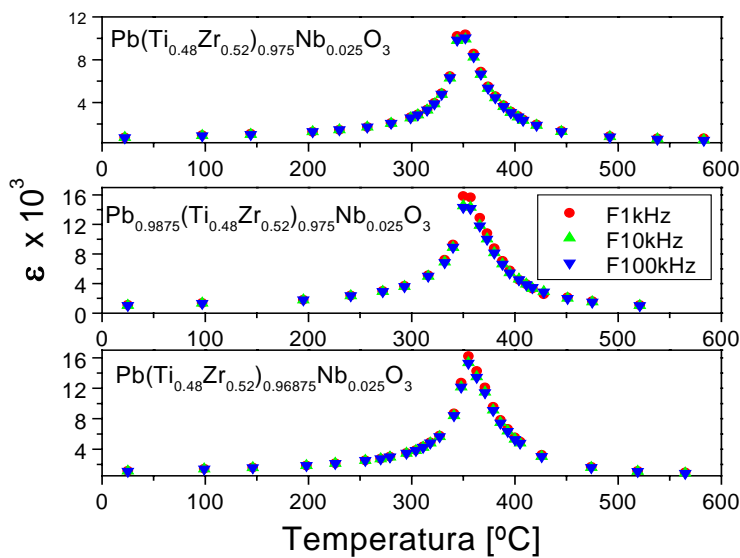


Fig. 3.4.1. La permitividad (ε') como función de la temperatura y de la frecuencia.

El máximo de estas curvas se alcanza justo en la temperatura de Curie, cuyos valores mostramos en la tabla 3.4.1.

Muestra	T_c [°C]
MESNB152	344
MESNB252	349
MESNB352	355

Tabla 3.4.1

Observamos que estas temperaturas son muy similares entre sí (la mayor diferencia es de aproximadamente el 3%), lo que nos permite decir que las sutiles diferencias en la composición química de las muestras prácticamente no se ponen de manifiesto, al menos, por lo que respecta a esta característica.

Ahora, nuestro propósito es obtener los valores de la conductividad y de la energía de activación; para ello procedimos a expresar la conductividad en términos de Z' y Z'' . Lo hicimos de manera análoga a como procedimos para obtener la expresión para la permitividad; así llegamos a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{gZ'}{|Z|^2},$$

o bien,

$$\sigma = \frac{gZ'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (4)$$

Al emplear la ecuación (4) y los valores de $|Z|$ y θ , medidos experimentalmente, para cada temperatura, obtenemos las gráficas que se muestran en la figura 3.4.2, para los mismos valores de la frecuencia que empleamos para calcular la permitividad:

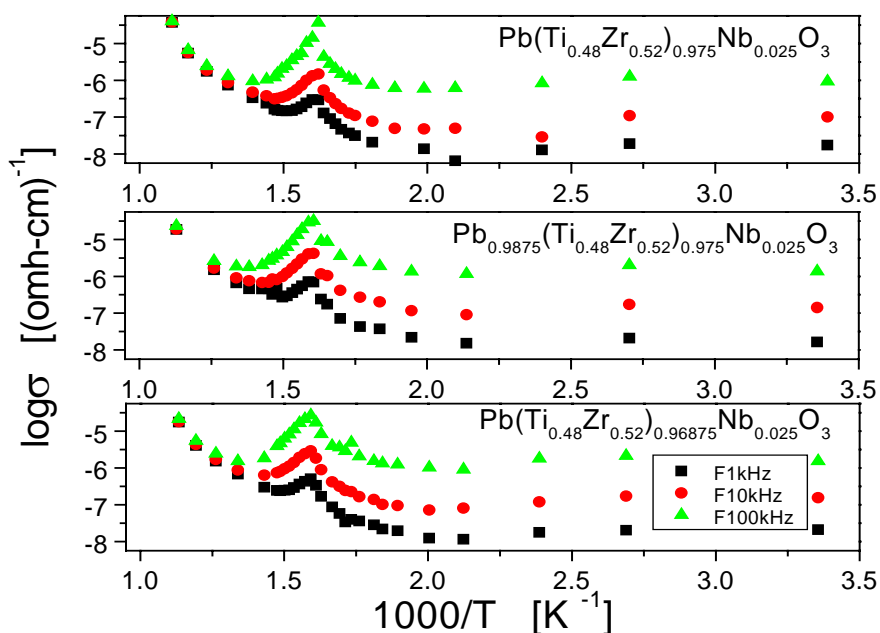


Figura 3.4.2. Dependencia de la conductividad $\sigma(\omega)$ con la frecuencia y la temperatura.

En la figura 3.4.2 vemos que las gráficas allí trazadas se ajustan a la de una función exponencial, en concordancia con el tratamiento teórico, según el cual la conductividad queda expresada por la fórmula de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

Donde E_a es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura (en grados Kelvin).

En la tabla 3.4.2 presentamos los valores de la conductividad (σ_0) y de la energía de activación (E_a).

Muestra	1kHz		10 kHz		100kHz	
	σ_0 [ohm-cm] ⁻¹ x 10 ⁴	E[eV]	σ_0 [ohm-cm] ⁻¹ x 10 ⁴	E[eV]	σ_0 [ohm-cm] ⁻¹ x 10 ⁴	E[eV]
MESNB152	4786.3	2.17	2818.3	2.13	416.9	1.98
MESNB252	5.8	1.67	2.95	1.61	0.38	1.44
MESNB352	3.0	1.62	1.5	1.57	0.32	1.44

Tabla 3.4.2 Parámetros de conductividad y la energía de activación.

A la luz de los resultados obtenidos vemos que los valores para las energías de activación, son muy similares para las muestras MESNB252 y MESNB352, mientras que el valor para la MESNB152 es mayor en, aproximadamente, un 25%, lo cual constituye una importante diferencia. Sin embargo, la diferencia más notable en la caracterización de los materiales que preparamos es la que se refiere a la conductividad como función de la temperatura. La muestra MESNB152, que presenta los valores más altos, y que en términos de la composición química no está compensada en carga, como se puede desprender de la fórmula misma, presenta valores mayores en tres órdenes de magnitud respecto a las otras muestras, en las que la carga sí está compensada.

También es de resaltar el hecho de que los valores, tanto de la conductividad como de la energía de activación, vayan disminuyendo con el aumento de la frecuencia.

Por lo anterior, podemos decir que el empleo de técnicas de caracterización como la difracción de rayos X y las imágenes MEB, difícilmente permitirán establecer diferencias en materiales como los que preparamos. No obstante, una técnica más sofisticada (la caracterización dieléctrica) nos permitió hallar diferencias significativas en las propiedades de nuestros materiales.

4. Conclusiones

Elaboramos las muestras de cerámica tipo PNZT por los métodos reacción de estado sólido y proceso sol-gel. Dichas cerámicas las dopamos con niobio; este elemento reemplazaba parcialmente a los átomos de titanio o circonio del centro de los octaedros de oxígeno. El empleo del difractómetro de rayos X en el análisis de las muestras nos permitió determinar su estructura cristalina, proporcionándonos difractogramas prácticamente idénticos.

A partir de las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico no nos fue posible establecer diferencias significativas en la micro estructura de las muestras, como función de la composición; lo que dichas imágenes sí ponen de relieve es la diferencia que existe en la micro estructura, que varía según el método de síntesis que se emplee.

Una pregunta importante que queríamos responder era si había una manera de cuantificar el efecto producido por las sutiles diferencias en la composición de las muestras. Sí, efectivamente, a partir de la caracterización dieléctrica, pudimos establecer lo siguiente:

- El máximo de la curva ϵ' vs T es muy similar para todas las muestras.
- Las temperaturas de Curie obtenidas son prácticamente iguales.
- Los valores de la conductividad de las muestras llegan a diferir hasta en tres órdenes de magnitud.
- Los valores para la energía de activación de las muestras son, en cambio, del mismo orden de magnitud.
- Los valores de la conductividad y de la energía de activación disminuyen al aumentar la frecuencia.

Bibliografía

1. Callister W. D. Jr. *Materials Science and Engineering, an Introduction*. Tomos I y II. 3ª Edición. John Wiley & Sons, Inc (2000).
2. Smith W. F. *Principles of Materials Science and Engineering*. 3ª Edición. Mc Graw Hill (1998).
3. Askeland D. R. *The science and Engineering of Materials*. 3ª Edición. PWS Publishing Company (1998).
4. Anderson J. C., Leaver K. D., Rawlings R. D., Alexander J. M. *Materials Science*. 4ª edición. Chapman and Hall (1998).
5. Xu Y. *Ferroelectric Materials and their Applications*. Elsevier Science Publishers B. V. (1991).
6. Schaffer J. P. *The Science and Design of Engineering Materials*. 2ª Edición. CECSA (2000).