



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES PIEZOELECTRICAS DE LA  
SOLUCIÓN SÓLIDA DE  $\text{BaTiO}_3$  CON  $\text{Ca}^{2+}$  Y  $\text{Zr}^{4+}$**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**SALVADOR OLIVER REA LÓPEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2013**



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesora: CIRA PIÑA PÉREZ

**VOCAL:** Profesora: MARÍA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE CASTREJÓN

**SECRETARIO:** Profesor: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

**1er. SUPLENTE:** Profesor: JESÚS CONTRERAS TAPIA

**2° SUPLENTE:** Profesor: JUAN PABLO SAUCEDO VÁZQUEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DEPARTAMENTO DE MATERIALES METÁLICOS Y CERÁMICOS, LABORATORIO 002, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. María Elena del Refugio Villafuerte Castrejón

---

**SUSTENTANTE**

Salvador Oliver Rea López

---

## *Dedicatorias*

*Para la persona más amorosa y tierna de este mundo. Gracias por todo tu amor, ternura, tiempo y apoyo, por sembrar la nobleza en mí y los valores que hoy rinden fruto.*

*Te amo mamá  
Araceli Rea López*

*A mis primos hermanos, más hermanos que primos:*

*Por estar siempre a mi lado, por enseñarme sin pedir nada a cambio, por mostrarme el camino de la razón.*

*Gracias Servando García.*

*Porque de la persona más pequeña se pueden aprender las virtudes más grandes: dedicación, entrega, tenacidad, perseverancia y amor por lo que se hace.*

*Gracias Flor García, mi prima adorada.*

*A mis tíos Victor Manuel García B. (tío Manolo) y Flor Arminda Rea L. (tía Minda):*

*Porque su amor sólo se compara con el de unos padres. Siempre los llevo en el corazón.*

PARA MI HERMOSA FAMILIA, LOS AMO.

## **Agradecimientos**

A la Dra. María Elena Villafuerte, por sus enseñanzas desde que fue mi maestra, por permitirme ser parte de su grupo y porque a pesar de todas sus ocupaciones siempre tuvo tiempo de corregirme, gracias.

A los doctores Adriana Tejeda y Omar Novelo por su apoyo incondicional en los análisis de caracterización en difracción de rayos X y SEM, respectivamente.

A mis amigos de toda la vida: Iván Torres S. y Luis Ángel Rosales J. Gracias por todas las risas, recuerdos y anécdotas. Porque su amistad los hizo convertirse en parte de mi familia.

A Beatriz Ariza, por llenar esta etapa de mi vida con momentos y recuerdos maravillosos. Por aprender juntos lo que significa la palabra amor.

A mis amigos Francisco Enciso O. y Ernesto Bribiesca C. Por las bromas, las risas y los buenos ratos. Porque a pesar del tiempo y la distancia su amistad siempre me acompaña.

A mi abuelita Mercedes López, por todo su tiempo y amor, por consentirme siempre. Te adoro.

A mis tíos Jesús Rea López y Rosalba Rea López.

A mi tía Gloria Alday H, por tu cariño, tiempo y apoyo, muchas gracias tía.

A Alfonso Osorno, Armando Guerrero, Guillermo Zerón y Andrés Fonseca, aunque primero fueron amigos de mi primo los cuatro se han convertido en grandes amigos. Con cada uno de ustedes he aprendido grandes cosas.

A mis amigos de la secundaria: Daniela Suárez, José Rubí, Vladimir Vidal y César Campos, y a mis amigos de la preparatoria: Pamela Ramírez, Marco D. Escobar, Analuisa Guerra, Said Méndez, Paola Mosqueda y Alfonso N. Martínez. No les he dicho “adiós” sino “hasta luego”.

A mis amigos de la facultad: Jessica Rivera, Pedro Sánchez, Luis Montané, Danea Medina, Óscar Fajardo, Oscar Arroyos y los que me faltaron.

A Armando Reyes Montero, mi asesor técnico, mi maestro y mi mentor. Por tu tiempo y paciencia, por enseñarme a trabajar en el laboratorio, gracias.

Al Dr. Rigoberto López y a mis compañeros de laboratorio Jesús Peña, Rodrigo Vivar y Germán López.

A la profesora Consuelo García Manrique, por su cariño y dedicación hacia los alumnos inquietos. Gracias por sus enseñanzas y consejos.

Al proyecto PAPIIT-UNAM 1N116610-3 y al proyecto CONACyT CB-2011-1 No. 166108, por los fondos que hicieron posible este trabajo.

A la UNAM, mi amada Universidad, por ser mi segunda casa, por formarme como un profesionista comprometido con ella, con mi país y con la sociedad.

|  |    |
|--|----|
| <b>Índice</b>  |    |
| <b>Resumen</b> .....   | 1  |
| <b>Introducción</b> .....  | 2  |
| <b>Capítulo 1. Antecedentes</b> .....  | 5  |
| 1.1 Perovskitas .....  | 6  |
| 1.2 Bases de la piezoelectricidad en sólidos. ....   | 8  |
| 1.3 Piezoelectricidad en cerámicos ferroeléctricos .....   | 9  |
| 1.4 Sistema BaTiO <sub>3</sub> .....   | 14 |
| 1.5 Métodos de síntesis .....  | 16 |
| 1.5.1 Reacción por estado sólido. ....   | 16 |
| 1.5.2 Método de coprecipitación.....   | 18 |
| 1.5.3 Método Pechini .....   | 18 |
| 1.6 Molienda .....   | 20 |
| 1.7 Sinterización .....  | 21 |
| 1.8 Aplicaciones de los cerámicos piezoeléctricos.....   | 23 |
| <b>Capítulo 2. Métodos de caracterización</b> .....  | 25 |
| 2.1 Difracción de rayos x .....  | 25 |
| 2.1.1 La radiación X .....   | 25 |
| 2.1.2 Difracción de rayos X.....   | 27 |
| 2.1.3 Método Rietveld.....   | 30 |
| 2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....  | 31 |
| <b>Capítulo 3. Parte experimental</b> .....  | 39 |
| 3.1 Síntesis por estado sólido de la serie de soluciones sólidas: (Ba <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub> )(Ti <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> )O <sub>3</sub> x = 0.08, 0.10, 0.12 y 0.15 ..... | 39 |
| 3.2 Síntesis por ruta Pechini.....   | 40 |
| 3.3 Procesamiento de pastillas .....   | 41 |
| <b>Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados</b> .....   | 44 |
| 4.1 Análisis por difracción de Rayos X.....  | 44 |
| 4.2 Análisis por SEM .....   | 49 |
| 4.3 Propiedades piezoeléctricas.....   | 56 |
| 4.4 Constante dieléctrica y pérdida dieléctrica.....   | 60 |
| <b>Capítulo 5. Conclusiones.</b> .....   | 70 |
| <b>Bibliografía</b> .....  | 72 |

## Resumen

En el presente trabajo se propone el estudio de la solución sólida de Titanato de Bario con los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  conocida como BCTZ. Estos cationes modifican los parámetros de la red cristalina, afectando las propiedades piezoeléctricas de la cerámica, por lo tanto pueden ser mejoradas o disminuidas según la concentración de los metales en la solución sólida.

También se exponen dos rutas de síntesis para el cerámico. La ruta por estado sólido que ha sido ampliamente usada para la síntesis de cerámicos y la ruta Pechini, también conocida como ruta citratos.

Finalmente, se presentan los resultados de las propiedades del cerámico sintetizado por estos dos procedimientos. Se reportaron las propiedades más representativas:  $k_p$ ,  $d_{33}$ ,  $d_{31}$ , temperatura de Curie ( $T_c$ ), constante dieléctrica y pérdida dieléctrica.

## Introducción:

La piezoelectricidad es un fenómeno presente en ciertos materiales, los cuales generan un cambio de voltaje al aplicarles presión, en cambio, si se les aplica una carga eléctrica, estos materiales sufrirán una deformación. Esta propiedad fue reportada por primera vez en 1880 por Jacques y Pierre Curie.

Fue hasta la década de 1940 que los cerámicos piezoeléctricos cobraron gran importancia, debido al amplio uso que se les dio en transductores, sonares, capacitores. Desde entonces su industria ha crecido, hasta el punto de tener gran importancia económica por la alta demanda que, hasta hoy, tienen estos materiales.

Durante la segunda mitad del siglo XX la demanda de materiales piezoeléctricos se incrementó, debido a su extenso uso en aparatos eléctricos como sonares, actuadores, ultrasonidos, partes electrónicas en los automóviles, celulares, etc., siendo el  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) el cerámico más utilizado debido a sus altas propiedades piezoeléctricas <sup>1</sup>. Sin embargo, el proceso de síntesis del PZT es tóxico, ya que se utiliza  $\text{PbO}$  como reactivo.

Con las crecientes normas ambientales, se ha limitado la producción y uso del PZT, por lo que se busca reemplazar este piezoeléctrico por materiales amigables con el medio ambiente. En la actualidad, son varias las composiciones libres de plomo que están siendo estudiadas, como el niobiato de sodio y potasio (KNN) o el titanato de bismuto y sodio (BNT). A pesar del esfuerzo no ha sido posible mejorar las propiedades de estos cerámicos libres de plomo, debido a que sus propiedades piezoeléctricas siguen estando por debajo de las del PZT.

El cuidado del medio ambiente y la alta demanda actual de dispositivos piezoeléctricos eficientes han motivado la investigación y elaboración de nuevas composiciones, por lo que en el presente trabajo se estudia al titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) como posible sustituto del PZT, y se propone la solución sólida  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ .

El titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) es conocido como el primer cerámico policristalino piezoeléctrico estudiado con estructura tipo perovskita, este material presenta un  $d_{33} = 191 \text{ pC/N}$ . Con el fin de mejorar sus propiedades piezoeléctricas se propone la formación de la solución sólida sustituyendo al Ba y Ti por otros cationes.

Una de las soluciones sólidas estudiadas es la que forma el  $\text{BaTiO}_3$  con los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ , conocida como BCTZ, la cual ha mostrado buenos valores en sus propiedades piezoeléctricas.

La incorporación del ion  $\text{Ca}^{2+}$  en los sitios *A* y del ión  $\text{Zr}^{4+}$  en los sitios *B* de la estructura de la perovskita provoca que se forme una solución sólida con el compuesto  $\text{BaTiO}_3$  lo que altera sus parámetros de red. El tamaño del radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$  (135 pm, número de coordinación = 12) está entre el del radio iónico del  $\text{Ba}^{2+}$  (160 pm, número de coordinación = 12), el cual ocupa los sitios *A*, y el del  $\text{Ti}^{4+}$  (60.5 pm, número de coordinación = 6) que ocupa los sitios *B*, por lo que puede ocupar ambos sitios, sin embargo se ha encontrado que el  $\text{Ca}^{2+}$  entra más fácilmente en los sitios *A* que en los sitios *B*. Se ha reportado que la máxima solubilidad del  $\text{Ca}^{2+}$  a  $1300^\circ\text{C}$  es cerca del 20% en mol<sup>2, 3</sup>.

Los parámetros en la red disminuyen al aumentar la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución, esto se debe a que el radio iónico del calcio es menor que el radio iónico del bario cuando ambos tienen coordinación de 12. Esta sustitución en los iones divalentes induce una distorsión en la red provocando una transición de fase de romboedral a tetragonal<sup>4</sup>.

La densidad de la solución sólida aumenta cuando se incrementa el contenido de calcio, por lo que es evidente que la sustitución de este ion puede mejorar la sinterabilidad de las cerámicas tipo BCTZ. Esto puede ser atribuido al efecto fundente de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  durante el periodo de sinterización facilitando el proceso de densificación. Lo anterior también ocasiona el crecimiento del tamaño de grano y la distribución del tamaño se vuelve más homogénea, por lo que habrá una menor cantidad de porosidad.

Por el contrario, si se aumenta la cantidad de iones  $Zr^{4+}$  (72 pm, número de coordinación = 6) en el compuesto BCTZ, los parámetros de red aumentarán, ya que el radio iónico del  $Zr^{4+}$  es mayor al del  $Ti^{4+}$  (72 pm vs 60.5 pm respectivamente), esto también provoca una distorsión en la red cristalina del cerámico, entonces también existe una transición de fase. Incrementando el contenido de Zr ( $x < 0.10$ ), la simetría de la cerámica se ha identificado como romboedra. Conforme se aumenta la cantidad de Zr la fase pasa a ser tetragonal y luego pseudocúbica. La fase cúbica aparece y se incrementa continuamente con el aumento del Zr ( $x \geq 0.10$ )<sup>5,6</sup>.

De igual manera como ocurre en el caso del aumento del Ca, al aumentar la cantidad de Zr también se promueve la densificación del material y el promedio en el tamaño de grano se incrementa gradualmente.

Tal evolución en el tamaño de grano puede ser explicada por el cambio de la estructura atómica de interfase o límite de grano causado por la sustitución del Ba por Ca, la cual significativamente afecta el cambio de la estructura durante la sinterización de la cerámica. Este resultado indica que cantidades apropiadas de Ca pueden incrementar el tamaño de grano y mejorar la homogeneidad. Es importante para conseguir la microestructura óptima de los cerámicos tipo BCTZ, ya que afecta varias propiedades piezoeléctricas en los materiales.

El incremento en el tamaño de grano, provocado por el aumento de Ca y/o Zr, contribuye al mejoramiento de los valores del  $d_{33}$  ya que la rotación de los dominios se vuelve más fácil para los cerámicos con granos grandes<sup>4</sup>.

Otras constantes piezoeléctricas como la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) y la constante de acoplamiento ( $Kp$ ) también son afectadas por el tamaño de grano, pues al aumentar éste aumenta la densidad, entonces hay menos porosidad, lo que mejora los valores de las constantes<sup>6</sup>. La temperatura de sinterización también afecta el crecimiento del grano, si ésta aumenta el tamaño de grano también, influyendo en los valores de las constantes dieléctricas<sup>7,8</sup>.

Otro parámetro que es afectado por la variación del  $Zr^{4+}$  es la Temperatura de Curie,  $T_c$ , ya que al aumentar la concentración de Zr la  $T_c$  disminuye linealmente y viceversa, por lo que puede ser controlada ajustando el contenido de este catión <sup>9</sup>.

## Capítulo 1. Antecedentes

En el siguiente capítulo se describirá la estructura tipo perovskita presente en el material sintetizado, así como su estequiometría, los átomos que comúnmente la conforman y sus posiciones dentro de la celda.

Una vez analizada la estructura del material se expondrán las bases, condiciones y requisitos que se deben cumplir para que exista la piezoelectricidad, propiedad que poseen algunos materiales cerámicos, la cual hace que aparezca una carga eléctrica cuando el material es sometido a una presión externa. Además, se describen los parámetros o constantes piezoeléctricas, útiles para conocer la eficiencia de éstos materiales.

Más adelante se hará énfasis en el  $BaTiO_3$ , ya que fue el sistema utilizado para realizar la solución sólida en este trabajo. Se representará su estructura, la posición de sus átomos dentro de ésta y las ventajas de usarlo como cerámico piezoeléctrico. También se compararán los efectos que tienen los iones  $Ca^{2+}$  y  $Zr^{4+}$  sobre este sistema, las propiedades que afectan y mejoran, como la densidad, el parámetro de red o el tamaño de grano.

Finalmente se definirá el método de síntesis utilizado para elaborar el cerámico piezoeléctrico, así como otros tipos de síntesis existentes para polvos. También se mencionará el proceso de sinterización, ya que es fundamental para obtener un material rígido, con alta densidad y con la forma deseada.

## 1.1 Perovskitas

Las perovskitas son unas de las estructuras más frecuentemente encontradas en compuestos inorgánicos. Presentan una estructura similar al mineral  $\text{CaTiO}_3$  descubierto por Gustav Rose en los montes Urales en Rusia y nombrado perovskita en honor al geólogo ruso Lev Aleksevich von Perovski <sup>10, 11</sup>.

Una estructura de perovskita ideal tiene una estequiometría  $\text{ABX}_3$  y una estructura cristalina cúbica, donde A es el catión con radio iónico mayor (tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), B es el catión con radio iónico menor ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) y X es el anión ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) <sup>11, 12</sup>. Debido a que en su mayoría las perovskitas son óxidos complejos la fórmula puede ser escrita como  $\text{ABO}_3$ .

La estructura y posición de los iones en esta estructura se describe a continuación: el catión A presenta una coordinación con 12 átomos O y el catión B presenta una coordinación con 6 átomos O formando un octaedro. La estructura ideal con la cual se representa a una perovskita es una celda cúbica, donde el catión B está en el centro, los cationes A están en las esquinas de la celda y los átomos de Oxígeno están localizados en las caras del cubo. En la figura 1.1 se representa de dos maneras diferentes la estructura de la perovskita para una mejor visualización de la coordinación y posición de cada átomo.

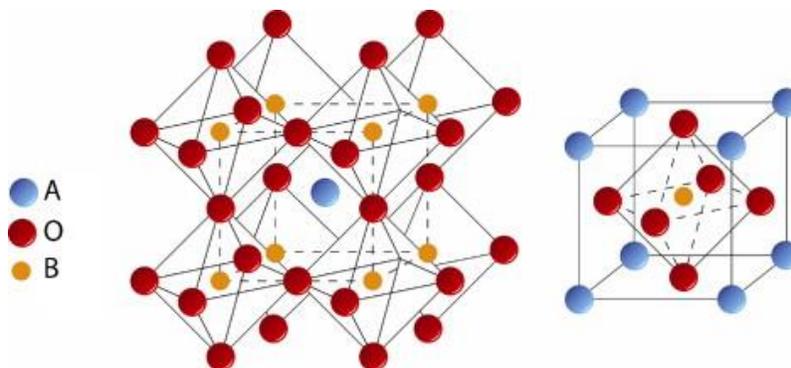


Figura 1.1. Dos representaciones diferentes de la estructura de una perovskita. En la figura de la izquierda se logra ver la coordinación del átomo A. La figura de la derecha es la representación ideal de la perovskita [11].

Cabe señalar que la mayoría de las redes de las perovskitas están compuestas de celdas cúbicas unitarias distorsionadas. El grado de distorsión estructural se puede predecir mediante la ecuación 1.1, denominada criterio de Golschmidt o factor de tolerancia:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

Donde  $R_A$  y  $R_B$  son los radios iónicos de los cationes A y B respectivamente y  $R_O$  es el radio iónico del anión O <sup>13</sup>.

A medida que el valor de  $t$  se aproxima a 1.0, la perovskita tendrá una estructura cada vez más cercana a la cúbica; sin embargo, si  $t \leq 0.81$  el radio iónico del sitio A será menor que el ideal, resultando en la inclinación de los octaedros  $BO_6$  para llenar el volumen disponible. Se predice que las perovskitas estables tienen valores en el intervalo de  $0.78 \leq t \leq 1.05$ ; No obstante, debe señalarse que valores fuera de este intervalo también pueden dar estructuras estables, ya que la fórmula anterior no considera la influencia de las interacciones entre átomos así como los estados de oxidación de cada elemento, por esta razón, recientemente se ha propuesto un nuevo intervalo de estabilidad (0.822-1.139) <sup>14</sup>, el cual incluye los factores antes mencionados.

Se sabe que aproximadamente el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica forman estructuras estables tipo perovskita. Además, es posible sustituir parcialmente los cationes A y B para producir una perovskita de fórmula  $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_3$ . Por ejemplo, en el caso de la solución sólida de BCTZ, el  $Ba^{2+}$  con radio iónico igual a 160 pm cuando tiene 12 átomos de coordinación, es sustituido por el  $Ca^{2+}$  con radio iónico igual a 135 pm y mismo número de coordinación; y el  $Ti^{4+}$  con radio iónico igual a 60.5 pm y coordinación 6 es sustituido por el  $Zr^{4+}$  con radio iónico igual a 72 pm y mismo número de coordinación. Generalmente, se puede hacer cualquier combinación siempre y cuando la diferencia entre los radios iónicos no sea grande para que el compuesto sea estable.

La habilidad de inducir distorsiones estructurales mediante la sustitución catiónica resulta en una diversa gama de aplicaciones para las perovskitas. Entre las más importantes están como catalizadores, sensores y electrónica <sup>13</sup>.

## **1.2 Bases de la piezoelectricidad en sólidos.**

La piezoelectricidad es una propiedad que poseen un selecto grupo de materiales, fue descubierta en 1880 por Jacques y Pierre Curie durante sus estudios del efecto de la presión en la generación de carga eléctrica por cristales como el cuarzo, blenda de zinc y turmalina. El nombre “piezo” se deriva del griego “*presionar*”, por lo tanto la piezoelectricidad es la generación de electricidad como resultado de una presión mecánica <sup>15</sup>.

Para entender el concepto de piezoelectricidad se debe comenzar por entender la estructura interna del material; para nuestro propósito hay que considerar un cristalito individual. Este cristalito tiene una composición química definida compuesto por iones, los cuales están obligados a ocupar posiciones en un arreglo específico que se repite sucesivamente, de esta manera se construye la estructura del cristal. La unidad más pequeña que se repite se llama celda unitaria, y la simetría específica poseída por la celda unitaria determina si es posible que exista la piezoelectricidad en el cristal.

Todos los cristales pueden ser divididos en 32 clases diferentes o grupos puntuales. Estos 32 grupos puntuales son subdivisiones de siete sistemas cristalinos básicos, que son en orden creciente de simetría: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboedra (trigonal), hexagonal y cúbico. De los 32 grupos, 21 son no centro-simétricos (condición necesaria para que exista la piezoelectricidad) y 20 de estos son piezoeléctricos. Los compuestos de la última clase, a pesar de que carecen de un centro de simetría, no presentan propiedades piezoeléctricas debido a otros elementos combinados de simetría. La falta de un centro de simetría es muy importante para la presencia de piezoelectricidad cuando uno considera que un estrés homogéneo es centro-simétrico y no puede producir un resultado asimétrico, tal como un vector de polarización, a menos que

el material carezca de un centro de simetría, mediante el cual un movimiento neto de los iones positivos y negativos respecto unos de otros (como resultado del estrés) produce dipolos eléctricos, es decir, polarización <sup>16</sup>.

Para la piezoelectricidad, el efecto es lineal y reversible, y la magnitud de la polarización es proporcional a la magnitud del estrés y la polaridad de la carga generada es dependiente del tipo de estrés (de tensión o de compresión) figura 1.2.

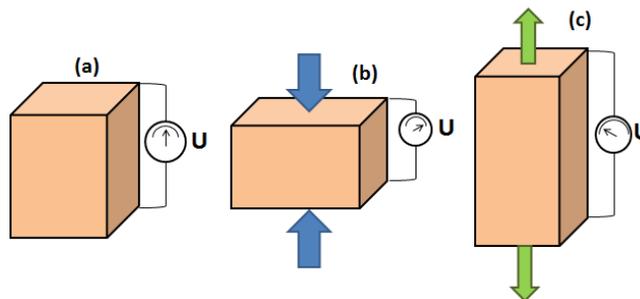


Figura 1.2. a) componente sin condiciones de estrés. Si una fuerza externa produce una compresión o tensión en el material, el cambio en la polarización resultante causa una carga eléctrica. b) y c), la polaridad de la carga depende de la dirección de la fuerza que se aplica.

### 1.3 Piezoelectricidad en cerámicos ferroeléctricos

El proceso de polarización es el elemento crítico para poder utilizar el efecto piezoeléctrico en una cerámica ferroeléctrica. Sin polarización, la cerámica es inactiva, aun cuando cada uno de los cristallitos individuales es piezoeléctrico por sí mismo. Con polarización, por el contrario, la cerámica se vuelve extremadamente útil, siempre que no sea calentada por encima de su temperatura de Curie ( $T_C$ ), donde pierde sus propiedades piezoeléctricas producidas por el proceso de polarización. Por encima de la temperatura de Curie la celda unitaria es centro simétrica, por lo tanto no exhibe piezoelectricidad, por lo que se dice que el material es paraeléctrico <sup>17</sup>.

Existen dos efectos que actúan en los cristales piezoeléctricos. El efecto directo (designado como generador) es identificado con el fenómeno mediante el cual la carga eléctrica (polarización) es generada de un estrés mecánico, mientras que el

efecto inverso (designado como motor) es asociado con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico.

Las ecuaciones que describen estos dos efectos en consideración de las propiedades eléctrica y elástica son:

$$D = dE + \varepsilon^T E \text{ (generador)} \quad (1.2)$$

$$S = s^E T + dE \text{ (motor)} \quad (1.3)$$

Donde  $D$  es el desplazamiento dieléctrico (considerado igual a la polarización),  $T$  es el estrés,  $E$  el campo eléctrico,  $S$  la tensión,  $d$  es un coeficiente piezoeléctrico,  $s$  es “la conformidad del material” (inverso al módulo de elasticidad) y  $\varepsilon$  la constante dieléctrica (permitividad). Los superíndices indican una cantidad que es mantenida constante, en el caso de  $\varepsilon^T$ , el estrés es mantenido como constante, lo que significa que el elemento piezoeléctrico es mecánicamente no constreñido, y en el caso de  $s^E$ , el campo eléctrico se mantiene constante <sup>16, 18</sup>.

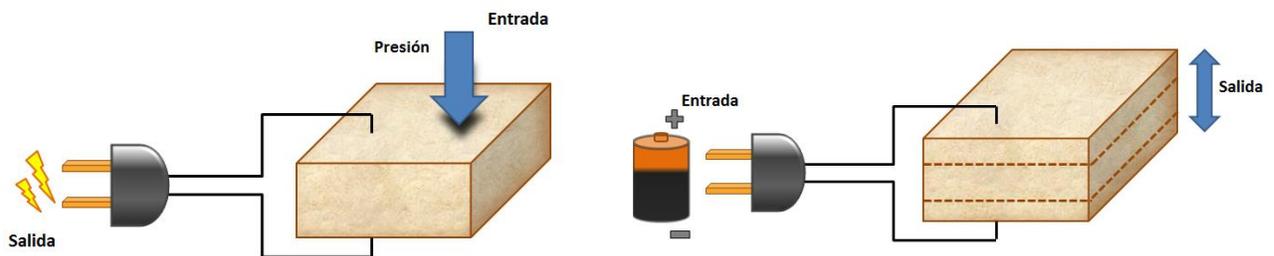


Figura 1.3 Izquierda, esquema del efecto directo (generador); derecha, esquema del efecto inverso (motor).

Es suficiente decir que, porque este es un sólido piezoeléctrico, las ecuaciones 1.2 y 1.3 relacionan las propiedades dadas, tal como el desplazamiento eléctrico (polarización) y tensión tanto para el estado eléctrico como el estado mecánico del material. Además, estas propiedades son cantidades direccionales, y por lo tanto, son usualmente especificadas con subíndices para identificar las condiciones bajo las cuales son determinadas. Dichas propiedades o parámetros se describen a continuación:

Factor de acoplamiento electromecánico ( $k$ ): Determina la eficiencia de un material piezoeléctrico para convertir la energía mecánica en energía eléctrica o viceversa. Cabe señalar que la conversión de energía no se realiza al 100%, por lo que la magnitud de  $k$  siempre es mejor a 1. El factor  $k$  tiene diferentes subíndices, esto depende de la dirección en que se mida y de la polarización del material. Para una muestra circular de diámetro  $d$  y espesor  $t$  se puede encontrar el parámetro  $k_p$ . Este es el factor de acoplamiento electromecánico radial cuando la polarización de la muestra es a lo largo del eje  $z$  (dirección 3) y la vibración del material es de manera radial. El campo eléctrico  $E$  aplicado está en la misma dirección a la cual el material ha sido polarizado. Como ya se mencionó anteriormente, la magnitud de los valores de  $k_p$  puede variar en una misma familia de compuestos, dependiendo de la composición, grado de densificación, tamaño de grano.

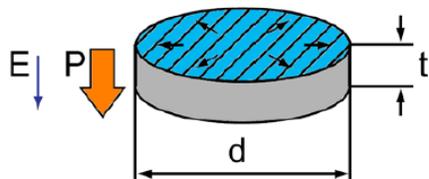


Figura 1.4. Vibración radial en una muestra circular [10].

Constante de carga piezoeléctrica ( $d$ ): Está definida como la polarización generada en un material por unidad de presión aplicada. Así mismo, está también definida como la deformación mecánica que experimenta el material por unidad de campo eléctrico aplicado <sup>10</sup>. Éste parámetro se escribe con dos subíndices, el primero indica la dirección de la polarización generada en el material, o la dirección del campo eléctrico aplicado; el segundo subíndice se refiere a la dirección de la presión aplicada o la dirección de la deformación producida. Dos constantes de carga piezoeléctrica son las que tienen mayor importancia:

- $d_{33}$ : es la polarización inducida por unidad de presión en la dirección 3 (eje  $z$ ), o la deformación inducida por unidad por unidad de campo eléctrico en la dirección 3. Matemáticamente se representa como:

$$d_{33} = g_{33} \varepsilon_{33}^T \quad (1.4)$$

- $d_{31}$ : es la polarización inducida en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 1, o la deformación mecánica inducida en la dirección 1 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3.

Constante piezoeléctrica de voltaje ( $g$ ): definida como el campo eléctrico generado en un material por unidad de presión. Otra definición es la deformación mecánica que experimenta un material por unidad de campo eléctrico aplicado. También existen dos parámetros  $g$  de gran relevancia:

- $g_{33}$ : es el campo eléctrico inducido en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 3, o visto de otra manera, es la deformación en la dirección 3 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3.
- $g_{31}$ : es el campo eléctrico provocado en la dirección 3 por unidad de presión aplicada en la dirección 1, o la deformación en la dirección 1 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3.

Permitividad dieléctrica ( $\epsilon_{ij}$ ): es el desplazamiento dieléctrico por unidad de campo eléctrico aplicado. Al igual que las constantes  $d$  y  $g$ ,  $\epsilon$  está compuesta de dos subíndices, el primero indica la dirección del desplazamiento dieléctrico y el segundo la dirección del campo eléctrico.

- $\epsilon_{33}^T$ : es la permitividad dieléctrica en la dirección del espesor en una muestra radial a esfuerzo o tensión mecánica constante ( $T = 0$ ).

Todas las propiedades mencionadas aquí, se pueden obtener en una cerámica piezoeléctrica, que es en realidad, un material cerámico ferroeléctrico polarizado. Durante el proceso de polarización, hay una pequeña expansión del material a lo largo del eje de polarización y una ligera contracción en ambas direcciones perpendiculares a este eje. La intensidad del campo de polarización, a menudo en combinación con una temperatura elevada, es un factor importante en la determinación del alcance de la alineación, y por lo tanto, de las propiedades resultantes. La alineación nunca es completa; sin embargo, dependiendo del tipo

de estructura del cristal involucrado, la polarización puede ser muy alta, que van desde 83% para la fase tetragonal hasta 86% para la fase romboédrica y 91% para la fase ortorrómbica.

Cuando un campo eléctrico es aplicado a esta celda unitaria, el ion  $Ti^{4+}$  o el  $Zr^{4+}$  se mueve a una nueva posición a lo largo de la dirección del campo aplicado. Debido a que el cristalito, y por lo tanto, la celda unitaria están orientados al azar y los iones están obligados a moverse sólo a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas de la celda unitaria, es más a menudo el caso de que un movimiento iónico individual se aproxima mucho a una alineación con el campo eléctrico. Sin embargo, cuando este movimiento iónico ocurre, conduce a un cambio macroscópico en las dimensiones de la celda unitaria y la cerámica en su conjunto. El cambio dimensional puede ser tan largo como unas pocas décimas del porcentaje de alargamiento en la dirección del campo y aproximadamente la mitad de esa cantidad en las otras dos direcciones ortogonales. La orientación aleatoria original de los vectores de polarización de dominio puede ser restaurada mediante el calentamiento del material por encima de su temperatura de Curie,  $T_c$ . Este proceso se conoce como depolarización termal.

Como se muestra en la figura 1.5, la reversibilidad de la polarización es causada por el desplazamiento del ion central  $Ti^{4+}$  o  $Zr^{4+}$ . El desplazamiento se muestra aquí como algo que ocurre a lo largo del eje c en una estructura tetragonal, aunque debe entenderse que también puede ocurrir a lo largo de los ejes ortogonales a o b. Las vistas de “polarización hacia arriba” y “polarización hacia abajo (que representan la inversión de la polarización a  $180^\circ$ ) muestran dos de las seis posibles posiciones de polarización permanente <sup>16</sup>.

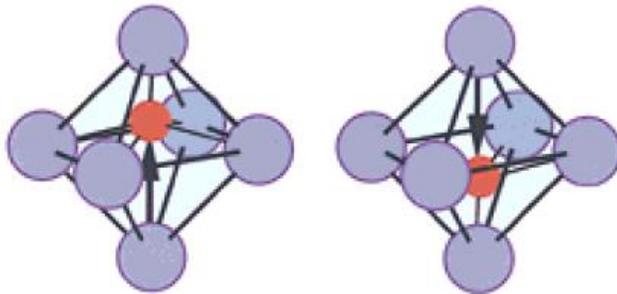


Figura 1.5. Octaedros de una perovskita, ilustra la inversión de la polarización a 180° para dos de los seis posibles estados de polarización producidos por el desplazamiento del catión central en el plano tetragonal.

Cuando muchas de estos octaedros de la celda unitaria, las cuales están adyacentes unas de otras, cambian en forma similar, se conoce como reorientación de dominio. Las áreas homogéneas del material con la misma orientación de polarización son conocidas como dominios, con paredes de dominio existiendo entre áreas con diferente orientación de polarización.

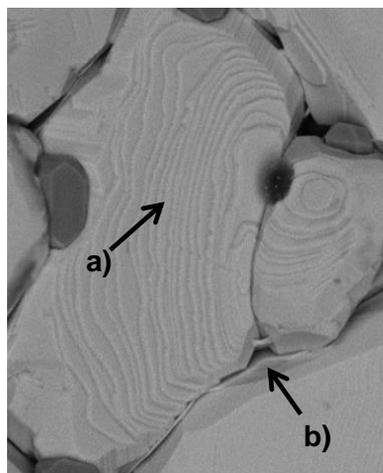


Imagen 1.1. a) Dominios ferroeléctricos y b) límites de grano.

#### 1.4 Sistema BaTiO<sub>3</sub>

El BaTiO<sub>3</sub> es tetragonal a temperatura ambiente, con los valores de  $a = 3.995$ ,  $c = 4.034$  Å, con la estructura mostrada en proyección sobre el plano  $ac$  en figura 1.6. Ya que el titanio es ligeramente pequeño para su sitio octaédrico, este se desplaza cerca de 6% de la distancia Ti-O hacia uno de los vértices de los oxígenos; los iones Ba<sup>2+</sup> también se someten a un desplazamiento pequeño en la misma dirección. Esto reduce la coordinación del Ti a 5 (Pirámide cuadrada) y, en orden

para obtener longitudes de enlace Ti-O razonables, la estructura también se contrae ligeramente en el plano *ab*.

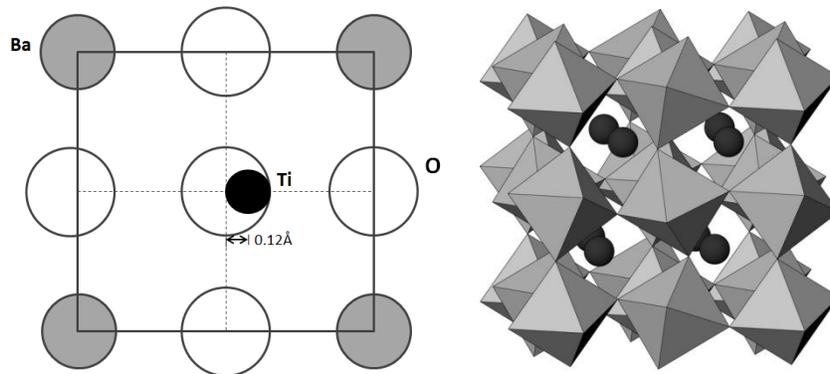


Figura 1.6 Izquierda: figura de la estructura del BaTiO<sub>3</sub> tetragonal proyectada en el plano *ac*. Derecha, estructura de la perovskita distorsionada.

Los átomos de Ti en las celdas unitarias adyacentes experimentan un desplazamiento similar en la misma dirección y la estructura resultante tiene un momento dipolar grande debido a la separación de los centros de carga positiva y negativa. Es posible voltear la orientación de los dipolos bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, los átomos de Ti se mueven a través del centro del sitio octaédrico hacia una de los otros vértices de los oxígenos. Esta rápida reversibilidad da a la estructura alta polarizabilidad y una alta permitividad (o constante dieléctrica) y es responsable de sus propiedades ferromagnéticas <sup>19</sup>.

El BaTiO<sub>3</sub> es el primer transductor cerámico piezoeléctrico que se haya desarrollado; sin embargo, su uso en los últimos años se ha alejado de los transductores a un uso casi exclusivo como capacitores de alta constante dieléctrica. Son dos las principales razones para este cambio: su relativa baja temperatura de Curie de alrededor de 120°C, lo que limita su uso como transductores de alta potencia y su bajo factor de acoplamiento electromecánico en comparación con el PZT (0.35 vs 0.65), lo que limita su salida operacional. A diferencia del PZT, que es una composición de solución sólida que contiene un componente volátil (PbO), el BaTiO<sub>3</sub> es un compuesto químico definido que posee componentes con una estabilidad relativamente alta, por lo que es fácil de

sinterizar mientras se mantiene una buena estequiometría química. Sin embargo, estos materiales actualmente no son usados en su verdadera forma química, más bien, se combinan con aditivos especiales para modificar y mejorar sus propiedades básicas. Los aditivos para los transductores de  $\text{BaTiO}_3$  son generalmente  $\text{Sr}^{2+}$  para disminuir la  $T_c$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  para aumentar la  $T_c$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  para aumentar el intervalo de temperatura de estabilidad de la fase tetragonal y  $\text{Co}^{2+}$  para disminuir las pérdidas de alto campo eléctrico sin afectar las constantes piezoeléctricas <sup>16</sup>.

## 1.5 Métodos de síntesis

### 1.5.1 Reacción por estado sólido.

El método reacción por estado sólido es el más viejo, más simple y más usado para la síntesis de cerámicos. Consiste en mezclar los polvos de los elementos deseados, los cuales pueden ser óxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos y otras sales metálicas que se descomponen en los óxidos durante la calcinación <sup>20</sup> (reacción química de estado sólido a alta temperatura) a 800-900°C.

Las reacciones químicas entre materiales precursores sólidos, usualmente en forma de mezcla de polvos, son comunes para la producción de polvos de óxidos complejos como titanatos, ferritas, y silicatos.

El sistema más simple implica la reacción entre dos fases sólidas, A y B, para producir una solución sólida C. A y B son comúnmente elementos para sistemas metálicos, mientras que para cerámicos son compuestos cristalinos. Después de iniciada la reacción, A y B son separados por el producto C de la reacción en estado sólido. La reacción adicional implica el transporte de átomos, iones o moléculas por varios mecanismos posibles a través de los límites de fase y el producto de reacción. Las reacciones entre mezcla de polvos son tecnológicamente importantes para la síntesis de éstos. Sin embargo, el estudio de los mecanismos de reacción es ampliamente facilitado mediante el uso de monocristales debido a la geometría simplificada y a las condiciones de frontera.

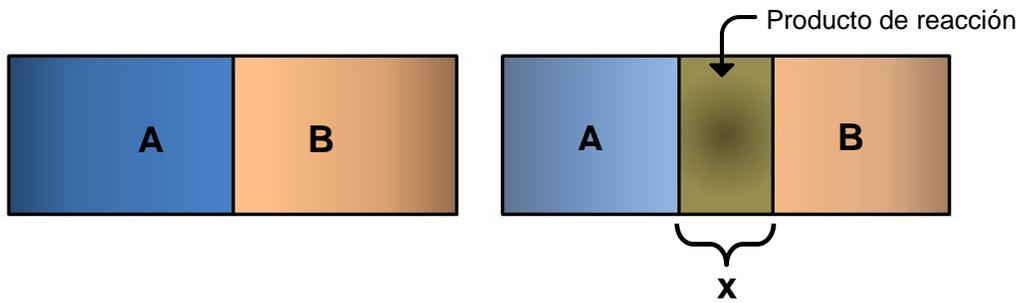


Figura 1.7. Esquema de una reacción de estado sólido de monocristales [20].

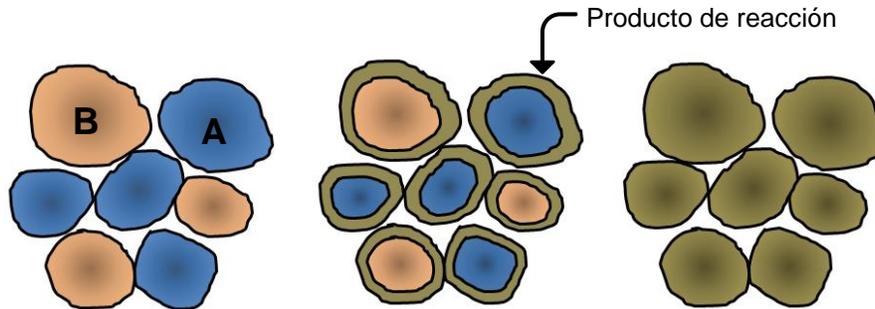


Figura 1.8. Esquema de reacción de estado sólido en mezcla de polvos [20].

En sistemas prácticos, la reacción de estado sólido en polvos depende de varios parámetros. Estos incluyen la naturaleza química de los reactantes y la de los productos; el tamaño, la distribución de tamaño y forma de las partículas; los tamaños relativos de las partículas de los reactantes en la mezcla; la uniformidad de la mezcla, la atmósfera de reacción, la temperatura y el tiempo. La velocidad de reacción disminuye con un aumento de tamaño de partícula de los reactivos, ya que, en promedio, las distancias de difusión se incrementarán. Comúnmente, la homogeneidad de la mezcla es uno de los parámetros más importantes. Esto influye en la distancia de difusión entre los reactivos y el número relativo de los contactos entre las partículas de reactivo, y por lo tanto la capacidad de producir polvos de una sola fase.

La preparación de polvos por reacciones de estado sólido tiene una ventaja en términos del costo de producción, pero como se mencionó anteriormente, la calidad del polvo es también una consideración importante para las cerámicas avanzadas. Los polvos generalmente presentan aglomeración y un paso de

molienda es casi siempre requerido para producir polvos con mejores características.

#### 1.5.2 Método de coprecipitación.

En el método de coprecipitación, los materiales iniciales son usualmente soluciones que son mutuamente solubles unas en otras, por lo que se produce automáticamente una solución homogénea precursora que es precipitada durante la mezcla. Debido a que el tamaño de partícula de los polvos preparados por coprecipitación es usualmente más fino que el de mezcla de óxidos ( $0.03-1 \mu\text{m}$  vs  $1 \mu\text{m}$ ), los polvos por coprecipitación son más reactivos y son calcinados a temperaturas más bajas,  $500^\circ\text{C}$  por 1 h <sup>20</sup>.

#### 1.5.3 Método Pechini

La ruta Pechini recibe el nombre de su pionero M. Pechini, quien en 1967 patentó el procedimiento para la preparación de titanatos y niobatos para la industria de los capacitores <sup>21</sup>.

En este método, también conocido como ruta citratos, los iones metálicos son estabilizados en una red orgánica en las soluciones precursoras, así polvos finos de óxido se obtienen después de un proceso de calentamiento. Con este método es posible preparar polvos con diferentes composiciones, menor tamaño de grano, buena homogeneidad y buen control de la estequiometría. Otra ventaja de este proceso son las bajas temperaturas de calcinación empleadas comparadas con el método de estado sólido, por ejemplo, para la síntesis de  $\text{BaTiO}_3$  se utilizan temperaturas de  $650^\circ\text{C}$  comparado con los  $1000^\circ\text{C}$  que se necesitan por reacción en estado sólido <sup>20, 22</sup>.

Los iones metálicos de los materiales iniciales como carbonatos, nitratos y alcóxidos son complejados en una solución acuosa con ácidos  $\alpha$ -carboxílicos como el ácido cítrico. La poliesterificación ocurre cuando se agrega a la solución un polihidroalcohol como el etilenglicol y la mezcla se calienta hasta  $70-80^\circ\text{C}$ . El exceso de líquido se evapora y se forma una resina transparente. La resina es



## 1.6 Molienda

La mezcla de los polvos precursores se puede realizar en un mortero o en un molino de bolas. El propósito principal del proceso es mezclar lo más uniformemente posible los polvos, para ello, la molienda se realiza en un medio líquido (acetona o etanol anhidro). El molino de bolas puede ser usado para producir tamaño de partículas desde 10  $\mu\text{m}$  hasta fracción de un micrómetro<sup>20</sup>.

La molienda de bolas del material es necesaria para los dos tipos de polvos para producir la homogeneidad química requerida. Este es un paso muy crítico en el proceso, ya que poca molienda no produce la homogeneidad necesaria, y un exceso en la molienda incrementa la probabilidad de contaminación. Dependiendo de las características particulares del polvo, los tiempos de molienda pueden variar desde 2 horas hasta 16 horas. Los polvos molidos son luego secados completamente y almacenados.

Generalmente, los molinos de bolas que giran a bajas velocidades contienen bolas grandes porque la mayoría de la energía mecánica aplicada a las partículas es en forma de energía potencial. Aquellos molinos que corren a altas velocidades contienen bolas pequeñas debido a que en este caso, la mayoría de la energía aplicada es en forma de energía cinética. El medio de molienda debe consistir en materiales con una densidad tan alta como sea posible. En la práctica, la elección del medio de molienda está generalmente limitada por el costo. Usualmente se utilizan bolas de Zirconia o de Alúmina debido a su alta densidad y poca reactividad con los compuestos.

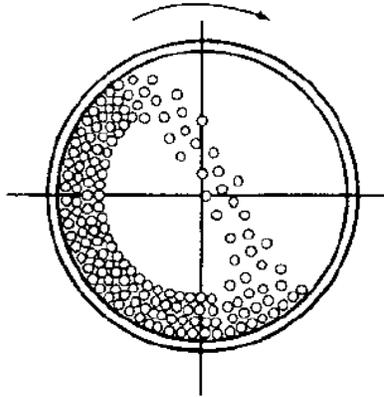


Figura 1.9. Diagrama de molido de bolas convencional [20].

Una vez que se obtiene la mezcla de los polvos, éstos se calcinan a temperaturas adecuadas para que la reacción en estado sólido se lleve a cabo. El tratamiento térmico se lleva a cabo durante varias horas y una vez terminado, los polvos calcinados son nuevamente molidos para reducir el tamaño de partícula y romper la aglomeración de éstas, para su posterior conformación y sinterizado. Es importante romper la aglomeración del polvo para lograr una mejor densificación del material, pues se reducen la cantidad y tamaño de los poros lo que provoca una mejora en las propiedades de la cerámica.

El método es sencillo ya que no utiliza aparatos sofisticados ni reactivos inestables o caros; sin embargo, requiere de elevadas temperaturas para lograr la cristalización de la fase deseada produciéndose, en la mayoría de los casos, fases secundarias no deseadas las cuales afectan las propiedades de la cerámica <sup>10</sup>.

## 1.7 Sinterización

En la etapa de la sinterización, el material es calentado para producir la microestructura deseada. La temperatura se eleva hasta por debajo del punto de fusión de la cerámica, el polvo no se funde, en su lugar, la unión entre sí de las partículas y la reducción de la porosidad (es decir, densificación) del cuerpo, como se requiere en el proceso de fabricación, ocurre por difusión atómica en el estado sólido. Este tipo de sinterización es usualmente referida como *sinterización en estado sólido* <sup>20</sup>. Mientras que la sinterización de estado sólido es el caso más

simple, los procesos que ocurren y sus interacciones pueden ser bastante complejos.

La fuerza directora para la sinterización es la reducción en la energía libre de la superficie de la masa consolidada de las partículas. Esta reducción de la energía puede ser lograda mediante procesos de difusión atómica que llevan tanto a la densificación del material (por transporte de materia desde el interior de los granos hacia los poros) así como el engrosamiento de la microestructura (mediante el reordenamiento de materia entre las diferentes partes de las superficies de los poros sin conducir realmente a un decremento en el volumen del poro). Un problema importante para lograr altas densidades durante la sinterización es el proceso de engrosamiento, ya que reduce la fuerza directora para la densificación. Esta interacción se expresa a veces con la afirmación de que la sinterización implica una competencia entre la densificación y el engrosamiento. El dominio de los procesos de difusión de densificación favorecerá la producción de un cuerpo denso, mientras que el dominio de procesos de engrosamiento favorecerá la producción de un cuerpo altamente poroso.

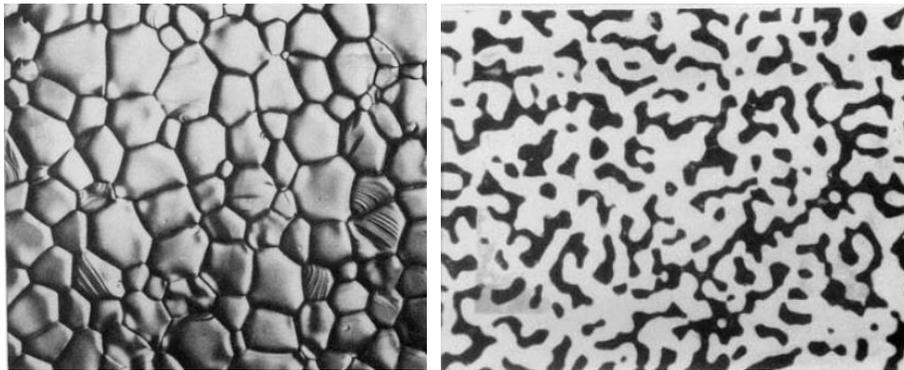


Imagen 1.2. Izquierda: superficie de una cerámica de alúmina en la cual toda la porosidad ha sido removida durante la sinterización del polvo; la microestructura consiste de granos cristalinos y de límites (interfaces) entre ellos. Derecha: microfotografía que muestra la superficie de silicio sinterizado, se observa la formación de una red continua de material sólido (color blanco) y de porosidad (color negro); este cambio microestructural no está acompañado por ningún encogimiento [20].

Los efectos del material clave y los parámetros de procesamiento como la temperatura, el tamaño de la partícula (o grano), presión aplicada y la atmósfera en los procesos de densificación y engrosamiento están bien comprendidas. Las

velocidades de estos procesos se han mejorado por una alta temperatura de sinterización y por un tamaño de partícula fino. La densificación se mejora aún más mediante la aplicación de una presión externa. Una cuestión clave que ha recibido una atención creciente en los últimos años es el efecto de heterogeneidades microestructurales presentes en el material antes de la sinterización (como densidad, tamaño de grano y variaciones en la composición). Ahora se sabe que las heterogeneidades pueden dificultar gravemente la capacidad de alcanzar una alta densidad así como el control adecuado de la microestructura fabricada.

### **1.8 Aplicaciones de los cerámicos piezoeléctricos.**

Las aplicaciones para los cerámicos piezoeléctricos son múltiples, cubren muchas áreas de nuestros lugares de trabajo, hogar, etc. Similar a la mayoría de los materiales, las aplicaciones exitosas de estos cerámicos están fuertemente relacionadas con la relativa facilidad con la cual pueden ser adaptados a servicios útiles y seguros. Esto es, en gran medida, la razón por la que han tenido tanto éxito en los últimos años en la búsqueda de un número creciente de aplicaciones. Su sencillez, su tamaño compacto, su bajo costo y alta fiabilidad son características muy atractivas para su uso <sup>16</sup>.

En cualquiera que sea su aplicación, los piezoeléctricos funcionan usando el efecto directo (generador) o inverso (motor). Cada aplicación requiere ciertas características, dependiendo de las aplicaciones bajo las cuales se utilizará.

Algunos ejemplos de dispositivos que usan cerámicos piezoeléctricos se mencionan a continuación:

Efecto directo (generador): Hidrófonos, micrófonos, fonocaptor, encendedores de gas, acelerómetros, fuentes de alimentación, sensores.

Efecto inverso (motor): Actuadores, altavoces, disparadores de cámaras, impresoras de inyección de tinta, controladores de válvulas, bombas, microposicionadores, nebulizadores, motores ultrasónicos.

Efecto combinado (motor/generador): Sonar, ultrasonidos médicos, transformadores piezoeléctricos.

## Capítulo 2. Métodos de caracterización

### 2.1 Difracción de rayos x

#### 2.1.1 La radiación X

Los rayos X son una radiación electromagnética cuya longitud de onda es cercana al intervalo del Angström ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). Cubren la porción del espectro electromagnético comprendida entre el ultravioleta y los rayos gamma, Figura 2.1, y se producen cuando un haz de electrones, acelerado por un alto voltaje (unas cuantas decenas de kilovolts) incide sobre un blanco metálico. La colisión brusca del haz de electrones con los átomos del metal genera la emisión de rayos X<sup>24</sup>. Son dos los mecanismos primordiales que explican el espectro de rayos X emitidos por un ánodo metálico.

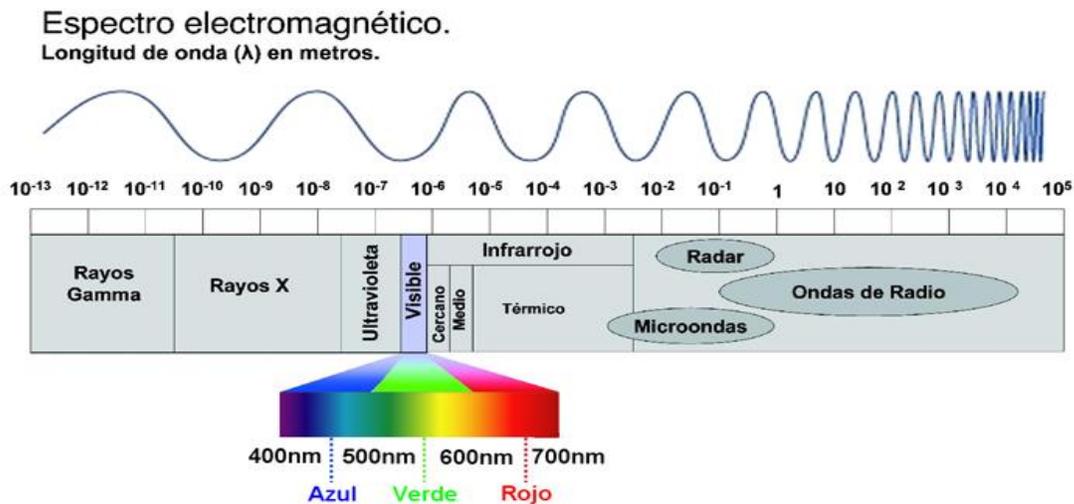


Figura 2.1. Espectro electromagnético.

Por un lado, los electrones incidentes, debido a su alta velocidad, pueden desplazar electrones fuertemente retenidos en el átomo, es decir, electrones cercanos al núcleo, por lo que generan la ionización de los átomos del metal. Cuando la capa interna de un átomo se ioniza de este modo, un electrón de una capa exterior puede ocupar el sitio vacante emitiendo radiación X característico del átomo.

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre la placa de metal rebasa cierto valor, la gráfica de la intensidad de los rayos X producidos en función de su longitud de onda es discontinua y de líneas muy agudas. Este espectro se conoce cómo espectro característico, ya que sus picos se encuentran en longitudes de ondas definidas que dependen del material que constituye el blanco; por lo tanto es un espectro característico del ánodo.

Los electrones de alta velocidad logran ionizar los átomos del blanco al sacar un electrón de una de las capas interiores. Otro electrón, de un nivel de energía mayor, se puede mover para llenar el hueco vacante y, dado que el nuevo nivel tiene una energía menor, la diferencia de energía se emite como un fotón X característico, cuya longitud de onda depende de la diferencia de energía entre los dos niveles mencionados. Las líneas características de este tipo de espectro se llaman K, L o M y corresponden a las transiciones de los orbitales de mayor energía hacia los orbitales K, L o M, es decir, a los orbitales de números cuánticos principales  $n = 1, 2$  o  $3$ . Cuando los dos orbitales de la transición son adyacentes, la línea se conoce cómo  $\alpha$ , pero si están separados por otra capa la línea se llama  $\beta$ . Por lo tanto, la línea Cu  $K\alpha$  se produce, con un blanco de cobre, en el que los átomos perdieron un electrón en el orbital  $n = 1$  y la vacante se llenó con un electrón del orbital  $n = 2$ . La energía del fotón X es la energía debida a la diferencia entre estos dos niveles de energía. Las líneas  $K\alpha$  son las de mayor energía y por ello se las suele escoger para los estudios habituales con difracción de rayos X.

El otro mecanismo de emisión de rayos X consiste en que un electrón rápido puede desacelerarse al pasar a través del intenso campo eléctrico cercano al núcleo de un átomo. La disminución energética del electrón  $\Delta E$ , que se manifiesta como un fotón de rayos X de frecuencia  $\nu$ , queda dada por la ecuación de Einstein:

$$\Delta E_{\text{máx}} = h\nu_{\text{máx}} = eV \quad (2.1)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón y el subíndice “máx” indica que se trata de la energía máxima,  $e$  es la carga del electrón y  $V$  el potencial acelerador. La radiación X producida de este modo es independiente de la naturaleza de los átomos bombardeados y su intensidad varía continuamente en función de la longitud de onda.

En efecto, si se sustituye la frecuencia en términos de la longitud de onda:

$$h\nu_{\text{máx}} = hc/\lambda_{\text{min}} = eV \quad (2.2)$$

y por lo tanto, dado que  $hc/e$  se puede calcular y es constante, se obtiene:

$$\lambda_{\text{min}} = hc/eV = 12\,398/V \quad (2.3)$$

Donde el potencial  $V$  debe medirse en Volts y la longitud de onda mínima se obtiene en Angströms. Esta ecuación muestra que hay un valor mínimo de la longitud de onda que se puede obtener con este proceso y que dicho valor es función del voltaje acelerador de los electrones. La conversión total de la energía de los electrones en rayos X es un evento muy poco probable. En realidad, la intensidad máxima se encuentra a una longitud de onda que es de aproximadamente 1.5 veces  $\lambda_{\text{min}}$ .

### 2.1.2 Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que constituyen el sólido oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente. A cada uno de estos electrones se le puede considerar como un oscilador separado; su amplitud es muy débil si se le compara con la onda incidente, pero todas estas fuentes coherentes interfieren entre sí para dar una onda resultante correspondiente al átomo. El haz difractado en una dirección dada es el que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal.

Si las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos,

las ondas elementales se anulan por interferencia. Así es como un cristal da origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Al medir la intensidad de los rayos X difractados por un material cristalino, se comprueba que hay ciertas direcciones en las que la intensidad es muy alta. La difracción se produce cuando las reflexiones debidas a planos paralelos interfieren constructivamente.

La longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión, pues la dispersión es elástica. Los planos paralelos son equidistantes e infinitos y la distancia interplanar es  $d$ , o bien, si se desea especificar que se trata de la distancia interplanar correspondiente a cierta familia de planos,  $d(hkl)$  Figura 2.2. La onda que se difracta en el primer plano cristalino recorre una distancia menor que la que se difracta en el segundo plano, y esa diferencia de trayectoria es igual a  $AB + BC$ . Para que la interferencia sea constructiva, es decir, para que se observe un pico de difracción en el difractograma, la diferencia de recorrido debe de ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación, es decir, igual a  $n\lambda$ . Estos requisitos se resumen en la siguiente ecuación:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{donde } n = 1, 2, 3\dots) \quad (2.4)$$

Esta fórmula permite estimar las distancias interplanares a partir del ángulo  $\theta$  en el que aparece el pico de difracción, ya que la longitud de onda utilizada es conocida:

$$d = n\lambda / 2\sin\theta \quad (2.5)$$

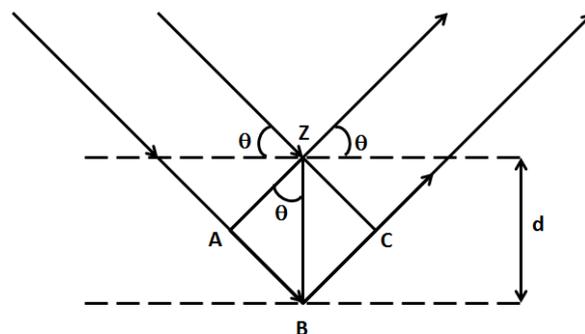


Figura 2.2. Difracción de los rayos X en dos planos.

En la difracción por polvos se supone que la muestra está formada por un número infinito de cristalitos orientados al azar y que la radiación los baña a todos. La orientación de estos cristalitos debe ser totalmente aleatoria y, por lo tanto, la probabilidad de exposición de las familias de planos cristalográficos a la radiación es la misma.

La muestra se coloca frente al haz de rayos X y se mueve un ángulo  $\theta$ , mientras el contador se desplaza un ángulo  $2\theta$ ; ambos respecto al haz incidente. Así, se está siempre en la condición de Bragg, es decir, en caso de que hubiera un reforzamiento de la intensidad, el contador se encontraría en la posición adecuada.

La intensidad medida gracias al contador transmite la señal a la computadora. Se obtiene entonces una gráfica de intensidades en función del ángulo  $2\theta$ , es decir, entre el haz incidente y el haz difractado. La gráfica de las intensidades en función del ángulo  $2\theta$  es un difractograma o patrón de difracción. Se debe no sólo a la identidad de los átomos presentes en la muestra, sino a los planos cristalinos que difractan los rayos X, es decir, a la disposición de dichos átomos en el espacio: es una huella digital del compuesto.



Imagen 2.1. Difractómetro de rayos X.

### 2.1.3 Método Rietveld

Tradicionalmente, la manera más precisa de determinar una estructura desconocida era crecer un monocristal y llevar a cabo el análisis en un difractómetro, se trata del método de cristal único. Sin embargo, hay sustancias que no forman monocristales suficientemente grandes. En estos casos el método Rietveld resulta muy útil. Lo que se refina son los parámetros del modelo estructural propuesto y no el patrón de difracción, en efecto, un patrón de difracción de rayos X puede considerarse como una colección de perfiles de picos separados, cada uno de los cuales tiene su propia altura, posición, ancho y cola, la cual decae gradualmente en función de la distancia del máximo del pico, así como un área integrada que es proporcional a la intensidad de Bragg. En cualquier patrón de difracción (excepto en los que por su sencillez no se requiere un ajuste de Rietveld), estos perfiles se traslapan total o parcialmente y no se resuelven. Una de las características más importantes del método de Rietveld es justamente que no se hace ningún intento por asignar el pico a una reflexión particular de Bragg ni de resolver los traslapes. Por ello, se vuelve necesaria la existencia de un modelo relativamente exacto al inicio. El método, se insiste, es un método de refinamiento y no un método de resolución de estructuras.

El método, desarrollado originalmente por Rietveld a finales de los años setenta, se ha revisado por completo y ahora se puede utilizar mediante paquetes de cómputo usando un difractómetro moderno acoplado a una computadora, pues se manejan muchos datos y el usuario debe intervenir constantemente para conseguir el mejor ajuste. Se debe partir de un modelo atómico de la estructura cristalina, como ya se dijo, y de un difractograma digitalizado de muy alta calidad medido en barrido por pasos con un tamaño de paso típico entre  $0.01$  y  $0.05^\circ$ . Hoy en día, el método de Rietveld resulta rápido y económico, siempre y cuando el modelo propuesto sea adecuado. El criterio para determinar si la estructura obtenida resulta ser satisfactoria es la correspondencia entre el difractograma experimental y el teórico obtenido con la estructura refinada. En el caso ideal, la única diferencia debe ser el fondo y el ruido de la señal <sup>24</sup>.

## 2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope) en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM) <sup>25</sup>.

El microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El SEM se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención de la imagen y de análisis <sup>26</sup>, figura 2.3.

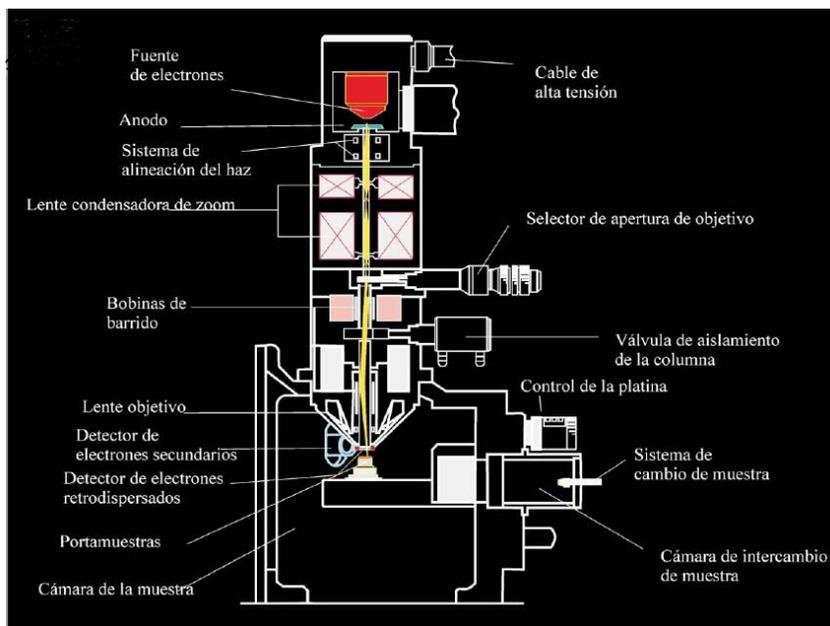


Figura 2.3. Estructura interna del SEM [26].

El corazón de cualquier microscopio electrónico es la fuente de electrones. De hecho, la fuente de electrones dentro de los microscopios es idéntica a las que operan dentro de las televisiones. Detrás del monitor de la televisión hay un tubo de rayos catódicos, que contiene tres filamentos de tungsteno. Los electrones generados de estos filamentos son acelerados hacia un ánodo que está recubierto con partículas de fósforo, que emite luz de color rojo, verde o azul al ser golpeado con electrones. Esta luz es enfocada sobre los píxeles individuales que conforman el monitor. La imagen que se ve en el monitor es el resultado de las fuentes de electrones siendo escaneados secuencialmente de izquierda a derecha en una fracción de segundo, proceso conocido como *rastering*. Este es el modo exacto en el que operan los microscopios electrónicos de barrido, donde el haz de electrones enfocado se le permite barrer a través de regiones seleccionadas en una muestra<sup>15</sup>. Los electrones son generados al pasar grandes corrientes a través de filamentos de tungsteno, resultando en temperaturas del orden de 2,700–2,900 K.

Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, alrededor de  $10^{-7}$  Torr, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire<sup>25</sup>. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito; pueden emplearse también oro o aluminio).

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios (SE), de electrones retrodispersados (BSE) (Figura 2.4 y 2.5) y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada en una pantalla de televisión convencional.

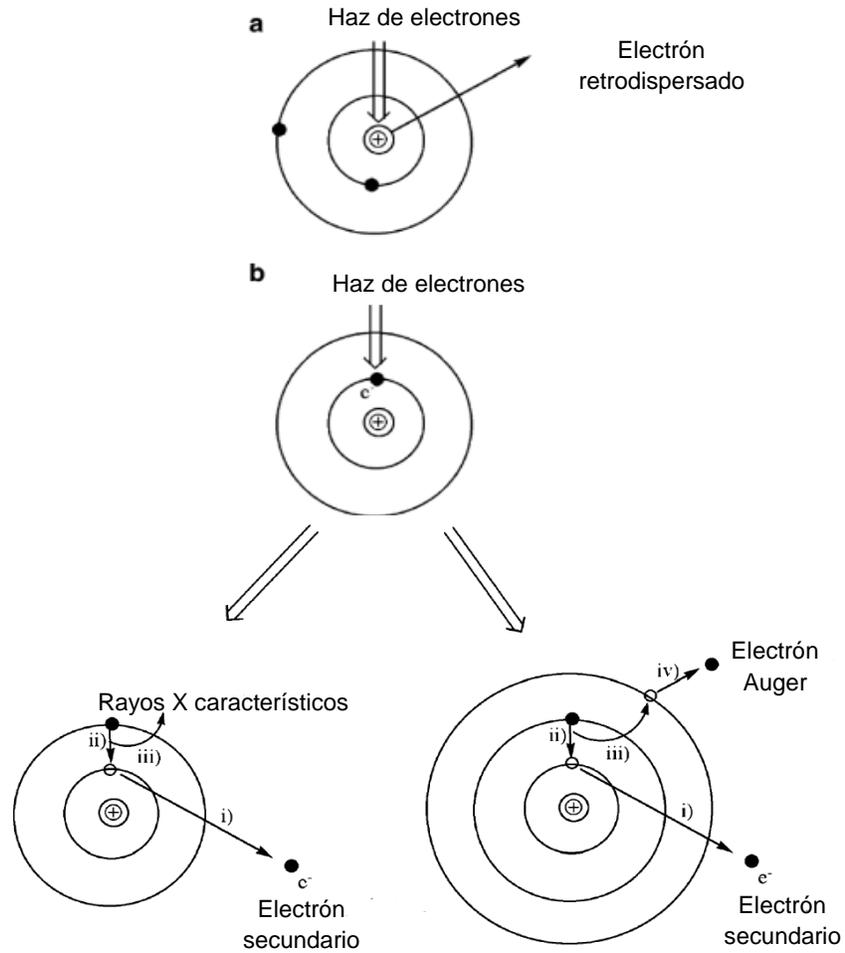


Figura 2.4. Tipos de las posibles interacciones entre el rayo primario de electrones y a) el núcleo de los átomos de la superficie y b) electrones de los átomos de la superficie que comprende la muestra [13].

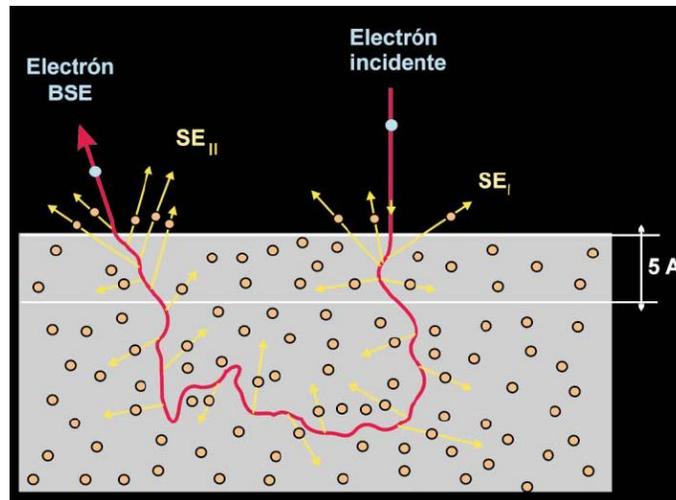


Figura 2.5. Interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y producción de electrones secundarios. Nótese que sólo pueden escapar los electrones secundarios generados durante la entrada de los electrones incidentes (SE I) o durante su salida (SE II) en los primeros nanómetros por debajo de la superficie, el resto es absorbido por la muestra. Los electrones incidentes tienen una trayectoria de zig.zag dentro de la muestra y pueden acabar siendo reflejados (electrones retrodispersados) o absorbidos [26].

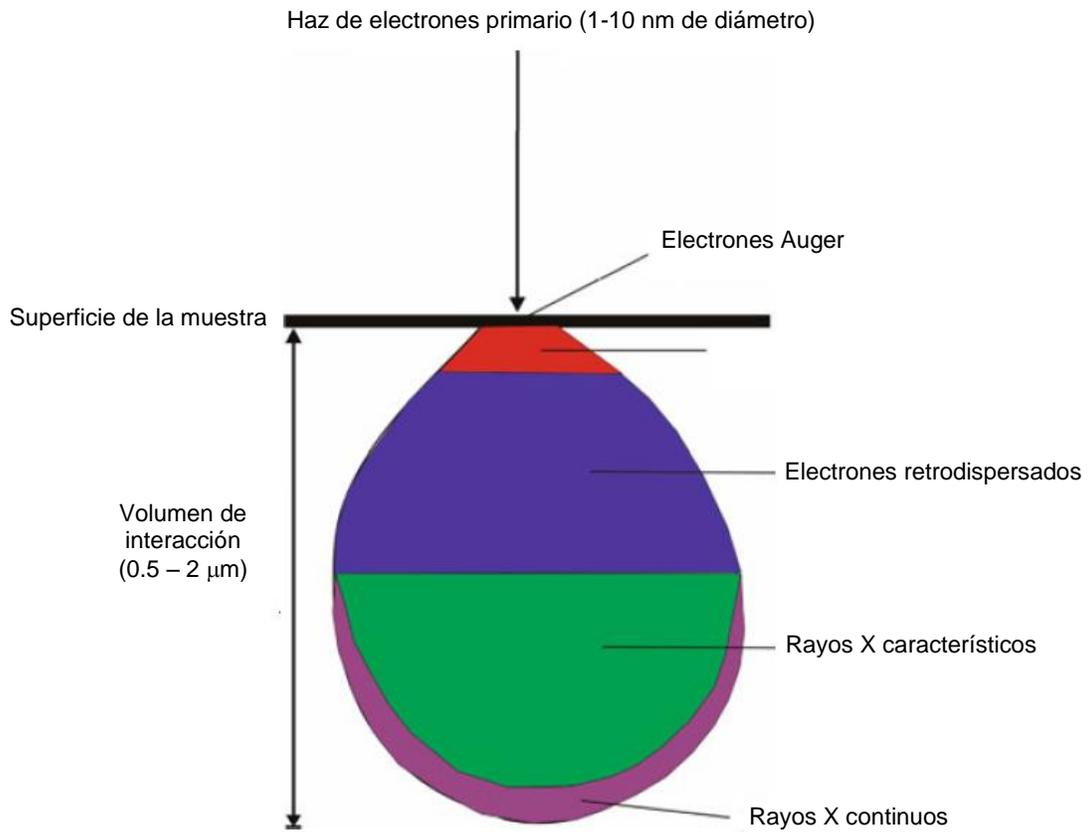


Figura 2.6. Ilustración de la interacción de volumen de la muestra y las partículas correspondientes emitidas desde las profundidades de la muestra. El volumen exacto dependerá del voltaje de aceleración del haz de electrones y la composición de la muestra [4].

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra se clasifican en elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas modifican la trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía (Figura 2.7).

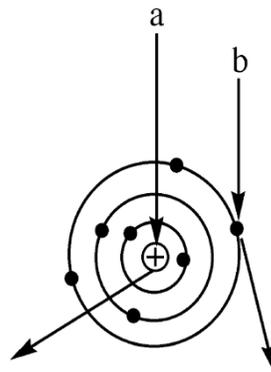


Figura 2.7. Esquema de interacciones específicas entre el haz de electrones y el átomo de la muestra. Se muestra en (a) electrones dispersados elásticamente y en (b) electrones dispersados inelásticamente.

La interacción entre la fuente de electrones y los núcleos atómicos dan lugar a la dispersión elástica, la cual resulta en un ángulo de deflexión grande del haz electrónico con poca o ninguna pérdida de energía. En comparación, interacciones electrón-electrón entre la fuente y la nube electrónica de átomos individuales provocan ángulos de deflexión pequeños con una significativa pérdida de energía, conocida como dispersión inelástica.

Los electrones secundarios (*secondary electrons*, SE) son electrones de la muestra que son emitidos durante las colisiones inelásticas. En cambio, los electrones retrodispersados (*backscattered electrons*, BSE) son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas (Figura ante anterior).

Los electrones secundarios tienen, por convenio, una energía menor de 50 eV. El número de electrones secundarios que se produce durante el bombardeo de la muestra varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, pero, en cambio, el número atómico promedio de los elementos presentes en la muestra tiene poca influencia y el número de electrones retrodispersados aumenta casi linealmente con el número atómico Z (Figura 2.8).

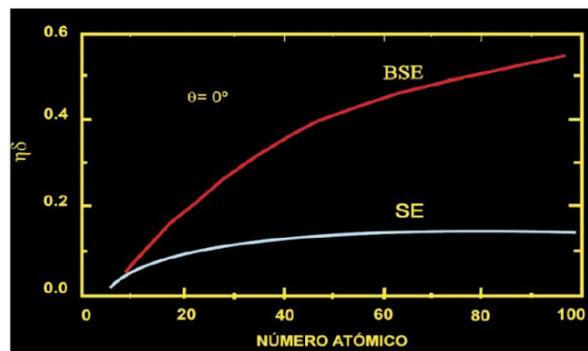


Figura 2.8. Comparación del número de electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE) producidos en las mismas condiciones experimentales en función del número atómico de la muestra. Nótese el crecimiento casi lineal de los electrones retrodispersados al aumentar el número atómico [26].

Por consiguiente, si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector; en la pantalla, se apreciarán unas zonas iluminadas (correspondientes a zonas que producen muchos electrones secundarios), otras zonas de sombra (zonas que producen pocos electrones secundarios) y zonas con diferentes claroscuros (con diversas producciones intermedias de electrones secundarios). Es precisamente esta asociación de zonas iluminadas, oscuras y clarascuras lo que da una sensación de relieve (imagen 2.2).

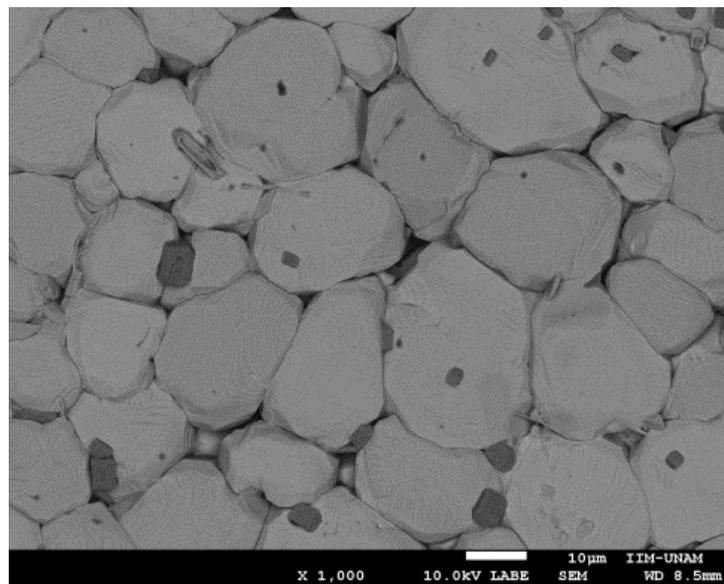


Imagen 2.2. Imagen SEM de la superficie de un cerámico tipo BCTZ.

Los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm. Todo ello encuentra aplicación, por ejemplo, en el estudio de detalle de la morfología de granos o de microcristales.

El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados.

Por consiguiente, los minerales pesados emiten más electrones retrodispersados que los ligeros, de modo que los detectores captan mucha más intensidad y, por tanto, transmiten a la pantalla una imagen brillante. Así pues, las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras. Por tanto, los detectores de electrones retrodispersados son muy útiles para obtener imágenes de los cambios composicionales (mapas de contraste de Z), obteniéndose los mejores resultados sobre muestras pulidas. Como aplicaciones de estos principios, por ejemplo, destaca la posibilidad de poner de manifiesto regiones intracristalinas, incluso aquéllas que puedan ser progresivas; también son muy útiles para obtener secuencias de cristalización a microescala.

Por otra parte, durante las colisiones inelásticas, los electrones incidentes pueden arrancar electrones de las capas más profundas de los átomos, siempre y cuando la energía del electrón incidente sea superior al umbral de ionización de la capa atómica en cuestión. Cuando un átomo tiene una vacante en una capa interna, se produce un salto de un electrón de una capa superior para llenar dicha vacante, que dejará otra vacante en la capa superior. Ésta se llenará a su vez mediante un salto electrónico de una capa superior y así sucesivamente. Durante cada salto, el átomo puede emitir rayos X característicos, que se denominan así ya que su energía es “característica” de cada elemento químico (la energía de una onda de rayos X es igual a la diferencia de energías de los niveles atómicos involucrados). Como resultado del impacto electrónico, el átomo emite una familia de rayos X característicos.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra.

Este espectro se genera en muy pocos segundos y la identificación del elemento que genera cada uno de los picos es inmediata, de modo que el análisis cualitativo de todos los elementos químicos (a partir del berilio) presentes en la muestra por encima del límite de detección del método puede realizarse en escasos segundos. Por tanto, este método es práctico (en tiempo y costo) para realizar análisis cualitativos puntuales. Puesto que el haz de electrones que excita la muestra puede ser muy fino (menos de  $1\ \mu\text{m}$ ), el uso del EDS en el SEM permite identificar los elementos presentes en volúmenes de muestra inferiores a  $1\ \mu\text{m}^3$ ; además, como se puede trabajar con corrientes de sonda muy bajas, el daño debido a la radiación es bajo y por tanto es un método poco destructivo y puede aplicarse al estudio de minerales lábiles, en particular, algunos minerales hidratados que aparecen como productos de alteración de balsas de residuos y que tienen implicaciones medioambientales.

Por otra parte, la intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad del mismo que haya en la muestra, de modo que el espectro en energía de los rayos X emitidos (intensidad versus energía) contiene dos niveles de información: por una parte, al espectro continuo se le superpone el espectro característico, en el que la posición de cada pico indica la energía de una radiación X característica de un elemento; por otra parte, la intensidad de cada pico (o lo que es lo mismo, la altura del mismo), es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra. Por tanto, puede utilizarse este método para determinar la composición química de un volumen de muestra que, si lo deseamos, puede ser puntual, del orden de  $1\ \mu\text{m}^3$ .

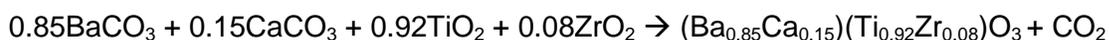
## Capítulo 3. Parte experimental

### 3.1 Síntesis por estado sólido de la serie de soluciones sólidas: $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ $x = 0.08, 0.10, 0.12$ y $0.15$

Se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos  $\text{BaCO}_3$  Analytyka® reactivo A.C.S. 99%;  $\text{CaCO}_3$  Fluka® 99%, (los carbonatos fueron previamente deshidratados en una mufla a  $200^\circ\text{C}$  por 40 minutos);  $\text{TiO}_2$  Aldrich® 99% y  $\text{ZrO}_2$  Riedel-de Haën® 99%.

Los cuatro reactivos se molieron en un mortero de ágata durante 30 minutos usando como dispersante acetona marca Fluka®. Se dejó evaporar la acetona, la mezcla se calcinó a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 horas en una mufla Thermolyne 46100®. Luego de la calcinación el polvo se colocó en un recipiente de plástico limpio y seco, se agregaron bolas de zirconia marca Zirmil® 1,1/1,4 hasta la mitad y etanol absoluto anhidro J. B. Baker®, el recipiente cerrado se colocó horizontalmente en rodillos giratorios, el polvo se molió 12 horas. Al término de la molienda, el polvo dispersado en el etanol se depositó en una caja de Petri para la evaporación del disolvente. El polvo seco se guardó en su respectivo recipiente.

Las reacciones son las siguientes:



### 3.2 Síntesis por ruta Pechini.

Composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$

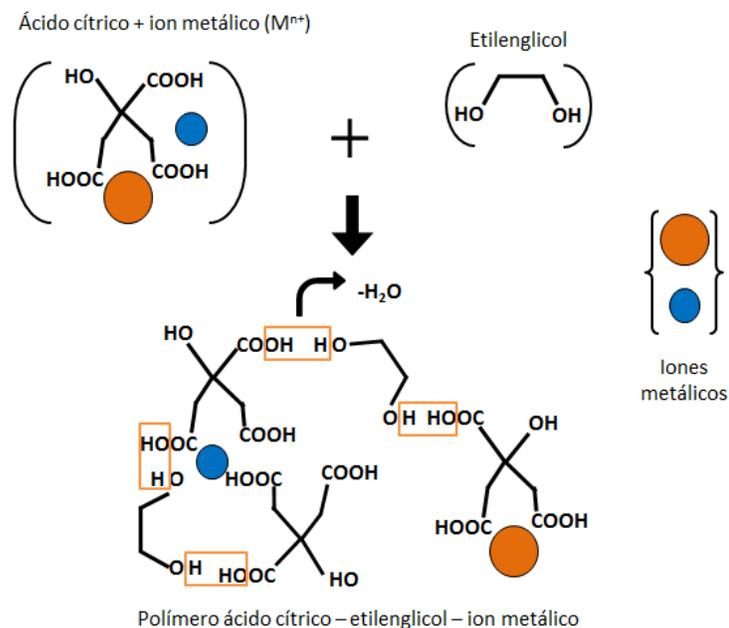
En 50 ml de etanol absoluto anhidro J. B. Baker® se agregaron las cantidades estequiométricas de isopropóxido de Titanio Aldrich® 97% de propóxido de Zirconio Aldrich® 70% con agitación y sin calentamiento.

Se pesaron las cantidades estequiométricas de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  Sigma-Aldrich® reactivo A.C.S. 99% y de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich® reactivo A.C.S. 99%; estas sales se disolvieron completamente en agua desionizada a 70°C.

La disolución de los nitratos se vertió en el recipiente con los alcóxidos estabilizados con etanol. Enseguida se agregaron el ácido cítrico monohidratado Sigma-Aldrich® reactivo A.C.S. 99.5% y el etilenglicol Sigma®. La relación ácido cítrico-etilenglicol fue de 1:4<sup>19, 20</sup>.

La mezcla se dejó en agitación por 30 minutos sin calentamiento, terminado este tiempo se elevó la temperatura hasta 120°C con agitación constante. La reacción se dejó evaporar hasta obtener una resina.

La reacción de polimerización es la siguiente:



La resina se pre-calcinó a 300°C por 30 minutos una mufla Thermolyne 46100®, se obtuvo un polvo color café que posteriormente se calcinó a 1050°C por 2 horas.

Luego de la calcinación el polvo color blanco se colocó en un recipiente de plástico limpio y seco, se agregaron bolas de zirconia marca Zirmil® 1,1/1,4 hasta la mitad y etanol absoluto anhidro J. B. Baker®, el recipiente cerrado se colocó horizontalmente en rodillos giratorios, el polvo se molió 12 horas. Al término de la molienda, el polvo dispersado en el etanol se depositó en una caja de Petri para la evaporación del disolvente. El polvo seco se guardó en su respectivo recipiente.

Composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$

Para esta composición se siguió el mismo procedimiento de síntesis y molienda antes descrito, con las cantidades estequiométricas respectivas.

### **3.3 Procesamiento de pastillas**

Para cada composición sintetizada por estado sólido se hicieron pastillas aplicándoles una presión de 5 toneladas en una prensa Specac®. Las pastillas se sinterizaron a 1350°C, 1400°C y 1450°C por dos horas. Se pulieron hasta tener un espesor de 1mm. Se midió su diámetro y se les determinó su densidad.

Para los polvos sintetizados por la ruta Pechini se hicieron pastillas de cada composición, aplicándoles una presión de 5 toneladas en una prensa Specac®. Las pastillas se sinterizaron a 1350°C por dos horas. Se pulieron hasta tener un espesor de 1mm. Se midió su diámetro y se les determinó su densidad.

Los polvos y pastillas se caracterizaron en un difractómetro de rayos X D8-Bruker, con una lámpara de cobre  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  y en un rango de 20° a 90°. También se caracterizó mediante SEM utilizando un JEOL7600F a 2 kV.

Para la determinación de la densidad de las pastillas se empleó el método de Arquímedes, usando una balanza Mettler Toledo AB104-S: La pastilla se pesó en aire y luego sumergida en agua destilada, en este paso se registró el peso cuando ya no variaba.

La fórmula empleada es:

$$\rho = \frac{m - (0.00129 * m')}{m - m'} \quad (3.1)$$

Dónde:

$\rho$  = la densidad de la pastilla

$m$  = masa de la pastilla en aire

$m'$  = masa de la pastilla sumergida en agua

0.00129 = una constante

Para cada pastilla la medición se realizó tres veces y se obtuvo un promedio.

A las pastillas pulidas se les aplicaron electrodos de pintura de plata, se secaron en una mufla a 600°C por 30 minutos y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

Cada pastilla con electrodos se polarizó sumergida en aceite con un campo eléctrico de 2 kV por 30 min a temperatura ambiente. Pasadas 24 horas de la polarización se les determinó su  $d_{33}$  en un equipo YE2730A  $d_{33}$  meter, las constantes  $d_{31}$ ,  $\epsilon_{33}$  y  $k_p$  se calcularon con un equipo Agilent modelo 4294A programado para muestras polarizadas.

Para aquellas pastillas que no les fue posible calcular las constante  $k_p$ , se usaron sus frecuencias de resonancia ( $F_s$ ) y de anti resonancia ( $F_p$ ) para obtener el valor de su  $k_p$  mediante la fórmula:

$$k_p = \sqrt{\frac{(2.529)(F_p - F_s)}{F_s}} \quad (3.2)$$

La constante  $g_{33}$  se calculó con la siguiente fórmula:

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}} \quad (3.3)$$

Las pastillas se depolarizaron a 500°C por 30 minutos, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Para cada pastilla se hizo la gráfica de la constante dieléctrica y su tangente de pérdida contra la temperatura, de 23 a 200°C, mediante un equipo Agilent modelo 4294A, programado para muestras depolarizadas.

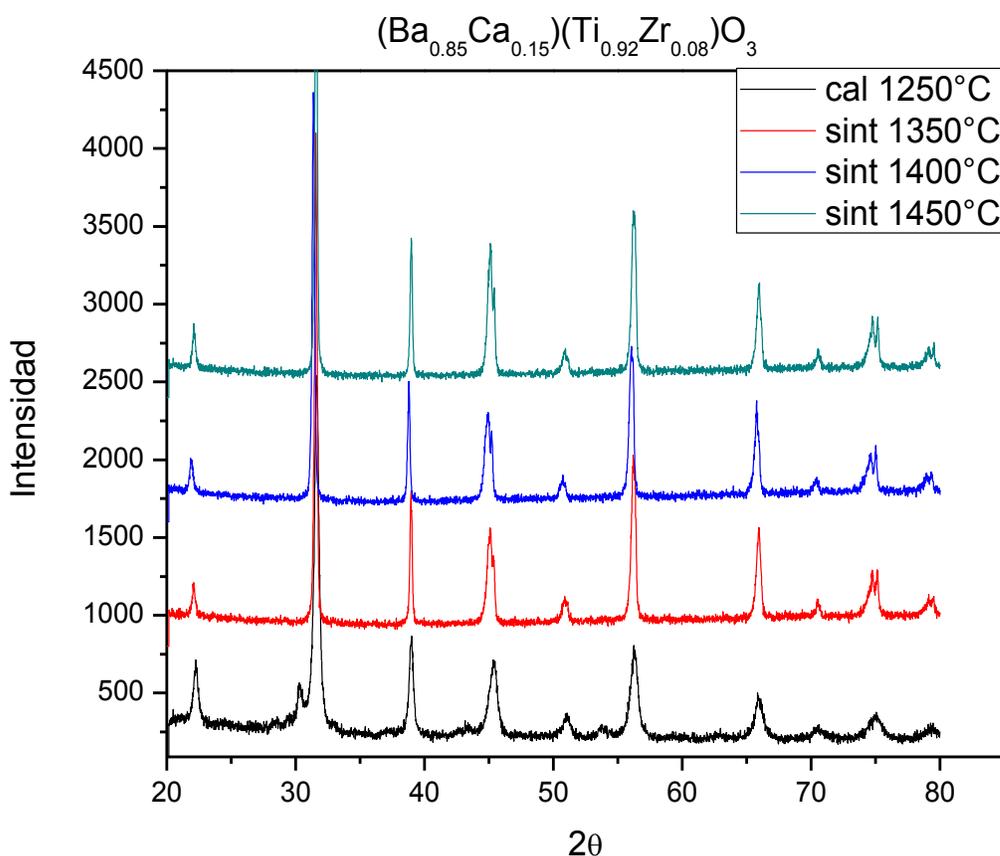
## Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados.

Las pastillas sintetizadas por la ruta Pechini así como la composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$  (BCTZ  $x = 0.15$ ) por estado sólido no se polarizaron bajo la acción del campo eléctrico a las que fueron sometidas. Por lo tanto, sólo se presentan los resultados de las pastillas obtenidas por estado sólido con composiciones:

$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$  (BCTZ  $x = 0.12$ ),  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  (BCTZ  $x = 0.10$ ) y  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$  (BCTZ  $x = 0.08$ ), las cuales si mostraron señal de haberse polarizado.

### 4.1 Análisis por difracción de Rayos X

Se obtuvieron los difractogramas del polvo y de las pastillas sinterizadas a  $1350^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$ , los cuales se pueden observar en la figura 4.1.



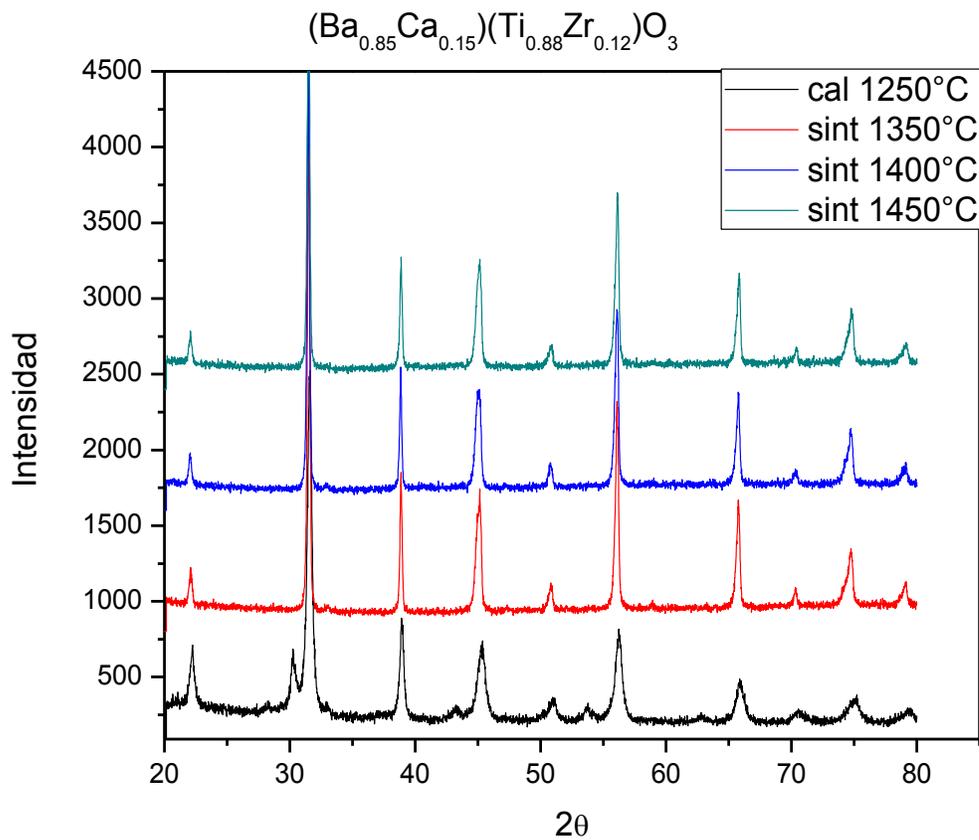
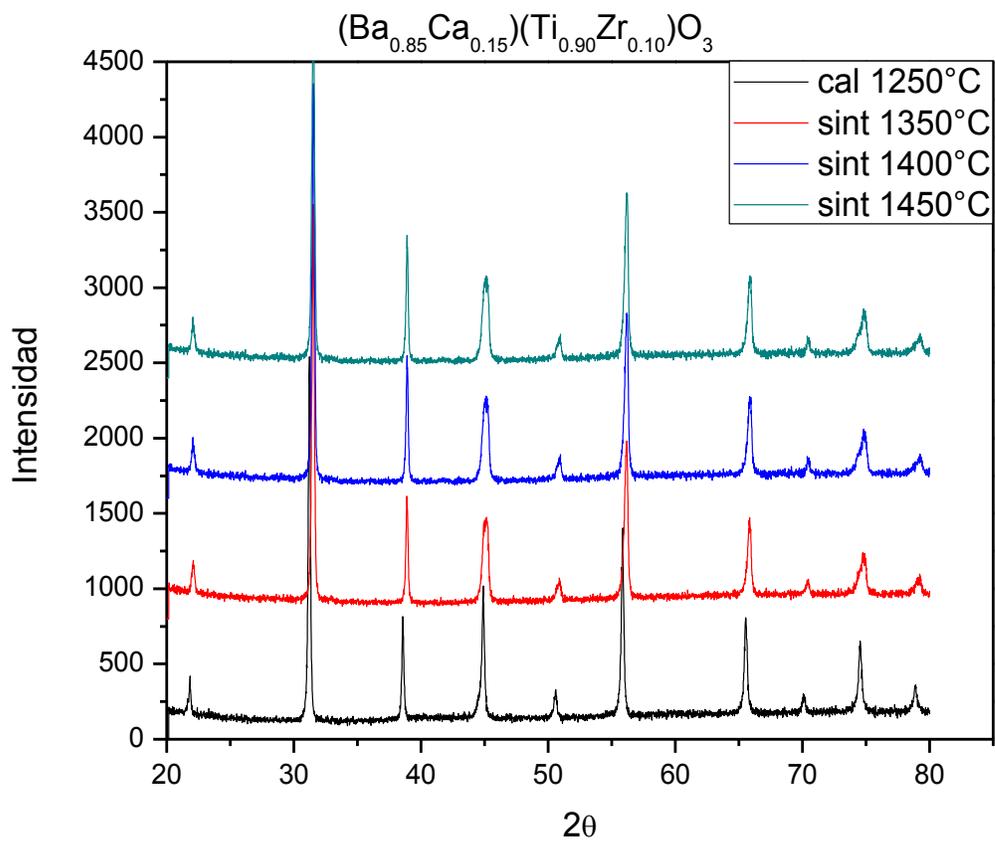


Figura 4.1. Difractogramas del polvo y de las pastillas sinterizadas.

En el difractograma correspondiente al polvo, se pueden observar las reflexiones características de la estructura de la perovskita; sin embargo, también se pueden observar impurezas, con reflexiones en los valores de  $2\theta = 30^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $54^\circ$ . Dichas impurezas fueron identificadas como carbonatos de calcio.

Las pastillas sinterizadas también presentaron impurezas, pero se logró eliminarlas puliéndolas. Esto se confirmó al obtener nuevamente los patrones de DRX, observándose una fase pura. También se pudo comprobar mediante imágenes SEM que las impurezas sólo eran superficiales, ya que se observaron varias muestras fracturadas las cuales no presentaban fases secundarias en su interior.

Lo anterior se debe a que durante el proceso de sinterización, las altas temperaturas provocan que las impurezas salgan del cuerpo del material, haciendo que solamente queden en su superficie.

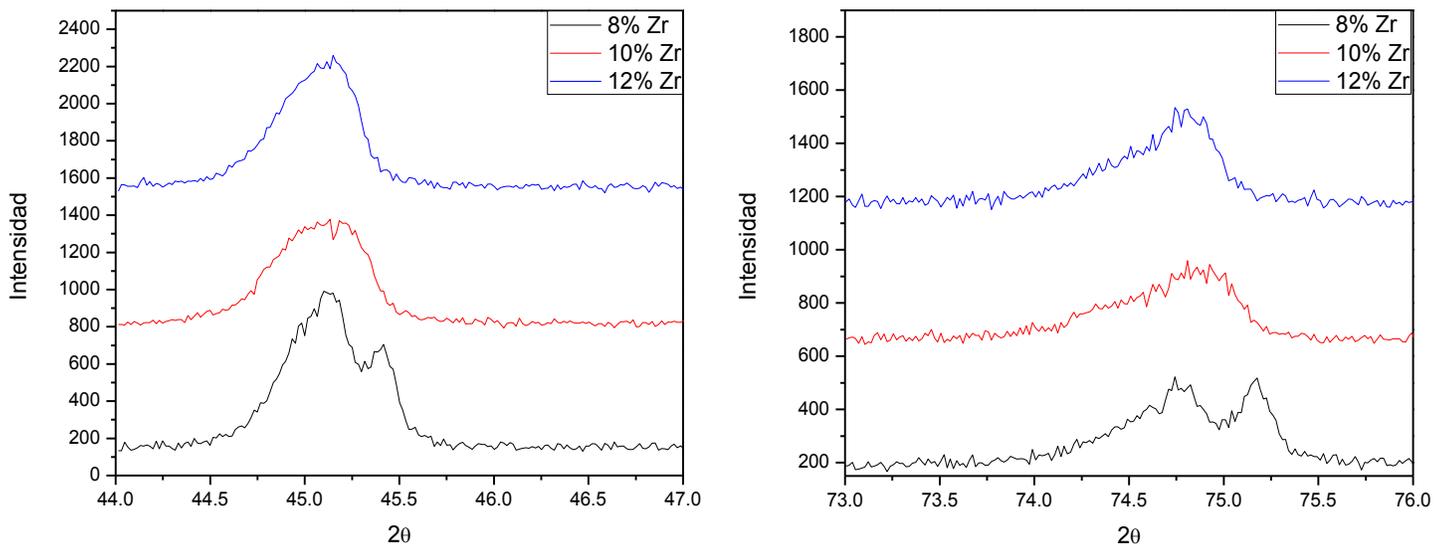


Figura 4.2. Traslapo de los picos entre los valores  $44^\circ$ - $47^\circ$  y  $73^\circ$ - $76^\circ$  de las tres composiciones.

En la estructura de la perovskita el Ti está siendo sustituido por el Zr, lo que provoca que la celda se deforme debido a la diferencia de sus radios iónicos ( $Zr^{4+} = 72$  pm;  $Ti^{4+} = 60.5$  pm) <sup>27</sup>. La deformación de la celda se puede observar en la figura 4.2, donde se hace un acercamiento a las reflexiones ubicadas en los

valores de  $2\theta = 44^\circ\text{-}47^\circ$  y  $73^\circ\text{-}76^\circ$ . A mayor contenido de Zr las reflexiones gradualmente se unen, lo que confirma una transición de fase<sup>5, 6, 28</sup>.

Con el incremento del contenido de Zr ( $x < 0.1$ ), la simetría de la cerámica es romboédrica. El intervalo entre las reflexiones mostradas se hace cada vez más pequeño, lo que indica la coexistencia de la fase romboédrica y tetragonal. La fase cúbica aparece y se incrementa continuamente con el incremento en el porcentaje de Zr ( $x \geq 0.1$ ) dónde los picos se traslapan para formar uno solo.

Así mismo, el  $\text{Ba}^{2+}$  es sustituido por el  $\text{Ca}^{2+}$ ; sin embargo, no se puede hacer una comparación como en el párrafo anterior debido a que en este trabajo no se modificó la estequiometría de estos dos iones.

En los difractogramas de cada composición, se observó que la temperatura de sinterización no afecta de alguna manera a la estructura de la celda, ya que los patrones de  $1350^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  y  $1450^\circ\text{C}$  son iguales, no hubo corrimientos o traslape de picos, como se observó entre las diferentes composiciones.

Los difractogramas correspondientes a los polvos y pastillas del BCTZ sintetizados por la ruta Pechini también mostraron las reflexiones características correspondientes al titanato de bario.

Se puede observar que en este caso los polvos se obtuvieron sin impurezas. Las pastillas previamente pulidas, al igual que las pastillas por estado sólido, también presentaron fase pura.

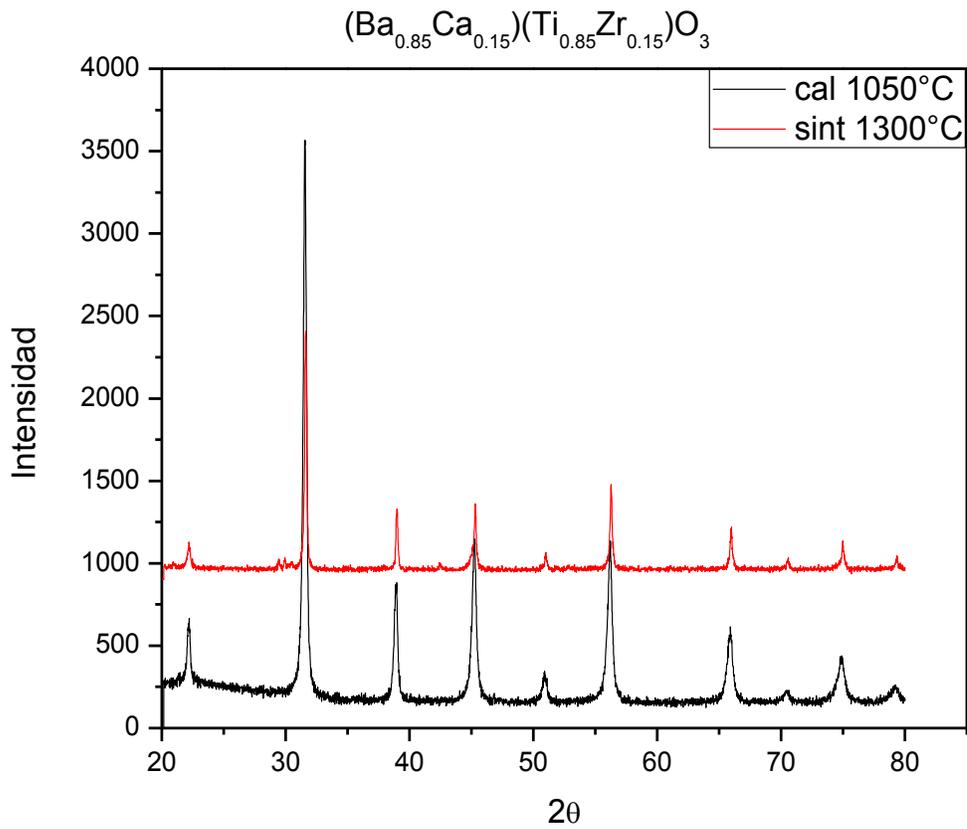
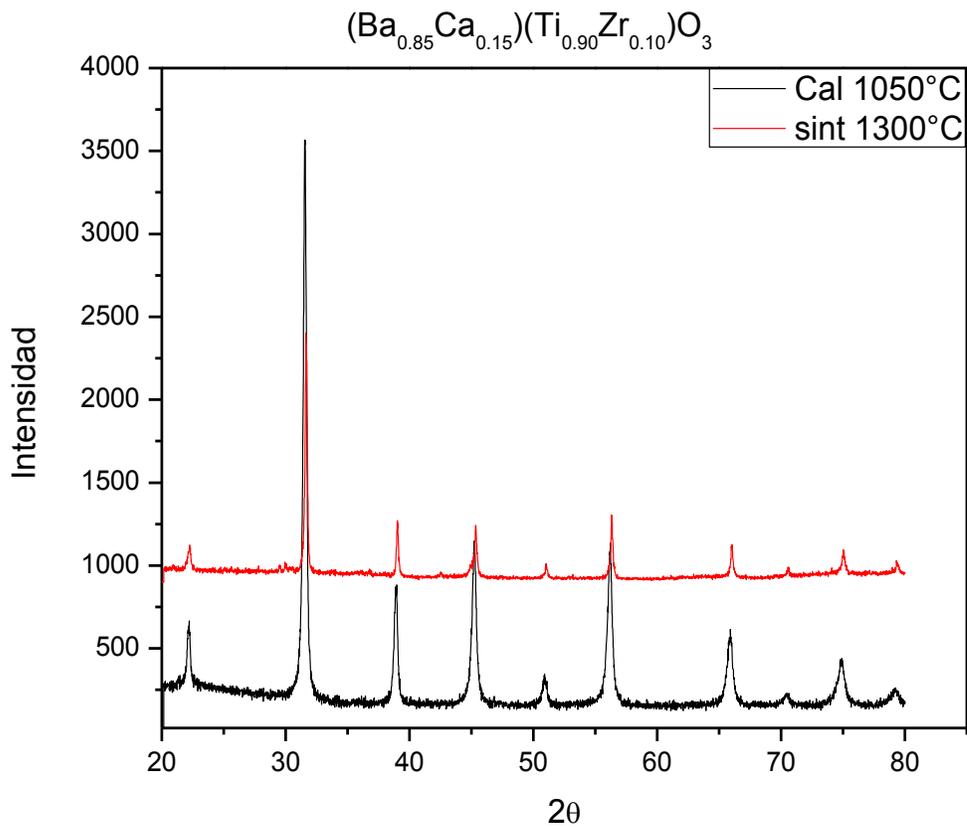


Figura 4.3. Difractogramas correspondientes al polvo y pastillas del compuesto BCTZ sintetizado por ruta Pechini.

## 4.2 Análisis por SEM

Como se mencionó anteriormente, las pastillas sinterizadas presentaron una fase secundaria en su superficie, pero al analizar las fracturas de las pastillas mediante SEM se comprobó que en su interior sólo existía la fase pura del compuesto.

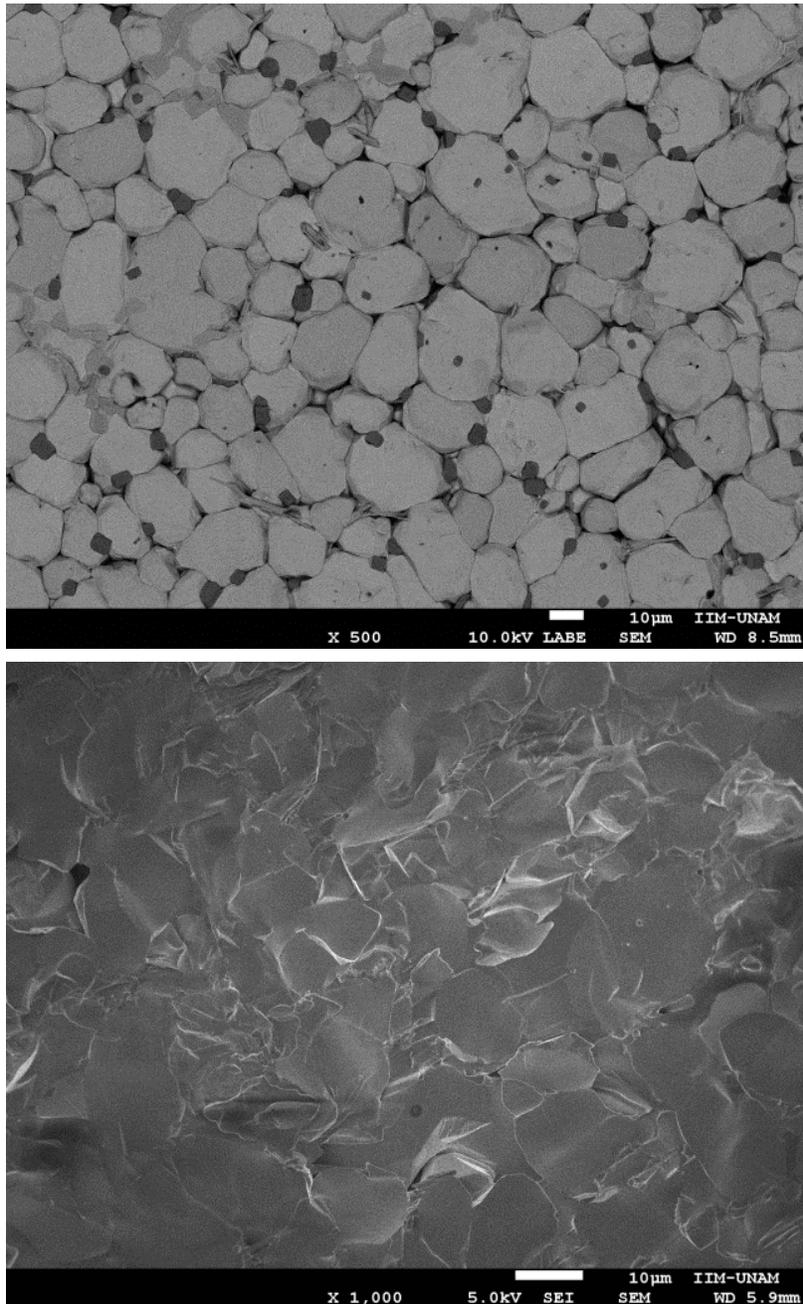


Imagen 4.1. Arriba, micrografía SEM de la superficie de la pastilla sinterizada sin pulir. Abajo, micrografía SEM de la fractura de la misma pastilla.

Las micrografías de la imagen 4.1 corresponden a la pastilla con composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  sinterizada a  $1400^\circ\text{C}$ . La primera micrografía es de la superficie de la pastilla, se puede observar que existen dos fases, la fase del compuesto BCTZ, granos grandes y claros; y la fase secundaria, granos pequeños y oscuros. La segunda micrografía es de la fractura de la pastilla, en la que se puede apreciar una sola fase homogénea, correspondiente al compuesto puro BCTZ. De esta manera, al pulir la pastilla hasta un espesor de 1 mm (imagen 4.2) se asegura tener la fase pura del compuesto para posteriormente polarizar y realizar las mediciones de sus constantes piezoeléctricas, con la seguridad de que ningún otro compuesto afectará los resultados.

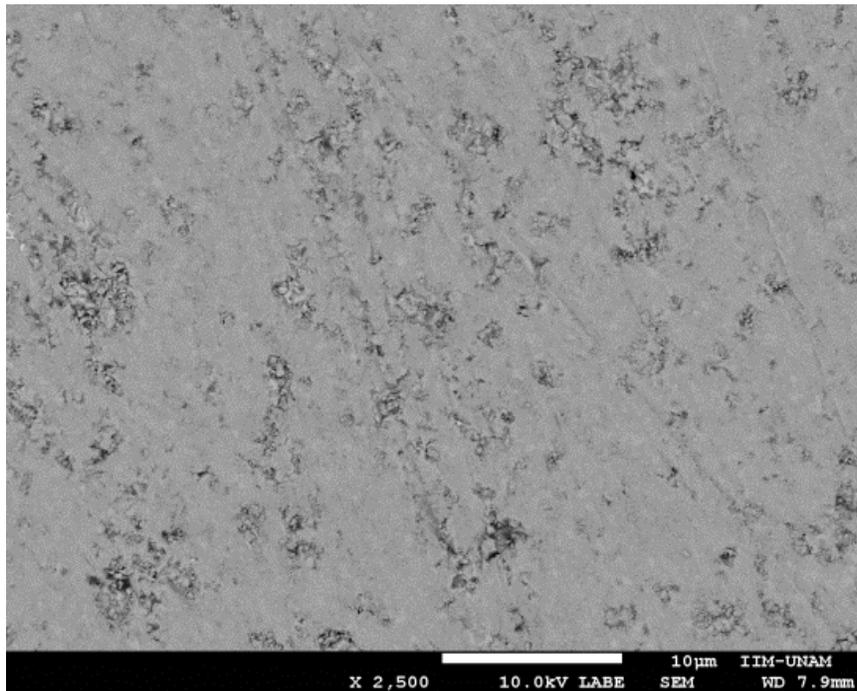


Imagen 4.2 Micrografía de la superficie pulida de la pastilla con composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ . No se observan fases secundarias.

El mismo fenómeno se observa en las pastillas sintetizadas por la ruta Pechini, mientras que en su superficie existen dos fases, la fractura de la pastilla revela que en su interior se encuentra la fase pura (imagen 4.3).

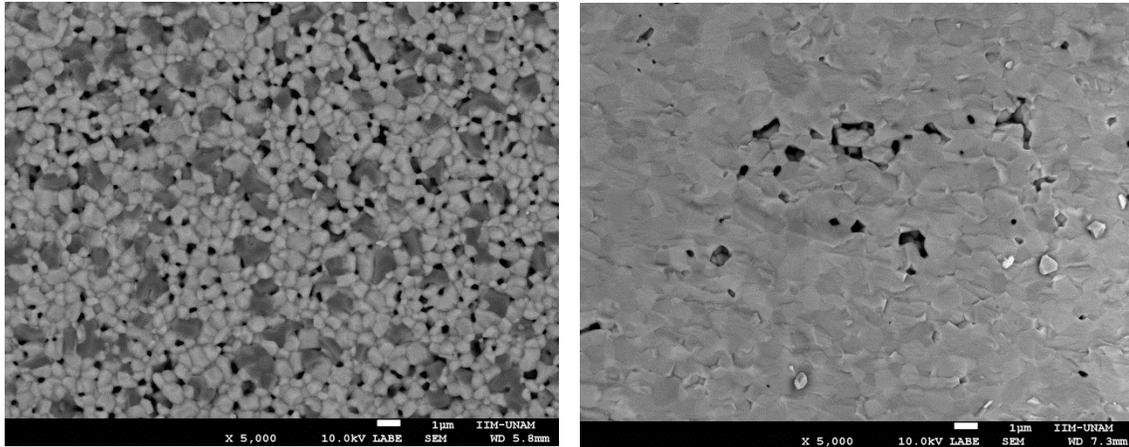
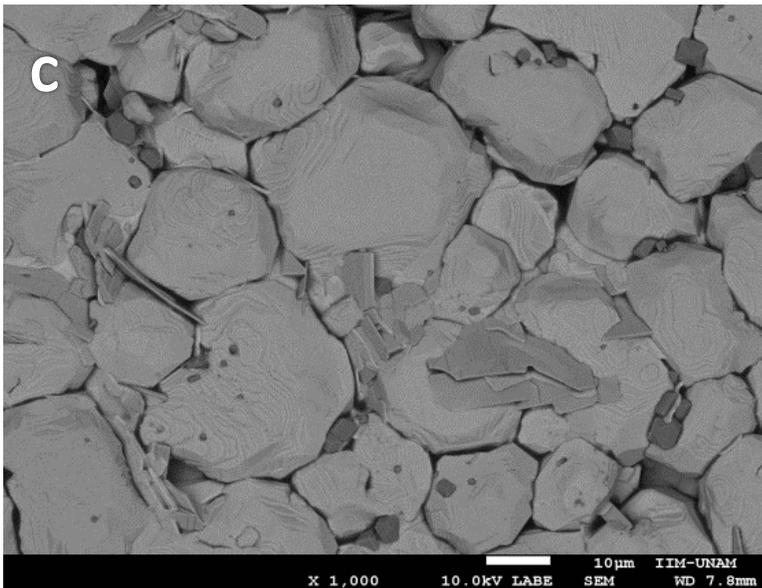
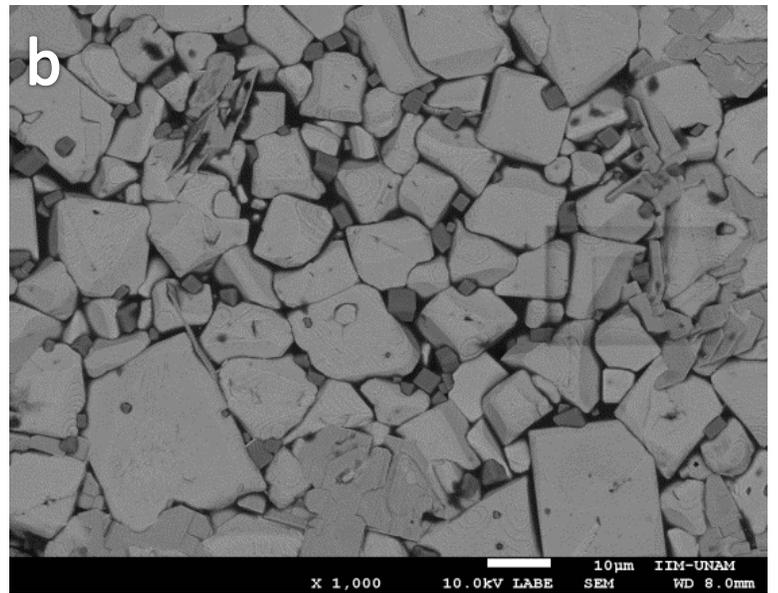
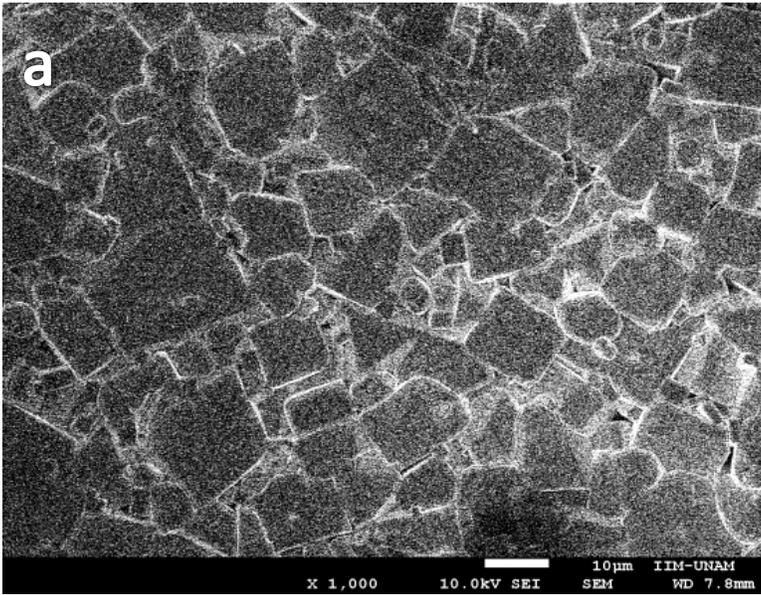


Imagen 4.3. Izquierda, micrografía SEM de la superficie de la pastilla sinterizada a 1300°C sin pulir con composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  sintetizada por ruta Pechini. Derecha, micrografía SEM de la fractura de la misma pastilla.

En la imagen anterior también puede observarse que el tamaño de grano es menor comparado con el tamaño de grano de las pastillas sintetizadas por estado sólido. Además, tanto en la superficie como en el interior de las pastillas existen poros, los cuales afectan las propiedades piezoeléctricas del material <sup>20</sup>. En este caso estas pastillas no presentaron señal haberse polarizado bajo un campo eléctrico.

Mediante las micrografías SEM se pudo ver el efecto que tiene la temperatura de sinterización en el crecimiento de los granos. Al aumentar la temperatura de sinterización aumenta el tamaño de grano <sup>7, 8, 29</sup>.



**Imagen 4.4. Micrografías del compuesto  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$  sinterizadas a a) 1350°C, b) 1400°C, c) 1450°C.**

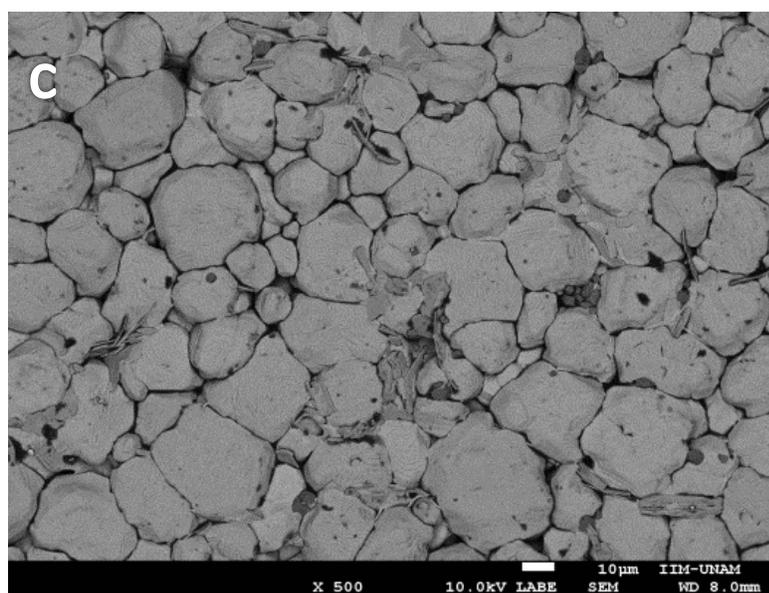
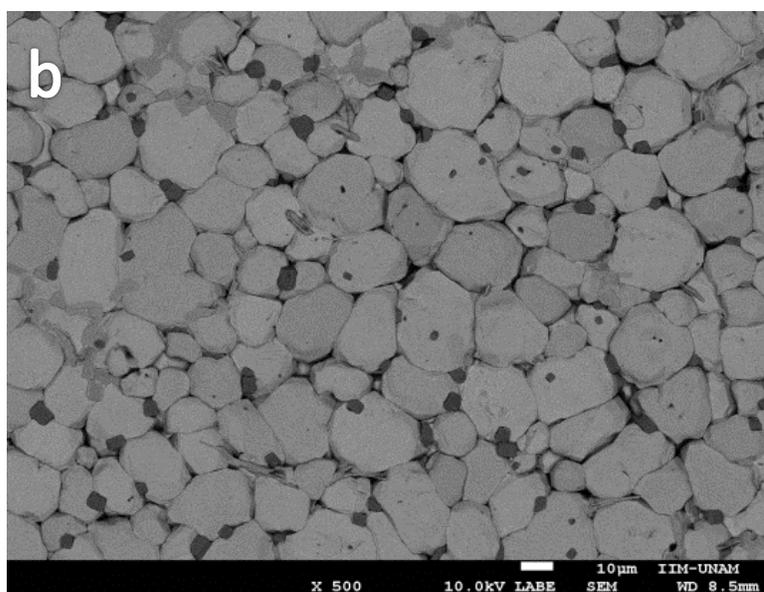
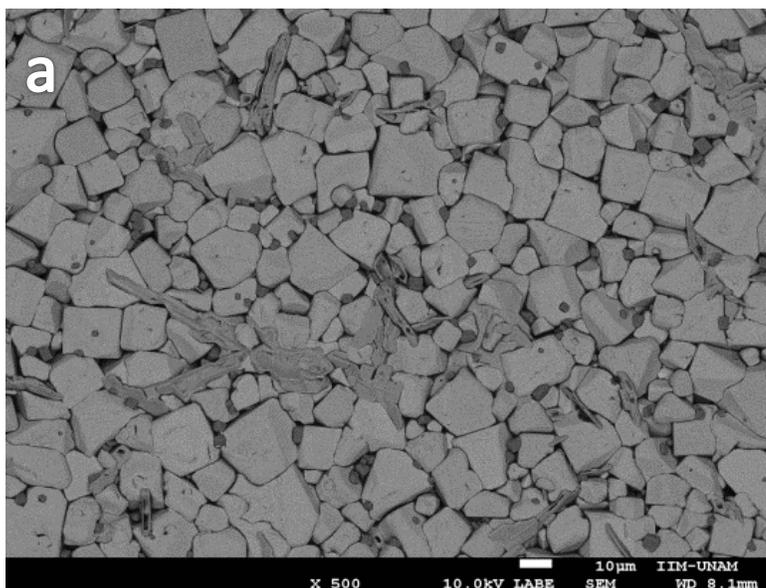


Imagen 4.5. Micrografías del compuesto  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  sinterizadas a a) 1350°C, b) 1400°C, c) 1450°C.

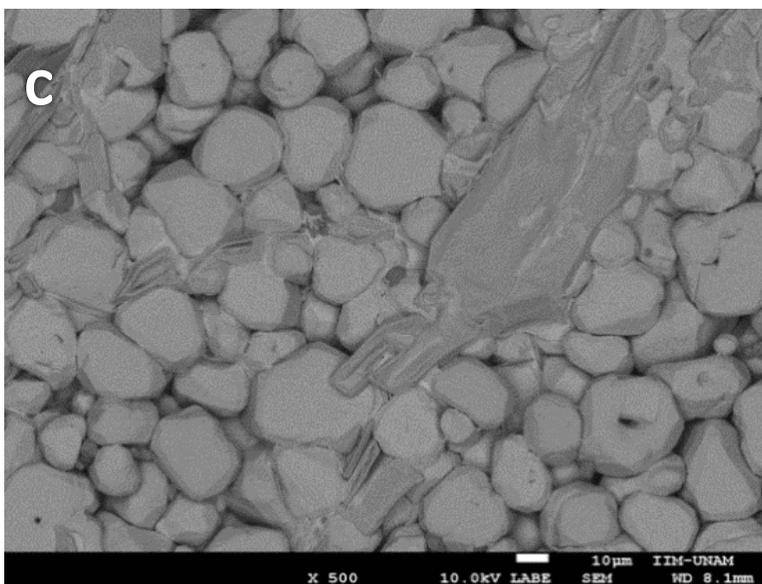
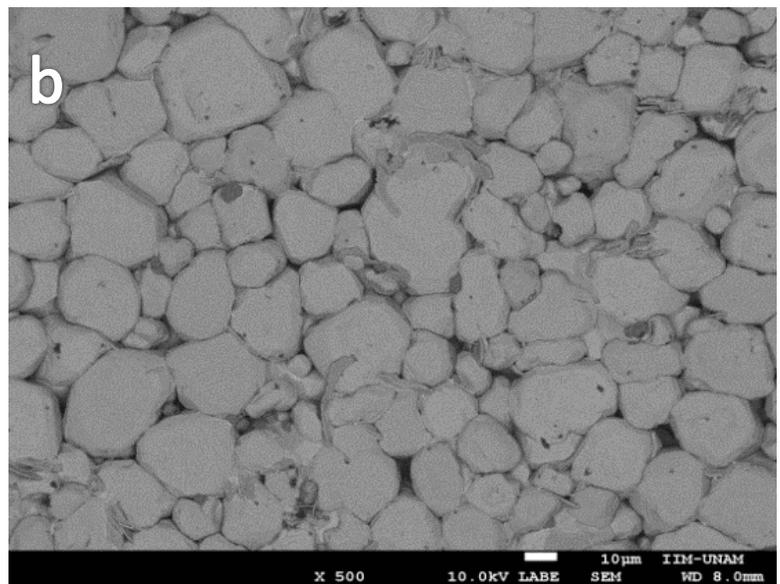
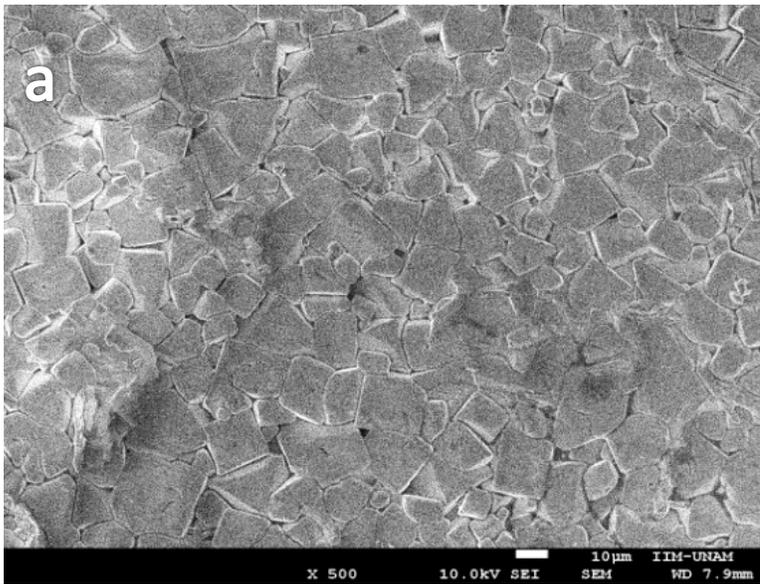


Imagen 4.6. Micrografías del compuesto  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$  sinterizadas a a) 1350°C, b) 1400°C, c) 1450°C.

En las imágenes 4.4, 4.5 y 4.6 es posible notar el incremento en el tamaño de los granos cuando se aumenta la temperatura de sinterización. Este hecho fue observado en todas las composiciones. Para obtener buenas propiedades piezoeléctricas, la temperatura de sinterización debe ser optimizada para lograr un tamaño de grano apropiado.

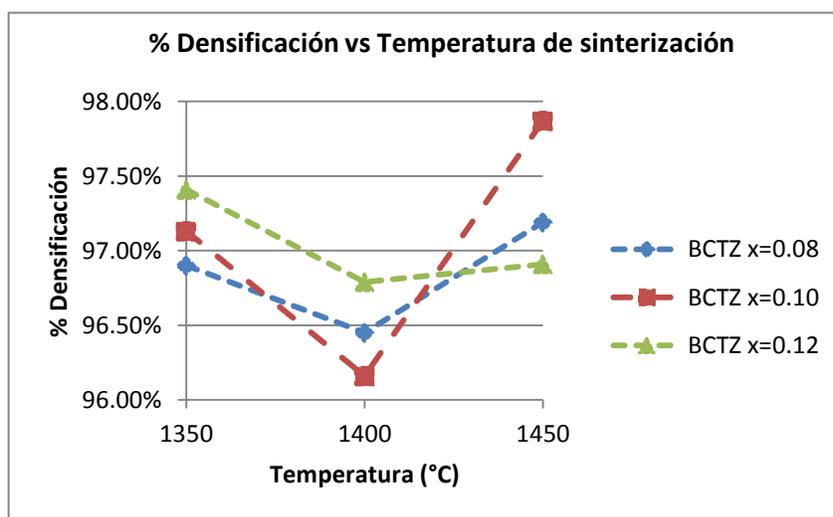
Otro factor que interviene en el crecimiento de los granos es la cantidad de Zr, pues el tamaño de los granos aumenta conforme se incrementa el porcentaje de este elemento. Si se observan las micrografías a una misma temperatura de sinterización, se puede notar cómo el tamaño de grano aumenta ligeramente al ir variando la cantidad de Zr <sup>5,28</sup>.

Al aumentar la temperatura de sinterización se disminuye la cantidad y el tamaño de poro, por lo tanto se logra una mayor densificación de la pastilla.

Tabla 4.1. Porcentajes de densificación

| Temperatura de sinterización | $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$ | $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ | $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$ |
|------------------------------|--|--|--|
| <b>1350°C</b>                | 96.90 %  | 97.13 %  | 97.41 %  |
| <b>1400°C</b>                | 96.45 %  | 96.16 %  | 96.79 %  |
| <b>1450°C</b>                | 97.19 %  | 97.87 %  | 96.91 %  |

En la tabla 4.1 se puede ver la tendencia que tienen las densidades respecto a las diferentes temperaturas de sinterización. Sin embargo, el aumento de la densificación en las pastillas no es lineal, puesto que se esperaría a que en 1350°C se encontrase la densidad más baja, lo cual ocurre a 1400°C. Para visualizar mejor los cambios en las diferentes densidades respecto a la temperatura, se presenta la siguiente gráfica.



Gráfica 4.1. Porcentaje de densificación vs Temperatura de sinterización.

En las tres composiciones la densidad disminuye en 1400°C para después elevarse en 1450°C <sup>4</sup>. Además con la tabla 1 y la gráfica 1 se puede observar que la densidad del compuesto BCTZ aumenta conforme aumenta el contenido de Zr, ya que en cada temperatura de sinterización, la densidad más alta es la de la pastilla que tiene mayor contenido de Zr <sup>5</sup>.

### 4.3 Propiedades piezoeléctricas.

Las pastillas sinterizadas se pulieron hasta 1 mm de espesor, se les aplicó un electrodo en ambas caras con pintura de plata, se elevó la temperatura hasta 600°C por 30 min. Posteriormente se polarizaron a temperatura ambiente en un campo eléctrico de 2kV por 30 min. Pasadas 24 horas se midieron sus constantes piezoeléctricas.

A continuación se presentan las tablas con las constantes piezoeléctricas obtenidas.

Tabla 4.2. Constantes piezoeléctricas de la composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$

| Temperatura de sinterización | $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})\text{O}_3$<br>Densidad | $d_{33}$ (pC/N) | $d_{31}$ (pC/N) | $K_p$ (%) |
|------------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------|
| 1350°C                       | 96.90 %  | 264             | 83.87           | 32.85     |
| 1400°C                       | 96.45 %  | 208             | 63.60           | 27.24     |
| 1450°C                       | 97.19 %  | 269             | 91.16           | 36.21     |

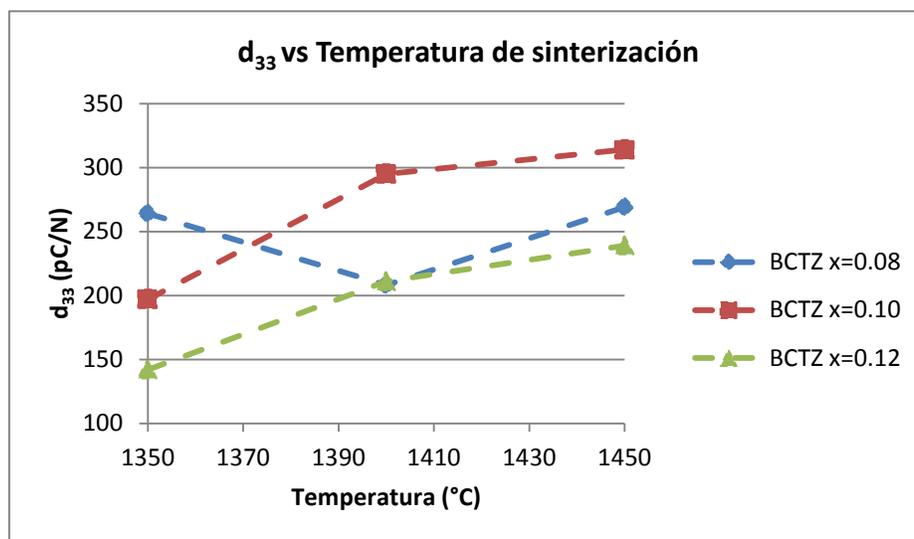
Tabla 4.3. Constantes piezoeléctricas de la composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$

| Temperatura de sinterización | $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$<br>Densidad | $d_{33}$ (pC/N) | $d_{31}$ (pC/N) | Kp (%) |
|------------------------------|--|-----------------|-----------------|--------|
| 1350°C                       | 97.13 %  | 197             | 57.78           | 22.33  |
| 1400°C                       | 96.16 %  | 295             | 98.51           | 31.69  |
| 1450°C                       | 97.87 %  | 314             | 89.94           | 29.91  |

Tabla 4.4. Constantes piezoeléctricas de la composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$

| Temperatura de sinterización | $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$<br>Densidad | $d_{33}$ (pC/N) | $d_{31}$ (pC/N) | Kp (%) |
|------------------------------|--|-----------------|-----------------|--------|
| 1350°C                       | 97.41 %  | 142             | 55.27           | 16.34  |
| 1400°C                       | 96.79 %  | 211             | 60.87           | 22.57  |
| 1450°C                       | 96.91 %  | 239             | 69.13           | 21.99  |

Existe una clara tendencia en el aumento de los valores de la constante  $d_{33}$  con el aumento en la temperatura de sinterización. En el caso de la composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$ , la cerámica sinterizada a 1450°C no tiene la máxima densidad pero tiene el mayor valor de  $d_{33}$ , esto es porque el tamaño de grano afecta en mayor medida el valor de esta constante piezoeléctrica que la densificación <sup>8</sup>. (Recordar que a mayor temperatura de sinterización se obtiene granos de mayor tamaño).

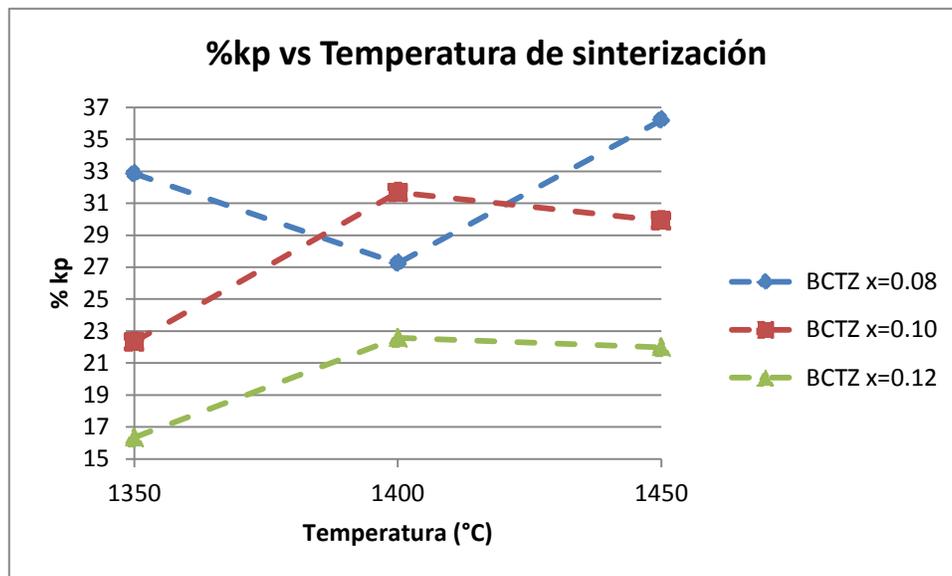


Gráfica 4.2. Constante piezoeléctrica  $d_{33}$  vs Temperatura de sinterización.

La composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$  presenta una disminución en su valor de  $d_{33}$  a  $1400^\circ\text{C}$ , probablemente se deba a la baja cantidad de Zr que hay en el compuesto.

Mediante la gráfica 4.2 también se puede observar que los máximos valores de  $d_{33}$  son de la composición  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  lo cual es inducido por la coexistencia de dos fases, romboédrica y tetragonal <sup>1</sup>, confirmado por los difractogramas mostrados anteriormente. Se puede pensar que existe una concentración óptima de Zr para obtener máximos valores de  $d_{33}$ , ya que aumentar el porcentaje de Zr no significa que se obtendrán mejores valores de esta constante piezoeléctrica.

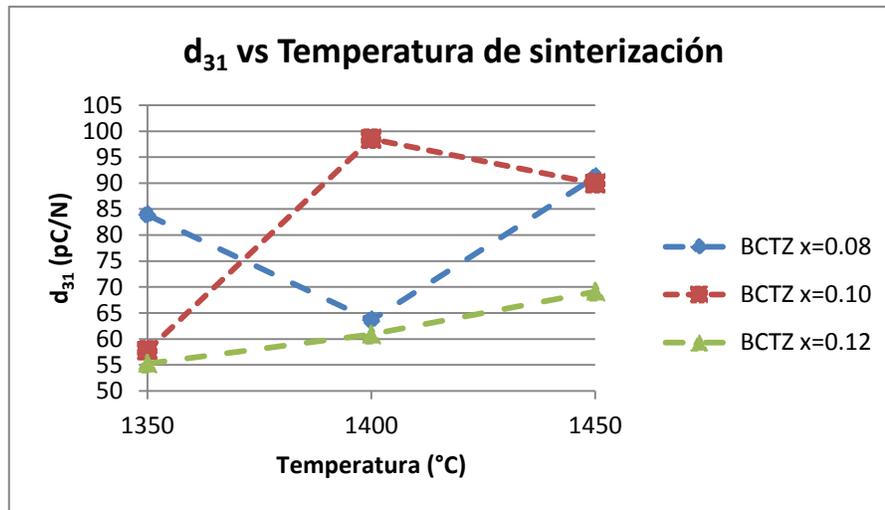
Ahora si se analizan los valores de la constante  $k_p$ , se observa que el mayor porcentaje de cada composición se encuentra en la temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ , excepto en la muestra con 8% en mol de Zr.



Gráfica 4.3. % Kp vs Temperatura de sinterización.

En la gráfica 4.3 se puede observar que el porcentaje de la constante  $k_p$  mejora con el aumento de la temperatura de sinterización. Además, el valor de  $k_p$  también es afectado por la cantidad de Zr en la muestra, esto se puede apreciar en la gráfica anterior, pues para una misma temperatura el valor de esta constante disminuye al aumentar la concentración de Zr.

La composición BCTZ  $x= 0.08$  no presenta una tendencia similar a las otras composiciones, como se puede ver en las gráficas 4.2 y 4.3. Probablemente se deba a la baja cantidad de Zr en la estructura de la cerámica, afectando de diferente manera las propiedades piezoeléctricas de las pastillas.



Gráfica 4.4  $d_{31}$  vs temperatura de sinterización.

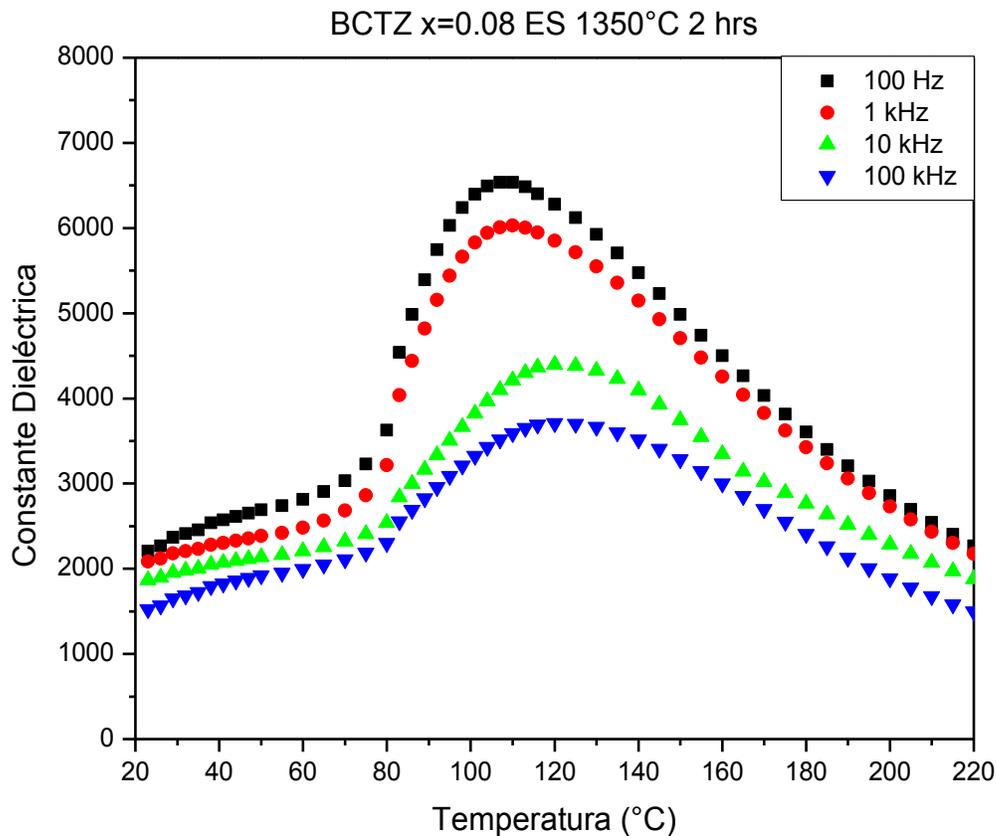
En la gráfica 4.4, a pesar de las notables variaciones en los valores de la constante  $d_{31}$ , también se puede notar que la cantidad de Zr afecta esta propiedad, pues a mayor contenido de este metal el valor de la constante analizada disminuye.

Si se analiza por separado la composición BCTZ  $x= 0.08$ , es decir la muestra con 8% en mol de Zr, se nota una tendencia propia en todas sus constantes piezoeléctricas que se calcularon. Esta tendencia particular se debe a que existe otra fase diferente a la de las otras composiciones, dicha fase se ha identificado como romboédrica cuando el contenido de Zr es menor al 0.10%<sup>5</sup>, dándole a la muestra sus valores diferentes.

Por otro lado, al analizar las gráficas de las muestras con 10 y 12% en mol de Zr, BCTZ  $x=0.10$  y BCTZ  $x=0.12$  respectivamente, se observa que los valores de sus constantes piezoeléctricas disminuyen al aumentar la cantidad de Zr, debido a que la celda tetragonal se transforma paulatinamente en cúbica, y esta celda por tener centros de simetría no presenta piezoelectricidad. Por esta razón la composición BCTZ  $x=0.15$ , 15% en mol de Zr, no presentó propiedades piezoeléctricas.

#### 4.4 Constante dieléctrica y pérdida dieléctrica.

A continuación se presentan las gráficas de las constantes dieléctricas de los compuestos BCTZ  $x=0.08$ , BCTZ  $x=0.10$  y BCTZ  $x=0.12$  a las diferentes temperaturas de sinterización.



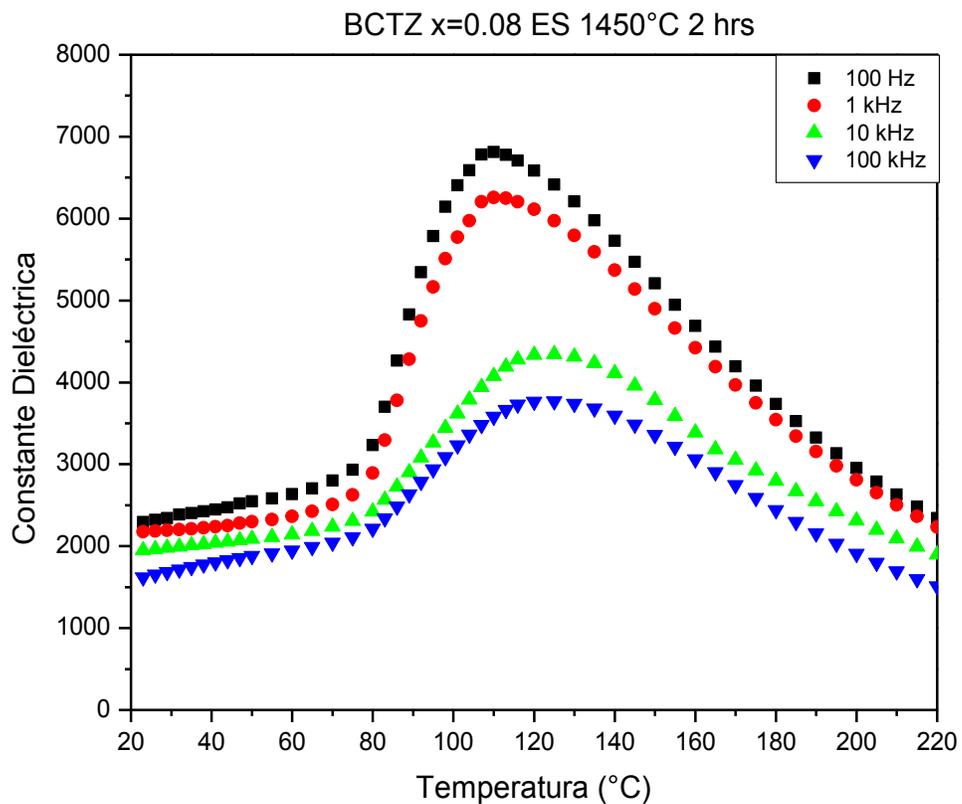
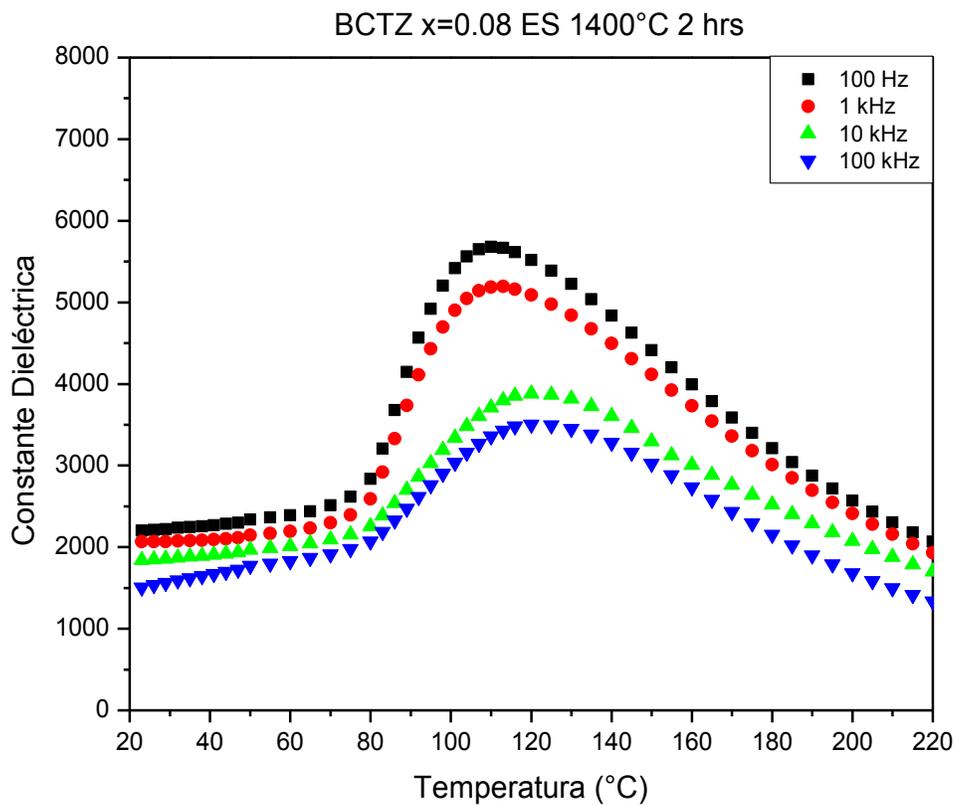


Figura 4.4. Gráficas de la constante dieléctrica de la composición BCTZ x= 0.08 sinterizada a 1350, 1400 y 1450°C.

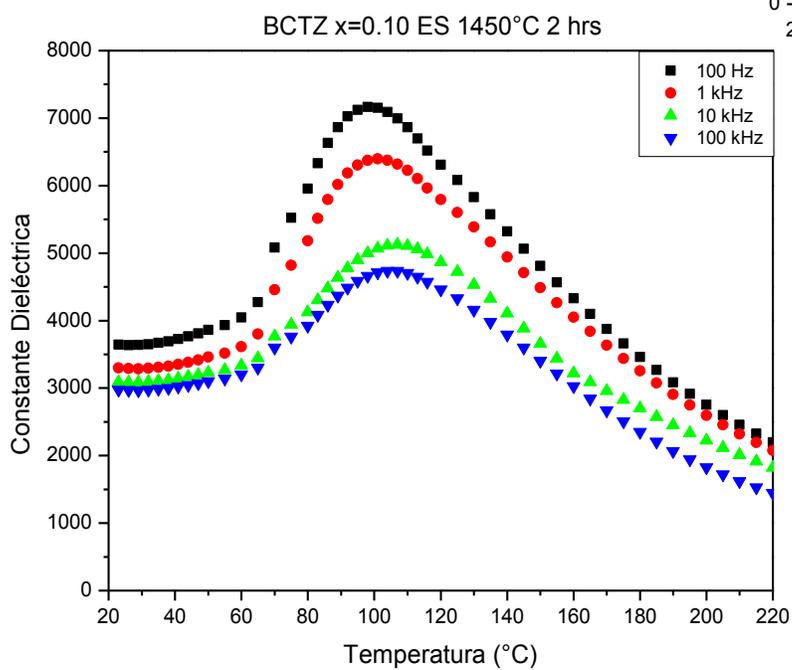
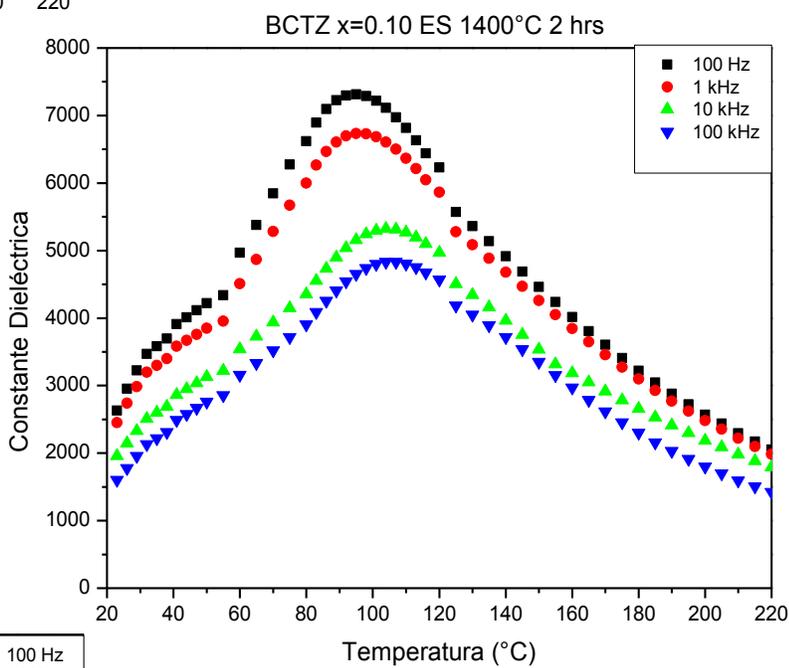
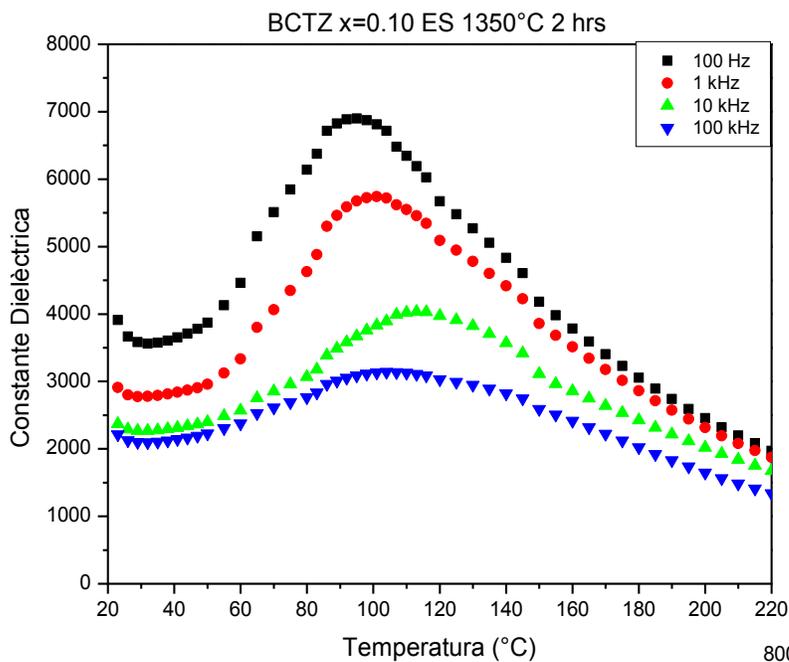


Figura 4.5. Gráficas de la constante dieléctrica de la composición BCTZ x=0.10 sinterizada a 1350, 1400 y 1450°C.

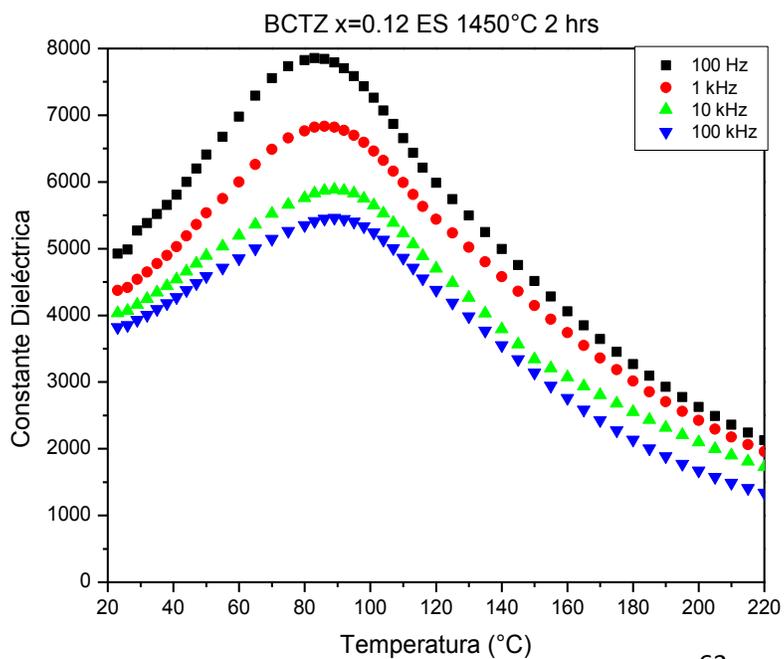
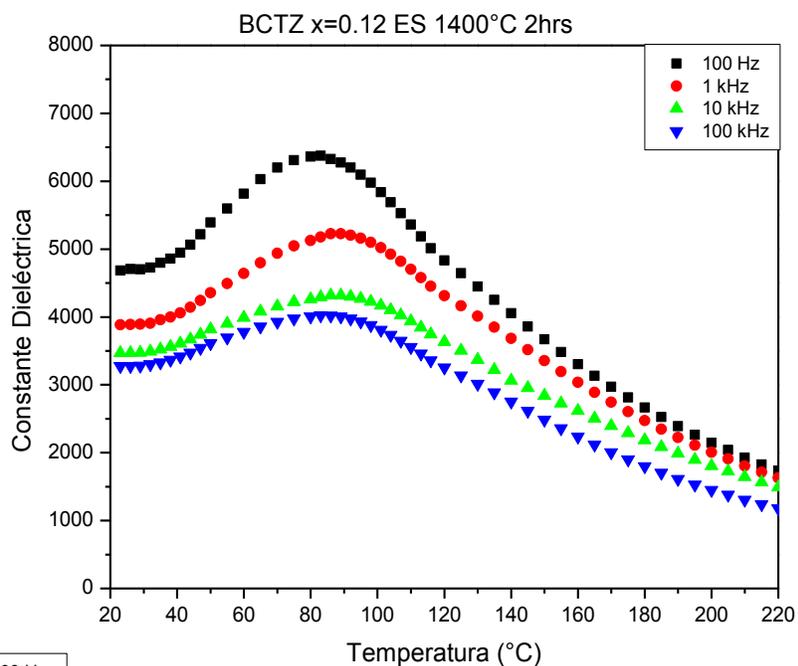
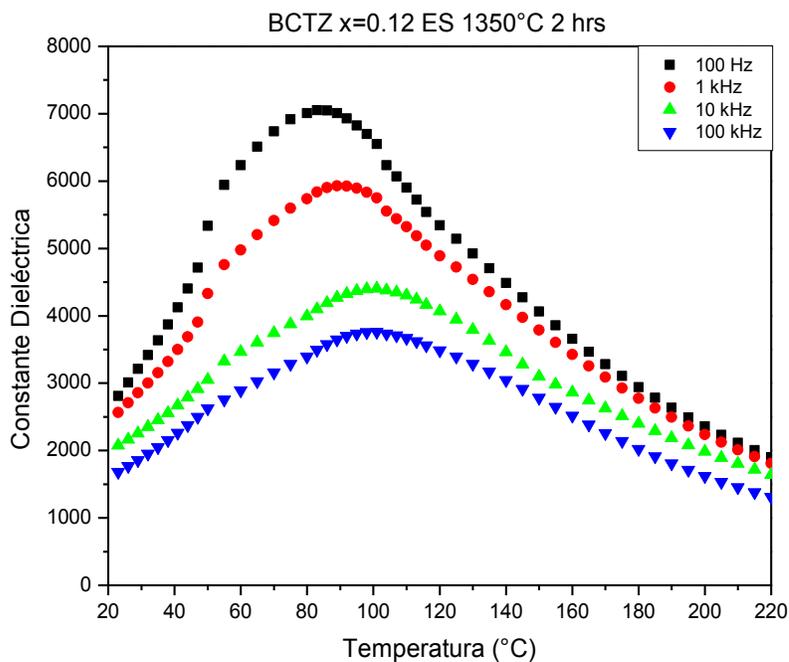


Figura 4.6. Gráficas de la constante dieléctrica de la composición BCTZ x= 0.12 sinterizada a 1350, 1400 y 1450°C.

En las gráficas de las anteriores se observa un comportamiento tipo relaxor, ya que cuando se alcanza la temperatura de Curie ( $T_c$ ), el valor de la constante dieléctrica decae lentamente conforme se aumenta la temperatura <sup>30</sup>.

En las figuras 4.4 y 4.6 (composiciones BCTZ  $x= 0.08$  y BCTZ  $x= 0.12$  respectivamente), se observa que los máximos de las curvas disminuyen a  $1400^\circ\text{C}$  y se vuelven a elevar a  $1450^\circ\text{C}$ , pasan de un valor de alrededor de 7000 a uno de 6500 para nuevamente elevarse hasta 7500. Esto no ocurre con la composición BCTZ  $x= 0.10$ , ya que los valores de los máximos en las gráficas se elevan ligeramente conforme se aumenta la temperatura de sinterización <sup>8</sup>.

En las gráficas de las composiciones BCTZ  $x= 0.08$  a  $1350^\circ\text{C}$ , BCTZ  $x= 0.10$  a  $1400^\circ\text{C}$  y BCTZ  $x= 0.12$  a  $1450^\circ\text{C}$  se pueden apreciar ligeros cambios en las pendientes aproximadamente a  $38\text{-}40^\circ\text{C}$ , lo que indica un cambio de fase de romboédrico a tetragonal <sup>7, 29</sup>.

También es posible observar que los valores de la constante dieléctrica aumentan conforme aumenta el contenido de Zr <sup>5</sup>. En la concentración BCTZ  $x= 0.12$  se tiene el máximo valor de la constante dieléctrica que está en alrededor de 8000.

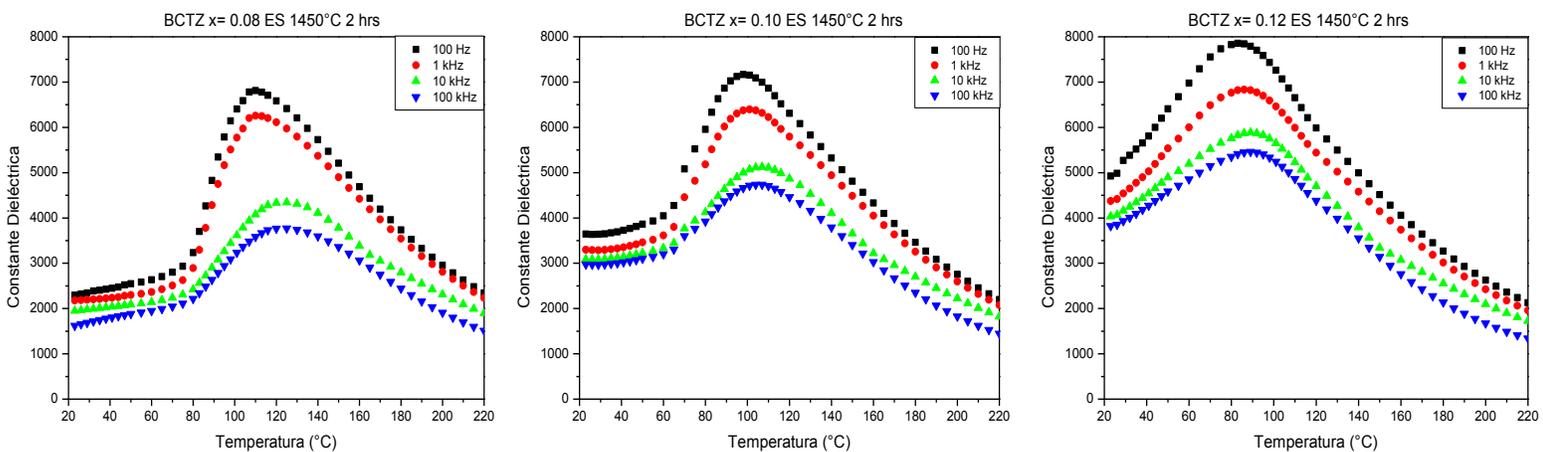
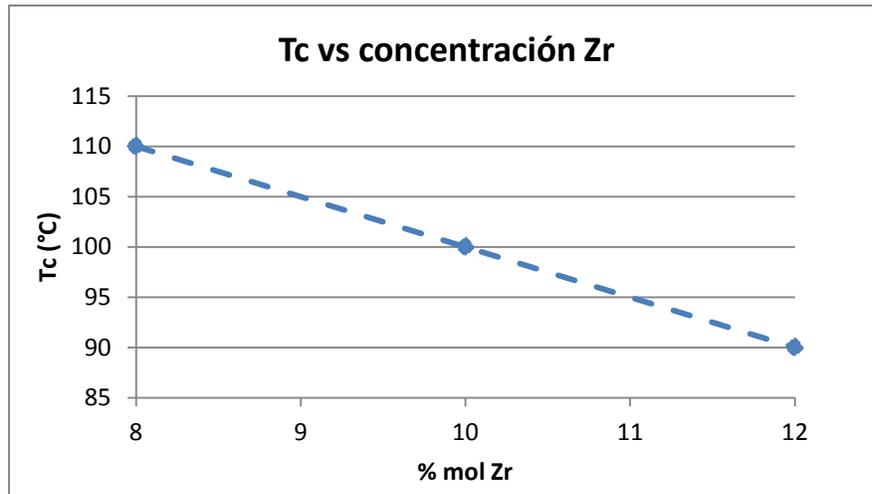


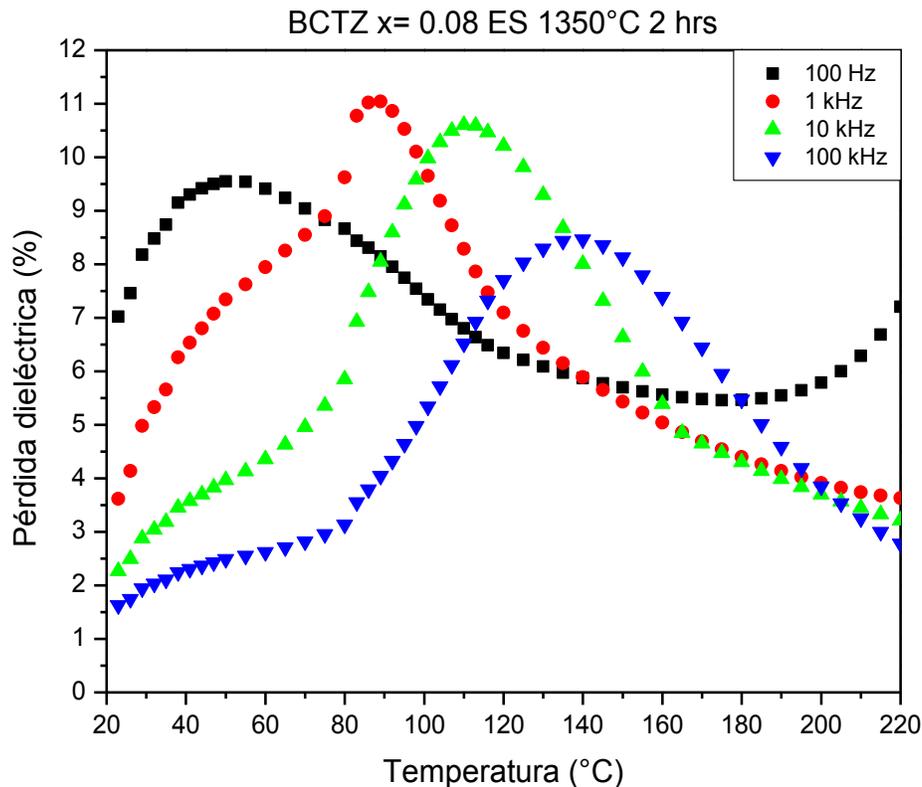
Figura 4.7. Comparación de los valores de la constante dieléctrica entre las tres composiciones.

La temperatura de Curie ( $T_c$ ) se mantiene constante para cada composición en las tres diferentes temperaturas de sinterización pero decrece linealmente con el aumento en la concentración de  $Zr^{14}$ . Los resultados indican que  $T_c$  en estos cerámicos puede ser adaptada mediante el control del porcentaje del Zr.



Gráfica 4.5. Temperatura de Curie vs concentración de Zr.

En las figuras que se muestran a continuación se presentan las tangentes de pérdida de cada composición a diferentes temperaturas.



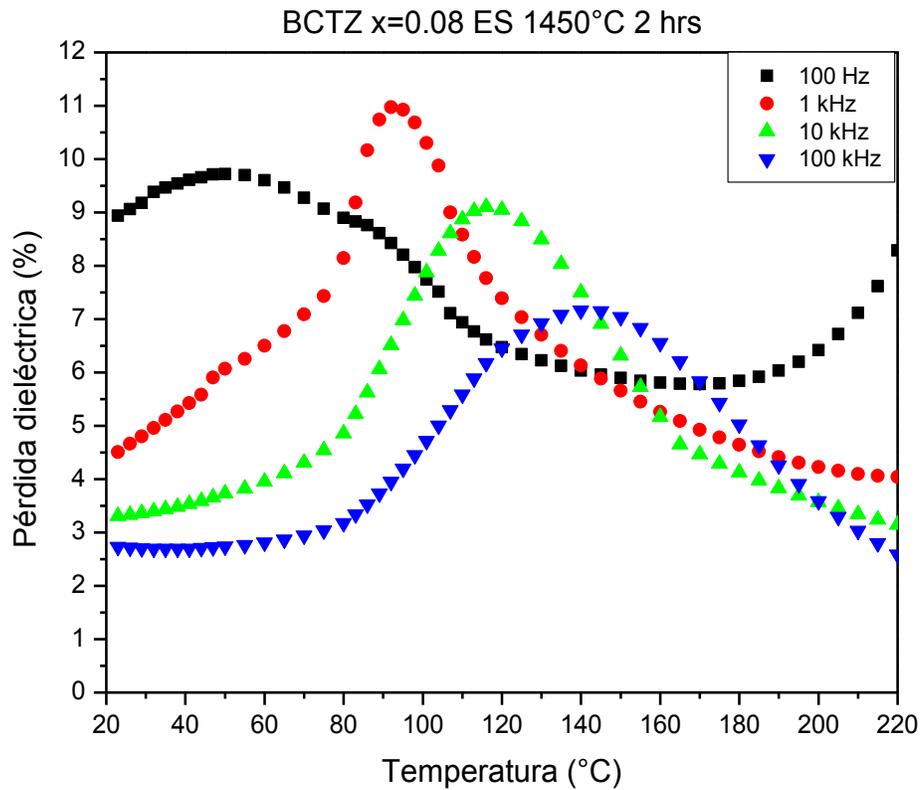
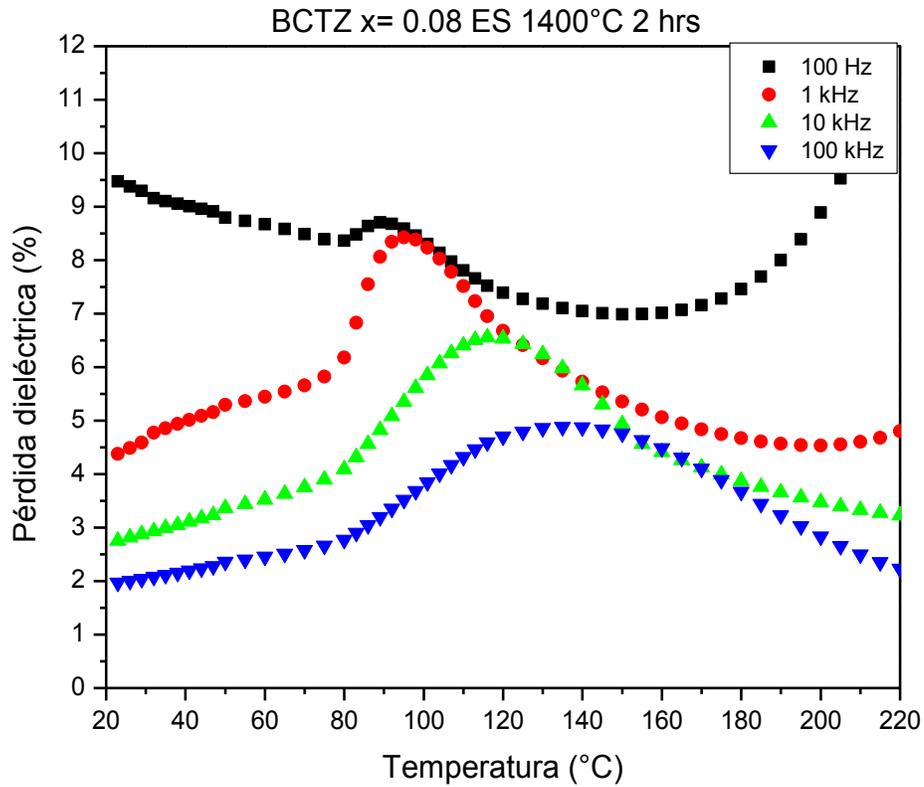


Figura 4.8. Gráficas de la tangente de pérdida de la composición BCTZ x= 0.08 a 1350, 1400 y 1450°C.

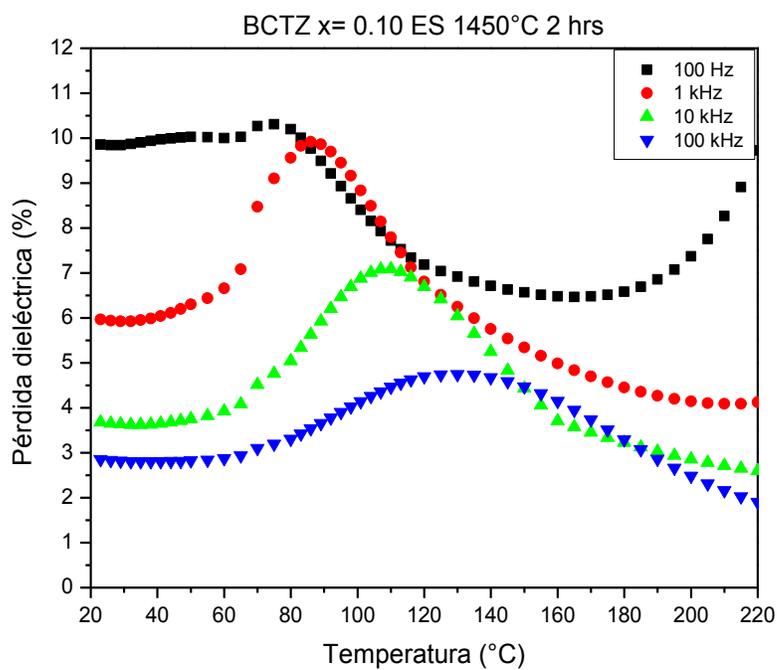
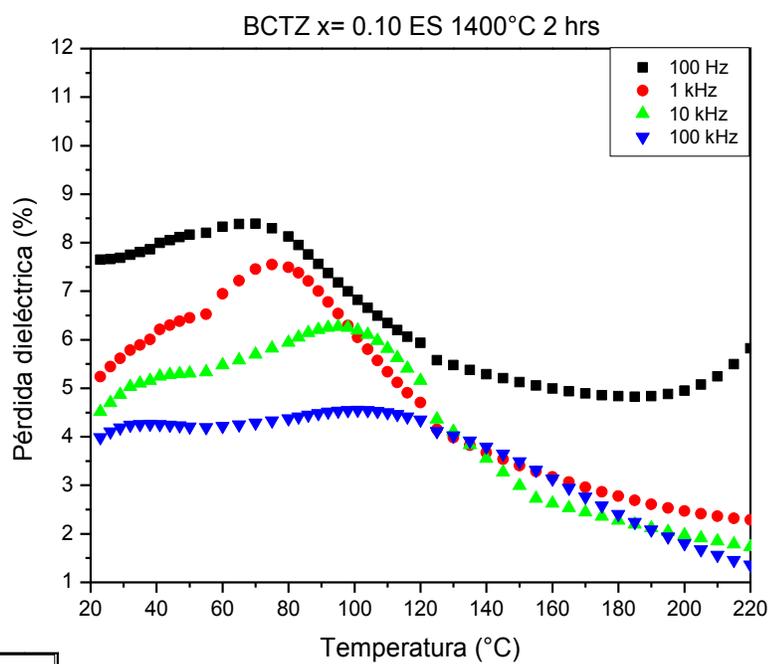
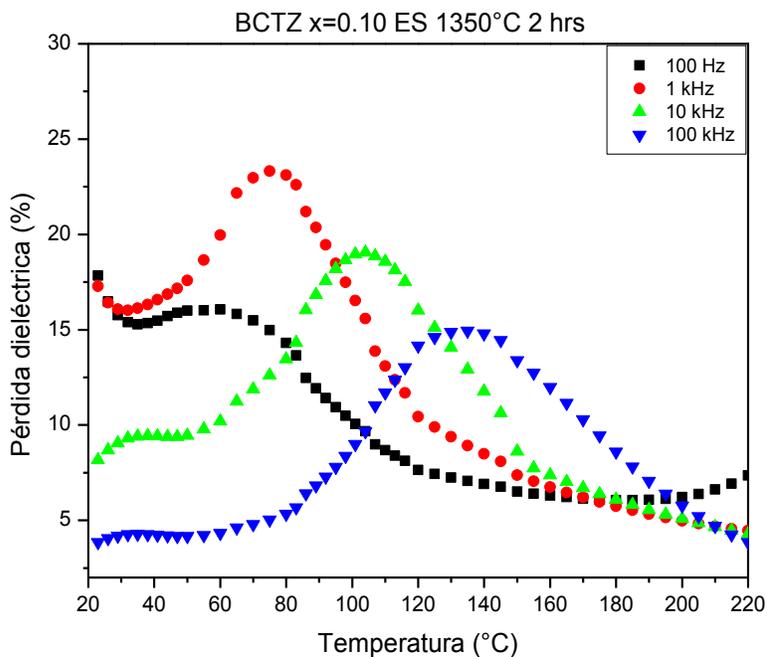


Figura 4.9. Gráficas de la tangente de pérdida de la composición BCTZ x= 0.10 a 1350, 1400 y 1450°C.

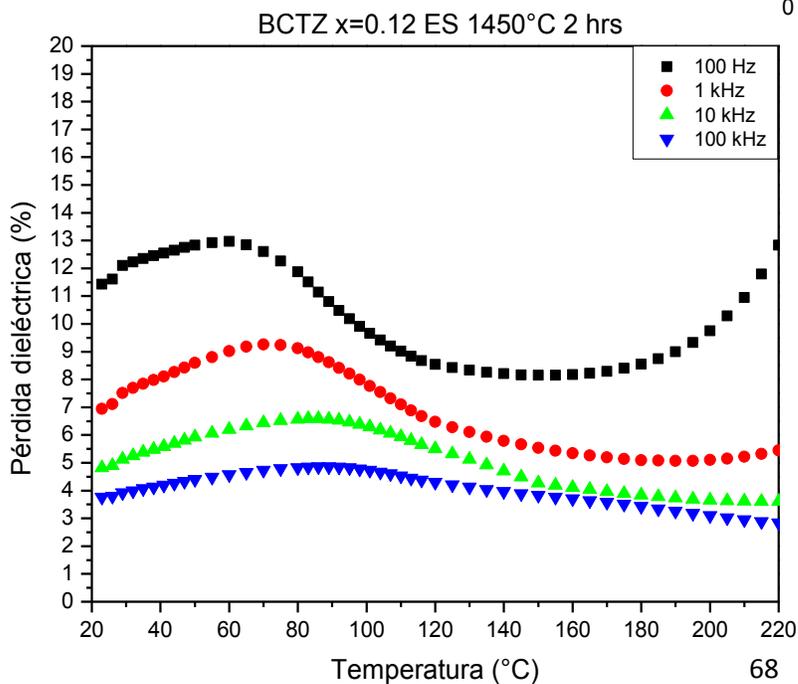
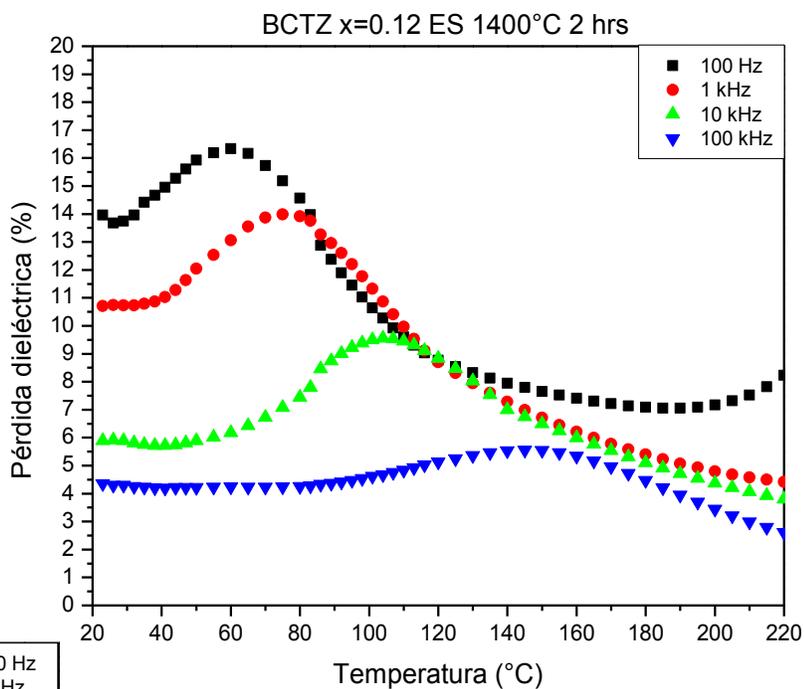
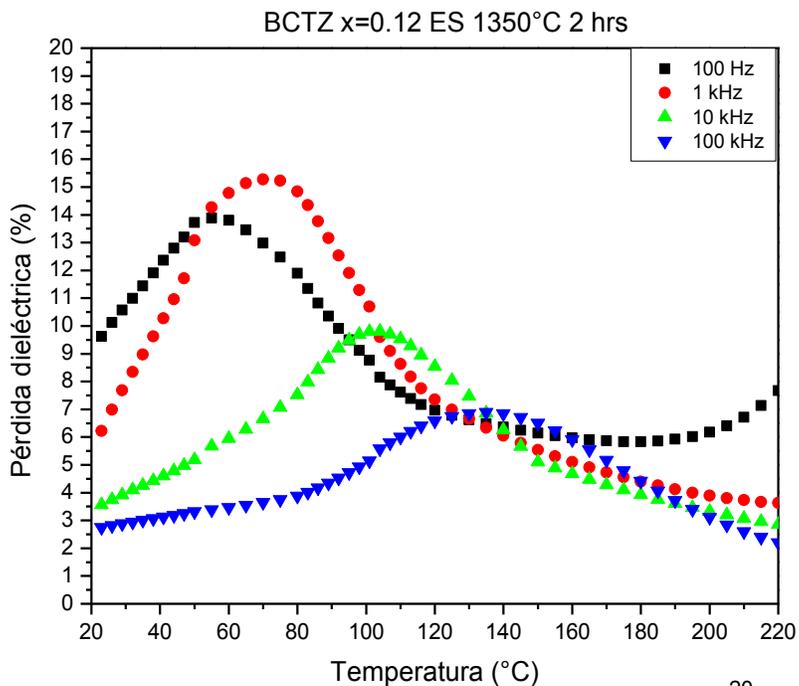


Figura 4.10. Gráficas de la tangente de pérdida de la composición BCTZ x=0.12 a 1350, 1400 y 1450°C.

Las gráficas comienzan en aproximadamente 10% de pérdida, esto es a 20°C, y de igual manera que las gráficas de la constante dieléctrica, los máximos de las curvas están ubicados cerca de sus respectivas temperaturas de Curie. Después de  $T_c$  las pérdidas dieléctricas caen y permanecen constantes, debido a que el material deja de tener propiedades dieléctricas.

También se puede observar que a mayores frecuencias, las pérdidas dieléctricas serán menores y los máximos de cada curva se encuentran a mayores temperaturas, pues a 100 kHz los máximos de las curvas están aproximadamente en 5% y 130°C; y a 100 Hz están por encima del 10% y en aproximadamente 90°C. Así mismo ocurre con las gráficas de la constante dieléctrica, pues a mayores frecuencias serán menores los valores de esta constante.

## Capítulo 5. Conclusiones.

Se logró sintetizar satisfactoriamente por estado sólido y por ruta Pechini la solución sólida  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ , con  $x = 0.08, 0.10, 0.12$  y  $0.15$ .

La caracterización por microscopía electrónica de barrido mostró la presencia de dos fases en la superficie de las muestras; sin embargo, las micrografías de las fracturas de las pastillas revelaron que las impurezas no se encontraban en el interior de las muestras, ya que sólo se observa una fase homogénea, la fase pura del compuesto. Además, se aprecia una buena sinterización y buena densificación ya que la presencia de poros es mínima.

La caracterización por rayos X de las pastillas pulidas mostró las reflexiones características de una perovskita de titanato de bario. También se observó mediante los difractogramas el efecto que tiene sobre la estructura el aumento de Zr, ya que las reflexiones que se encuentran en  $2\theta = 44^\circ\text{-}47^\circ$  y  $73^\circ\text{-}76^\circ$  se traslapan conforme varía el contenido de Zr. Esto se debe a que el radio iónico del Zr es mayor que el radio iónico del Ti ( $\text{Zr}^{4+} = 72 \text{ pm}$  vs  $\text{Ti}^{4+} = 60.5 \text{ pm}$ ).

Se logró analizar el efecto que tiene la variación de Zr en las propiedades piezoeléctricas del material. En las tres constantes piezoeléctricas calculadas ( $d_{33}$ ,  $d_{31}$  y  $k_p$ ), se observa una disminución en sus valores conforme aumenta la cantidad de Zr en la estructura de la red cristalina del cerámico BCTZ. Lo anterior sucede debido a que lentamente la celda pasa de tetragonal (no centrosimétrica) a cúbica (centrosimétrica) perdiendo sus propiedades piezoeléctricas.

Las constantes  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  y  $k_p$  no son las únicas propiedades del cerámico que son afectadas por el contenido de Zr; éste también influye en la temperatura de Curie, pues al disminuir el porcentaje en mol del Zr la  $T_c$  aumenta. Incluso se puede afirmar que la  $T_c$  se puede ajustar a la temperatura deseada, dependiendo del uso que se le dará al cerámico.

La mejor composición fue  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ , ya que alcanzó los valores más altos de las constantes piezoeléctricas. Obtuvo los valores máximos de  $d_{33}$  y

$d_{31}$  (314 pC/N a 1450°C y 98.51 pC/N a 1400°C respectivamente). También se observó que los valores de las constantes antes mencionadas mejoran a partir de 1400°C siendo esta la temperatura óptima en las composiciones con 10 y 12% en mol de Zr.

En las gráficas de las constantes dieléctricas se aprecia un comportamiento tipo ferroeléctrico relaxor, pues una vez alcanzada la temperatura de Curie (temperatura en el que se encuentra el máximo en las curvas), los valores de la constante dieléctrica disminuyen lentamente conforme se aumenta la temperatura, caso contrario a los materiales ferroeléctricos normales, dónde la caída en los valores después de alcanzada la temperatura de Curie es abrupta.

Los valores de las constantes dieléctricas también son afectados por las frecuencias de resonancia, ya que conforme estas aumentan los valores de la constante dieléctrica disminuyen. Lo mismo ocurre con los valores de las pérdidas dieléctricas, pues a mayores frecuencias las pérdidas dieléctricas son menores.

La concentración de Zr en la estructura también afecta a la constante dieléctrica, pues al aumentar el contenido de Zr, los valores de esta constante también aumentan.

Las propiedades piezoeléctricas del cerámico BCTZ están fuertemente relacionadas con la estructura cristalina del material, ya que, junto con otras propiedades (como la temperatura de Curie) pueden modificarse mediante la manipulación de la estructura interna del material. Dicha manipulación se hace posible con la variación de diferentes átomos dentro de la celda, en este caso, la variación de cationes isovalentes ( $Ti^{4+}$  por  $Zr^{4+}$ ).

## Bibliografía.

- [1] Wei Li, Zhijun Xu, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [10] 2942–2944 (2010)
- [2] Chen, Li. *The study of Ca-doped BCTZ ceramics sintered in reducing atmosphere*. *J. Electroceram.* (2008) 21: 569-572.
- [3] Choi, Y. K. *Effects of Ca and Zr additions and stoichiometry on the electrical properties of barium titanate-based ceramics*. *J. Ceram. Society of Japan*. 118 (10) 2010 881-886.
- [4] S. Ye. *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 396-402.
- [5] J. Wu. *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 891-898.
- [6] S. W. Zhang. *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009) 3235-3242.
- [7] W. Li et al. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 65-67.
- [8] P. Wang et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 2005-2012.
- [9] Y. C. Lee et al. *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 2699-2705.
- [10] López Juárez, R. *Síntesis y caracterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo*. Tesis, UNAM. 2011.
- [11] L. M. Feng. *Formability of  $ABO_3$  cubic perovskites*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 967–974.
- [12] Chonghe Li. *Formability of  $ABO_3$  perovskites*. *Journal of Alloys and Compounds* 372 (2004) 40–48.
- [13] Fahlman, Bradley D. *Materials Chemistry*. 2nd Ed. Springer. USA.
- [14] H. Zhang, N. Li, K. Li and D. Xue. *Structural stability and formability of  $ABO_3$ -type perovskite compounds*. *Acta Cryst. B* 63 (2007) 812-818.

- [15] Ikeda, Takuro. *Fundamentals of piezoelectricity*. Oxford University Press. 1990.
- [16] Haertling, G. H. *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. J. Am. Ceram. Soc., 84 (4) 797-818 (1999).
- [17] Holterman, Jan. Groen, Pim. *An Introduction to Piezoelectric Materials and components*. Sticking Applied Piezo. Holanda, 2012
- [18] L. Pardo. *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials*. Springer Series in Materials Science.
- [19] West, A. R. *Basic solid state chemistry*. 2ed. John Wiley & sons, LTD. Inglaterra, 2006.
- [20] Rahaman, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2da edición. Ed. Marcel Dekker, New York, 2006.
- [21] Guillermo Monros Tomas, Guillermo Monrós. *El color de la ceramica/ The Color of the Ceramic: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria ceramica*.\_Universitat Jaume I, 2003.
- [22] Zhang, Lanlin. *Preparation of multi-component ceramic nanoparticles*. Center for Industrial Sensors and Measurements. 2004
- [23] M. A. Vargas, Y. Franco, et al. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol 50. 5, 267-272, Septiembre-Octubre 2011
- [24] Bosch Giral, Pedro. et al. *Difracción y fluorescencia de rayos x*. Ed. Terracota, México, 2010.
- [25] Renau-Piqueras, Jaime. *Principios básicos del microscopio electrónico de barrido*. Sección de microscopía electrónica. Centro de investigación. Hospital "La Fé" 73-91.

[26] Margarejo, Joan Carles et al. *Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera*. Boletín de la sociedad geológica mexicana vol. 62, núm. 1 (2010) 1-23.

[27] R. D. Shanon. *Revised Effective Ionic Radii and systematic studies of interatomic distance in halides and chalcogenites*. Acta Cryst. (1976). A32, 751.

[28] S. -W. Zhang et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 506 (2010) 131-135

[29] J. Wu, et al., Mater. Res. Bull. (2012), doi: 10.1016/j.materresbull.2012.01.032.

[30] [http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/563/Essays\\_2005/PDF/delgado.pdf](http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/563/Essays_2005/PDF/delgado.pdf)