



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE LA
SOLUCIÓN SÓLIDA KNN-BNT**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JONATHAN SAVIÑÓN DE LOS SANTOS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2017



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: **María Elena del Refugio Villafuerte Castrejón**

Vocal: **María de Lourdes Chávez García**

Secretario: **José Martín Enrique Carreto Cortés**

Primer suplente: **Tania Ariadna García Mejía**

Segundo suplente: **Luis Felipe Hernández Ayala**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM (IIM-UNAM)

Laboratorios B-002 y E-102, Química de Materiales Cerámicos

Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos

Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México

Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor: Dra. María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón

Sustentante: Jonathan Saviñon de los Santos

Dedicatorias

A mis padres, Jaime Saviñon Lara y Patricia del Carmen de los Santos Hernández, por su gran e invaluable apoyo, a pesar de los problemas, por los sacrificios que tuvieron que hacer para que pudiera cumplir este sueño, por enseñarme la importancia del trabajo duro para alcanzar las metas en la vida, así como inculcarme todos los valores que hoy me hacen una persona de bien y poder estar escribiendo estas líneas.

A mi hermana Catherine, por mostrarme el valor de la inocencia, la bondad, y quién a pesar de la distancia, es capaz de transmitir tanto cariño y hermandad.

A todos los que conforman el Taller de Ciencias para Jóvenes (UNAM-UABC-CICESE) y Jóvenes a la Investigación de Ensenada, B. C.; por brindarme la primera oportunidad de acercarme al maravilloso mundo de la investigación científica, la astronomía, y sobre todo, al mundo de la fisicoquímica de los materiales. Desde aquella maravillosa semana de junio y julio de 2010, y esas tres semanas de junio de 2012, gracias a ustedes, supe que este era el camino que quería seguir, y que algún día, habré de regresar a tan bello lugar.

A mis amigos de la Facultad de Química, en especial a Mayté, Betty, Karla, Hugo, así como a Juan de Dios (a quien conozco desde el último año de primaria); gracias por las grandes pláticas, los consejos, las carcajadas, las “pato-aventuras”, por estar siempre en las buenas, en las malas, y por enseñarme que los amigos son la familia que uno elige.

A quienes fueron mis alumnos en la Facultad, en especial a los del curso de Química del Estado Sólido y Materiales, porque de ustedes también aprendí mucho, como el valor de la transmisión del conocimiento, la importancia y desafío que es hacer entendible este universo tan complejo, por impulsarme a ir más allá de lo que presento en clase, por poner a prueba mi paciencia y por enseñarme que la mejor recompensa para cualquier facilitador del conocimiento es ver en ustedes encendida la chispa de la curiosidad y del asombro.
Muchas gracias por confiar en un servidor. Estoy seguro hallarán interesante y útil lo que he presentado aquí.

A los excelentes mentores que tuve a lo largo de la carrera, que con sus magistrales cátedras, me proveyeron de una sólida formación científica, me motivaron a seguir en esta profesión e ir siempre más allá, a buscar como siempre aprender más, y lo más valioso, cómo transmitirlo.

A Alma Leticia, por todo lo bueno y lo malo, y más aún, por lo mucho que aprendimos uno del otro. Sinceramente no tengo forma ni palabras para agradecerle por tanto. Sé muy feliz y ten una buena vida.

¡Va por y para ustedes!

Agradecimientos

En primera instancia, quiero agradecer a la Dra. María Elena del Refugio Villafuerte y Castrejón, primero, por sus magistrales clases en el laboratorio de Química del Estado Sólido, las cuales me llevaron a escoger esta tan fascinante área del conocimiento como especialización en mi formación académica; luego, por su paciencia, una vez que sin dilación, me aceptó en su equipo de investigación y me brindó la oportunidad de hacer este trabajo bajo su tutela; también muchas gracias por todos sus consejos, observaciones y correcciones para la realización de éste.

Muchísimas gracias a los doctores Armando Reyes y Jesús Peña, quienes fungieron como mi supervisores técnicos, por todas sus enseñanzas y consejos en el laboratorio, por sus infinitas paciencias y tolerancias hacia los aprendices desorganizados y de manos torpes, por ser unos excelentes guías en la realización de este trabajo, y por sus estupendas formas de encaminar a estudiantes inquietos, (demasiado) curiosos y ávidos de respuestas en el mundo de los materiales.

También a mis compañeros, Brenda Carreño, Andrés Barrios, Rodrigo Vivar, Salvador Rea y Germán López por la convivencia amena en el laboratorio.

La parte de caracterización estructural fue posible gracias a la ayuda y paciencia de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz en la caracterización cristalográfica por difracción de rayos X en policristal (P-XRD). Agradezco también todas las facilidades brindadas y su paciencia a los doctores Omar Novelo y Josué Romero, sin su ayuda no hubiera sido posible realizar la caracterización de microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Agradezco al Proyecto PAPIIT-UNAM (IN 102715), por el financiamiento que hizo posible la realización de éste trabajo.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi *Alma Mater*, por la formación que me brindó, siempre comprometida al mejoramiento de nuestro entorno.

Y en general, para evitar omitir nombres, agradezco a todas aquellas personas que hicieron posible la realización de éste trabajo.

Por todo esto y más... ¡Muchas gracias!

Contenido

1 Introducción	1
1.1 De humildes orígenes...	2
1.2 La ciencia de los materiales, hoy	2
1.2.1 Trabajo interdisciplinario	2
1.2.2 Relación triangular: Estructura-Propiedades-Aplicaciones	3
1.2.3 Clasificación de los materiales modernos	3
2 Antecedentes	5
2.1 Todo comenzó moldeando arcillas	6
2.2 Propiedades generales de materiales cerámicos	6
2.3 Materiales electrocerámicos	7
2.3.1 Generalidades	7
2.4 ¿Por qué electrocerámicos libres de plomo?	8
3 Marco teórico	10
3.1 La naturaleza del estado cristalino	11
3.1.1 Estructura tipo perovskita	11
3.1.2 Densidad teórica	12
3.2 Propiedades eléctricas I: Relaciones de estímulo y respuesta en dieléctricos	13
3.2.1 Relaciones de simetría y propiedades	14
3.2.2 Generalidades para un material dieléctrico ideal	14
3.2.2.1 Mecanismos de polarización eléctrica	14
3.2.2.2 Susceptibilidad dieléctrica y permitividad	15
3.3 Propiedades eléctricas II: Comportamiento dieléctrico en un campo eléctrico alterno por el método de resonancias en Espectroscopía de Impedancias (EIS)	16
3.3.1 Naturaleza de la corriente alterna (AC)	16
3.3.2 Interacción de un dieléctrico con un campo AC	17
3.3.3 Fundamentos del modelado del material en capas como un circuito equivalente de RC y RCL	17
3.3.4 Condición de resonancia en AC	18
3.4 Propiedades eléctricas III: Ferroelectricidad	19
3.4.1 Descripción fenomenológica a nivel microscópico de un ciclo de histéresis ferroeléctrico	19
3.4.2 Origen de la polarización espontánea	20
3.4.3 Comportamiento dependiente de la temperatura	20
3.4.4 Estudio cualitativo y cuantitativo del fenómeno ferroeléctrico	21
3.4.4.1 Ferroeléctricos “suaves” y “duros”	21
3.4.4.2 Medición y formas características de un ciclo de histéresis ferroeléctrico	21
3.4.4.3 Análisis matemático de la derivada del ciclo <i>P-E</i> : Capacitancia normalizada	23
3.4.4.4 Relajamiento del efecto ferroeléctrico y ferroeléctricos relaxores	24
3.5 Propiedades eléctricas IV: Influencia de la microestructura	25
3.5.1 Microestructura eléctrica: Dominios ferroeléctricos	26
3.6 Química de materiales: síntesis del material por el método de reacción en estado sólido	26
3.6.1 Activación de migración de componentes entre los granos	27

3.6.2	Características y consideraciones sobre los precursores	28
3.6.3	Características y consideraciones sobre la molienda	29
3.6.4	Características y consideraciones sobre el contenedor	29
3.6.5	Tratamientos térmicos en el método cerámico	29
3.6.6	Ventajas y desventajas del método cerámico	30
3.7	Sinterización	30
3.8	La solución sólida $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ y sus propiedades	31
3.8.1	El sistema $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$	31
3.8.2	El sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	32
3.8.3	La solución sólida $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	33
3.9	Caracterización de materiales I: Difracción de rayos X en policristal (DRX)	33
3.9.1	El fenómeno de difracción	33
3.9.2	Difracción en un policristal	34
3.9.3	Generación de rayos X	35
3.9.4	Identificación de fases	36
3.10	Caracterización de materiales II: Microscopía electrónica de barrido (MEB)	36
4	Desarrollo experimental	38
4.1	Síntesis de polvos por método de reacción en estado sólido	39
4.2	Sinterización de los polvos para obtención de pastillas cerámicas	39
4.2.1	Preparación de pastillas	39
4.2.2	Determinación de densidad de pastillas por pesada de Arquímedes	40
4.3	Preparación de las pastillas sinterizadas para la medición de propiedades eléctricas	40
4.3.1	Medición de ciclos de histéresis ferroeléctricos	40
4.3.2	Medición de permitividad dieléctrica en función de la temperatura y frecuencia por EIS	41
5	Análisis de resultados	42
5.1	Análisis de fases cristalinas por DRX	43
5.1.1	Muestras de polvos sintetizadas por reacción en estado sólido	43
5.1.2	Muestras de pastillas sinterizadas	44
5.2	Medidas de densificación de pastillas cerámicas	45
5.3	Caracterización de microestructura por MEB	45
5.3.1	Microestructura de polvos	45
5.3.2	Microestructura de pastillas sinterizadas	46
5.4	Caracterización de propiedades eléctricas I: Ciclos de histéresis ferroeléctricos	46
5.4.1	Análisis de ciclos ferroeléctricos por composición: $x = 0.00$ (KNN)	48
5.4.2	Análisis de ciclos ferroeléctricos por composición: $x = 0.02$	49
5.4.3	Análisis de ciclos ferroeléctricos por composición: $x = 0.05$	50
5.5	Caracterización de propiedades eléctricas II: Medición de permitividad dieléctrica en función de la temperatura y frecuencia por EIS	51
5.5.1	Análisis de permitividades por composición: $x = 0.00$ (KNN)	52
5.5.2	Análisis de permitividades por composición: $x = 0.02$	53
5.5.3	Análisis de permitividades por composición: $x = 0.05$	53
6	Conclusiones	55
6.1	Conclusiones generales	56
6.2	Trabajos a futuro	56

7 Anexos	57
7.1 Cálculo de cantidades estequiométricas requeridas para la reacción	58
7.1.1 Obtención de los coeficientes de la reacción balanceada	58
7.1.2 Cálculo de las masas requeridas para cada precursor	58
7.2 Cálculo de la presión de empastillado	59
7.3 Cálculo de la densidad de pastilla	59
7.4 Cálculo de volumen de celda y densificación con respecto a la composición	60
7.4.1 Cálculo de parámetros de red y volúmenes de celda	60
7.4.2 Cálculo de densidad teórica y densificación	61
8 Referencias	62

Índice de tablas y figuras

Tablas

Tabla 2.1: Valores típicos de conductividad eléctrica en diversos materiales cerámicos. Adaptada de [6].	8
Tabla 3.1: Factor de tolerancia de Goldschmidt y efecto en las variantes de la estructura tipo perovskita. Adaptado de [18].	12
Tabla 3.2: Algunos efectos que relacionan el estímulo y respuesta en diversos materiales[19].	13
Tabla 3.3: Comparativa de ventajas y desventajas del método cerámico.	30
Tabla 3.4: Propiedades reportadas para el compuesto $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, sintetizado por método cerámico.	32
Tabla 3.5: Propiedades reportadas para el compuesto $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, sintetizado por método cerámico.	32
Tabla 3.6: Propiedades reportadas[35] para el compuesto $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, sintetizado por método cerámico.	33
Tabla 4.1: Condiciones de síntesis y tratamientos térmicos aplicados a los polvos para la síntesis.	39
Tabla 5.1: Resumen de resultados y tratamientos probados para síntesis de polvos.	44
Tabla 5.2: Determinaciones de densidad para pastillas sinterizadas.	45
Tabla 5.3: Resultados generales de ciclos de histéresis para $x = 0.00, 0.02, 0.05$ a $T = 25\text{ °C}$ y $V_{\text{máx}} = 1.0\text{ kV}$.	47
Tabla 5.4: Resumen de resultados comparativos de permitividad a 50 °C y 1 kHz ; temperatura de Curie-Weiss a 1 kHz y permitividad máxima (en la temperatura de Curie-Weiss) a 1 kHz .	52
Tabla 7.1: Parámetros de red obtenidos y reportados[35] para $x = 0.02$ (fase ortorrómbica).	60
Tabla 7.2: Parámetros de red obtenidos y reportados[35] para $x = 0.05$ (fase tetragonal).	60
Tabla 7.3: Volúmenes de celda calculados a partir de los parámetros obtenidos y reportados para $x = 0.02$ y $x = 0.05$.	61
Tabla 7.4: Comparación de los valores de densidad teórica calculados a partir de los parámetros obtenidos y los reportados[35].	61
Tabla 7.5: Comparación de los valores de densificación, utilizando la densidad obtenida y la reportada.	61

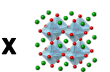
Figuras

Figura 1.1: Desarrollo de los materiales: desde la edad de piedra, pasando por los metales, la primera estructura resuelta hasta los utilizados en dispositivos modernos. Adaptado de [2].	2
Figura 1.2: Relación entre distintas disciplinas formales y el desarrollo de materiales modernos. Adaptado de [5].	2
Figura 1.3: Relación triangular de interdependencia en el desarrollo de materiales. Adaptado de [1].	3
Figura 1.4: Materiales cerámicos usados como refractarios y como bloques de construcción.	3
Figura 1.5: Materiales vítreos. (Arriba) Vidrio soplado. (Abajo) fibra óptica.	3
Figura 1.6: Materiales metálicos en distintos conformados.	3
Figura 1.7: Diversos plásticos utilizados cotidianamente.	4
Figura 1.8: Diversos objetos donde están presentes los materiales cerámicos.	4
Figura 2.1: Estatuilla de "Venus de Doní Vestonice", de aproximadamente 25 mil años de antigüedad[6].	6
Figura 2.2: Emblemas autorizados para dispositivos que cumplen la RoHS.	8
Figura 3.1: Distintas vistas de la estructura tipo perovskita. (Izquierda) Vista de una sola celda unitaria con red formada por A. (Derecha) Vista de varias celdas, red formada por B. Imágenes generadas con el programa <i>CrystalMaker</i> [®] .	11
Figura 3.2: Efecto de <i>tilting</i> o distorsión de los octaedros en la estructura tipo Perovskita[5]. Se ilustra la desviación del Ti^{4+} en $BaTiO_3$.	11
Figura 3.3: Cambios de simetría en estructuras tipo Perovskita debidos a la distorsión del sitio octaédrico en $BaTiO_3$. La temperatura aumenta de izquierda a derecha.	12
Figura 3.4: Diagrama de Venn donde se ilustran las relaciones de comportamientos eléctricos[20].	14
Figura 3.5: Relación de grupos puntuales, su centrosimetría y la aparición de propiedades eléctricas[20].	14
Figura 3.6: Diferentes mecanismos de polarización eléctrica[7].	14
Figura 3.7: Dependencia de la permitividad (parte real e imaginaria) con la frecuencia del campo aplicado[7].	17
Figura 3.8: Modelo de capas: (a) Capas de material que aglomeran varios granos[22], (b) Vista microscópica de los granos y sus fronteras, (c) Circuito equivalente acorde al comportamiento eléctrico de cada parte del material[23].	17
Figura 3.9: "Equivalencias" entre un sistema mecánico y uno eléctrico[19].	18
Figura 3.10: (Arriba) Señal de la permitividad real en función de la frecuencia, cerca de la condición de resonancia. (Abajo) Señal propia de la permitividad imaginaria.	19
Figura 3.11: Esquematación de un ciclo de histéresis ferroeléctrico ideal.	19
Figura 3.12: (Izquierda) Estructura Perovskita centrosimétrica, donde no hay dipolo espontáneo. (Derecha) El sitio B de la Perovskita está desplazado hacia arriba, generando un dipolo espontáneo.	20
Figura 3.13: Diferentes formas de seguir una transición de fase (se ilustran para $BaTiO_3$): (a) Conforme cambia la T cambia la simetría, (b) Cambio de los parámetros de red con la T, (c) Cambio de la polarización espontánea (P_e) con la T, d) Cambio de ϵ_r con la T [7].	20
Figura 3.14: Diferencias entre los ciclos ferroeléctricos "duros" y "suaves"[9]. [19].	21
Figura 3.15: Esquematación del circuito tipo Sawyer-Tower, utilizado para la medición de ciclos ferroeléctricos[24].	22
Figura 3.16: Comportamiento eléctrico de un resistor ideal: (a) Campo y corriente en función del tiempo, (b) Corriente en función del campo, (c) Ciclo a observar en el histerímetro[24].	22
Figura 3.17: Comportamiento eléctrico de un capacitor lineal: (a) Campo y corriente en función del tiempo, (b) Corriente en función del campo, (c) Ciclo a observar en el histerímetro[24].	22

Figura 3.18: Comportamiento eléctrico de un ferroeléctrico: (a) Campo y corriente en función del tiempo, (b) Corriente en función del campo, (c) Ciclo a observar en el histerímetro ^[24] . Nótese los picos de corriente en los campos coercitivos.	23
Figura 3.19: Esquematación de pérdidas por alta conductividad y su circuito equivalente: (a) Pérdida del comportamiento ferroeléctrico, (b) Pérdida en un capacitor lineal, aunque pareciera inducirse un comportamiento ferroeléctrico, esto no es correcto ^[24] .	23
Figura 3.20: Comportamiento de un ferroeléctrico: (Izquierda) Ciclo de histéresis P-E. (Derecha) Ciclo de capacitancia, derivada dP/dE ^[25] .	24
Figura 3.21: Comportamiento de un resistor: (Izquierda) Ciclo de histéresis P-E. (Derecha) Ciclo de capacitancia, derivada dP/dE ^[25] .	24
Figura 3.22: Comportamiento de un ferroeléctrico con pérdidas: (Izquierda) Ciclo de histéresis P-E. (Derecha) Ciclo de capacitancia, derivada dP/dE ^[25] .	24
Figura 3.23: Gráfica de $\epsilon_r(\omega, T)$ y $\tan \delta$ para el relaxor $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ^[19] .	25
Figura 3.24: Diferencias entre la orientación de un monocristal y un policristal.	25
Figura 3.25: Fronteras de grano de bajo y alto ángulo ^[8] .	25
Figura 3.26: Cambios que acompañan la aplicación de tensiones eléctricas y mecánicas a un material ferroeléctrico policristalino: (a) Sin tensión: cada grano es no polar debido a la cancelación de sus dominios; (b) Cuando se aplica un E algunos dominios antiparalelos comienzan a cambiar su orientación; (c) Si aumenta el E , los dominios perpendiculares también se alinean; (d) Dominios desorientados por la aplicación de tensión. (Los granos en blanco en (a) y (b) tienen estructuras de dominio similares ^[7] .)	26
Figura 3.27: Vista general del proceso de difusión a través de granos en reacción en estado sólido: (a) Partiendo de dos granos, el producto se forma en la interfase ^[29] ; (b) Entre muchos granos en contacto, los componentes difunden entre ellos y el producto se forma de afuera hacia adentro ^[30] ; (c) Vista general del conglomerado de polvos a medida que avanza la reacción ^[29] .	27
Figura 3.28: Comparativa del tamaño de partícula en método cerámico: (Arriba) Partículas gruesas; (Abajo) Partículas finas ^[29] .	28
Figura 3.29: (Izquierda) Mortero de ágata. (Centro) Molino de aspas. (Derecha) Molino de bolas.	29
Figura 3.30: Crisoles de diferentes formas.	29
Figura 3.31: Esquematación de tratamientos térmicos.	29
Figura 3.32: Esquematación del proceso de sinterizado: (Arriba) Crecimiento y coalescencia de granos; (Abajo) Transformación de un polvo compactado a un cuerpo sinterizado ^[19] .	30
Figura 3.33: Diagrama de fases del sistema $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ (KNN) ^[40] .	31
Figura 3.34: Distintas formas de representar cristalográficamente al $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$: (Izquierda ^[42]) Vistas de las celdas pseudocúbicas; (Derecha ^[41]) Relaciones algebraicas entre los parámetros de red de la celda mP y oP.	31
Figura 3.35: Diagrama de fases ternario del sistema Na_2O - Bi_2O_3 - TiO_2 (BNT) ^[50] .	32
Figura 3.36: Esquema del proceso de difracción ^[52] .	33
Figura 3.37: Esquema geométrico de la condición general de difracción.	34
Figura 3.38: Condición de difracción de Bragg en un cristal.	34
Figura 3.39: Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano ^[8] .	34
Figura 3.40: Generación de un difractograma en un policristal.	34
Figura 3.41: Esquema de una "lámpara" de generación de rayos X en un difractómetro.	36
Figura 3.42: Ejemplo de una carta cristalográfica de la base de datos ICDD.	36
Figura 3.43: Interacciones de los electrones con la materia ^[9] .	36
Figura 3.44: Esquema general de un microscopio electrónico de barrido (MEB).	37
Figura 4.1: Esquematación del proceso de síntesis por reacción en estado sólido.	39
Figura 4.2: Molino planetario Fritsch® Pulverisette® 6.	39
Figura 4.3: (Izquierda) Prensa Specac®. (Derecha) Esquema del proceso de prensado uniaxial de polvos ^[45] .	39
Figura 4.4: Método de pesada de Arquímedes para la determinación de densidad de pastillas: (a) Masa de pastilla en aire; (b) Masa de pastilla sumergida en líquido de empuje (agua).	40
Figura 4.5: Histerímetro Radiant® y fuente (HV) Trek® acoplados a mufla Thermolyne® para las determinaciones de ciclos ferroeléctricos a diferentes temperaturas.	40
Figura 4.6: Analizador de impedancias Agilent® 4294-A (www.metrictest.com).	41
Figura 5.1: Difractogramas de polvos para $x = 0.00, 0.02, 0.05$. Se compara con las cartas cristalográficas de los compuestos base: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (ICDD 61-0315), $Bi_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (ICDD 46-0001).	43
Figura 5.2: Difractogramas de los tratamientos alternos reportados en la literatura ^[35] . El símbolo (*) indican impurezas no identificables.	44
Figura 5.3: Difractogramas de pastillas sinterizadas para $x = 0.00, 0.02$ y 0.05 .	44
Figura 5.4: Micrografías MEB de polvos.	45
Figura 5.5: Micrografías de MEB para las patillas sinterizadas con $x = 0.00, 0.02, 0.05$.	46
Figura 5.6: Comparación de ciclos ferroeléctricos para $x = 0.00, 0.02, 0.05$ a $T = 25$ °C y $V_{m\acute{a}x} = 1.0$ kV: (a) P vs E, (b) Derivada dP/dE vs E.	47
Figura 5.7: Comparación a menor escala de ciclos ferroeléctricos para $x = 0.00, 0.02$ a $T = 25$ °C y $V_{m\acute{a}x} = 1.0$ kV: (a) P vs E, (b) Derivada dP/dE vs E.	47
Figura 5.8: Ciclos de histéresis para $x = 0.00$ a diferentes voltajes máximos con $T = 25$ °C.	48
Figura 5.9: Ciclos de histéresis para $x = 0.00$: (a) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{m\acute{a}x} = 900$ V, (b) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{m\acute{a}x} = 1.0$ kV.	48
Figura 5.10: Ciclos de histéresis para $x = 0.02$ a diferentes voltajes máximos con $T = 25$ °C.	49
Figura 5.11: Ciclos de histéresis para $x = 0.02$: (a) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{m\acute{a}x} = 900$ V, (b) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{m\acute{a}x} = 1.0$ kV.	49
Figura 5.12: Ciclos de histéresis para $x = 0.05$ a diferentes voltajes máximos con $T = 25$ °C.	50
Figura 5.13: Ciclos de histéresis para $x = 0.05$: (a) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{m\acute{a}x} = 900$ V, (b) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{m\acute{a}x} = 1.0$ kV.	50
Figura 5.14: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.00, 0.02, 0.05$, la frecuencia de estas medidas es de 1 kHz.	51
Figura 5.15: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.00$, a diferentes frecuencias.	52

Figura 5.16: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.02$, a diferentes frecuencias.
Figura 5.17: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.05$, a diferentes frecuencias.

53
53



Resumen

Se realizó el trabajo experimental de la síntesis, sinterización y caracterización de la solución sólida $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$), con $x = 0.00, 0.02, 0.05$, como electrocerámico libre de plomo, así como su posterior procesado en cerámico densificado para el estudio de sus propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas.

El $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ se obtuvo por el método cerámico a partir de los óxidos y carbonatos correspondientes, el tratamiento térmico consistió en un calentamiento a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h para $x = 0.00$, para $x = 0.02$ y 0.05 con un paso intermedio de descarbonatación. Para la obtención de pastillas cerámicas densas, los polvos se sometieron a dos tratamientos térmicos: uno a $1115\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para $x = 0.00$ y 0.02 ; y $1035\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para $x = 0.05$. Cada muestra de polvo y pastilla se caracterizó estructuralmente y morfológicamente por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se colocaron electrodos en las pastillas para la medición de propiedades eléctricas: ciclos de histéresis ferroeléctricos, determinación de permitividad en función de la temperatura y frecuencia por el método de resonancias en espectroscopía de impedancias.

Se observó que a medida que aumenta la cantidad de BNT en el sistema, se tiene una relajación del efecto ferroeléctrico, con $x = 0.02$. Para la composición $x = 0.05$, se pierde la propiedad ferroeléctrica.

Motivación

Ha pasado tiempo (aproximadamente 102 años, al momento de la redacción de este trabajo) desde que se resolvió por primera vez una estructura cristalina hasta nuestros días, donde se han aprovechado toda una multitud de materiales cristalinos que permiten miniaturizar diversos componentes capaces de crear dispositivos electrónicos que simplifican muchas tareas, e incluso, ayudan a salvar vidas al servir en aparatos de diagnóstico clínico o de urgencias médicas.

En el mundo moderno, existe una gran cantidad de dispositivos electrónicos, fabricados y comercializados de forma masiva, y que están siendo continuamente sustituidos por otros más novedosos en un tiempo relativamente corto (generalmente cada uno o dos años). No obstante, dichos materiales que permiten aquello, están constituidos por compuestos que contienen plomo. Si bien dichos materiales presentan buenas propiedades de estímulo-respuesta que involucran interconversiones de diversas formas de energía a electricidad, es sabido que el plomo genera problemas ambientales, debido a que en el proceso de síntesis y reciclado del mismo, se emanan vapores tóxicos de este elemento. Por ello, surge la necesidad de crear compuestos y materiales nuevos libres de plomo, que posean características similares a los ya existentes, o incluso, potenciarlas.

La búsqueda de electrocerámicos libres de plomo no es tarea fácil. Sin embargo, grupos de investigación en todo el orbe han trabajado incesantemente en encontrar familias de compuestos o sistemas cuyas propiedades parecen prometedoras, de entre los principales, se encuentran el grupo de los niobatos y los titanatos con estructura tipo perovskita. Estos esfuerzos han estado encaminados principalmente en encontrar las composiciones que puedan *maximizar* sus propiedades, o bien en nuevos métodos de procesamiento, mas no el estudiar otros aspectos relacionados con la síntesis de estos materiales por métodos que puedan ser fácilmente escalables a producción masiva. Este trabajo busca ofrecer entonces un nuevo estudio enfocado en características relacionadas con la síntesis, su mejora y su influencia en las propiedades eléctricas de un sistema compuesto de niobatos y titanatos.

Objetivos

Este trabajo tiene por objetivos:

- 1.- Estudiar las condiciones que favorecen la síntesis de materiales cerámicos de la forma $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$.
- 2.- Optimizar las condiciones de síntesis y sinterización de la solución sólida $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$.
- 3.- Estudiar el efecto del dopado en la morfología del polvo y pastilla cerámica densa.
- 4.- Estudiar el efecto del dopado y la microestructura inducida por éste en las propiedades eléctricas del material: medición de ciclos ferroeléctricos y permitividad dieléctrica.

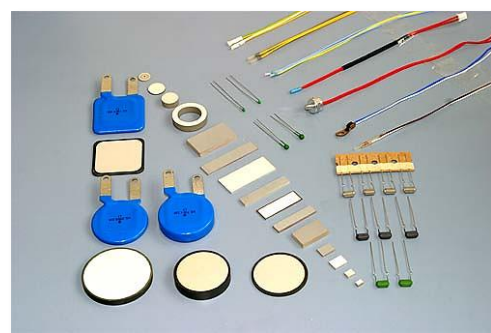
Introducción

“Lo importante en ciencia no es tanto obtener nuevos conocimientos, sino cómo descubrir nuevas formas de pensar sobre ellos.”

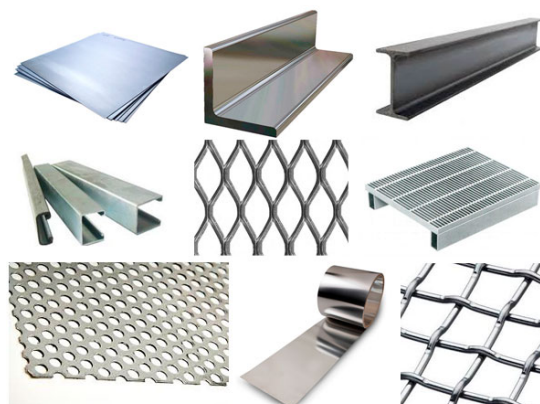
-William Laurence Bragg (Físico, Premio Nobel de Física 1915)



www.ceramtec.es



www.arqhys.com



www.gasproca.com

El desarrollo de los materiales es lo que ha permitido a la humanidad pasar de cubrir necesidades elementales (alimento, vivienda, vestido) a simplificar tareas repetitivas o de precisión, curar enfermedades e inclusive, transformar la forma de interacción social, dando así la oportunidad de hacer cosas que hasta hace poco, sólo eran imaginadas en la ciencia ficción.

En este capítulo se expone una introducción breve al mundo de los materiales avanzados, más específicamente a los materiales cerámicos, y el potencial que éstos tienen para aplicaciones diversas.

En las imágenes se ilustran diversos materiales: cerámicos industriales, cerámicos electrónicos, metálicos y poliméricos.



tecnovega.es



1.1 DE HUMILDES ORÍGENES...

A lo largo de su existencia, el ser humano siempre ha estado en contacto con diversos materiales. Y más aún, sin darse cuenta, los ha estado manipulando y modificando para satisfacer diversas necesidades, desde las más elementales como la alimentación, vivienda o vestido, hasta algunas frívolas o simplemente como entretenimiento. En todas y cada una de ellas, siempre los materiales han estado ahí para realizar tales labores^[1] (**Figura 1.1**).

La humanidad empezó con puntas de lanza obtenidas a partir de rocas como la obsidiana^[2]. Posteriormente, aprovechó las arcillas y otros minerales que se hallaban en la corteza terrestre, ya se tenía el poder de “moldear” el futuro venidero, lo que permitió el asentamiento y florecimiento de las culturas antiguas^[1]. Tiempo después, en el periodo neolítico (alrededor de 1500 A.E.C.) con las arcillas y refractarios, la humanidad aprendió a fundir, moldear y forjar los metales, abriendo todo un abanico de posibilidades para su uso en herramientas y ornamentos^[2]. Para la época romana (a principios del siglo I A.E.C.), descubrió que también la arena junto con otros minerales podría fundirse para obtener un material versátil como el vidrio. Todo lo anterior se hacía forma puramente empírica, por lo que no había ningún tipo de sistematización sobre el conocimiento acumulado por generaciones sobre estos materiales. Fue hasta después del siglo XIX que, cuando ya estaban afianzados los fundamentos y algunas herramientas de la física y química se pudo dilucidar su naturaleza interna y se puso sistematizar su conocimiento, dando paso a una forma mucho más eficiente y razonada de aprovecharlos. El catalizador para lograr esto último fue el desarrollo de la cristalografía, cuando por fin, en 1914 se logró resolver la primera estructura de un material cristalino bastante común: el cloruro sódico presente en la sal de mesa (¡la humanidad tenía milenios utilizándola y hasta hace poco más de un siglo, supimos se resolvió su estructura!)^[3]. Luego de este gran hito, se dio un desarrollo acelerado de nuevos materiales, ya que no sólo se tenía la oportunidad de aprovechar los ya existentes, sino incluso hasta modificarlos para mejorar sus propiedades o más aún, crear unos totalmente novedosos, no disponibles en la naturaleza. Era el surgimiento de lo que hoy llamamos se ha consolidado como la ciencia e ingeniería de los materiales, y es una muestra fehaciente de que el desarrollo de los materiales es uno de los impulsores del desarrollo de la humanidad^{[4], [5]}.

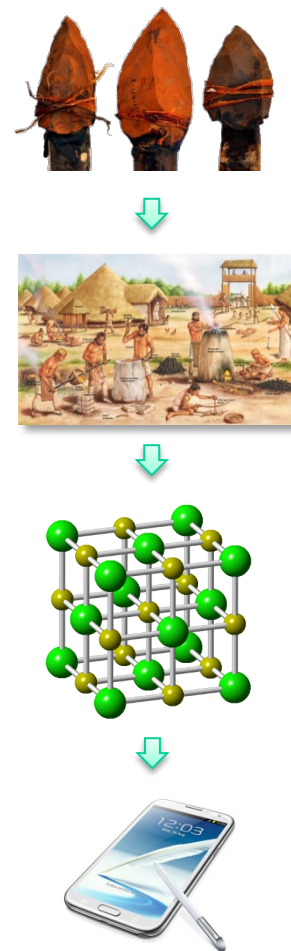


Figura 1.1: Desarrollo de los materiales: desde la edad de piedra, pasando por los metales, la primera estructura resuelta hasta los utilizados en dispositivos modernos. Adaptado de ^[2].

1.2 LA CIENCIA DE LOS MATERIALES, HOY

1.2.1 Trabajo interdisciplinario

A partir del afianzamiento de los métodos y herramientas conocidos para el desarrollo de los materiales, se vio la necesidad de formar grupos de trabajo interdisciplinarios para el estudio de éstos; una sola ciencia natural no alcanza para estudio de todo lo relacionado con los materiales: síntesis y procesado (química), medición y modelado de propiedades (física y matemáticas), producción eficiente en dispositivos útiles (ingeniería), y su impacto o aplicación en seres vivos (biología, medicina). Esto implica que todas estas disciplinas deben unificarse y compartir conocimientos y métodos para que sea posible el desarrollo integral de los materiales (**Figura 1.2**).



Figura 1.2: Relación entre distintas disciplinas formales y el desarrollo de materiales modernos. Adaptado de ^[5].



1.2.2 Relación triangular: Estructura-Propiedades-Aplicaciones

El desarrollo de los materiales, además de requerir de múltiples disciplinas, también exige el tener en mente las potenciales aplicaciones a las que se va a destinar el material. A esto se le llama el desarrollo de materiales avanzados, es decir, materiales diseñados *a la carta*^[1], cuyas aplicaciones ya están determinadas por las propiedades físicas y químicas que posea, las cuales son una consecuencia de estructura cristalográfica y cristaloquímica, así como la microestructura o morfología del material^{[6], [7]}. Por lo anterior, es que se tiene una relación que involucra los tres parámetros más importantes en el desarrollo de los materiales modernos: la estructura y microestructura tienen asociadas distintas simetrías y fenómenos colectivos en el material, lo cual le confiere determinadas propiedades, tales como las mecánicas, eléctricas, térmicas, entre otras. Una vez conocidas éstas, es posible hallar una o varias aplicaciones para dicho material, y viceversa (Figura 1.3)^[1].

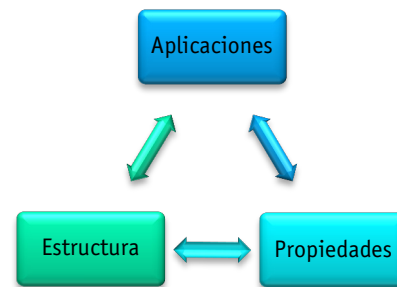


Figura 1.3: Relación triangular de interdependencia en el desarrollo de materiales. Adaptado de ^[1].

1.2.3 Clasificación de los materiales modernos

Dada a la variedad de materiales disponibles actualmente, se optó por clasificarlos de acuerdo a su estructura y composición (existen otras clasificaciones técnicas, que por ahora no es necesario abordarlas). A continuación, se da la clasificación extendida de los materiales^{[4], [6], [8]}:

■ **Cerámicos:** de forma general, se entiende por cerámico cualquier material inorgánico conformado por uno o varios óxidos metálicos cristalinos, aunque también los hay en forma de otros calcogenuros (como sulfuros o seleniuros), nitruros y carburos. No son moléculas discretas, sino redes cristalinas (arreglo simétrico de largo alcance replicable al infinito) de grado de "ionicidad" alto, lo cual le confiere propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas, por sólo mencionar algunas. Se caracterizan por su temperatura de fusión elevada, su estabilidad química alta, conductividad térmica y eléctrica baja (aislantes térmicos y eléctricos), así como ser relativamente frágiles, en función de su conformado y tratamiento térmico^{[6], [7]}. Sus aplicaciones son variadas, desde decorativos y abrasivos, pasando por materiales para construcción y refractarios hasta actuadores eléctricos y magnéticos en dispositivos avanzados, por lo que se les puede encontrar en partes de dispositivos modernos como computadoras y teléfonos celulares, aunque también en objetos simples como fusibles, vasijas y ornamentos (Figura 1.4)^{[1], [7], [9]}.

■ **Vítreos:** dependiendo del enfoque y de la utilización, se consideran un caso especial de los materiales cerámicos, donde no existe un arreglo cristalino, sino de corto alcance. Se obtienen por la fusión de cerámicos a temperaturas muy elevadas y posteriormente, un súbito enfriamiento. Se caracterizan por ser moldeables, algunos transparentes, aislantes eléctricos, estabilidad química relativamente alta, no obstante, poseen menor resistencia mecánica que los cerámicos. Donde se aplican es para la obtención de vidrios técnicos, decorativos, de construcción, material de laboratorio, dispositivos electrónicos y ópticos, así como en fibras ópticas utilizadas en telecomunicaciones (Figura 1.5)^{[4], [8]}.

■ **Metálicos:** son elementos metálicos puros o en aleación. Se caracterizan por su resistencia mecánica, lustre, conductividades eléctricas y térmicas altas, buena maleabilidad, ductilidad y tenacidad; su estabilidad química depende de la naturaleza del metal o aleación y el conformado. Sus usos más frecuentes son en la construcción de inmuebles o vehículos, herramientas de trabajo y de precisión, por mencionar algunos (Figura 1.6)^{[4], [8]}.



Figura 1.4: Materiales cerámicos usados como refractarios y como bloques de construcción.

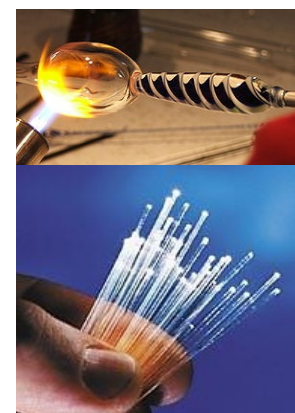


Figura 1.5: Materiales vítreos. (Arriba) Vidrio soplado. (Abajo) fibra óptica.



Figura 1.6: Materiales metálicos en distintos conformados.



■ **Poliméricos:** son uniones repetitivas de unidades moleculares orgánicas discretas; su nombre proviene del griego *polis* (πολις): “muchos”, *meros* (μερος) “partes”. Generalmente, son derivados directos de hidrocarburos obtenidos del petróleo, aunque los hay también obtenidos de tejidos animales y vegetales. Se caracterizan por una alta capacidad moldeable, estabilidad química relativa, conductividad térmica y eléctrica baja, y su baja vulnerabilidad a los elementos y la intemperie. Se encuentran en cualquier objeto plástico (**Figura 1.7**).



Figura 1.7: Diversos plásticos utilizados cotidianamente.

■ **Materiales compuestos o compósitos:** son producto de la combinación o dispersión de un tipo de material en otro, generalmente, cerámicos dispersos en polímeros. Estos materiales combinan lo mejor de ambos, pudiendo mejorar así la resistencia mecánica y a los elementos e intemperie del polímero, conservando las propiedades inteligentes proporcionadas por el cerámico o vítreo.

Los materiales, que hoy son comunes cotidianamente, han revolucionado la forma de vida en sociedad. Si bien han estado presentes desde la formación de la corteza terrestre, hasta hace apenas poco tiempo (un siglo, por lo menos), se han logrado notorios avances en el desarrollo de éstos. Algunos de ellos tienen fines o aplicaciones muy específicas, otros, son de uso más general. Es por ello que en general, se entiende por material, a cualquier sólido útil o con valor añadido^[1].

Este trabajo está centrado en el **estudio de materiales cerámicos**, cuyas principales propiedades a buscar y potenciar son las eléctricas. Una discusión general sobre los cerámicos se aborda en el siguiente capítulo. Por ahora, sólo es necesario recalcar, que estos materiales cerámicos se encuentran en dispositivos modernos (**Figura 1.8**).



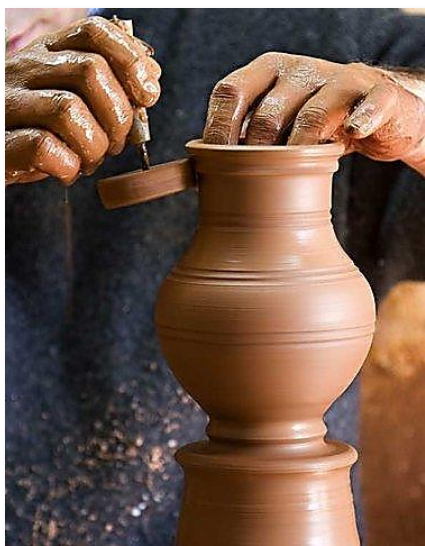
Figura 1.8: Diversos objetos donde están presentes los materiales cerámicos.



Antecedentes

“Necesitamos especialmente de la imaginación en las ciencias. No todo es matemáticas y no todo es simple lógica, también se trata de un poco de belleza y poesía.”

-María Montessori (Pedagoga científica, médica y educadora)



www.kedin.es



www.bazar-artesanal.com

Los materiales cerámicos han acompañado a la humanidad desde casi los albores de la civilización. Su forma de manipularla de forma tradicional no ha variado sustancialmente; no obstante, los nuevos cerámicos están pensados para ser más que ornamentos o bloques de construcción.

En este capítulo se expone un breve paseo histórico acerca de los cerámicos tradicionales y modernos. Posteriormente, se hace una introducción a la química del estado sólido, punto de partida para el desarrollo de nuevos materiales cerámicos. También se hace hincapié en la necesidad de desarrollar nuevos materiales libres de plomo.

En las imágenes superiores se ilustran cerámicas tradicionales, en las laterales diversos dispositivos que funcionan gracias a los cerámicos avanzados.



www.arqhys.com



partesdelacomputadora.info



2.1 TODO COMENZÓ MOLDEANDO ARCILLAS

Los cerámicos fueron los primeros materiales que la humanidad aprendió a manejar de forma empírica desde hace más de 25 mil años, de forma casi simultánea con el surgimiento de las primeras civilizaciones^[6]. La palabra cerámico deriva de *keramos* (κεραμος), “arcilla” (en griego), “quemado” (en sanscrito), y también de *keramiké* (κεραμική), “mezcla de arcilla quemada” (en griego)^[6], y hace alusión a que éstos materiales, provenientes de arcillas, tierras, lodos y minerales recolectados de la corteza terrestre, para poder ser utilizados, requieren tratamientos térmicos^[6]. Se estima que la muestra más antigua de arcilla cocida (terracota) data de hace más de 25 mil años, es la estatuilla “Venus de Dolní Věstonice” (Figura 2.1)^[6].



Figura 2.1: Estatuilla de “Venus de Dolní Věstonice”, de aproximadamente 25 mil años de antigüedad^[6].

2.2 PROPIEDADES GENERALES DE MATERIALES CERÁMICOS

Las propiedades que poseen los cerámicos los hacen exitosos para muchas aplicaciones. Éstas dependen principalmente de la naturaleza del material, del conformado y la microestructura final que se le dé. Algunas de estas propiedades comunes se describen a continuación^{[6], [9]}.

- **Térmicas:** los cerámicos se caracterizan por tener temperaturas de fusión elevadas, de por lo menos 1000 °C, dando así materiales que son resistentes a temperaturas altas. Debido a su capacidad calorífica baja, sirven bien como aislantes térmicos; los que presentan conductividad térmica baja y un coeficiente de dilatación volumétrico bajo sirven como refractarios (resisten acción directa al fuego, así como cambios relativamente bruscos de temperatura). Gracias a ello, se utilizan como recubrimientos para hornos de alta temperatura y de fundición, fuselaje de traspordadores espaciales, crisoles y material de laboratorio, así como refractarios para cocina.
- **Mecánicas:** la mayoría de los cerámicos son frágiles a grandes esfuerzos de tensión cortante, debido a los poros que quedan en su conformado estructural (al igual que defectos internos que concentran tensión mecánica); no obstante resultan ser rígidos y resistentes a esfuerzos de compresión, por lo que resultan aptos para utilizarse como abrasivos, pulidores, emolientes y adyuvantes en cortes de precisión. La mayoría de los óxidos cerámicos, son duros (capacidad de rayado o penetración), aunque también los hay blandos (algunos minerales), y otros llegan a ser bastante duros (como carburo de silicio, SiC). La resistencia a efectos de compresión, es lo que otorga a los cementos su rigidez, permitiendo así que sea el principal material de construcción.
- **Eléctricas:** la mayoría de los cerámicos usados industrialmente son aislantes, es decir, presentan conductividades eléctricas bajas (y por tanto resistividades muy altas). Esto se debe a que existe un grado de “amarre” elevado de los electrones a los respectivos iones que conforman el material, lo cual se traduce en una movilidad muy baja de electrones, impidiendo así mecanismos de conducción electrónica. Otro aspecto importante es que, debido a la “rigidez” con la que se mantiene la red cristalina; termodinámicamente está poco favorecido la migración y difusión de los iones (aunque es un proceso térmicamente activado), dificultando también la conducción iónica. No obstante, hay algunos que de forma combinada con elementos de esfuerzo mecánico o temperaturas, altas se utilizan como transductores o actuadores en diferentes dispositivos. Son utilizados en electrónica y electrotecnia como resistores, capacitores, termistores, ente otros.
- **Magnéticas:** existen algunos óxidos cerámicos que exhiben ferromagnetismo, es decir, que exista una orientación colectiva de los diversos dominios magnéticos del material, llegando a generar campo magnético. Esto los hace útiles para aplicaciones electromagnéticas, como relevadores, electroimanes, equipos de sonido e inclusive almacenamiento de información.



2.3 MATERIALES ELECTROCERÁMICOS

2.3.1 Generalidades

Los materiales cerámicos exhiben una amplia variedad de comportamientos y propiedades eléctricas. Los hay desde los superconductores hasta los aislantes, pasando por semiconductores y otros comportamientos. Estas características es lo que los hace versátiles para el desarrollo de dispositivos electrónicos, sensores y actuadores. Esto se debe a la cantidad de combinaciones entre cationes que pueden constituir al material, así como las distintas composiciones posibles. En seguida, se hace una descripción breve de las propiedades eléctricas principales en materiales cerámicos, en función de la forma en la que conducen o no electricidad^{[5], [7]}.

- **Conductividad tipo metálica:** una porción significativa de los electrones se encuentran deslocalizados y tienen movimiento prácticamente libre, las colisiones de los electrones con fonones (vibraciones cuantizadas de la red cristalina) son las que provocan la resistividad residual pequeña.
- **Conductividad iónica:** presentan una resistividad mayor que los de conductividad tipo metálica, debido a la asociación de defectos que originan la migración de iones y huecos de electrón.
- **Superconductividad:** los electrones se mueven libremente de forma cooperativa (llamados pares de Cooper), por lo que no hay colisiones con fonones, por lo que la resistividad es nula. Este fenómeno se favorece a temperaturas bajas, aunque ya existen superconductores de “temperatura alta” que la exhiben hasta $T \leq 140 \text{ K}$ (-133 °C).
- **Semiconductividad:** se asocia a un grado intermedio de movilidad de electrones, ya que buena parte de éstos se encuentran más localizados cerca del núcleo y son pocos los que pueden pasar a la banda de conducción.

Cada uno de estos materiales se caracteriza por valores característicos de conductividad, σ , donde ésta se define como:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot \frac{A}{l}} = \frac{J}{E} \quad (2.1)$$

Dónde:

σ : conductividad [$\text{S/m} = \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]

ρ : resistividad [$\Omega \cdot \text{m}$]

R: resistencia [Ω]

l: longitud [m]

A: área [m^2]

J: magnitud de densidad de corriente [A/m^2]

E: magnitud de campo eléctrico [$\text{N/C} = \text{V/m}$]

A continuación, se resumen las características de estos materiales en función de su conductividad, y sus aplicaciones más comunes (**Tabla 2.1**).



Tabla 2.1: Valores típicos de conductividad eléctrica en diversos materiales cerámicos. Adaptada de [6].

Aplicación	Material	Tipo de material (iónico)	σ (S/m)	Tipo de material (electrónico)	Material	Aplicación
			10^6	Metálico	BaPb _{1-x} Bi _x O ₃	Superconductor
					RuO ₂	Resistores en TF
					TiO	
					LaCaO ₃	Catalizador
					LaNiO ₃	Electrodo en FC
					La _{1-x} Sr _x CrO ₃	Electrodo MHD
					SnO ₂ :In ₂ O ₃	Electrodo transparente
					SrTiO ₃	Fotoelectrodo
Baterías de sodio	β -NaAl ₂ O ₃	Conductor iónico	10^0	Semiconductor	V ₂ O ₃ -P ₂ O ₃	Fase vítrea
Sensor de oxígeno	YSZ					
	Li ₂ O-LiCl-B ₂ O ₃ (vítreo)					
Pila primaria	Pb _{1-x} K _x F _{1.75}				TiO _{2-x}	Sensor de oxígeno
Electrodo específico de F	LaF ₃ -EuF ₂	Electrolito sólido	10^{-6}	Aislante	TiO ₂	Varistor
Electrolito soporte	NaCl				ZnO	
					Al ₂ O ₃	
Pasivación en dispositivos de Si	SiO ₂	Aislante	10^{-12}			
			10^{-18}			

En función de la capacidad de un material de interactuar con un campo eléctrico externo, E , se clasifican en:

- Paraeléctricos:** materiales que interactúan directamente a la acción del campo eléctrico, pudiendo conducir electricidad. Cuando interactúa con el campo, el material se polariza en la misma forma en la que incide el campo, una vez retirado el campo, la polarización desaparece.
- Dieléctricos:** son materiales aislantes que tienen la capacidad de formar dipolos eléctricos en su interior debido a la acción de un campo eléctrico externo, pero sin flujo de cargas. Esto permite que el material quede muy polarizado cuando se aplica el campo eléctrico, lo que ocasiona que se almacene carga internamente, generando un efecto capacitivo. No confundir dieléctrico con aislante, un aislante además de no conducir electricidad, no almacena carga; por lo que se puede decir que todos los dieléctricos son aislantes, pero no todos los aislantes son dieléctricos.

La ferroelectricidad y piezoelectricidad se detallan en el *Capítulo 3: Marco teórico*.

2.4 ¿POR QUÉ ELECTROCERÁMICOS LIBRES DE PLOMO?

En la actualidad, muchos electrocerámicos avanzados contienen plomo en su estructura. Uno de los más comunes es el titanato zirconato de plomo, PbZr_{1-x}Ti_xO₃, mejor conocido como PZT (por las iniciales de sus cationes metálicos). Su uso es muy amplio en una gran variedad de aplicaciones y dispositivos, debido a que presenta *buenas* propiedades como ferroeléctrico, piezoeléctrico e incluso como multiferróico^[10]. El problema surge durante la síntesis, sinterizado y conformado del PZT, donde se emanan vapores de PbO que van al ambiente, incluso en el mecanizado y reciclaje de dispositivos que contienen PZT. Esto trae consigo diversos problemas ambientales: toxicidad para flora y fauna, contaminación de aire, agua y suelo.

Como consecuencia de lo anterior, la Unión Europea (UE) en 2003 incluyó al PZT y derivados con plomo en su legislación como materiales peligrosos, que deben ser sustituidos gradualmente por materiales más seguros y amigables al ambiente^{[11], [12]}. Esta legislación, por medio de la RoHS (*Restriction of the use of certain Hazardous Substances*, Restricción del uso de ciertos materiales peligrosos, en inglés), también incluye restricciones a la cantidad máxima de plomo total (como elemento o combinado en compuestos) que puede contener algún dispositivo electrónico de uso masivo. Los dispositivos actuales que cumplen la RoHS portan el emblema mostrado en la **Figura 2.2**.



Figura 2.2: Emblemas autorizados para dispositivos que cumplen la RoHS.



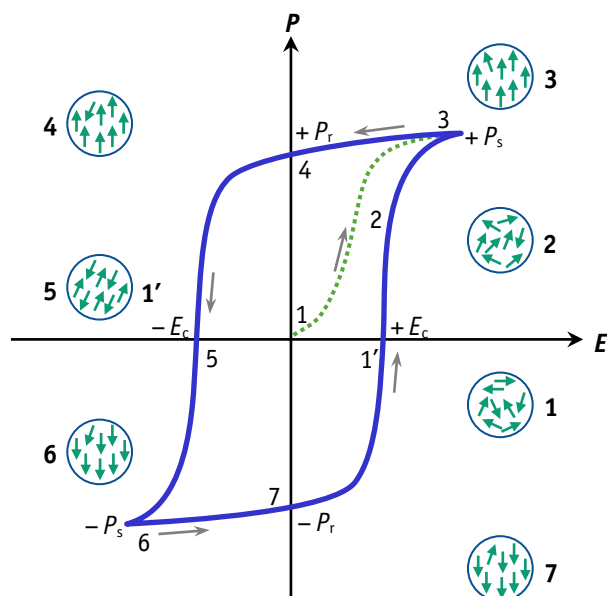
Toda esta problemática, no ha resultado ajena a los químicos y físicos del estado sólido y materiales. Por el contrario, ha incentivado una intensa búsqueda para hallar los mejores sustitutos de PZT y derivados, con las consideraciones requeridas^{[10], [13]-[16]}.



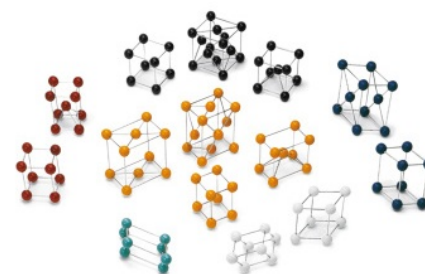
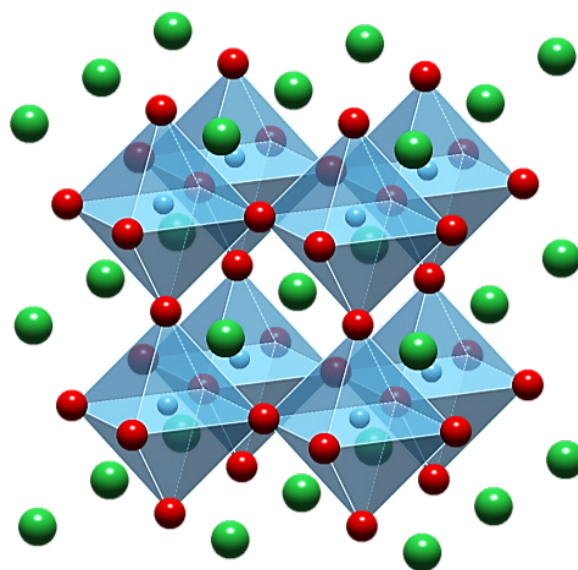
Marco teórico

“El milagro de la adecuación del lenguaje de las matemáticas para la formulación de las leyes de la física es un regalo maravilloso que no entendemos, ni merecemos.”

-Eugene P. Wigner (Físico, Premio Nobel de Física 1963)



Esquematación de un ciclo de histéresis ferroeléctrico.



En este capítulo se hace una descripción teórica de los procesos que rigen el comportamiento de los materiales. Dichos procesos pueden involucrar conocimientos de múltiples ramas del conocimiento, por lo que el estudio completo de un material es siempre interdisciplinario.

Se abordan los fundamentos de la descripción de un sólido cristalino, luego la descripción de las propiedades eléctricas buscadas en el material y por último cómo determinarlas.

En las imágenes superiores se ilustran un ciclo de histéresis ferroeléctrico y la descripción de la estructura cristalina de un material tipo perovskita, en la imagen lateral se ilustran las 14 redes de Bravais.



3.1 LA NATURALEZA DEL ESTADO CRISTALINO

Un material cristalino se caracteriza por tener un arreglo interno ordenado, constante y simétrico, de corto y largo alcance, teóricamente *extensible al infinito*. Esto permite obtener materiales sólidos de composición variable llamados soluciones sólidas^{[4]–[6]}, donde a un compuesto base se añaden dopantes a la estructura de partida, generando así una variedad de compuestos. El dopado permite inducir diversos tipos de defectos en el cristal, lo que hace posible el modular las propiedades preexistentes del material original o provocar la aparición de nuevas propiedades. Existen casos donde una pequeña cantidad de dopante puede tener un gran efecto en las propiedades del material.

En este trabajo, se estudia el comportamiento eléctrico de la solución sólida de dos sistemas base que por sí mismos son solución sólida: $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, que es una sustitución isovalente de K^+ por Na^+ , y el $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, que es una sustitución aliovalente de Na^+ por Bi^{3+} : esta última sustitución genera vacancias catiónicas^[17].

3.1.1 Estructura tipo perovskita

El $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) y el $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT), poseen una estructura cristalina tipo **perovskita**. Fue descubierta y descrita por Gustav Rose en 1839, se encontró en varios minerales de los Montes Urales, y nombrada así en honor del mineralogista ruso Lev Aleksevich von Perovski. La estequiometría característica de esta estructura es ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos, X es un anión no metálico (generalmente un calcógeno u un haluro). El catión A, suele ser uno de tamaño relativamente grande y poco cargado, es decir, un catión blando desde el modelo de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) de Ralph Pearson y Robert Parr; debido a su tamaño, ocupa un sitio dodecaédrico de la forma AX_{12} . El catión B suele ser un catión más cargado y de menor tamaño, es decir, un catión duro; al ser más de menor radio, ocupa un sitio octaédrico de la forma BX_6 . La celda unitaria entonces se describe como una red de Bravais cúbica (en el caso ideal) primitiva (cP) de cationes A, en el centro de ésta el B rodeado de seis átomos de X que se sitúan en las caras del cubo, formando el octaedro BX_6 .

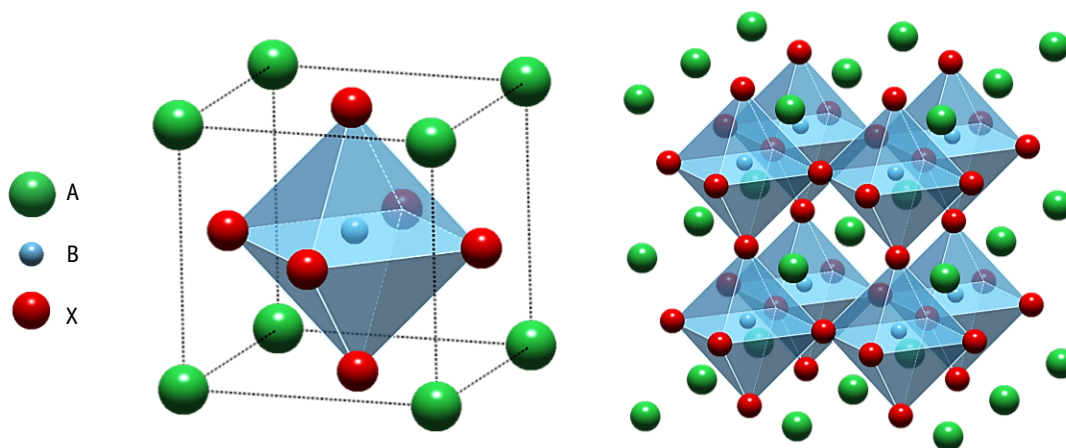


Figura 3.1: Distintas vistas de la estructura tipo perovskita. (Izquierda) Vista de una sola celda unitaria con red formada por A. (Derecha) Vista de varias celdas, red formada por B. Imágenes generadas con el programa *CrystalMaker*®.

Otra forma de describir la perovskita, es como un arreglo de octaedros de BX_6 rodeando al catión A de la forma AX_{12} , la red primitiva la forman aquí los cationes B. Ambas formas son equivalentes, y se ilustran en la **Figura 3.1**.

La perovskita ideal es cúbica; no obstante, existe un efecto llamado inclinación (*tilting*, en inglés) el cual, debido a algunos efectos de covalencia y otros electrostáticos, el catión B no se encuentra exactamente en el centro del octaedro, ocasionando que éstos se inclinen y distorsionen la simetría cúbica (**Figura 3.2**). Como resultado, la estructura disminuye su

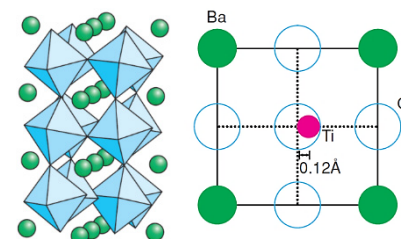


Figura 3.2: Efecto de *tilting* o distorsión de los octaedros en la estructura tipo Perovskita^[5]. Se ilustra la desviación del Ti^{4+} en $BaTiO_3$.



simetría y sistema cristalino cambia a tetragonal, ortorrómbico, romboédrico o monoclinico; a mayor grado de inclinación, la distorsión es mayor y la simetría menor. Existe el factor de tolerancia de Goldschmidt, t , el cual permite relacionar las distancias o radios iónicos con una relación predictiva para el sistema cristalino a formar^[5].

$$t = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} \right) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{d_{A-X}}{d_{B-X}} \right) \quad (2.2)$$

Dónde:

t : factor de tolerancia de Goldschmidt (a.d.)

r_A, r_B, r_X : radios iónicos efectivos de A, B y X, respectivamente [Å, pm]

d_{A-X}, d_{B-X} : distancias interatómicas entre A-X y B-X, respectivamente [Å, pm]

Dependiendo del valor de t , se pueden predecir diferentes sistemas estabilizados, éstos se resumen en la **Tabla 3.1**^[18].

Tabla 3.1: Factor de tolerancia de Goldschmidt y efecto en las variantes de la estructura tipo perovskita. Adaptado de ^[18].

Factor de tolerancia, t	Efecto	Estructura
> 1.0	Catión A muy grande para el sitio dodecaédrico	Hexagonal o Tetragonal
$0.9 \sim 1.0$	Relación ideal	Cúbica o Tetragonal
$0.7 \sim 0.9$	Catión A pequeño para el sitio dodecaédrico	Ortorrómbica o Romboédrica
< 0.7	Cationes A y B son de radios semejantes	Estructura compacta o tipo Ilmenita

Por segundo y tercer principios de la termodinámica, los átomos que conforman el cristal al no estar en el cero absoluto de temperaturas se encuentran vibrando y rotando. Conforme la temperatura aumenta, lo hace también la entropía del cristal, por lo que aumentan las vibraciones de los átomos y el espacio que éstos ocupan en el material, fuera de sus posiciones de equilibrio, es decir, aumenta el radio iónico efectivo. La clasificación anterior es entonces

dependiente de la temperatura en la que se encuentre el material, por lo que modificando la temperatura, se puede favorecer una estructura u otra. De lo anterior, resulta de principal interés la temperatura en la cual ocurren los cambios de un sistema cristalino a otro en un material homogéneo. A esto se le conoce como **transición de fase**. Por lo regular, conforme se aumenta la temperatura, la estructura se hace más simétrica, debido a los efectos ya mencionados, además de posible efecto Jahn-Teller que disminuye conforme se aumenta la temperatura^[9]. Esto se ilustra en la **Figura 3.3**. La importancia de los cambios de simetría radica en que si ésta cambia, también lo hacen las propiedades del material, las cuales se discuten más a detalle en las siguientes secciones de este capítulo.

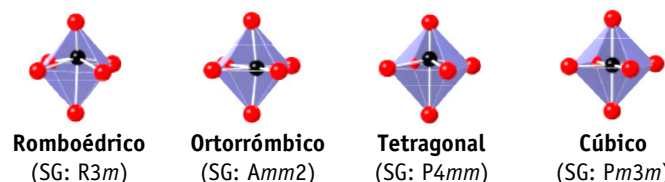


Figura 3.3: Cambios de simetría en estructuras tipo Perovskita debidos a la distorsión del sitio octaédrico en BaTiO₃. La temperatura aumenta de izquierda a derecha.

3.1.2 Densidad teórica

Una de las ventajas del arreglo cristalino es, debido a que el arreglo idealmente es extensible al infinito, las características de una celda, se pueden extender a un conjunto muy grande de celdas, esto es lo que permite obtener de forma fácil la densidad de un material cristalino. Para una celda, su densidad individual será el cociente de la masa de dicha celda y su volumen, si se tiene un agregado de exactamente un mol de celdas (es decir, un número de Avogadro, $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$ celdas), la masa de éste será la masa molar del compuesto, el volumen será entonces N_A veces el de cada celda^[5]. Por lo que entonces se tiene que para cualquier material cristalino existe una **densidad teórica**, ρ_{teo} [g/cm³], dada por:

$$\rho_{\text{teo}} = \frac{zM}{N_A V_{\text{celda}}} \quad (2.3)$$

Dónde:

z : unidades fórmula en la celda (a.d., $z = 1, 2, \dots$)

M : masa molar [g/mol]

V_{celda} : volumen de la celda (dado por el sistema cristalino y sus parámetros de red) [cm³]



La densidad calculada en la ecuación (3.1) es la máxima posible teóricamente, debido a que en realidad, los materiales cristalinos no son totalmente perfectos, tienen vacancias, otros defectos y porosidades en el conformado que hacen que la densidad disminuya levemente. Por esta razón, se suele expresar también el **porcentaje de densificación**, $\% \rho$, como una medida de relación entre la densidad experimental y la teórica:

$$\% \rho = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{teo}}} \times 100\% \quad (2.4)$$

Dónde:

ρ_{exp} : densidad experimental [g/cm³]

ρ_{teo} : densidad teórica [g/cm³], obtenida mediante la ecuación (3.1)

La densidad experimental puede ser determinada por diversos métodos, esto en función de la naturaleza del material, el rango de densidades que pueda tener y el conformado; en el *Capítulo 4: Desarrollo experimental*, se detalla el método utilizado en este trabajo para la determinación de densidad de pastillas. En materiales electrocerámicos, se buscan densificaciones cercanas al 100 %.

3.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS I: RELACIONES DE ESTÍMULO Y RESPUESTA EN DIELECTRICOS

Las propiedades de estímulo-respuesta que involucran campo eléctrico son de interés para este trabajo, ya que en ellas se basa el desarrollo de nuevos dispositivos transductores, sensores, detectores y actuadores (que sirven para manipular, interrumpir, accionar o activar), mediante la capacidad de responder de forma precisa y trazable dado un estímulo aplicado. Existen efectos bien conocidos como el flujo de corriente a través de un material conductor cuando se aplica un campo eléctrico, es decir, fenómenos con variables conjugadas relacionadas directamente por un parámetro; a los materiales donde ocurre lo anterior, se les llaman “triviales”. No obstante, en algunos materiales hay efectos un tanto inesperados, como lo es la aparición de un campo eléctrico al aplicarles un esfuerzo mecánico (piezoelectricidad), a estos materiales se le llaman “estratégicos” o *smart materials*, en inglés. Estos efectos, que no son necesariamente relaciones directas de variables conjugadas están acoplados, por lo que puede tenerse el efecto directo y el inverso en el mismo material, para así sentir o actuar según sea el estímulo aplicado y la respuesta deseada o medible. Y es posible ir aún más allá: además de las funciones de detección y actuado, éstas respuestas pueden ser modulables como funciones de manejo, control y procesamiento que son adaptables a diversos cambios en las condiciones ambientales, esta característica adicional es lo que los hace llamarse materiales “inteligentes”^[19]. Lo anterior, se resume en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.2: Algunos efectos que relacionan el estímulo y respuesta en diversos materiales^[19].

Respuesta Estímulo	Corriente eléctrica	Magnetización	Deformación mecánica	Cambio de temperatura	Radiación electromagnética
Campo eléctrico	Permitividad o conductividad	Efecto magnetoeléctrico	Efecto piezoeléctrico inverso	Efecto termoeléctrico	Efecto electroóptico
Campo magnético	Efecto magnetoeléctrico	Permeabilidad magnética	Magnetostricción	Efecto termomagnético	Efecto magnetoóptico
Esfuerzo mecánico	Efecto piezoeléctrico directo	Efecto piezomagnético	Elasticidad	-	Efecto fotoelástico
Calor	Efecto piroeléctrico	-	Dilatación térmica	Capacidad calorífica específica	-
Radiación electromagnética	Efecto fotovoltaico o fotoeléctrico	-	Fotostricción	-	Índice de refracción y otros efectos

Negrita en color rojo: Parámetro que relaciona variables conjugadas directamente (materiales “triviales”).

Fondo gris: Funcionamiento como sensor.

Fondo verde: Funcionamiento como actuador.



3.2.1 Relaciones de simetría y propiedades

Para que un material pueda exhibir ciertas propiedades, son requeridas ciertas condiciones estructurales (además de los elementos que conforman el material). Primero, debe entenderse que partiendo del conjunto universo de materiales dieléctricos, se desprenden distintos comportamientos eléctricos, donde unos quedan contenidos en otros, tal y como se esquematiza en la **Figura 3.4**. De todos los dieléctricos, sólo algunos pueden ser piezoeléctricos, de éstos a su vez algunos pueden ser piroeléctricos, por último, sólo algunos piroeléctricos pueden ser también ferroeléctricos^[20]. La relación anterior es debida a los requerimientos estructurales para que se presente una u otra propiedad. En específico, depende del grupo puntual de la estructura del material. En general, se atribuye que la no centro simetría de una estructura induce la aparición de diversas propiedades eléctricas, ya que éstas dependen de la formación de dipolos o regiones parcialmente cargadas en el material. Por ello, de los 32 grupos puntuales, sólo 20 pueden presentar propiedades eléctricas que sean relación de estímulo-respuesta por un fenómeno acoplado a la aparición o aplicación de un campo eléctrico, es decir, que pueden ser materiales estratégicos o *smart materials* (**Figura 3.5**)^[20].

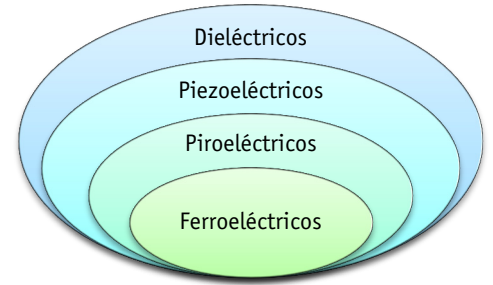


Figura 3.4: Diagrama de Venn donde se ilustran las relaciones de comportamientos eléctricos^[20].

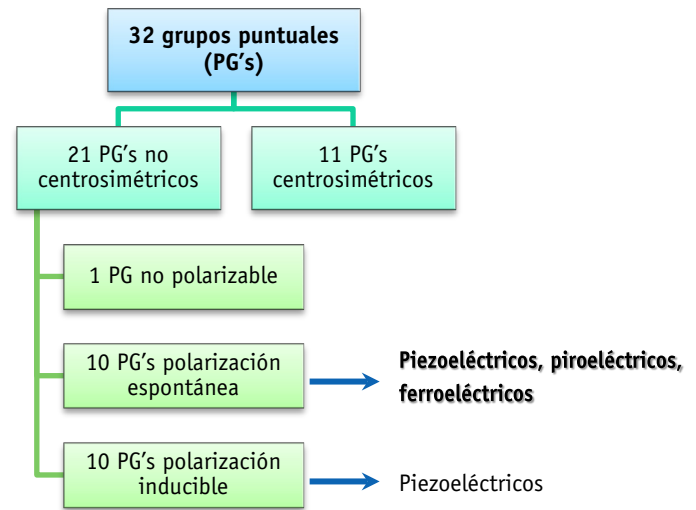


Figura 3.5: Relación de grupos puntuales, su centrosimetría y la aparición de propiedades eléctricas^[20].

3.2.2 Generalidades para un material dieléctrico ideal

Cuando a un material dieléctrico se le aplica un campo eléctrico, \vec{E} , idealmente, no existe un transporte o flujo de cargas a través de éste (sólo a corto alcance), sino un reordenamiento microscópico de tal manera que en el dieléctrico surgen pequeños momentos dipolos, \vec{p} , que se alinean de acuerdo a la orientación del campo aplicado; a la suma neta de los momentos dipolos en una cantidad de material (por unidad de volumen), se le llama **polarización**, \vec{P} ^[7].

3.2.2.1 Mecanismos de polarización eléctrica

Existen cuatro procesos por los cuales surgen los momentos dipolos, que en conjunto y como fenómeno colectivo pueden dar como manifestación macroscópica una polarización neta del material^{[7], [19], [21]}: (i) polarización atómica, ocurre en todos los materiales, y es debida a la deformación de la densidad electrónica de los átomos; (ii) polarización iónica, se debe a un desplazamiento relativo de algunos iones con respecto a otros de sus posiciones de equilibrio; (iii) reorientación de dipolos, en materiales formados por moléculas o unidades discretas polares, la polarización se genera por la reorientación de éstas; (iv) polarización en superficies: existe un pequeño transporte de portadores de carga que se detienen y acumulan por efecto de una barrera de potencial, como una frontera de grano o frontera de fase. Estos mecanismos se ilustran en la **Figura 3.6**. La polarización neta de un material, será entonces la suma de las contribuciones de cada mecanismo de polarización.

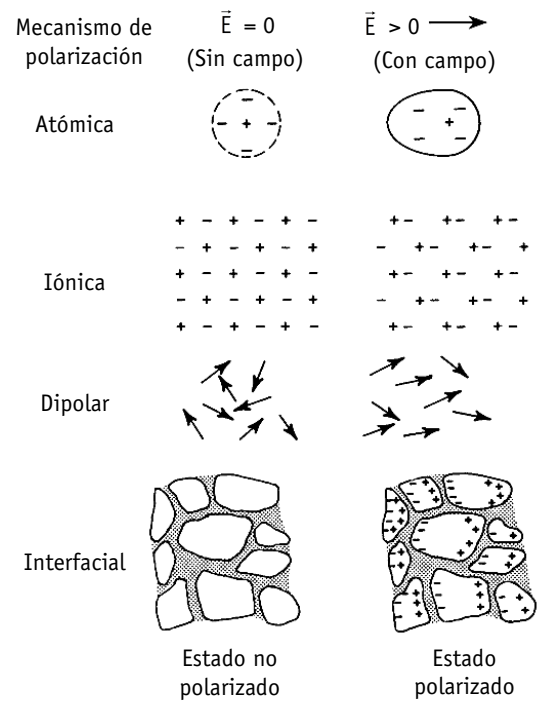


Figura 3.6: Diferentes mecanismos de polarización eléctrica^[7].



3.2.2.2 Susceptibilidad dieléctrica y permitividad

De la ley de Gauss, para dos placas metálicas paralelas en el vacío se sabe que el campo eléctrico entre ellas será proporcional a la densidad de carga de estas placas, σ , e inversamente proporcional a la permitividad del medio (en este caso, el vacío, ϵ_0), es decir, $E = \sigma/\epsilon_0$. Cuando se pone un medio material (diferente del vacío), existe entonces una densidad de carga del medio, σ_m , que compensa la de las placas. La densidad de carga total en las placas es equivalente al vector de desplazamiento eléctrico, \vec{D} , que es una manifestación del efecto del campo eléctrico actuando en un medio^[7]. Como se tienen las contribuciones del campo actuando entre las placas y la superficie del material dieléctrico, este vector de desplazamiento eléctrico será entonces (ecuación (3.4)):

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5)$$

Dónde:

ϵ_0 : permitividad dieléctrica del vacío ($\epsilon_0 = 8.8541878176 \times 10^{-12} \text{ F/m} = 8.8541878176 \times 10^{-12} \text{ C/m}^2$)

\vec{D} : vector de desplazamiento eléctrico [$\text{F/m} = \text{C/m}^2$]

\vec{E} : campo eléctrico [$\text{V/m} = \text{N/C}$]

\vec{P} : polarización del material dieléctrico [$\text{F/m} = \text{C/m}^2$]

En un dieléctrico ideal, la polarización es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, la constante de proporcionalidad entre estas dos variables se le llama **susceptibilidad dieléctrica**, χ_e :

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.6)$$

En casos isotrópicos, χ_e es un escalar, en caso contrario, es decir, anisotrópico, se expresa como un tensor de segundo rango^[7]. La susceptibilidad dieléctrica es entonces una relación entre la carga fija y la carga libre (que puede desplazarse y redistribuirse por los mecanismos de polarización esquematizados en la **Figura 3.14**).

Aplicando las relaciones conocidas para la carga de un capacitor de placas paralelas con material dieléctrico, de las ecuaciones (3.4) y (3.5) se llega a^[7]:

$$C = \frac{q}{V} = (1 + \chi_e) \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.7)$$

Dónde:

C: capacitancia [$\text{F} = \text{C/V}$]

q: carga total almacenada [C]

V: voltaje aplicado [$\text{V} = \text{J/C}$]

A/d: cociente del área de las placas paralelas [m^2] y la distancia de separación entre ellas [m]

Cuando el capacitor no tiene material dieléctrico, sólo es posible tener una capacitancia en vacío, $C_0 = \epsilon_0 A/d$; cuando se agrega un material dieléctrico al capacitor, la capacitancia aumenta en un factor de $(1 + \chi_e)$. De lo anterior, se define entonces que la relación de proporcionalidad del aumento de la capacitancia con material dieléctrico es la **permitividad dieléctrica absoluta** del medio, ϵ :

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (2.8)$$

Con lo que se llega a que $C = \epsilon A/d$. El coeficiente $(1 + \chi_e)$ se puede definir como **permitividad dieléctrica relativa**, ϵ_r :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (1 + \chi_e) \quad (2.9)$$

Al factor ϵ_r , se le suele llamar **constante dieléctrica**, κ ; por conveniencia, $\kappa_0 = 1$ (*constante dieléctrica del vacío*).



3.3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS II: COMPORTAMIENTO DIELECTRICO EN UN CAMPO ELÉCTRICO ALTERNO POR EL MÉTODO DE RESONANCIAS EN ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS (EIS)

Ahora se discute el comportamiento de un material inmerso en un campo eléctrico alterno (la discusión de la sección anterior estaba centrada en la aplicación de un campo eléctrico directo y constante). La técnica de caracterización que utiliza campo eléctrico alterno aplicado en el material (el cual se prepara como un capacitor de placas paralelas) y mide las respuestas eléctricas de éste se llama **Espectroscopía de Impedancias** (EIS: *Electric Impedance Spectroscopy*, en inglés). Ésta poderosa técnica permite analizar las diversas componentes (grano, frontera de grano, electrodo) de la respuesta eléctrica de un material.

3.3.1 Naturaleza de la corriente alterna (AC)

Un campo eléctrico alterno puede generarse de varias maneras, la más simple, a partir de un generador que no es otra cosa más que un motor eléctrico funcionando “al revés”, es decir, una fuente de energía mecánica lo mueve, y por interacción de los imanes y bobinados internos, genera un campo eléctrico oscilante, tal y como lo estipula la Ley de Faraday-Lenz. Una corriente alterna (AC) viene dada de forma ideal, por una amplitud sinusoidal en el tiempo, es decir, el voltaje suministrado cambia conforme una onda sinusoidal, pudiendo ser positivo, negativo o cero en algún punto en el tiempo. Matemáticamente se puede representar esto como:

$$V = V(t) = V_0 e^{j\omega t} = V_0 (\cos(\omega t) + j \sin(\omega t)) \quad (2.10)$$

Dónde:

$V(t)$: voltaje (diferencia de potencial eléctrico) en el tiempo [V]

V_0 : valor máximo o pico de voltaje (amplitud máxima de la onda sinusoidal) [V]

j : unidad imaginaria, es decir, $j = \sqrt{-1}$

ω : frecuencia angular, $\omega = 2\pi f$, f : frecuencia [Hz = s⁻¹]

t : tiempo [s]

El campo eléctrico sigue una descripción análoga a la ecuación (3.9). Existe un desfase ϕ entre la onda sinusoidal de la corriente eléctrica, I [A], con respecto al voltaje:

$$I = I(t) = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} = I_0 (\cos(\omega t + \phi) + j \sin(\omega t + \phi)) \quad (2.11)$$

El electromagnetismo de los circuitos RC (Resistencia-Capacitancia) en corriente alterna, enseña que el comportamiento de un material dieléctrico en dichos circuitos depende principalmente del equivalente de la resistencia (oposición al paso de corriente) en corriente alterna: la **impedancia**, Z^* . Consecuencia de la forma en la que se aplica el voltaje y la corriente, la impedancia también es un número complejo:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (2.12)$$

Dónde:

Z^* : Impedancia total [Ω]

Z' : Parte real de la impedancia (impedancia resistiva) [Ω]

Z'' : Parte imaginaria de la impedancia (impedancia reactiva o reactancia: capacitiva e inductiva) [Ω]

La componente imaginaria de la impedancia contempla aspectos de interacción del material, es decir, los fenómenos que hacen que el material responda de dicha manera ante un campo eléctrico alterno.



3.3.2 Interacción de un dieléctrico con un campo AC

Cuando un campo eléctrico (no muy intenso) en AC interactúa con un material dieléctrico, comienzan a manifestarse todos los mecanismos de polarización vistos en la *Sección 3.2.2.1 Mecanismos de polarización eléctrica*. Cada uno, debido a la energía requerida para cada uno, se puede manifestar en un tiempo característico, una vez aplicado el estímulo alterno. Los dipolos sólo podrán reorientarse en el tiempo con el campo aplicado a una frecuencia característica, llamado de relajación. A esta frecuencia el dieléctrico sufre *pérdidas dieléctricas* y la energía se disipa en forma de calor^{[6],[7]}. La pérdida dieléctrica es máxima cuando la frecuencia del campo externo coincide con la frecuencia de relajación de un mecanismo de polarización dado. Este es también el principio detrás del funcionamiento de un horno de microondas: funciona a la frecuencia de relajación de las moléculas de agua y el calor generado calienta los alimentos. A frecuencias por encima de la frecuencia de relajación, los dipolos ya no podrán mantenerse al ritmo del cambio en el campo aplicado y el mecanismo de polarización contribuyente queda “congelado” y ya no favorece más la pérdida dieléctrica.

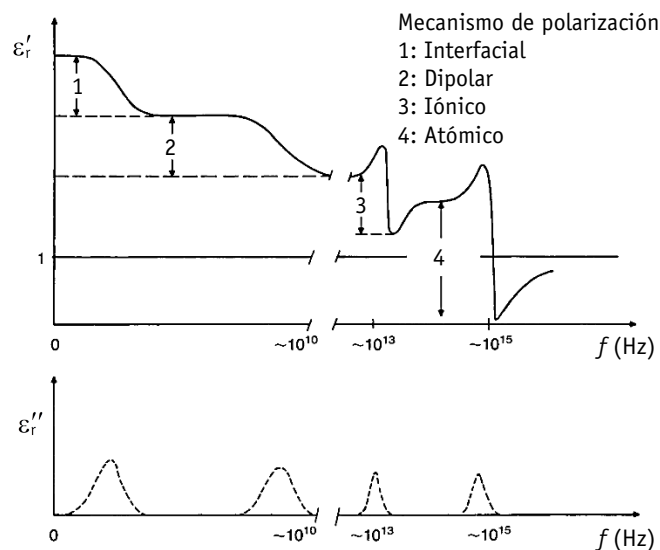


Figura 3.7: Dependencia de la permitividad (parte real e imaginaria) con la frecuencia del campo aplicado^[7].

Toda vez que al aplicar un campo eléctrico AC éste siempre tiene una parte real y una imaginaria, esto también se refleja con la permitividad del material, es decir, también existirá una permitividad compleja de la forma:

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2.13)$$

Para el proceso anteriormente descrito, la parte real de la permitividad es la que sufre esa pérdida dieléctrica, mientras que la parte imaginaria aumenta (Figura 3.7), por lo que la parte imaginaria de la permitividad es una medida de la contribución del mecanismo de polarización que disipa energía no aprovechable en el sistema. Por lo regular, la representación de números complejos implica un *diagrama de fasores* donde se proyecta la parte imaginaria sobre la real, lo que da un vector con un ángulo δ con respecto al eje real^{[7],[19]}. Dicho ángulo δ es entonces proporcional a la permitividad imaginaria, que da la energía disipada: en un campo eléctrico alterno, el ángulo de fase de la densidad de flujo eléctrico es menor que el del campo eléctrico a la velocidad finita de polarización. Se define entonces la tangente de dicho ángulo como *tangente de pérdidas*, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.14)$$

En los rangos de frecuencia críticos (relajación o resonancia, como se detallará posteriormente), la disipación de energía es máxima como se muestra por los picos en la parte imaginaria de la permitividad (Figura 3.7).

3.3.3 Fundamentos del modelado del material en capas como un circuito equivalente de RC y RCL

Se puede aproximar que un material policristalino consta de capas uniformes en forma de barras o paralelepípedos pseudocúbicos organizados por capas de tal forma que un conjunto muy grande de ellos puede generar una pastilla densa. Dentro de cada barra existen granos (G) y sus respectivas fronteras de grano (GB) (Figura 3.8a^[22]). Además, para que pueda existir buen contacto eléctrico, debe haber electrodos en las caras de la pastilla, a forma de un capacitor de placas paralelos para así aplicar un campo uniforme a todo el material.

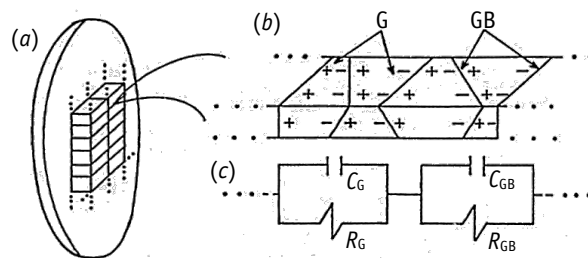


Figura 3.8: Modelo de capas: (a) Capas de material que aglomeran varios granos^[22], (b) Vista microscópica de los granos y sus fronteras, (c) Circuito equivalente acorde al comportamiento eléctrico de cada parte del material^[23].



Cuando se aplica un campo eléctrico al material, se tienen entonces los siguientes efectos:

1.- Comienza a haber una pequeña conductancia en el material debido a diversos mecanismos de difusión y migración de cargas (que son poco significativas en un dieléctrico ideal).

2.- Los granos de cada una de las capas se polarizan y se cargan.

3.- En las fronteras de grano se encuentra una barrera energética superficial que dificulta la polarización y migración de carga. Como éstas fronteras de grano dificultan el paso de cargas, ocasionan un aumento en el almacenamiento de carga en los granos y sus respectivas fronteras (**Figura 3.8b,c**^[23]).

El comportamiento de la respuesta eléctrica del material tiene entonces varias componentes, debidas al transporte y acumulación de carga, además de las barreras impuestas por las interfases internas en el sólido. Es decir, hay respuestas:

Capacitivas (C): procesos de acumulación y polarización de carga, se pueden asociar también a procesos de absorción de energía.

Resistivas (R): procesos de conductividad del material (y las barreras que la abaten), además de posibles transiciones fisicoquímicas en el material que impliquen un gasto energético.

Inductivas (L): cuando se aplica un campo de AC a un piezoelectrico, éste se deforma de manera análoga a un resorte, con lo cual se tienen efectos de resonancia, amortiguamiento y otros.

Por tanto, se puede modelar el comportamiento del material como un circuito de varios de los elementos antes mencionados, con los cuales se tiene una buena aproximación de los parámetros eléctricos del material (**Figura 3.8c**).

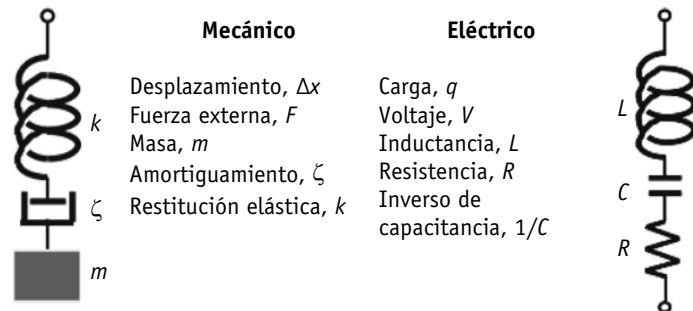


Figura 3.9: "Equivalencias" entre un sistema mecánico y uno eléctrico^[19].

3.3.4 Condición de resonancia en AC

Al existir una interconversión de energía mecánica a eléctrica, existen "equivalencias" entre el comportamiento mecánico y eléctrico (**Figura 3.9**). Las ecuaciones de estados correspondientes, en términos de fuerzas y potencial son:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) + \zeta \left(\frac{dx}{dt} \right) + kx = m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) + m\gamma \left(\frac{dx}{dt} \right) + m\omega_0^2 x = F(t) \quad (2.15)$$

$$L \left(\frac{d^2 q}{dt^2} \right) + R \left(\frac{dq}{dt} \right) + q \left(\frac{1}{C} \right) = V(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.16)$$

Dónde:

ζ : amortiguamiento de oscilador

k : constante de restitución elástica de resorte [N/m]

γ : coeficiente de fricción

ω_0 : frecuencia de resonancia de oscilador, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ [Hz]

L : inductancia [H]

La ecuación (3.14) describe entonces al sistema como un oscilador armónico amortiguado y forzado, la ecuación (3.15) es la descripción general de un circuito RCL (resistencia-capacitancia-inductancia). La ecuación (3.15) se puede generalizar a sólo la contribución del campo eléctrico aplicado en el material y su transformación a energía mecánica, quedando:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) + m\gamma \left(\frac{dx}{dt} \right) + m\omega_0^2 x = qE_0 e^{j\omega t} \quad (2.17)$$

Es decir, por medio de la aplicación del campo eléctrico se tiene un forzamiento del oscilador armónico constituido por el arreglo de barras y capas polarizables de dieléctrico, los cuales pueden tener un efecto piezoelectrico. Se dice entonces que un oscilador entra en **resonancia** cuando el estímulo aplicado coincide en frecuencia con la libre característica de oscilación (equivalente a la que tendría si el sistema fuera no amortiguado) y se tiene un máximo en la respuesta observada. Haciendo tratamiento



matemático, se llega a que las soluciones de las ecuaciones anteriores expresadas en su forma de permitividad real e imaginaria son, en condición de resonancia:

$$\epsilon_r' = 1 + \frac{Ne'^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2} \right) \quad (2.18)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{Ne'^2}{m\epsilon_0} \left(\frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (\gamma\omega)^2} \right) \quad (2.19)$$

Dónde:

N : cantidad de portadores de carga polarizables en el material por unidad de volumen (asumidos como átomos hidrogenoides); $q^2 = Ne'^2$

e' : carga del electrón, $e' = 1.602176565 \times 10^{-19}$ C

En la **Figura 3.10**, se muestra cómo se observa el comportamiento de las permitividades cerca de la frecuencia de resonancia. A esto se le llama el espectro de resonancias del material. Experimentalmente, no se mide de forma directa la permitividad, sino la impedancia del material con la frecuencia, y en específico, mediante analizadores de impedancias, es posible obtener la parte imaginaria de ésta, donde de forma análoga a la señal de la permitividad imaginaria, se obtienen máximos y mínimos en la frecuencia de resonancia.

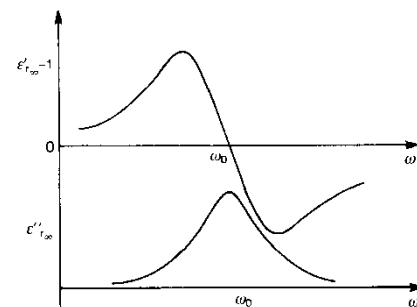


Figura 3.10: (Arriba) Señal de la permitividad real en función de la frecuencia, cerca de la condición de resonancia. (Abajo) Señal propia de la permitividad imaginaria.

3.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS III: FERROELECTRICIDAD

La ferroelectricidad es uno de los múltiples arreglos ferroicos de materiales, dentro de los que destacan la ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. El prefijo “ferro”, se adoptó de las propiedades magnéticas de diversos compuestos ferrosos tipo espinela que presentaban una magnetización espontánea y que puede ser reversible en dirección. En analogía, la **ferroelectricidad** es la presencia de una **polarización eléctrica espontánea**, P_e , la cual es posible revertir y modular mediante la aplicación de un campo eléctrico (E); cuando se aplica un estímulo de campo eléctrico en ambos sentidos (positivo y negativo), se genera un **ciclo de histéresis** ferroeléctrico (**Figura 3.11**). Esta propiedad se descubrió en 1921 en la sal de La Rochelle. En aquel entonces se consideró un comportamiento anómalo, debido a que constituye una **relación no lineal** de estímulo-respuesta entre la aplicación de un campo eléctrico y la polarización observada^{[7], [19], [24], [25]}.

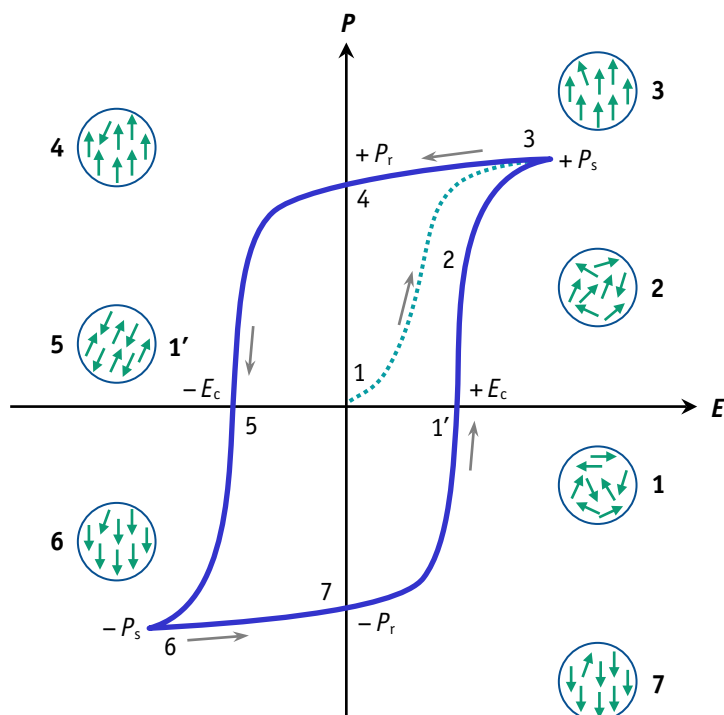


Figura 3.11: Esquemización de un ciclo de histéresis ferroeléctrico ideal.

3.4.1 Descripción fenomenológica a nivel microscópico de un ciclo de histéresis ferroeléctrico

Se describe en forma general el proceso a nivel microscópico de alineamiento de los dipolos eléctricos conforme se tiene una secuencia de campo eléctrico aplicado. La polarización observada en el material, siempre será un fenómeno colectivo: la suma de los vectores de dipolos eléctricos^{[24], [26]}. Las etapas numeradas, son las correspondientes a la **Figura 3.11**.

1 Se tiene el material con sus dipolos orientados al azar, los cuales pueden generar una distribución estadística isotrópica de dipolos eléctricos, dando como resultado, una polarización inicial nula.

2 Conforme se aplica campo eléctrico, se obliga a que los dipolos se ordenen en la dirección del campo aplicado. Para un campo eléctrico intermedio, sólo algunos de los dipolos logran alinearse.



3 Se llega a un campo máximo donde se logran alinear *casi* todos los dipolos eléctricos en la dirección del campo. Mientras el campo siga aplicándose a éste valor, se tendrá la polarización máxima o de saturación, $+P_s$.

4 Cuando se retira el campo ($E = 0$), espontáneamente, por segundo principio de la termodinámica, algunos dipolos se desajustan el ordenamiento anterior, ocasionando que la polarización en el material disminuya ligeramente; no obstante, aún es bastante significativa con respecto a la polarización neta que se tenía al principio. A esta polarización, luego de retirar el campo, se le llama remanente, $+P_r$. Se dice entonces que en esta etapa existe una histéresis efectiva o *efecto de memoria* en el material, ya que éste “logra recordar” la respuesta correspondiente al estímulo aplicado.

5 Cuando se aplica el campo en sentido opuesto, los dipolos se reorientan conforme cambia el sentido y magnitud del campo. Existe un punto intermedio donde se vuelve a generar una distribución isotrópica de dipolos, forzando a que la polarización se anule. Al valor del campo que ocasiona despolarizar por completo el material se le llama coercitivo, $-E_c$. Aquí es cuando se dice que se ha “borrado la memoria” del material, ya que la polarización que éste “recordaba” se ha anulado por completo.

6 Se llega de nueva cuenta a un campo negativo cuya magnitud máxima produce la máxima polarización en sentido opuesto (con respecto a la del paso 4) del material. Es decir, se tiene una polarización negativa de saturación, $-P_s$. Se dice entonces que se ha “revertido el recuerdo” del material, es decir, se ha obligado a que éste cambie su polarización inducida.

7 Cuando se vuelve a retirar el campo ($E = 0$), el material mantiene ahora una polarización negativa remanente, $-P_r$. Cuando se vuelve a aplicar el campo en sentido positivo, ocasiona que la polarización del material vuelva a disminuir hasta llegar a una polarización nula, equivalente a lo observado en 1'. Si se sigue aplicando el campo, se vuelve a polarizar positivamente hasta llegar al valor de $+P_s$, y el ciclo queda completado. Si se aplica un E muy grande, se puede tener una *ruptura dieléctrica* del material, ocasionando que comience a conducir de forma errática^{[24], [25]}.

3.4.2 Origen de la polarización espontánea

Para que un material ferroeléctrico pueda serlo, el primer requisito que debe cumplir es que tenga una polarización espontánea en su estructura cristalina. Ello se logra mediante el segundo mecanismo de polarización visto en la Sección 3.2.2.1 *Mecanismos de polarización eléctrica*, es decir, un arreglo asimétrico de iones que da como resultado un momento dipolo permanente, μ , sin necesidad de que se esté aplicando un campo eléctrico. Con lo que de nuevo, se tiene que la estructura debe ser no centrosimétrica (**Figura 3.12**). Algunas estructuras tipo que son ferroeléctricas son: perovskita (BaTiO_3) bronce (PbNb_2O_6), pirocloro ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), y perovskitas múltiples ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)^[15].

Si existe una polarización espontánea, mediante la aplicación del campo eléctrico, se modifica tanto la orientación de ésta (se *obliga* al movimiento de las celdas) y también la distribución de cargas, es decir, se puede modificar la posición del sitio B en la perovskita. Por definición del momento dipolo ($\vec{\mu} = q\vec{r}$), entre mayor sea la carga que se redistribuye, mayor será la polarización espontánea.

3.4.3 Comportamiento dependiente de la temperatura

Retomando lo descrito en la Sección 3.1.1 *Estructura tipo perovskita*, dependiendo de la temperatura, pueden tenerse diversas transiciones de fase, debido al cambio de

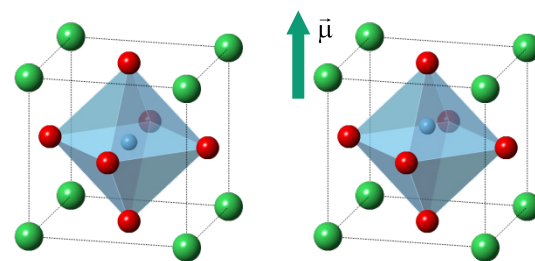


Figura 3.12: (Izquierda) Estructura Perovskita centrosimétrica, donde no hay dipolo espontáneo. (Derecha) El sitio B de la Perovskita está desplazado hacia arriba, generando un dipolo espontáneo.

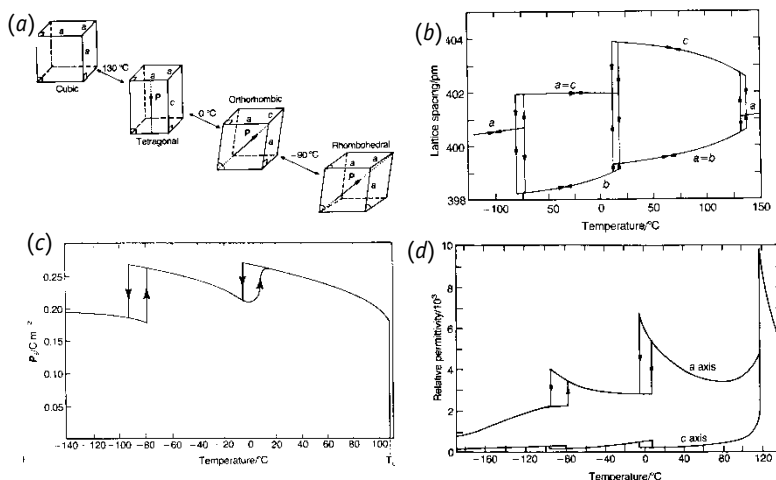


Figura 3.13: Diferentes formas de seguir una transición de fase (se ilustran para BaTiO_3): (a) Conforme cambia la T cambia la simetría, (b) Cambio de los parámetros de red con la T , (c) Cambio de la polarización espontánea (P_e) con la T , (d) Cambio de ϵ_r con la T [7].



simetría del sistema. Conforme se aumenta la temperatura, el sistema se vuelve más simétrico, con lo cual resulta más difícil de polarizar, y eventualmente ésta polarización llega a anularse. Cada una de éstas recibe el nombre de **temperatura crítica de transición**, T_c . Debido a que el efecto de memoria de polarización descrito en el ciclo de histéresis también depende de cómo se aplica ahora el estímulo de tratamiento térmico, las T_c suelen diferir si se miden en calentamiento y enfriamiento (**Figura 3.24**)^[7].

Conforme se incrementa la temperatura, en dependencia de la fase presente, todos los fenómenos colectivos del material hacen que la permitividad del material sea máxima, es decir, se maximizan las propiedades dadas por los mecanismos de polarización antes vistos^[9]. Luego de esta temperatura, las propiedades disminuyen abruptamente, haciendo que desaparezca el comportamiento ferroeléctrico, es decir, es una transición de una fase ferroeléctrica a paraeléctrica. En dicha temperatura, llamada de **Curie-Weiss** (T_C), las propiedades dieléctricas se maximizan, luego decrecen conforme se aumente o disminuya la temperatura de acuerdo con la **Ley de Curie-Weiss**:

$$\chi_e = \frac{C_C}{T - T_C} = \epsilon_r - 1 \quad (2.20)$$

Dónde:

C_C : constante de Curie-Weiss para el material

La ecuación (3.31) es una aproximación macroscópica de lo que ocurre a nivel microscópico en el material: una vez rebasada dicha temperatura, el material se despolariza gradualmente y por regiones; es decir, para $T > T_C$, el material ya no es ferroeléctrico. En la **Figura 3.24d**, se aprecia la última transición para BaTiO_3 , donde $T_C \approx 120^\circ\text{C}$ ^{[7], [24]}.

3.4.4 Estudio cualitativo y cuantitativo del fenómeno ferroeléctrico

Dentro del estudio de los materiales ferroeléctricos, existen muchas variantes de éste, que se manifiestan de manera distintiva y característica al medir los ciclos de histéresis^[24]. A continuación se describen brevemente, posteriormente, se hace una discusión sobre las formas características y herramientas útiles para un estudio más profundo de dichas variantes.

3.4.4.1 Ferroeléctricos “suaves” y “duros”

Partiendo de la forma básica e ideal mostrada en la **Figura 3.11** de un ciclo ferroeléctrico, se tienen dos variantes: que el ferroeléctrico se comporte de forma “suave” o “dura”. Si bien no existe una definición o distinción formal y tajante entre un ferroeléctrico suave y uno duro^[9], las principales características que los distinguen son: la medida o anchura del campo coercitivo, E_c , factores de rigidez mecánica (relaciones de tensión-deformación), y la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r . Los ferroeléctricos duros tienen campos coercitivos grandes, lo que se reflejará en un ciclo de histéresis ancho, además de factores de rigidez mecánica altos y permitividades dieléctricas bajas; en contraste con los ferroeléctricos suaves, cuyos ciclos de histéresis son más delgados y alargados (usualmente con forma más sigmoidea o “redondeada” que los duros, que tienden a ser más “cuadrados” y polarización remanente más baja). Las formas características de éstos se ilustran en la **Figura 3.14**.

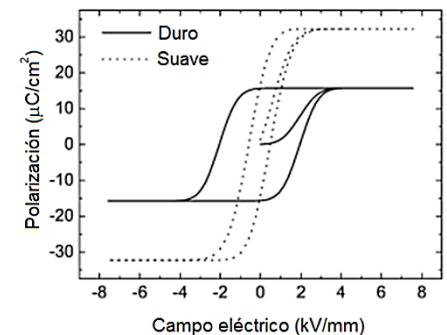


Figura 3.14: Diferencias entre los ciclos ferroeléctricos “duros” y “suaves”^{[9], [19]}.

3.4.4.2 Medición y formas características de un ciclo de histéresis ferroeléctrico

La medición del ciclo ferroeléctrico es análoga a la que se realiza en un capacitor de placas paralelas, donde se aplica un campo eléctrico alterno (AC) y la respuesta es analizada en un circuito del tipo Sawyer-Tower (**Figura 3.15**)^[24]. Dicho circuito, consiste en un arreglo de capacitores en serie, uno de capacitancia lineal C_1 conocida, con el que consiste de la muestra *presumiblemente* ferroeléctrica, de capacitancia desconocida en función del campo, $C_x(E)$. Cuando se aplica un voltaje al circuito, la carga almacenada



q_1 en C_1 es proporcional al desplazamiento eléctrico en la muestra ferroeléctrica^[24]. Como ya se describió en la *Sección 3.2.2.2 Susceptibilidad dieléctrica y permitividad*, el desplazamiento eléctrico que representa la suma de todas las formas de polarización eléctrica, depende de la ecuación (3.4), es decir: $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$. En la práctica, la contribución del término $\epsilon_0 \vec{E}$ es mucho menor que \vec{P} , por lo que $\vec{D} \approx \vec{P}$ ^[24]. La polarización es medida como una cantidad proporcional al cambio o integración de la corriente que circula en función del campo aplicado, compensada por el resistor variable, R_{var} , que es analizada en el osciloscopio^[24].

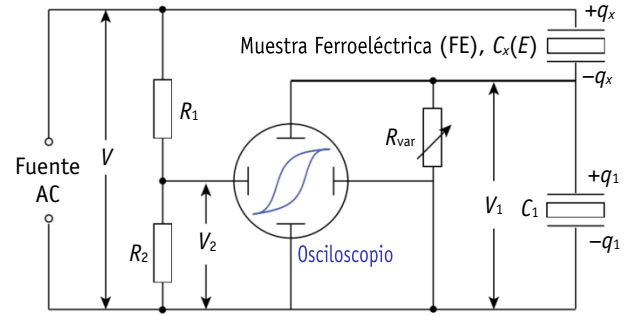


Figura 3.15: Esquematización del circuito tipo Sawyer-Tower, utilizado para la medición de ciclos ferroeléctricos^[24].

En el circuito tipo Sawyer-Tower aplica un campo eléctrico alterno en función del tiempo, $E(t)$, de muchas formas, las más comunes son: en forma en “zigzag” o “serrada”, seguida por la sinusoidal y pulsos^{[24], [25], [27]}; por simplicidad, se analiza el caso de una onda en zigzag. Para un **resistor ideal lineal**, donde se cumple la **ley de Ohm**, se tiene (variables dependientes de la frecuencia):

$$V = IR \quad (2.21)$$

Dónde:

I : intensidad de corriente eléctrica [A]

R : resistencia eléctrica [Ω]

El campo eléctrico es un voltaje por unidad de longitud, es decir, $E = V/l$, por lo que para una muestra de espesor constante, $E \propto V$, o bien, $E \cdot l = V$.

En un **resistor lineal**, el electromagnetismo de circuitos RC enseña que la intensidad de corriente siempre está en fase con el voltaje (y por ende, el campo) aplicado. Por lo que a medida que aumenta el campo, aumentará la corriente proporcionalmente, es decir, $I \propto E$. Entonces, al aplicar un campo eléctrico, la carga que puede almacenar un resistor, ésta comienza a moverse, quedando anuladas todas las cargas netas que pueda tener, es decir, la polarización se anula, originando un ciclo de histéresis P - E idealmente simétrico, en forma de “limón” o “balón de fútbol americano” (Figura 3.16)^{[24], [25]}.

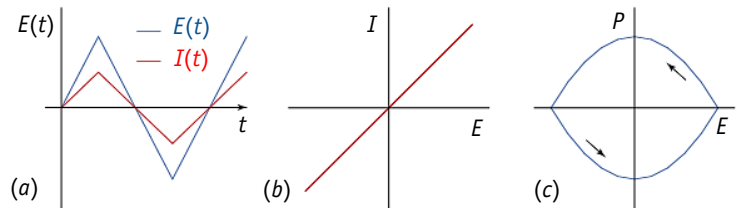


Figura 3.16: Comportamiento eléctrico de un resistor ideal: (a) Campo y corriente en función del tiempo, (b) Corriente en función del campo, (c) Ciclo a observar en el histérimetro^[24].

En el caso de un **capacitor lineal**, donde la capacitancia es proporcional a la carga e inversamente proporcional al campo eléctrico aplicado (ecuación (3.6): $C = q/V$), la corriente que atraviesa dicho capacitor es la derivada del campo aplicado con respecto al tiempo^[24]:

$$I = \frac{dE(t)}{dt} = \frac{dq(t)}{dt} = \text{constante (para un capacitor lineal)} \quad (2.22)$$

Si el campo está cambiando en un lapso dado, en éste la corriente se mantendrá constante; cuando el campo revierte su polaridad, lo hace también el flujo de corriente a través de del capacitor, y cuando el campo deja de cambiar (se mantiene constante en un máximo o un mínimo en $E(t)$), la corriente se anula^[24]. En un capacitor ideal, el valor de la polarización aumenta proporcional al campo aplicado, ya que $CV = C \cdot E \cdot l = q \propto P$, es decir, la gráfica P - E será una línea recta (Figura 3.17).

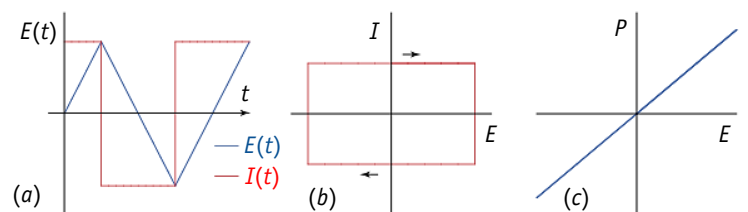


Figura 3.17: Comportamiento eléctrico de un capacitor lineal: (a) Campo y corriente en función del tiempo, (b) Corriente en función del campo, (c) Ciclo a observar en el histérimetro^[24].



En un **ferroeléctrico**, ocurren cosas diferentes: conforme se aumenta el campo aplicado, existe un valor intermedio donde la corriente aumenta drásticamente, debido a una rápida reorientación masiva de los dipolos que conforman el material, es decir, en el campo coercitivo, E_c , la corriente es máxima. Luego de rebasar el E_c , la corriente vuelve a disminuir abruptamente debido a que ya son muy pocos dipolos los que se están reorientando, incluso en E_s . Cuando el campo se revierte, existe otro campo $-E_c$ donde la corriente es máxima, pero de polaridad opuesta (**Figura 3.18a**). El hecho de que aumente drásticamente la corriente debido a un cambio colectivo en la orientación de dipolos es otra característica específica de la ferroelectricidad^[24], además del ciclo formado en la gráfica $P-E$, discutido en el apartado anterior. Las gráficas respectivas se presentan en la **Figura 3.18**.

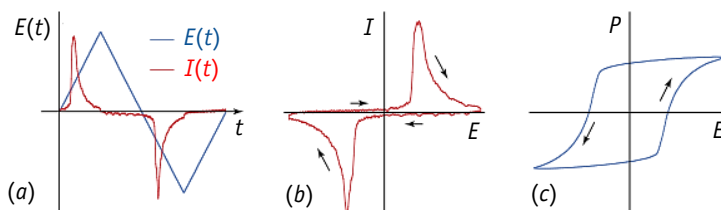


Figura 3.18: Comportamiento eléctrico de un ferroeléctrico: (a) Campo y corriente en función del tiempo, (b) Corriente en función del campo, (c) Ciclo a observar en el histerímetro^[24]. Nótese los picos de corriente en los campos coercitivos.

Como se analizó más detalladamente en la *Sección 3.3 Propiedades eléctricas II: Comportamiento dieléctrico en un campo eléctrico alterno por el método de resonancias en Espectroscopía de Impedancias (EIS)*, un material ferroeléctrico o piezoeléctrico en realidad puede modelarse como una suma de contribuciones de diferentes comportamientos eléctricos elementales: resistivos, capacitivos e inductivos. Por lo que en un circuito tipo Sawyer-Tower también se harán presentes dichos comportamientos. Dentro de las principales componentes que puede alterar o incluso “echar a perder” la propiedad ferroeléctrica, es la dada por una resistividad baja, es decir, conductividad alta ($\sigma \geq 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[24]. Cuando se aplican campos grandes a ferroeléctricos donde la conductividad es alta, el ciclo de histéresis comienza a redondearse (**Figura 3.19a**), y las gráficas podrían asemejarse a una combinación entre las mostradas en la **Figura 3.16** (resistor) y la **Figura 3.18** (ferroeléctrico). Cuando la conductividad es muy alta, la polarización se abate de forma semejante a la de un resistor ideal (a esto, en general se le conoce como “pérdidas”), justamente debido a que el fenómeno de conducción y polarización son de naturaleza opuesta; en tal caso, se observaría una gráfica más semejante a la de la **Figura 3.16**. Cuando se tiene un dieléctrico lineal, cuando aumenta la conductividad, parece que se induce un comportamiento análogo al ferroeléctrico, no obstante, en realidad no se observan una P_s ni una corriente máxima donde exista el cambio de orientación de dipolos que son los característicos de un ferroeléctrico real (**Figura 3.19b**)^[24].

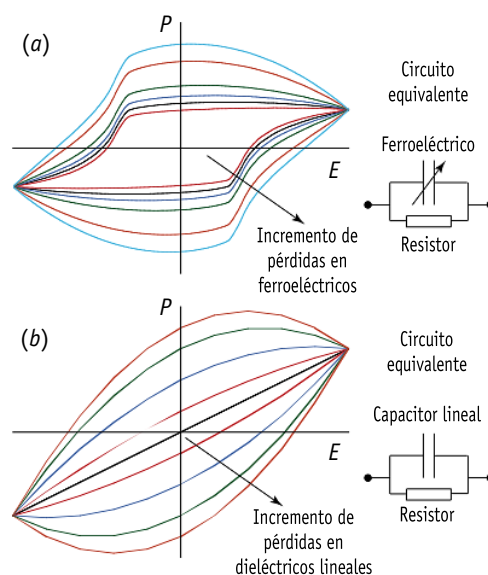


Figura 3.19: Esquematzación de pérdidas por alta conductividad y su circuito equivalente: (a) Pérdida del comportamiento ferroeléctrico, (b) Pérdida en un capacitor lineal, aunque pareciera inducirse un comportamiento ferroeléctrico, esto no es correcto^[24].

3.4.4.3 Análisis matemático de la derivada del ciclo $P-E$: Capacitancia normalizada

Como se muestra en la **Figura 3.19**, resulta evidente que existe una alta probabilidad de cometer errores al asociar uno u otro comportamiento a un material que presente un ciclo $P-E$ similar, ya que es muy fácil confundir entre un ciclo ferroeléctrico muy redondeado debido a pérdidas por conductividad, que otro procedente de un capacitor lineal. Basados en la segunda característica de los ferroeléctricos (el aumento drástico de la corriente en los valores de campo coercitivo), surge una herramienta matemática que permite analizar más a fondo el comportamiento del ciclo, y poder así discriminar entre un ferroeléctrico con pérdidas y un capacitor.

La polarización es un cambio debido a la aplicación de un voltaje, y a su vez, ésta es el cambio de carga acumulado en una región del material (con área constante), con ello se obtiene^[25]:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{1}{A} \frac{dq}{dE} \quad (2.23)$$



Dónde:

dP/dE : derivada de la gráfica de la polarización con respecto al campo aplicado [F/m^2 ; $\mu F/cm^2$]

dq/dE : es por definición la capacitancia general de cualquier material dieléctrico [F ; μF]

A : área común de las placas del capacitor [m^2 ; cm^2]

A la derivada mostrada en (3.34) se le conoce como **capacitancia normalizada**^[25]. Como se detalló en la sección anterior, para un ferroeléctrico la intensidad se hace extrema (máxima en una polaridad u otra) en ciertos valores de campo eléctrico (que son los coercitivos, **Figura 3.18b**). Los máximos y mínimos de dicha corriente se encuentran justo donde la derivada de la corriente con respecto al campo es cero:

$$\frac{dI}{dE} = 0 \quad (\text{en } \pm E_c) \quad (2.24)$$

Como la intensidad de corriente es proporcional a la carga, y ésta a su vez a la capacitancia (más específicamente, la separación de cargas^[25]), cuando la intensidad debido a la reorientación masiva de dipolos se hace máxima, también lo hace la capacitancia; por lo que para un auténtico ferroeléctrico, se deberán observar máximos de capacitancia normalizada (la derivada dP/dE) justo en los valores de campo coercitivo.

En dependencia de la forma característica de la derivada dP/dE , se puede distinguir un ferroeléctrico con pérdidas (cuyos máximos coinciden con los campos coercitivos reales), de un capacitor y un resistor.

Un *buen* ferroeléctrico mostrará máximos de capacitancia (en la derivada dP/dE) en los valores de E_c , dichas señales asemejan curvas gaussianas. Del valor de P_r en el ciclo P - E , dependerá la altura de dicho máximo. Cuando el ciclo P - E queda “abierto” (debido a efectos de histéresis remanente), los máximos quedan dispares, siendo el de más altura el que queda asimétrico con mayor valor absoluto de $-P_r$ (**Figura 3.20**).

Un resistor, en el ciclo P - E mostrará una gráfica redondeada, como ya se mostró anteriormente (**Figura 3.16**, **Figura 3.19**). Al obtener la derivada dP/dE , la gráfica adopta una forma de “X”, debido a que un resistor siempre tiene una capacitancia residual que ocasiona que se acumule carga en el resistor. Por lo cual, el área dentro de la “X”, donde la capacitancia cambia con el campo, representa las cargas que se forman dentro del resistor^{[24], [25]} (**Figura 3.21**).

Un ferroeléctrico con pérdidas, mostrará un ciclo P - E muy *redondeado*, no obstante, podrán distinguirse dos pequeños saltos verticales, que son los campos coercitivos. La derivada dP/dE mostrará los dos máximos de capacitancia debido a que sí existe un campo coercitivo, superpuestos a la forma de “X”, debido a que las pérdidas lo hacen tener una componente de resistividad y capacitancia en paralelo^[25] (**Figura 3.22**).

3.4.4.4 Relajamiento del efecto ferroeléctrico y ferroeléctricos relaxores

Retomando lo ya descrito en la *Sección 3.3.2 Interacción de un dieléctrico con un campo AC*, existe un tiempo característico de relajación para un mecanismo de polarización cuando al material se le aplica un campo AC. En general, se dice que existe entonces

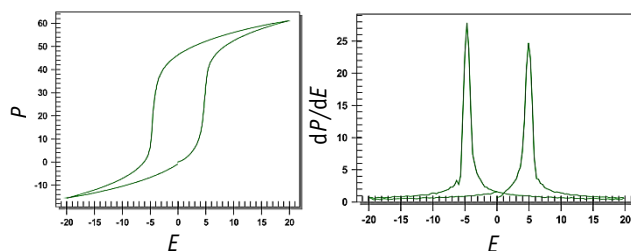


Figura 3.20: Comportamiento de un ferroeléctrico: (Izquierda) Ciclo de histéresis P - E . (Derecha) Ciclo de capacitancia, derivada dP/dE ^[25].

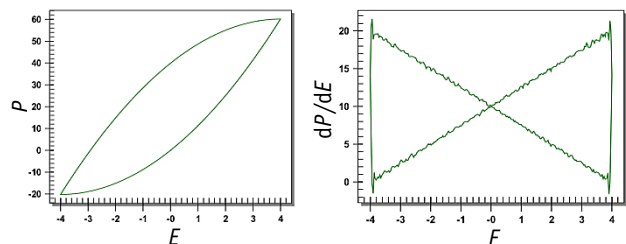


Figura 3.21: Comportamiento de un resistor: (Izquierda) Ciclo de histéresis P - E . (Derecha) Ciclo de capacitancia, derivada dP/dE ^[25].

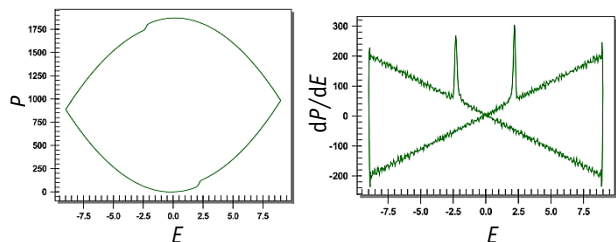


Figura 3.22: Comportamiento de un ferroeléctrico con pérdidas: (Izquierda) Ciclo de histéresis P - E . (Derecha) Ciclo de capacitancia, derivada dP/dE ^[25].



una relajación de una propiedad dieléctrica cuando ésta depende de la frecuencia. Cuando ésta dependencia ocurre en un ferroeléctrico se le llama *relaxor*^{[7], [19]}.

Los rasgos más característicos en un ferroeléctrico relaxor son: (i) la presencia de una transición difusa de ferroeléctrico a paraeléctrico en la cercanía de la temperatura de Curie-Weiss; (ii) variación de la T_C con la frecuencia, cuando ésta se determina por método de resonancias en EIS (usualmente, la T_C aumenta conforme aumenta la frecuencia, **Figura 3.23**)^[28]. Estas dos características deben presentarse simultáneamente para que se pueda atribuir un *relajamiento* del efecto ferroeléctrico y llamar al material relaxor; si la T_C no varía con la frecuencia, entonces la transición difusa se puede atribuir a la morfología, usualmente un tamaño de grano pequeño, que ocasiona que haya una dispersión grande de dominios que se deben redistribuir luego de la T_C ^{[7], [19], [28]}. Éste último efecto se analiza más a detalle en la siguiente sección.

3.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS IV: INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA

En su mayoría, los materiales electrocerámicos se trabajan en forma **policristalina**, es decir, como un agregado compacto de muchos *crystalitos* o **granos**. Un grano es una región de crecimiento cristalino homogéneo, todos orientados en una misma dirección, el cual se delimita claramente por una región superficial que es donde se interrumpe dicho crecimiento, llamada **frontera de grano** (GB). Cada uno de estos granos, puede ser considerado un monocristal muy diminuto, donde en las fronteras de grano se tuvo una interrupción del crecimiento de éste (**Figura 3.24**). A diferencia de un **monocristal**, cuyo crecimiento es uniforme y sin interrupciones en todo el material y puede apreciarse como un solo cuerpo, un policristal también puede ser un cuerpo rígido, pero los granos pueden verse sólo a nivel microscópico, de ahí que en general a la morfología de éstos se le llame **microestructura**. En dependencia del ángulo que formen las direcciones de crecimiento entre granos adyacentes, se les llama frontera de grano de bajo ángulo ($\leq 10^\circ$) o de alto ángulo (**Figura 3.25**).

Al tener un agregado de muchos granos, entre cada uno de ellos existe una interfase sólido-sólido, o incluso sólido-gas, en dependencia de si existe gas adsorbido en los poros del sólido, además de la interfase que existe entre el material y la atmósfera circundante. Entre más granos haya para una misma cantidad de material, entonces estos serán más pequeños, aumentando el área total de las interfases presentes en el material. La fisicoquímica enseña que cuando se tiene un trabajo de extensión de área para formar interfases, existe una energía asociada por unidad de área de interfase creada, es decir, la energía interfacial o tensión superficial, γ :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,\{n_i\}} = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,\{n_i\}} \quad (2.25)$$

Dónde:

γ : tensión superficial o energía interfacial [J/m²]

∂G : cambio en la energía libre de Gibbs del sistema (a temperatura, presión y composición constantes) [J, cal]

∂U : cambio en la energía interna del sistema (a entropía, volumen y composición constantes) [J, cal]

∂A : cambio en el área de la interfase creada [m², in², μm^2]

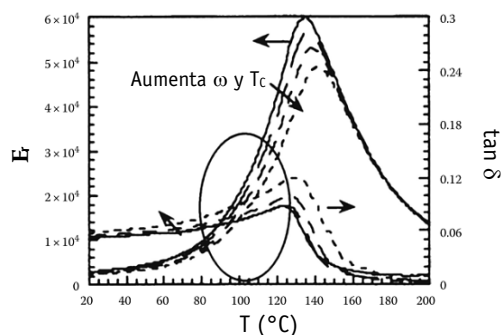


Figura 3.23: Gráfica de $\epsilon_r(\omega, T)$ y $\tan \delta$ para el relaxor $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ^[19].

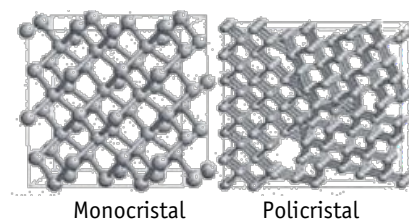


Figura 3.24: Diferencias entre la orientación de un monocristal y un policristal.

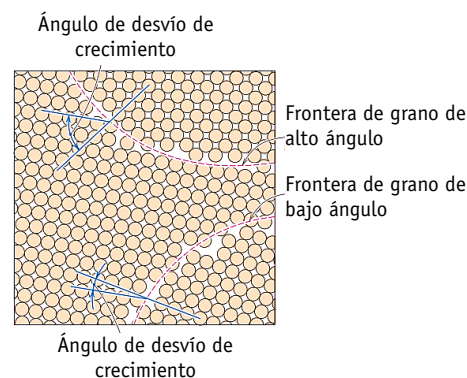


Figura 3.25: Fronteras de grano de bajo y alto ángulo^[8].



En las interfases de cada grano (fronteras de grano) se almacena energía interfacial. Dicha energía puede representar la aparición de otros fenómenos colectivos posiblemente *no deseados*; representa entonces una energía no aprovechable en el sistema ante la aplicación de estímulos externos al material. En consecuencia, para sólidos con tamaño de grano muy pequeño, la respuesta observada (como fenómeno eléctrico colectivo) ante un estímulo dado, será menor, ya que dicha energía aplicada en el estímulo se desperdicia en “luchar” contra la energía interfacial.

3.5.1 Microestructura eléctrica: Dominios ferroeléctricos

Dentro de un material ferroeléctrico policristalino, existen regiones en los granos donde un conjunto de celdas unitarias poseen la misma orientación de sus vectores de polarización, a éstas se les llaman **dominios ferroeléctricos**.

Entre cada dominio, existe una frontera o pared de dominio, que es la región donde existe un cambio en la orientación de dichos vectores. Como es de suponerse, una vez analizado el fenómeno de fronteras de grano, también existe una energía asociada a dicha frontera de dominio, la cual se vence cuando éstos se reordenan y alinean para dar dominios más grandes, incluso del tamaño de un grano entero, una vez se ha aplicado un campo eléctrico (**Figura 3.26**). De lo anterior, se deriva que para potenciar al máximo las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, el sólido debe tener una microestructura de granos *grandes* y uniformes.

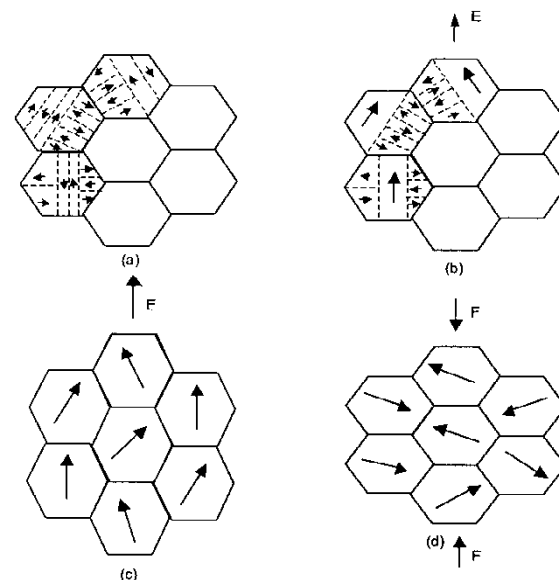


Figura 3.26: Cambios que acompañan la aplicación de tensiones eléctricas y mecánicas a un material ferroeléctrico policristalino: (a) Sin tensión: cada grano es no polar debido a la cancelación de sus dominios; (b) Cuando se aplica un E algunos dominios antiparalelos comienzan a cambiar su orientación; (c) Si aumenta el E , los dominios perpendiculares también se alinean; (d) Dominios desorientados por la aplicación de tensión. (Los granos en blanco en (a) y (b) tienen estructuras de dominio similares^[7].)

3.6 QUÍMICA DE MATERIALES: SÍNTESIS DEL MATERIAL POR EL MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

Previa la obtención del material cerámico densificado, útil para exhibir y aprovecharse sus propiedades eléctricas, primero debe obtenerse la fase pura (casi siempre, en forma de polvo) por algún método de síntesis. Es importante recalcar la gran influencia de la ruta de síntesis del polvo en el material final, ya que dependiendo de ésta ruta, la microestructura del material puede cambiar, haciendo que se favorezca o no la potenciación o abatimiento de ciertas propiedades. De forma específica, para el desarrollo de materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos, se requiere además de una buena homogeneidad química, que la microestructura sea consistente en granos grandes, uniformes, sin fracturas y sin poros entre éstos; cualquier otra condición puede conducir al abatimiento de las propiedades buscadas en este sistema.

Las condiciones de síntesis para cada material (incluyendo soluciones sólidas, donde cada composición es un compuesto distinto) deben buscarse principalmente por *ensayo y error*; hasta ahora no hay una forma sencilla de “calcular” dichas condiciones, y es aquí donde entra el juego la habilidad y criterio del químico para que, basado en tendencias de sistemas semejantes, se deban hacer la menor cantidad de ensayos *fallidos* posibles y garantizar la reproducibilidad de las condiciones encontradas para todo el proceso. Y no sólo se enfrenta a disminuir la cantidad de ensayos, sino a cumplir la principal manda de la química de los materiales modernos: abatir las condiciones tanto como sea posible, es decir, obtener el material puro utilizando la menor cantidad de recursos posibles (energía consumida en tratamientos térmicos y otros, precursores ajenos a los que contienen los cationes metálicos, pasos intermedios antes de obtener el polvo final, evitar posibles pérdidas por volatilización de los cationes) y generar la menor cantidad de residuos posible.

En este trabajo se realizaron las síntesis por el método de **reacción en estado sólido**, mejor conocido como *método cerámico*, considerado dentro de los métodos de “mezcla y hornea” o “*shake ‘n’ bake*” en inglés^[5]. A continuación, se describen primero los fundamentos de dicho método, sus ventajas y desventajas.



3.6.1 Activación de migración de componentes entre los granos

La base del método cerámico es la promoción de la migración de los iones que conforman los componentes a través de los granos de éstos, mediante la activación en forma térmica y mecánica. Supongamos dos granos de precursores de una perovskita de la forma ABO_3 , el precursor para el catión A es AO, mientras que el precursor de B es BO_2 . Para promover la formación de producto, se requiere que los iones migren de un grano al otro, por lo que producto comenzará a formarse en la interfase entre dichos granos (Figura 3.27a^[29]). Al tener un conjunto de granos en íntimo contacto, el producto comienza a formarse de afuera hacia adentro de los granos, ya es que donde primero hacen contacto (Figura 3.38b^[30]); la fase a formar crece más rápido entre los granos del bulto que entre los que salen hacia la atmósfera circundante, cuando la reacción se completa y se sigue aplicando calor, el componente final comienza a difundir entre los granos, logrando entonces que éstos coalescan, dando granos más grandes, pero menos uniformes (Figura 3.27c^[29]).

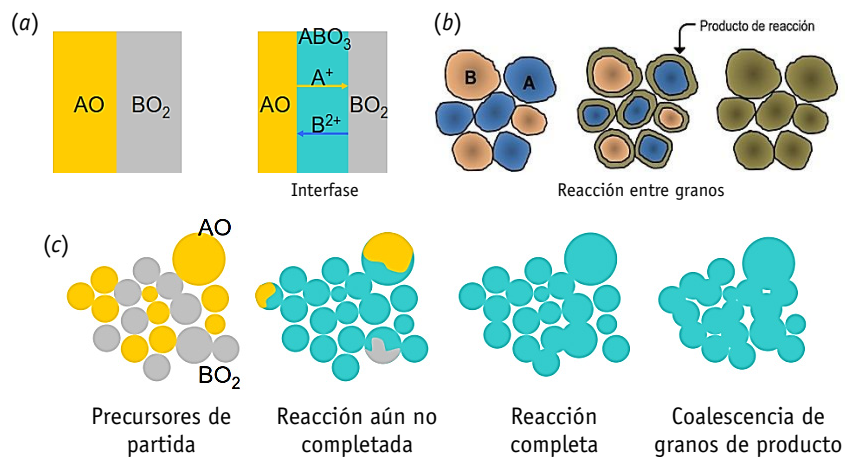


Figura 3.27: Vista general del proceso de difusión a través de granos en reacción en estado sólido: (a) Partiendo de dos granos, el producto se forma en la interfase^[29]; (b) Entre muchos granos en contacto, los componentes difunden entre ellos y el producto se forma de afuera hacia adentro^[30]; (c) Vista general del conglomerado de polvos a medida que avanza la reacción^[29].

La difusión debe superar una barrera energética de activación, para así mantener en constante migración los componentes. Dicho fenómeno se explica con las dos **leyes de difusión de Fick**^{[4], [8]}. La primera establece que el flujo de difusión de un componente i , será proporcional al cambio de la cantidad de éste componente a medida que recorre un espacio r a través del sistema, es decir, la fuerza impulsora para que ocurra la difusión de cada especie es el gradiente de potencial químico de dicho componente a lo largo del sistema:

$$J = -D \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right) = -D \frac{c_i}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial r} \right) \quad (2.26)$$

Dónde:

J : densidad de flujo de difusión [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

D : coeficiente de difusión o difusividad extensiva [m^2/s]

c_i : concentración del componente i ; $c_i = n_i/V$ [mol/m^3]

μ_i : potencial químico de i en el sólido; $\mu_i = \partial G / \partial n_i$ [J/mol]

R : constante universal energética de los gases, $R = 8.3145 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$

La segunda ley, precisa el cómo un proceso de difusión hace que la cantidad de dicho componente en una determinada región del sistema, cambie con el tiempo:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} \right) \quad (2.27)$$

Dónde:

t : tiempo [s]

Analizando sistemáticamente las soluciones generales de las leyes de difusión de Fick, se llega a que el proceso de difusión estará más favorecido a regiones vecinas de dónde se concentra originalmente el componente, luego, con el tiempo, la difusión puede llegar a un equilibrio dinámico: el componente puede seguir migrando, pero el flujo neto en el tiempo llega a anularse, es decir, para tiempos grandes, las cantidades de componente llegan a permanecer constantes. En general, se puede aproximar que para que un componente recorra una distancia r , es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo: $r \propto t^{1/2}$.



El potencial químico, por definición, es la cantidad de energía asociada a la migración de un componente de una fase a otra en un sistema ($\mu_i = \partial G / \partial n_i$). Éste depende de la temperatura, y por ende, el coeficiente de difusión, también depende de la temperatura (e incluso puede depender de la concentración de otros componentes). La dependencia de la temperatura de D es conforme una ley de Arrhenius (distribución tipo Maxwell-Boltzmann):

$$D = D_0 e^{-\Delta G_s / RT} \quad (2.28)$$

Por lo que a mayor temperatura, se favorece más la difusión.

No obstante de que anteriormente se mencionó que para un polvo, la mayor densidad de flujo de difusión se logra con granos pequeños, el tener granos muy pequeños supone otro problema, ya que al crear mayor superficie interfacial entre los granos, se debe vencer la barrera energética asociada la creación de dichas interfases (las fronteras de grano). Se requiere entonces que los polvos se muelan, homogenicen y compacten lo más posible, ya que la molienda también es una forma de energía de activación para el proceso, además de que así se evita que existan regiones en el bulto donde aún no se complete la reacción (**Figura 3.28**)^{[29], [31], [32]}. Inclusive, existen reacciones donde se puede prescindir del tratamiento térmico, ya que la molienda mecánica proporciona toda la energía requerida para llevar a cabo el proceso^{[6], [32], [33]}.

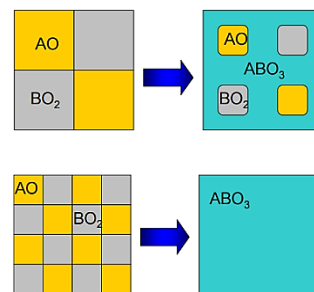


Figura 3.28: Comparativa del tamaño de partícula en método cerámico: (Arriba) Partículas gruesas; (Abajo) Partículas finas^[29].

3.6.2 Características y consideraciones sobre los precursores

Los precursores del método cerámico deben ser afines a la naturaleza del producto a obtener, es decir, si el producto es un óxido metálico, deberá partirse de los respectivos óxidos y/o derivados directos (cuya descomposición por efecto de calentamiento sea la obtención del respectivo óxido); si es un sulfuro, deberá partirse de los sulfuros metálicos, etcétera. En lo que resta de esta discusión, se ejemplificará para la obtención de óxidos metálicos, por ser los más comunes y los que se estudian en este trabajo.

Para seleccionar los precursores adecuados, deben considerarse varios aspectos importantes^{[5], [32], [33]}:

- **Reactividad:** deberán preferirse los reactivos que descompongan fácilmente o que sean de reactividad relativamente elevada (evitando aquellos que al calentarse exploten o detonen, como el NH_4NO_3). Si se seleccionan oxisales, deberá procurarse que éstas se descompongan a los óxidos a temperaturas *bajas*.
- **Estabilidad a condiciones ambientales:** lo idóneo es partir de precursores que no sean higroscópicos y que no reaccionen con la atmósfera circundante (que por efecto del oxígeno atmosférico pasen a óxidos superiores o de valencia mixta, se carbonaten por reacción con CO_2 o reaccionen con el agua del ambiente), esto facilita enormemente el control de la estequiometría del producto final y el almacenaje de los precursores.
- **Disponibilidad:** siempre habrán de buscarse los reactivos que puedan ser fácilmente adquiridos o preparados en el laboratorio, a fin de evitar restricciones en su utilización.
- **Alta pureza:** requisito indispensable para garantizar la obtención de fases puras y evitar la segregación de fases secundarias o cambios indeseados en la microestructura.
- **Baja masa molar:** deseable para disminuir la masa de reactivo a utilizar para la obtención de una cantidad específica de producto.

Con las consideraciones anteriores, para la obtención de óxidos, los precursores más utilizados son los óxidos estables a condiciones ambientales, carbonatos, algunos nitratos, oxalatos, acetatos y algunos hidróxidos. Deben evitarse los sulfatos y fosfatos (debido a que son muy estables y poco reactivos), silicatos (debido a su tendencia a vitrificar y baja reactividad), oxisales de haluros (cloratos, bromatos, yodatos; debido al desprendimiento de vapores tóxicos del halógeno elemental), oxisales de nitrogenóideos más pesados como arseniatos y antimoniatos (debido al desprendimiento de vapores tóxicos). Todos los precursores deben estar perfectamente secos para así evitar desviaciones de la estequiometría buscada debidos a errores de pesada.



3.6.3 Características y consideraciones sobre la molienda

Una vez pesados los precursores requeridos, éstos deben molerse para asegurar su homogeneidad, y con ello promover desde ahí un poco de la reacción a tratar. Existen dos formas de triturar y moler los polvos: manual utilizando morteros, o mecánica autónoma utilizando molinos. Los materiales utilizados para la molienda (ya sea mortero o molino) de los precursores para la síntesis de óxidos cerámicos suelen ser: ágata, alúmina o zirconia estabilizada (YSZ); se utilizan por su prácticamente nula interacción con la gran mayoría de precursores, la alta dureza de su conformado que evita que se rayen fácilmente y su alta densidad, que evita que absorban y acumulen restos de precursores, lo que garantiza que en un uso continuo y controlado se evite la contaminación cruzada. En la **Figura 3.29** se ilustran los diversos molinos que son habitualmente utilizados.

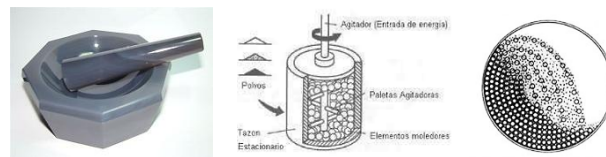


Figura 3.29: (Izquierda) Mortero de ágata. (Centro) Molino de aspas. (Derecha) Molino de bolas.

3.6.4 Características y consideraciones sobre el contenedor

Para llevar la reacción a cabo, luego de la molienda previa, los polvos deben de ir a un contenedor (comúnmente llamados en general como crisoles), que no deberá reaccionar con los polvos y ser un medio seguro para contenerlos y calentarlos sin que éste funda o se fracture. En dependencia de las temperaturas a alcanzar, la naturaleza y reactividad de los precursores, deberá elegirse entre contenedores de uno u otro material. Para la síntesis de óxidos cerámicos a temperaturas elevadas, suele utilizarse alúmina de alta pureza. En la **Figura 3.30** se ilustran algunos de los contenedores más comunes de alúmina.



Figura 3.30: Crisoles de diferentes formas.

Cuando se tienen cationes que son muy volátiles, puede optarse por cerrar el recipiente de forma temporal, o incluso aislarlo por completo en el caso de que la atmósfera circundante afecte la reacción. De igual manera, se busca también que el contenedor sea duro y sea muy poco poroso para evitar la contaminación cruzada.

3.6.5 Tratamientos térmicos en el método cerámico

El tratamiento térmico debe estar diseñado con tres objetivos en mente: (i) una descomposición controlada de los precursores, sin que éstos se proyecten fuera del contenedor; (ii) evitar la fusión de los precursores, así como evitar la volatilización de los metales que están presentes en ellos; (iii) dar la temperatura necesaria para que los precursores reaccionen en un tiempo *razonable*^[5]. Por lo anterior, es que el tratamiento térmico no sólo debe consistir en calentar los precursores, sino además, en mantener la temperatura de síntesis por algún tiempo, ya que ésta la forma en la cual se proporciona la mayoría de la energía de activación al sistema.

Existen entonces dos tipos de formas de calentamiento: *rampas* y *mesetas*. Las rampas son modos de trabajo donde la muestra aumenta (o disminuye) la temperatura de forma constante por unidad de tiempo, hasta llegar a una temperatura establecida; éstas se suelen expresar en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las mesetas son aquellas donde dicha temperatura establecida se mantiene constante en el tiempo; usualmente por hora(s). Debe procurarse que las rampas sean lo adecuadamente “suaves” para permitir un calentamiento homogéneo y paulatino del material, si se da muy poco tiempo para que el material se caliente, al llegar a la temperatura de síntesis habrá difundido muy poco de los precursores, obligando a que se aumente el tiempo de meseta; si éstas llegan a ser muy lentas, se estará consumiendo energía excesivamente, ya que tomará más tiempo para que se llegue a la temperatura de síntesis. Las rampas de enfriamiento también juegan un papel importante: si éstas son lentas, se favorecerá la obtención de la forma más estable termodinámicamente; si se busca obtener alguna fase metaestable (o que ésta sólo se favorezca a altas temperaturas), se deberá optar por un enfriamiento súbito para así evitar lo más posible se dé el tiempo requerido para que la forma metaestable se estabilice. A éste último tratamiento se le conoce como templado o “*quenching*”. La esquematización gráfica de estos tratamientos (vistos en una gráfica de T-t) se ilustra en la **Figura 3.31**.

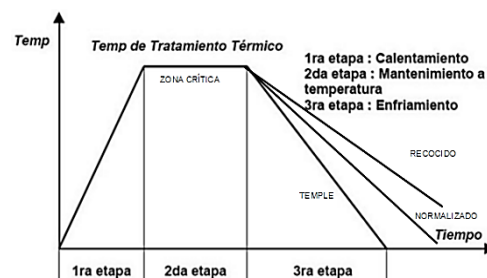


Figura 3.31: Esquematzación de tratamientos térmicos.



Una de las principales encomiendas de la química de materiales, es obtener los materiales a las condiciones “menos duras” posibles, es decir, abatir de forma razonable las temperaturas y tiempos de reacción^{[5], [32]}. Infortunadamente la única forma de lograr lo anterior, es hacer pruebas de ensayo y error; ya que hasta ahora no existe una forma sencilla de *calcular* dichas condiciones, sino únicamente aproximarlas a partir de suposiciones razonables que son la extensión a las condiciones ya reportadas de materiales semejantes al que se está trabajando.

3.6.6 Ventajas y desventajas del método cerámico

En la **Tabla 3.3** se resumen algunas ventajas y desventajas del método cerámico.

Tabla 3.3: Comparativa de ventajas y desventajas del método cerámico.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Gran facilidad de realización operativa ✓ Es un método <i>barato</i> en cuanto a equipamiento requerido ✓ Precusores <i>baratos</i> y fáciles de conseguir ✓ Es posible escalarlo a producción autónoma, masiva y continua (por ejemplo, en la industria cementera y minera) ✓ Facilidad de control en las condiciones de síntesis ✓ Altamente reproducible 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Requiere condiciones duras: altas T ($T > 800$ °C) y t largos ✗ Puede requerir pasos de meseta y molienda intermedios ✗ Costo energético elevado ✗ Dificultad en el control de la morfología del producto final ✗ Dificultad en el control de la estequiometría ✗ Posible falta de homogeneidad en la composición del producto

Existen otras particularidades del método cerámico, que pueden verse como ventaja o desventaja, según lo que se requiera. La primera es la obtención de tamaños de grano muy grandes. Como ya se discutió en la *Sección 3.5 Propiedades eléctricas IV: Influencia de la microestructura*, para la maximización de las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas se requiere un tamaño de grano grande, por lo que en este caso el método cerámico resulta muy conveniente. La segunda es el favorecimiento de la obtención de productos termodinámicamente estables sobre fases metaestables, ya que incluso con tratamientos de templado se tiene una gran dificultad para obtener de forma reproducible fases metaestables. Para este caso, resulta conveniente obtener la fase más favorecida termodinámicamente.

3.7 SINTERIZACIÓN

Para la medición de las propiedades eléctricas y su aprovechamiento, se requiere que el material cerámico esté conformado en un único cuerpo denso donde se puedan observar los fenómenos colectivos detallados con anterioridad. Es por ello, que el polvo deba de pasar por el proceso de **sinterización** para obtener dicha pieza densificada útil para el aprovechamiento de sus propiedades. Dicho proceso se define el tratamiento térmico (a una temperatura inferior a la de fusión del material) para promover la coalescencia o entrelazamiento de las partículas o granos (**Figura 3.32, arriba**) de un polvo altamente compactado y así conformar un único cuerpo sólido rígido (**Figura 3.32, abajo**)^{[6], [19], [34]}. Con el proceso de sinterizado, también se busca aumentar la resistencia mecánica de una pieza, y disminuir los efectos de energía superficial dada por una gran cantidad de granos.

La disminución y coalescencia de granos, tiene lugar debido a que con el tratamiento térmico, se activa de nueva la difusión de componentes entre los granos, logrando así que el transporte de materia haga que dos granos crezcan hasta que formen uno solo más grande. La *fuerza motriz* termodinámica que favorece el fenómeno, es la disminución de la energía libre, lograda por el abatimiento en la energía superficial debido a la disminución de superficie interna en el material conformado. En el proceso, se tiene un reordenamiento en la microestructura del material, debido a la redistribución de los granos y el espacio entre estos (los poros)^[19].

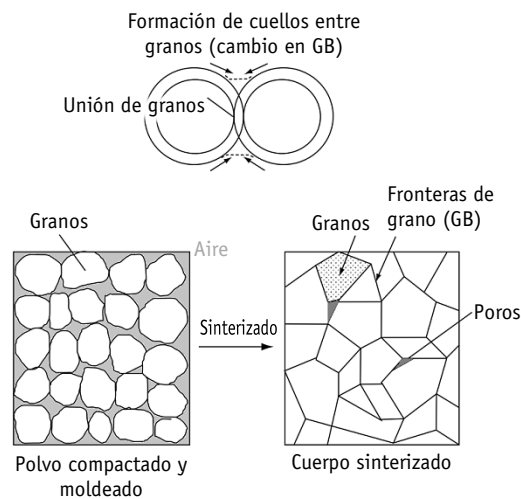


Figura 3.32: Esquematación del proceso de sinterizado: (Arriba) Crecimiento y coalescencia de granos; (Abajo) Transformación de un polvo compactado a un cuerpo sinterizado^[19].



Como ya se discutió en la *Sección 3.5 Propiedades eléctricas IV: Influencia de la microestructura*, el exceso de energía superficial puede ocasionar que pierda respuesta efectiva del material al aplicar un estímulo, debido a la energía superficial. Es por esta razón, que se busca con el proceso de sinterización, obtener la mayor densificación posible en el material, ya que esto implica una disminución en la cantidad y tamaño de poros (que ocasiona una contracción de la pieza a obtener), consecuencia de un aumento en el tamaño de grano.

Usualmente, para el proceso de sinterizado, el polvo se compacta en formas circulares (discos o pastillas), debido a que con éste forma, se disminuye la energía asociada a la redistribución de las partículas, se obtiene una densificación más uniforme ya que se aplica una presión equivalente en cada una de las direcciones radiales que conforman la pieza circular; además, por esta razón, el cuerpo cerámico obtenido tiene una mejor resistencia mecánica, debido a que una pieza circular no tiene puntos débiles^{[4], [6], [8], [19]}.

3.8 LA SOLUCIÓN SÓLIDA $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ Y SUS PROPIEDADES

En esta sección se detalla a grandes rasgos sobre la información disponible en la literatura para la solución sólida $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$). El sistema como tal, $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$, es la solución sólida de dos sistemas que ya han sido ampliamente estudiados (el KNN y el BNT de forma independiente y con ciertas variantes); el $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ como tal ha sido poco estudiado, lo que se refleja en la poca cantidad de estudios que hay sobre esta solución sólida^{[35]-[37]}. Por ello, se expone primero un breve resumen sobre lo que ya se conoce del KNN y BNT de forma independiente, posteriormente, lo que se tiene reportado para la solución sólida de ambos compuestos.

3.8.1 El sistema $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$

La solución sólida de niobato de sodio y potasio ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$) fue uno de los primeros compuestos tipo perovskita a base de Nb con resultados prometedores como sustituto del PZT; ha sido ampliamente estudiado a lo largo de los últimos 60 años^{[10], [13], [38], [39]}. Consiste en una solución sólida donde se parte de KNbO_3 y se reemplaza 1:1 el K^+ por Na^+ , es decir, en sí mismo ya es una solución sólida isovalente. Se ha podido obtener dicha solución sólida en todo el intervalo de composiciones, mostrando diferentes fases (**Figura 3.33**^[40]).

También se ha estudiado ampliamente su cristalografía, tanto en la forma $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ como codopado con otros cationes^{[41]-[44]}. Dentro de dichos estudios cristalográficos se ha reportado que la estructura cristalina del $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ puede describirse tanto por una estructura monoclinica como pseudocúbica (ortorrómbica a temperatura ambiente, tetragonal a $T > 190^\circ\text{C}$)^{[41], [42]}.

Las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas también han sido ya ampliamente estudiadas, así como el efecto del método de síntesis, sinterización y la microestructura en éstas propiedades^{[39], [45]-[47]}. Un breve resumen de ellas, se muestra en la **Tabla 3.4**.

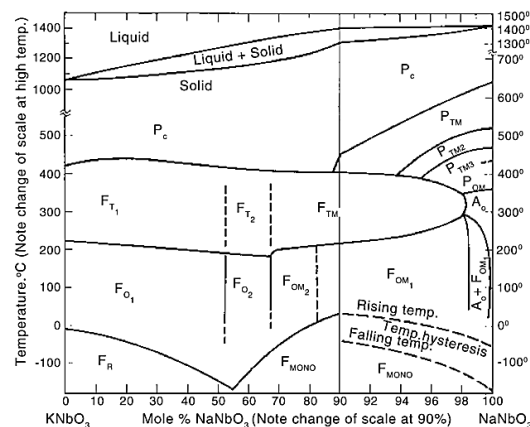


Figura 3.33: Diagrama de fases del sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (KNN)^[40].

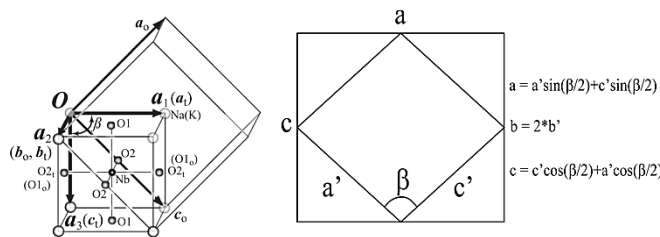


Figura 3.34: Distintas formas de representar cristalográficamente al $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$: (Izquierda^[42]) Vistas de las celdas pseudocúbicas; (Derecha^[41]) Relaciones algebraicas entre los parámetros de red de la celda mP y oP.



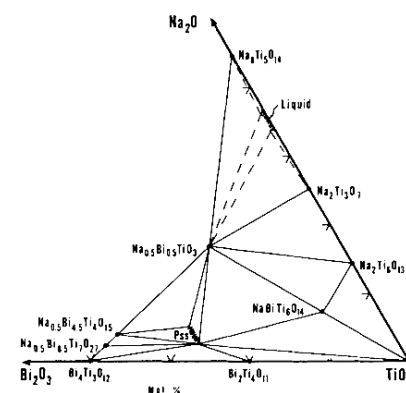
Tabla 3.4: Propiedades reportadas para el compuesto $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, sintetizado por método cerámico.

Propiedad (unidades)	Valor(es)
Estructura a T_{amb}	Ortorrónica/Monoclónica ^[41] , ^[42]
a (Å)	4.00046 ^[41]
b (Å)	3.94464 ^[41]
c (Å)	4.00200 ^[41]
ρ (g/cm ³)	4.51 ^[10]
$T_{síntesis}$ (°C), $t_{síntesis}$ (h)	900 °C, 1 h ^[45]
$T_{sinteriz.}$ (°C), $t_{sinteriz.}$ (h)	1120 °C, 2 h ^[45]
% $\rho_{máx}$ (%)	94.2 ^[13] , ^[39]
$\epsilon_{33,r}$ (a.d.) @ 1 kHz	400 ^[39]
T_c (°C)	400-420 ^[13] , ^[39] , ^[47]
d_{33} (pC/N)	80 ^[38] , 90-140 ^[39]
k_p (%)	36-36, 51 ^[38] , ^[39]
E_c (kV/mm)	10.93 ^[48]
P_r (μ C/cm ²)	9.84 ^[48]

En la composición $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ se ha encontrado que es donde existe la **frontera de fase morfotrópica** (MPB), que es la región donde coexisten dos fases con diferentes sistemas cristalinos (en este caso, ortorrónica y monoclónica), lo que ocasiona que se maximice la no centrosimetría en el sistema, y por ende, se potencien las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas^[40].

3.8.2 El sistema $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$

Otro sistema ya estudiado, perteneciente al grupo de los titanatos, es el de bismuto y sodio, en específico el $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$. Forma parte del sistema ternario Bi_2O_3 - Na_2O (Na_2CO_3)- TiO_2 , donde la solución sólida se representa por la sustitución de un Bi^{3+} por un Na^+ , generando vacancias^[17]. Al ser cationes volátiles, se puede perder la estequiometría del material, las estequiometrías pueden variar haciendo que se obtengan otras fases, más abundantes en $Bi^{(III)}$ o en $Na^{(I)}$ ^[49], ^[50]. Esto se ilustra en el diagrama de fases, en la **Figura 3.35**.

**Figura 3.35:** Diagrama de fases ternario del sistema Na_2O - Bi_2O_3 - TiO_2 (BNT)^[50].

También se han estudiado sus propiedades cristalográficas^[51] y eléctricas, donde se reporta un comportamiento relaxor^[17], ^[49]. Estas propiedades se resumen en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5: Propiedades reportadas para el compuesto $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, sintetizado por método cerámico.

Propiedad (unidades)	Valor(es)
Estructura a T_{amb}	Monoclónica ($z = 3$) ^[51]
a (Å)	5.5530 ^[51]
b (Å)	6.6750 ^[51]
c (Å)	5.5200 ^[51]
β (°)	120.54 ^[51]
ρ (g/cm ³)	5.987 ^[51]
$T_{síntesis}$ (°C), $t_{síntesis}$ (h)	950 °C, 4 h ^[51]
$T_{sinteriz.}$ (°C), $t_{sinteriz.}$ (h)	1100 °C, 2.5 h ^[49]
% $\rho_{máx}$ (%)	N/D
$\epsilon_{33,r}$ (a.d.) @ 10 kHz	~3200 ^[49]
T_c (°C)	320 °C (@ 1 kHz) ^[49]
d_{33} (pC/N)	82 ^[49]
k_{33} (%)	45 ^[17]
E_c (kV/mm)	6.9 ^[49]
P_r (μ C/cm ²)	39 ^[49]

N/D: No existen datos reportados.



3.8.3 La solución sólida $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$

Existen pocos estudios realizados sistemáticamente sobre esta solución sólida. Uno de ellos asegura que a medida que se dopa al KNN con BNT, para los valores comprendidos de $0.02 \leq x \leq 0.03$, existe la frontera de fase morfofropica^[35], donde existe la mezcla de fases ortorrómbica y tetragonal, por lo que las propiedades eléctricas en esta región se maximizan. También en dicho estudio se analiza el cambio en las reflexiones de picos de XRD, donde existe un cambio característico que permite identificar la MPB: las reflexiones (202)/(020) características de la fase ortorrómbica cambian a (002)/(200) en la fase tetragonal^[35]. Se ha publicado su síntesis por método cerámico e hidrotermal clásico^{[35]-[37]}. A continuación, se resumen algunos datos del sistema $(1-x)KNN-xBNT$.

Tabla 3.6: Propiedades reportadas^[35] para el compuesto $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, sintetizado por método cerámico.

Propiedad (unidades)	Valor(es)
Estructura a T_{amb}	Ortorrómbica ($0.00 \leq x < 0.02$) MPB ($0.02 \leq x \leq 0.03$) Tetragonal ($0.04 \leq x \leq 0.08$)
$T_{síntesis}$ (°C), $t_{síntesis}$ (h)	950 °C, 5 h
$T_{sinteriz.}$ (°C), $t_{sinteriz.}$ (h)	1100 °C, 2.5 h
% $\rho_{máx}$ (%)	N/D
$\epsilon_{33,r}$ (a.d.) @ 10 kHz	Máx: 1300 ($x = 0.01$) Disminuye con el aumento de x :
T_c (°C)	Máx: 410 ($x = 0.00$) Mín: 350 ($x = 0.04$)
d_{33} (pC/N)	Máx: 255 ($x = 0.025$)
k_p (%)	Máx: 54 ($x = 0.025$)
E_c (kV/mm)	N/D
P_r ($\mu C/cm^2$)	N/D

N/D: No existen datos reportados. Los parámetros de red varían con la composición y la temperatura.

Resulta evidente que aún hay estudios que deben realizarse sobre éste sistema, y es el objetivo de este trabajo.

3.9 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES I: DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLICRISTAL (DRX)

La caracterización de un material es el proceso por el cual, mediante diversas técnicas fisicoquímicas, se obtiene información sobre la estructura y microestructura del mismo, así como otras propiedades que sean de interés en él. El caracterizar el material mediante diversas técnicas básicas (aplicables a cualquier material en general para conocer si éste presenta una o varias fases y su morfología) garantiza la reproducibilidad en la síntesis y el conformado de éste. La principal técnica de caracterización de materiales cristalinos es la difracción de rayos X (XRD). Las técnicas de difracción tienen tres principales utilidades: (i) identificación de fases cristalinas y componente amorfa; (ii) determinación y resolución estructural; (iii) análisis *semicuantitativo* de fases cristalinas.

3.9.1 El fenómeno de difracción

El fenómeno de difracción es la desviación de la dirección de propagación de una onda incidente, al encontrar un obstáculo físico o al atravesar una rendija^[52]. En éste caso, los átomos de la red cristalina (específicamente la densidad electrónica) son los que fungen como obstáculo físico que hace que la onda incidente difracte. Cuando una onda incide a una pared con una cantidad N de rendijas, la física de ondas, enseña que la dispersión de éstas depende solamente de la longitud de onda, y de la distancia de separación entre éstas. Cabe hacer mención que en el fenómeno de difracción siempre hay implícita una interferencia de ondas. Las rendijas actúan como si fueran dos fuentes de luz sincronizada (o coherentes, es decir, en fase); para que dos ondas estén en fase, se requiere que coincidan en números enteros de longitudes de onda, es decir, $n\lambda$, en las regiones donde las ondas coincidan en $n\lambda$, se observará la onda difractada (**Figura 3.36**). Otra condición importante, es que la longitud de onda que habrá de pasar por el arreglo

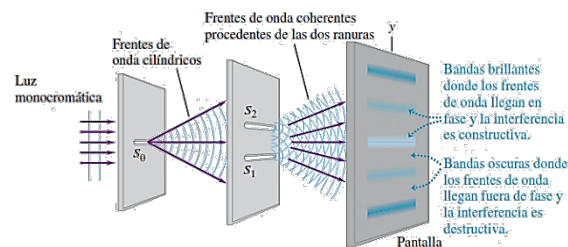


Figura 3.36: Esquema del proceso de difracción^[52].



de rendijas tiene que ser comparable o de orden de magnitud semejante al espaciado de dichas rendijas^[52]; en el caso de materiales cristalinos, deberá ser comparable a las dimensiones comunes de una celda unitaria, usualmente de Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)^[53].

De acuerdo a la formulación de Max von Laue, para que una onda pueda observarse difractada en un cristal, es necesario que la diferencia entre los vectores de onda incidente (\vec{k}) y dispersada (\vec{k}') sea igual a la magnitud del vector de red recíproca (\vec{G} , que es una generalización dada por la transformada de Fourier de la red de Bravais real)^{[53], [54]}. Cuando se cumple esta condición, existe un plano asociado a la red real que relaciona la bisección de estos tres vectores (**Figura 3.37**). Cada plano es característico y describe cada una de las diferentes formas en las que difracta el cristal; esto depende directamente del arreglo atómico. Estos son planos de Bragg, y se describen unívocamente mediante los índices (hkl) , es decir, son aquellos que ya se describieron en la *Sección 3.1.2 Otros conceptos cristalográficos: simetría, planos*. La distancia interplanar, $d_{(hkl)}$, que separa estos planos también es característica y depende de los parámetros de red ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Cada plano forma un ángulo característico, $\theta_{(hkl)}$, cuando se da la condición de difracción o **Ley de Bragg** (**Figura 3.49**)^{[53], [54]}:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} \quad (2.29)$$

Dónde:

n : orden de difracción, número de veces la longitud de onda donde se da la interferencia constructiva (a.d.)

λ : longitud de onda [Å, nm]

$d_{(hkl)}$: distancia interplanar [Å, nm]

$\theta_{(hkl)}$: ángulo de Bragg [°]

Este es un modelo que relaciona variables experimentales con la condición de difracción para cristales: dependiendo del ángulo de Bragg, habrá planos característicos que dependerán del arreglo cristalino. Dicho de otra manera, el *patrón de difracción* o **difractograma** generado es una “huella digital” del cristal.

Las técnicas de difracción consisten en recorrer un espacio delimitado en torno al cristal, incidiendo radiación y censando en la parte complementaria de dicho espacio y colectar señal de la onda difractada en las posiciones donde ésta ocurra. Esto se hace en un difractómetro de polvos, usualmente con la geometría Bragg-Brentano $(\theta-2\theta)$ ^[55] que se ilustra en la **Figura 3.39**.

3.9.2 Difracción en un policristal

Al recorrer el detector en un ángulo 2θ , éste lo que hace es “contar” cuántas veces una muestra puede difractar en un ángulo 2θ determinado. Para un conjunto de *crystalitos* orientados al azar (en una muestra policristalina), existe una igualdad de probabilidad de que todos los que vayan a difractar, lo hagan (**Figura 3.40**). Es decir, se observarán todas las posibles soluciones del factor de estructura, $S_{(hkl)}$, que es un factor obtenido de la condición de von Laue y que estima los planos que difractarán para un arreglo atómico dado. Por lo que el difractograma (como gráfica $I-2\theta$) mostrará picos de intensidad (I) variable en los valores de 2θ , correspondientes a los ángulos de Bragg, los que a su vez, corresponden a una condición de difracción determinada por el arreglo cristalino. Estudiando los factores de estructura, surgen las llamadas *reglas de extinción* o “ausencias sistemáticas”, que son tendencias bien

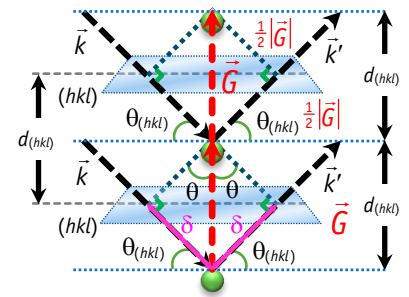


Figura 3.37: Esquema geométrico de la condición general de difracción.

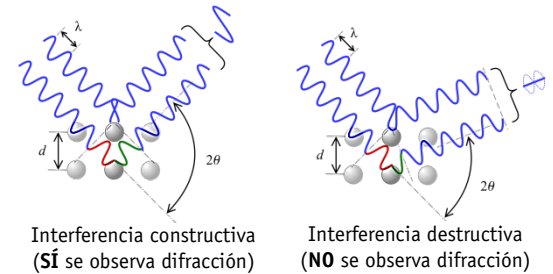


Figura 3.38: Condición de difracción de Bragg en un cristal.

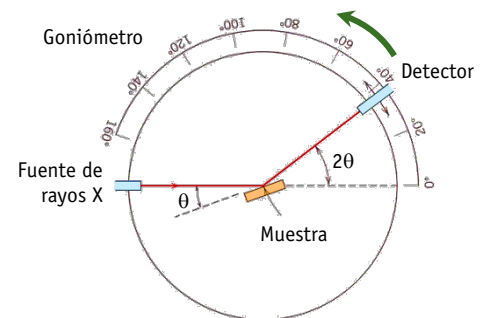


Figura 3.39: Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano^[8].

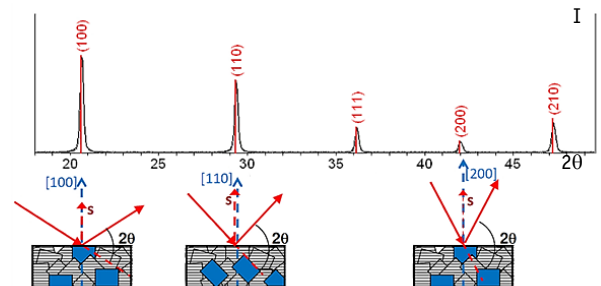


Figura 3.40: Generación de un difractograma en un policristal.



determinadas en los valores de (hkl) para un arreglo cristalino dado. La expresión para el factor de estructura es^[54]:

$$S_{(hkl)} = \sum_i f_i \cdot e^{-2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)} \neq 0 \quad (\text{para que exista difracción}) \quad (2.30)$$

Dónde:

$S_{(hkl)}$: factor de estructura

f_i : factor de forma atómico para el i -ésimo átomo del motivo, relacionado con la densidad electrónica

j : unidad imaginaria; $j = \sqrt{-1}$

h, k, l : índices de Miller del plano de Bragg

x_i, y_i, z_i : coordenadas atómicas del i -ésimo átomo del motivo

La ecuación (3.41) establece una relación *directa* entre el arreglo del motivo y los planos de Bragg a observar que difracten. Si la simetría del sistema cristalino cambia, también lo hará $S_{(hkl)}$, debido a que cambiarán la cantidad de planos equivalentes por simetría dentro del grupo espacial al que pertenece dicha estructura. Esto se hace evidente al analizar un material que a una determinada temperatura es cúbico, y por enfriamiento hay una transición de fase a tetragonal, con lo cual se verá una separación de picos en aquellos correspondientes a planos donde por simetría, ya no sean equivalentes todos los de la familia de planos $\{hkl\}$. A la cantidad de planos equivalentes por simetría para un grupo espacial dado se le conoce como *multiplicidad*.

Como la cantidad de señales a depender depende de la cantidad de *crystalitos* que se encuentren difractando, si hay muchos de éstos, tendrán una distribución muy amplia de posibles orientaciones, ocasionando que se amplíe el ancho de los picos^[55]. Esto se relaciona de forma matemática mediante la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{(w_i^2 - w_s^2)^{1/2} \cos\theta_i} \quad (2.31)$$

Dónde:

t : tamaño promedio de *crystalito*

k : factor geométrico de dominio cristalino, usualmente $k = 0.9$

w_i : ancho a la mitad de la altura del pico i de la muestra [°]

w_s : ancho a la mitad de la altura del pico de una muestra estándar de tamaño de partícula bien conocido [°]

3.9.3 Generación de rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética, comprendida, específicamente, en términos de λ , ente 0.01 nm y 10 nm, en términos de frecuencia, de 30 PHz a 3000 PHz. Fue Willhem Conrad Röntgen, en 1895, quién accidentalmente se percató que los tubos de rayos catódicos modificados, emitían una especie de radiación que atravesaba el papel oscuro. Los llamó rayos "X", ya que para él, eran de naturaleza desconocida. Lo único que sabía, es que eran generados por los rayos catódicos al chocar con ciertos metales. Por este descubrimiento, se le dio el Nobel de Física en 1901.

La mejor forma de generar rayos X, es mediante el impacto de electrones de una energía alta (mayor a 1 keV) en un ánodo metálico. Toda partícula cargada acelerada, es susceptible de generar radiación, cuando chocan con el material, se producen diversos fenómenos en éste. La energía disipada luego del impacto o frenado (conocida también en alemán como *Bremsstrahlung*) se manifiesta como radiación electromagnética y energía térmica. Esta radiación electromagnética resultante genera un espectro continuo, debido a todas las disipaciones de energía que pueden ocurrir. Pero, el metal, también presenta emisiones electromagnéticas características (inherentes a su naturaleza electrónica), que son las líneas de emisión características. Esta emisión característica se debe a las transiciones electrónicas inducidas en los átomos del metal. Puesto que los rayos X son radiación ionizante, estas transiciones se dan entre niveles previamente ionizados y niveles posteriores. A estas líneas se les suele nombrar como $K\alpha_i, K\beta_j$, etc., con i y j números enteros, en orden decreciente de intensidad.



Para producir la radiación incidente en un difractómetro, se utilizan “lámparas” (Figura 3.41) donde se tiene un ánodo metálico, que es donde impactan los electrones acelerados. Comúnmente, la cantidad de corriente de electrones que impacta al ánodo, es del orden de 10 mA a 50 mA, el voltaje con el que se aceleran éstos, suele ser de 20 kV a 40 kV. Se requiere un sistema de enfriamiento, debido a que el continuo impacto sobre el ánodo genera mucho calor. Las ventanas de Be sirven para absorber el *Bremsstrahlung*, y dejan pasar solamente las líneas características de emisión del metal.

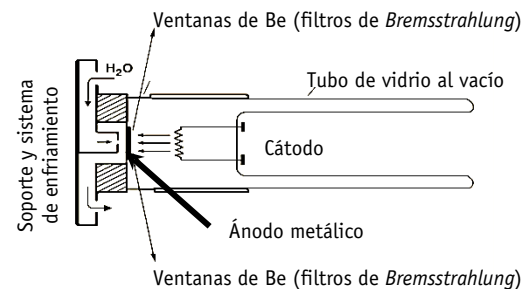


Figura 3.41: Esquema de una “lámpara” de generación de rayos X en un difractómetro.

3.9.4 Identificación de fases

Para identificar cada una de las fases se cuenta con bases de datos que recopilan y organizan los diferentes difractogramas obtenidos para diversos materiales. Las bases más usuales son las del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) y la *Crystallography Open Database* (COD). Cada difractograma obtenido experimentalmente debe contrastarse de forma sistemática (el sistema más habitual es el método de Hanawalt^[55]) con los patrones de aquellos componentes de los cuales se cree o se buscan que estén en la muestra obtenida. En cada “entrada” o “carta cristalográfica” de la base de datos se tiene un compilado de los principales parámetros que permiten obtener el difractograma, el listado de las $d_{(hkl)}$, 2θ para una λ dada, sus intensidades, parámetros de red y otros de interés cristalográfico^[56] (Figura 3.42).

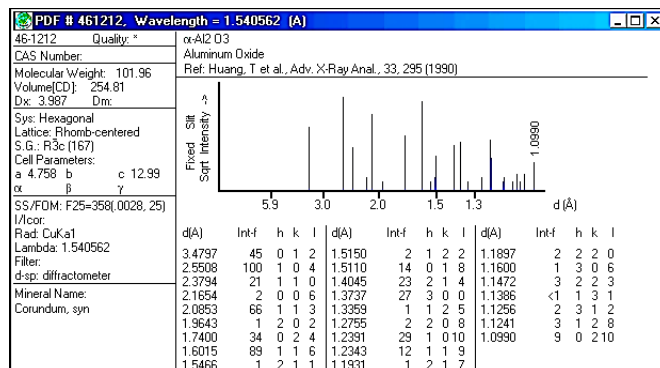


Figura 3.42: Ejemplo de una carta cristalográfica de la base de datos ICDD.

3.10 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES II: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

También es de principal interés el estudio de la microestructura, para ello se recurre a un análisis microscópico. El nivel de escalas entre la microestructura y la resolución de un microscopio óptico (incluso compuesto) es muy distinto: en un microscopio óptico se resuelve hasta 10 mm, en tanto que las características de la microestructura pueden darse a niveles debajo de 0.05 μm .

Los electrones ofrecen la ventaja de tener una λ mucho menor, con lo cual se puede resolver hasta detalles de escala inclusive atómica. Además de poder tener mejor resolución a escala nanométrica, existen otros fenómenos debidos a la interacción de los electrones con la materia, los cuales pueden brindar aún más información útil sobre el material (Figura 3.43).

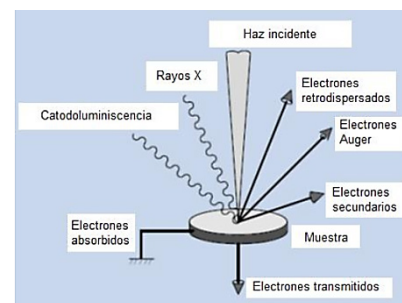


Figura 3.43: Interacciones de los electrones con la materia^[9].

La imagen se genera mediante el acoplamiento de lentes electromagnéticas, donde se enfoca el haz de electrones en un solo punto, posteriormente éste haz va a haciendo un “barrido” o escaneo a lo largo y ancho de toda la muestra, de ahí su nombre. Dichos electrones se pueden acelerar con voltajes desde 1 kV hasta 100 kV. En casi todos los casos, para que se pueda formar una buena imagen, la muestra debe ser conductora; cuando no es así, se puede depositar una capa muy delgada de un material conductor (generalmente grafito u oro)^[57].

Los electrones que forman la imagen topológica, es decir, una vista panorámica de la microestructura, son los electrones secundarios, que penetran muy poco en la muestra^[57] (Figura 3.44). Los electrones retrodispersados son además dependientes de la densidad electrónica de los átomos superficiales que los dispersan, por lo que si se tiene acoplado un detector para éstos, se pueden



tener imágenes de contraste en la topología de la muestra, con lo cual se puede examinar la homogeneidad de la composición de la muestra^[57].

En su conjunto, DRX y MEB son técnicas muy poderosas que en su conjunto, permiten obtener información valiosa del material, y con ello poder realizar un análisis más completo de sus propiedades, así como incluso el poder explicar las propiedades eléctricas que el material pueda presentar.

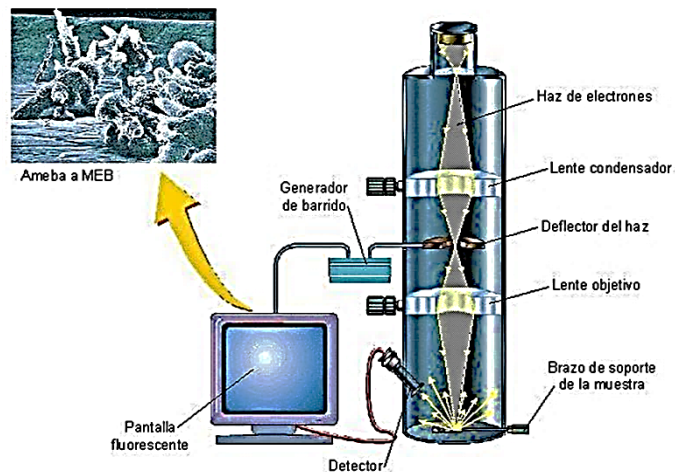


Figura 3.44: Esquema general de un microscopio electrónico de barrido (MEB).



Desarrollo experimental

“Un científico en su laboratorio no es un simple técnico; también es un niño frente a los fenómenos naturales que lo impresionan como si fueran cuentos de hadas.”

-Maria Skłodowska (“Marie Curie”, Física, Premio Nobel de Física 1903 y Premio Nobel de Química 1911)



laboratorioescolar.com



es.cem.com

En esta sección se detalla el desarrollo experimental de este trabajo. Se describe a detalle el principio de funcionamiento de cada una de las técnicas de caracterización utilizadas, así como las condiciones requeridas para ello, aplicables al sistema estudiado. Se detallan las condiciones de síntesis y sinterización, así como su comparación con lo encontrado en la literatura.

En las imágenes superiores se muestra un mortero de ágata y un horno de alta temperatura. En la imagen lateral se muestra una prensa hidráulica utilizada para la obtención de pastillas cerámicas.

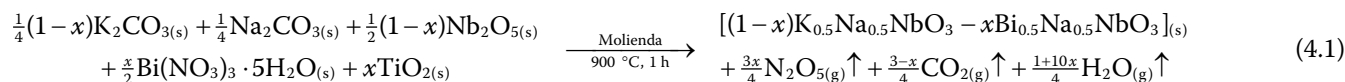


www.specac.com



4.1 SÍNTESIS DE POLVOS POR MÉTODO DE REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La síntesis del $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ se llevó a cabo, para las composiciones $x = 0.00, 0.02$ y 0.05 . Los precursores utilizados fueron Na_2CO_3 (99.5 %, Sigma Aldrich®), K_2CO_3 (99.8 %, Mallinkrodt®), Nb_2O_5 (99.9 %, Sigma Aldrich®), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99 % Sigma Aldrich®), TiO_2 (≥ 99.0 %, J. T. Baker®). La reacción balanceada en función de la composición es:



En el esquema siguiente (**Figura 4.1**) se resume el proceso de la síntesis por método cerámico. El cálculo de las cantidades se ejemplifica en el *Anexo 7.1*.



Figura 4.1: Esquemización del proceso de síntesis por reacción en estado sólido.

En la **Tabla 4.1** se resumen los tratamientos térmicos aplicados. Las rampas de calentamiento fueron de $7^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabla 4.1: Condiciones de síntesis y tratamientos térmicos aplicados a los polvos para la síntesis.

Tratamiento	Condiciones	Composiciones
1	Síntesis: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$	$x = 0.00$ (KNN)
2	Síntesis: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$	$x = 0.02, 0.05$
3	Síntesis: $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$	$x = 0.02$
4	Paso intermedio: $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30\text{ min}$, Síntesis: $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$	$x = 0.02$

Luego de la obtención de los polvos, se caracterizaron por difracción de rayos X: difractómetro Siemens® D5000 con ánodo de Co ($\lambda_{\text{Co}, K\alpha 1} = 1.78896\text{ \AA}$) del área de difracción del IIM-UNAM. También se obtuvieron micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) en el aparato SEM Jeol® 7600F del Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) del IIM-UNAM.

4.2 SINTERIZACIÓN DE LOS POLVOS PARA OBTENCIÓN DE PASTILLAS CERÁMICAS

4.2.1 Preparación de pastillas

Los polvos, una vez caracterizados como una fase pura para su respectiva composición, se molieron en el molino de bolas planetario Firtsch® modelo Pulverisette® 6 (**Figura 4.2**) a $150\text{ r}/\text{min}$ por 12 h , utilizando etanol como dispersante. Este paso se hace para lograr uniformar la distribución de granos y homogeneizarlos.

Una vez secos los polvos molidos, estos fueron prensados de forma uniaxial, para formar pastillas ($\sim 0.70\text{ g}_{\text{polvo}}/\text{pastilla}$). La prensa hidráulica utilizada es la Specac® Atlas; el dado de prensado uniaxial es de la marca ICL® de acero inoxidable, de 13 mm de diámetro. En la **Figura 4.3** se ilustra la forma de realizar el prensado y compactado de los polvos.



Figura 4.2: Molino planetario Firtsch® Pulverisette® 6.

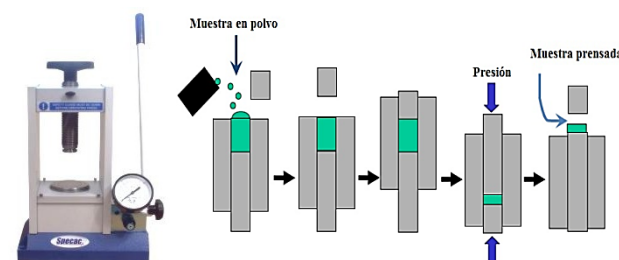


Figura 4.3: (Izquierda) Prensa Specac®. (Derecha) Esquema del proceso de prensado uniaxial de polvos^[45].



El tonelaje máximo impuesto a la prensa fue de 1 ton_f, que para el área de prensado ($A = 1.327 \text{ cm}^2$) representa una presión equivalente de 73.75 MPa. Los cálculos de esta presión equivalente se detallan en el *Anexo 7.2*.

Una vez conformadas las pastillas, se sometieron a dos tratamientos térmicos para completar el proceso de sinterización. Para las composiciones $x = 0.00$ y 0.02 se sinterizó a 1115 °C por 2 h, para la composición $x = 0.05$ se sinterizó a 1035 °C por 2 h; la rampa de calentamiento fue de 7 °C/min . Estas pastillas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

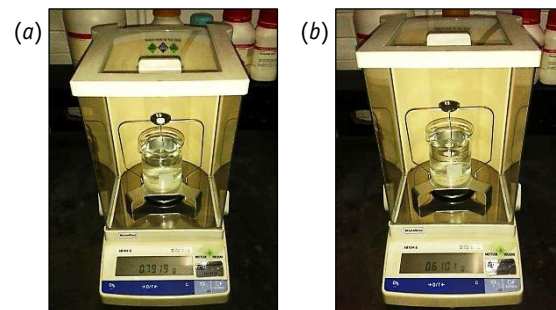


Figura 4.4: Método de pesada de Arquímedes para la determinación de densidad de pastillas: (a) Masa de pastilla en aire; (b) Masa de pastilla sumergida en líquido de empuje (agua).

4.2.2 Determinación de densidad de pastillas por pesada de Arquímedes

Se determinó su densidad de las muestras sinterizadas por el método de pesada de Arquímedes. Para ello, la balanza utilizada, Mettler Toledo® AB104-S cuenta con un arreglo especial, que consiste en un soporte para pesar la pastilla en aire (m_0 , **Figura 4.4a**), y luego ésta es pesada cuando se sumerge en agua (m_1 , **Figura 4.4b**). Por principio de Arquímedes, el volumen de agua desplazada será proporcional al empuje que éste experimente, dicho empuje es proporcional a la masa del objeto; por lo que al considerar la diferencia de masas y la densidad del líquido de empuje se obtiene la densidad aparente de las pastillas:

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{m_0}{m_0 - m_1} \rho_{\text{emp}} \quad (4.2)$$

Dónde:

ρ_{ap} : densidad aparente de la pastilla [g/cm^3]

ρ_{emp} : densidad del líquido de empuje, usualmente agua [g/cm^3]

Una vez obtenidas las densidades aparentes de cada pastilla, se puede obtener el porcentaje de densificación ($\% \rho$). La forma de realizar estos cálculos se detallan en el *Anexo 7.3*.

4.3 PREPARACIÓN DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS PARA LA MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Las pastillas obtenidas se lijaron a un espesor de 1.00 mm, se midió su diámetro (\emptyset). Enseguida, se les aplicó un electrodo con pintura de plata en las caras de la pastilla, posteriormente, las capas de plata se adhirieron a la pastilla por medio de la aplicación de un tratamiento térmico a 600 °C por 5 min y enfriamiento lento dentro de la mufla. Una vez enfriadas a temperatura ambiente, se probó con un multímetro la conductividad del electrodo y la falta de ésta entre las caras; a manera de capacitor de placas paralelas. Con este tratamiento, las pastillas quedan preparadas para la medición de propiedades eléctricas.

4.3.1 Medición de ciclos de histéresis ferroeléctricos

Los parámetros determinados son las polarizaciones remanentes P_r y los campos coercitivos E_c . Las mediciones se realizaron en el histerímetro Radiant® Precision RT68B, con una fuente de alto voltaje (HV) Trek® 609E-6, las terminales y electrodos de medida se acoplaron a una mufla Thermolyne® 48000 para poder realizar medidas a diferentes temperaturas (**Figura 4.5**). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente ($T_{\text{amb}} \sim 25 \text{ °C}$) a diferentes voltajes máximos, y para diferentes temperaturas a un voltaje máximo de 1.0 kV.



Figura 4.5: Histerímetro Radiant® y fuente (HV) Trek® acoplados a mufla Thermolyne® para las determinaciones de ciclos ferroeléctricos a diferentes temperaturas.



4.3.2 Medición de permitividad dieléctrica en función de la temperatura y frecuencia por EIS

Las pastillas utilizadas para las mediciones de ciclos ferroeléctricos, posteriormente se emplearon para la medición de EIS y así determinar la permitividad en función de la temperatura y frecuencia. Al ser las medidas en la dirección 3, y el campo eléctrico aplicado también en la dirección 3, el parámetro es $\epsilon_{33,r}(\omega, T)$. A partir de las mediciones de impedancia real e imaginaria (Z' y Z'' , respectivamente) se puede obtener el valor de la permitividad real a la temperatura de medida^{[9], [28], [58], [59]}:

$$\epsilon_r = -\frac{Z''\phi}{2\pi\epsilon_0\omega(Z'^2 + Z''^2)} \quad (4.3)$$

Dónde:

ϕ : relación espesor/área; $\phi = l/A$ [cm^{-1}]

A: área de electrodo; $A = \pi(\phi/2)^2$ [cm^2]

ω : frecuencia [Hz]

El analizador de impedancias utilizado fue el equipo Agilent® 4294-A (**Figura 4.6**), acoplado a una mufla Thermolyne® 48000, para así realizar las medidas en función de la temperatura. Con ello, es posible obtener $\epsilon_{33,r}(\omega, T)$ y determinar la temperatura de Curie-Weiss.

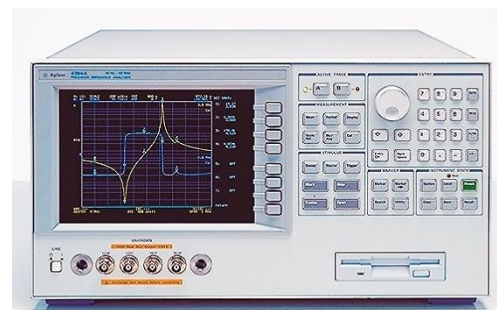


Figura 4.6: Analizador de impedancias Agilent® 4294-A (www.metrictest.com).



Análisis de resultados

“La frase más excitante en ciencia, la que anuncia nuevos conocimientos, no es ‘Eureka!’, sino ‘Es extraño...’”

-Isaac Asimov (Bioquímico, escritor y divulgador)



jeol.co.jp



www.ims.uconn.edu

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos de síntesis, sinterización y caracterización eléctrica de las muestras obtenidas como se detalló en el capítulo anterior. La caracterización incluye análisis por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, medidas de propiedades dieléctricas y ferroeléctricas.

En las imágenes superiores se muestra el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 7600-F, así como un difractómetro de rayos X de polvos.



5.1 ANÁLISIS DE FASES CRISTALINAS POR DRX

En esta sección se muestran los difractogramas obtenidos para la solución sólida $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$). Para todos ellos, se utilizó radiación de Co, con $\lambda_{\text{Co}, K\alpha 1} = 1.78896 \text{ \AA}$ (difractómetro Siemens D5000). Las cartas cristalográficas de los compuestos base son: $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (ICDD 61-0315, fase monoclinica, *equivalente* a ortorrómbica^{[41], [42], [60]}) y $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (ICDD 46-0001, fase monoclinica^[61]).

5.1.1 Muestras de polvos sintetizadas por reacción en estado sólido

Se muestran los difractogramas de los polvos de $((1-x)\text{KNN}-x\text{BNT})$, con $x = 0.00, 0.02, 0.05$ (**Figura 5.1**)

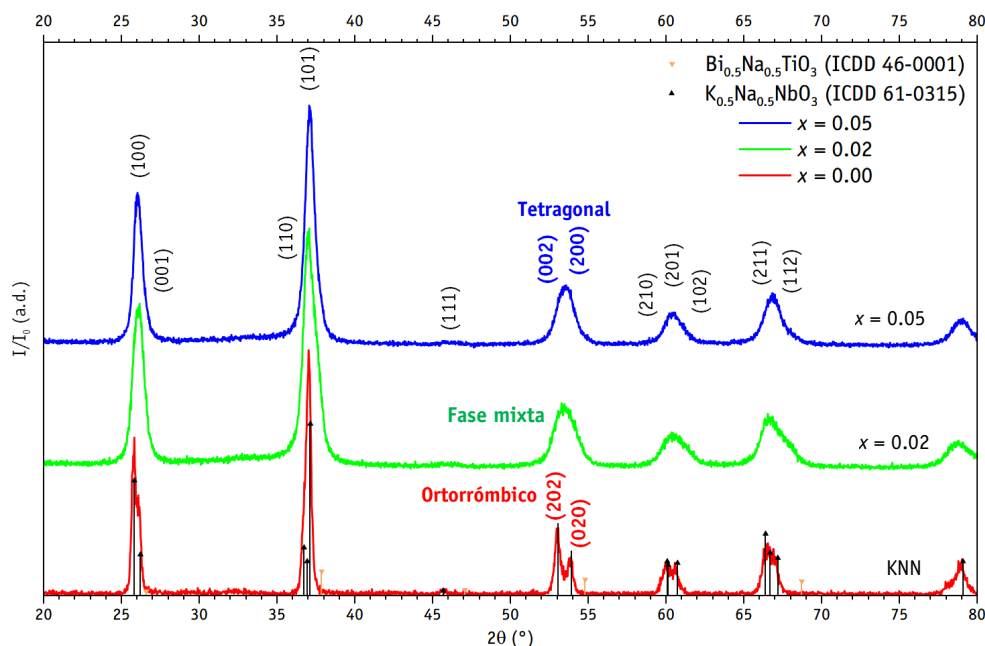


Figura 5.1: Difractogramas de polvos para $x = 0.00, 0.02, 0.05$. Se compara con las cartas cristalográficas de los compuestos base: $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (ICDD 61-0315), $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (ICDD 46-0001).

Los difractogramas de la **Figura 5.1** muestran que los polvos presentan una fase a una temperatura de síntesis de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, para $x = 0.00$ el tiempo de síntesis fue de una hora (“Tratamiento 1”), para $x = 0.02$ y $x = 0.05$, se obtuvo el polvo puro dejando reaccionar a los precursores por dos horas para asegurar que la síntesis sea completa (“Tratamiento 2”). La fase ortorrómbica del KNN se caracteriza por las reflexiones $(202)/(020)$, la cual cambia en $x = 0.05$ a las reflexiones $(002)/(200)$, indicando que con el dopado a esta composición hay una transformación del compuesto base a un sistema tetragonal^[35]. Se observa también que a medida que aumenta la cantidad de BNT, la reflexión (111) del KNN se hace menos intensa. Para $x = 0.02$ y 0.05 , todos los picos del difractograma son más anchos, lo cual sugiere una disminución en el tamaño de grano. En $x = 0.02$ no se observan claramente las reflexiones $(202)/(020)$, lo cual es indicio de la cercanía con la zona de fases mixtas (ortorrómbica y tetragonal), es decir, la frontera de fase morfotrópica (MPB) reportada en la literatura^[35].

Se realizaron pruebas con las condiciones señaladas en la literatura^[35]: “Tratamiento 3” con síntesis a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h previa molienda de 24 h, el “Tratamiento 4” consistió en la síntesis a las mismas condiciones del anterior, con un paso intermedio de descarbonatación; los difractogramas de estos tratamientos se muestran en la (**Figura 5.2**). En ambos tratamientos quedan impurezas no identificables, debido a que no se encontró correspondencia con las cartas cristalográficas disponibles en la base de datos. Por lo cual, se tiene que para estas composiciones, el BNT ya está difundido y solubilizado en el sistema a temperaturas a partir de $900 \text{ }^\circ\text{C}$, y no requiere tratamientos a temperaturas más elevadas y mayores tiempos de reacción.



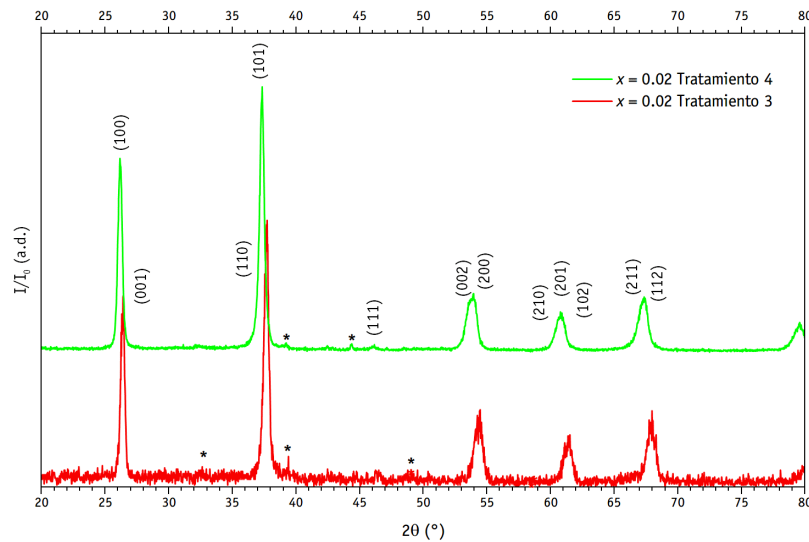


Figura 5.2: Difractogramas de los tratamientos alternos reportados en la literatura^[35]. El símbolo (*) indican impurezas no identificables.

Los resultados de los tratamientos se resumen a continuación (Tabla 5.1).

Tabla 5.1: Resumen de resultados y tratamientos probados para síntesis de polvos.

Tratamiento	Condiciones	Composiciones	¿Polvo puro?
1	Síntesis: T = 900 °C, t = 1 h	x = 0.00	Sí
2	Síntesis: T = 900 °C, t = 2 h	x = 0.02, 0.05	Sí
3	Síntesis: T = 950 °C, t = 5 h ^[35]	x = 0.02	No
4	Paso intermedio: T = 650 °C, t = 30 min, Síntesis: T = 950 °C, t = 5 h ^[35]	x = 0.02	No

5.1.2 Muestras de pastillas sinterizadas

En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas obtenidos de las pastillas sinterizadas. Las condiciones de sinterización fueron de 1115 °C por dos horas para $x = 0.00$ y 0.02; para $x = 0.05$, se sinterizaron a 1035 °C por dos horas.

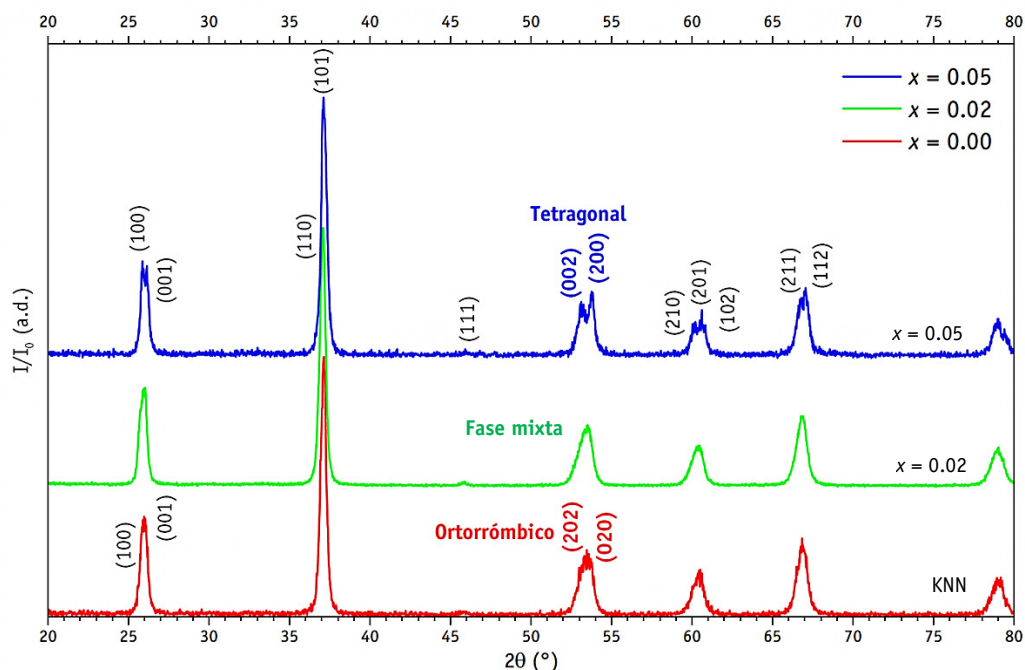


Figura 5.3: Difractogramas de pastillas sinterizadas para $x = 0.00$, 0.02 y 0.05.



Las reflexiones (202)/(020), para $x = 0.05$ el cambio es más marcado en la orientación de los picos, donde se claramente se observa que se originan las reflexiones (002)/(200), características del sistema tetragonal^[35]. Se deduce que a medida que se añade BNT al sistema, aumenta la simetría del mismo, ya que la perovskita de partida ($x = 0.00$) posee una estructura ortorrómbica^{[41], [46], [62]}, y para $x = 0.05$, la estructura es tetragonal. Para $x = 0.02$, el ensanchamiento marcado de los picos y la ausencia de dobles reflexiones es debido a que a esta composición se sugiere que el sistema está en la frontera de fase morfotrópica (MPB), donde coexisten los sistemas ortorrómbico y tetragonal.

5.2 MEDIDAS DE DENSIFICACIÓN DE PASTILLAS CERÁMICAS

Las determinaciones de densidad realizadas a las muestras en forma de pastilla se resumen en la **Tabla 5.2**. Las densidades teóricas, ρ_{teo} , para cada $x = 0.02$ y 0.05 se determinaron utilizando los valores de parámetros de red obtenidos de XRD; el cálculo de la ρ_{teo} para composición y su comparación con los parámetros reportados^[35] se detalla en el *Anexo 7.4*.

Tabla 5.2: Determinaciones de densidad para pastillas sinterizadas.

Composición	Densidad experimental, ρ_{exp} (g/cm ³)	Densidad teórica, ρ_{teo} (g/cm ³)	Densificación, % ρ (%)
$x = 0.00$ (KNN)	4.42	4.51 ^[60]	98.0
$x = 0.02$	4.40	4.56	96.5
$x = 0.05$	4.40	4.60	95.6

La densidad teórica aumenta con el dopado, ya que los cálculos predicen una disminución en el volumen de celda, debido a que la red del BNT tiene un volumen menor que la del KNN.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE MICROESTRUCTURA POR MEB

A continuación se analiza la microestructura de polvos y pastillas obtenidos, y su relación con los cambios esperados en las propiedades eléctricas.

5.3.1 Microestructura de polvos

En la **Figura 5.4**, se muestran las micrografías obtenidas para los polvos puros preparados señalados en la **Tabla 5.1**.

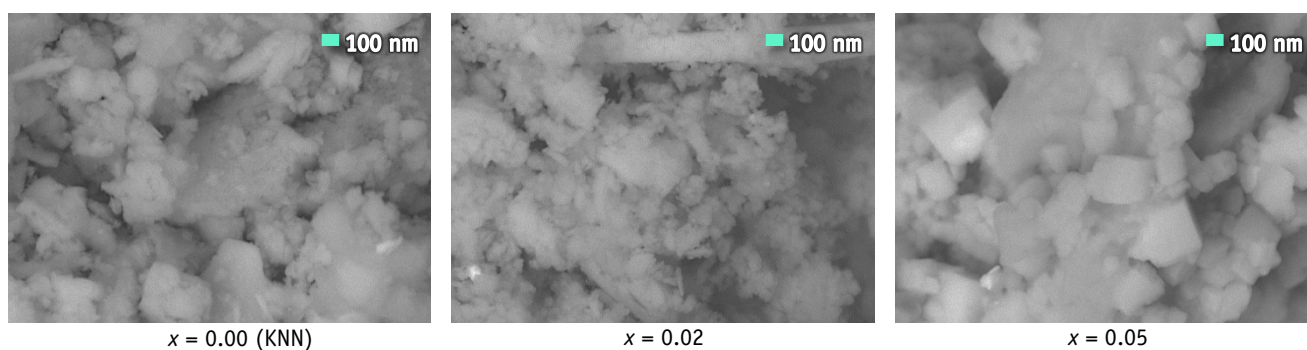


Figura 5.4: Micrografías MEB de polvos.

De lo que se observa en las micrografías, se deduce que el compuesto base (KNN, $x = 0.00$) tiene un tamaño de grano promedio de aproximado de 300 nm. Para $x = 0.02$, el tamaño de grano es de alrededor de 80 a 100 nm, y existe un pequeño facetado. En los polvos de $x = 0.00$ y 0.02 existe una ligera aglomeración. Cuando la cantidad de BNT aumenta a $x = 0.05$, se tiene un cambio drástico de microestructura del polvo, ya que éste aumenta su tamaño de grano a aproximadamente 350 nm, se separan más e incluso adoptan formas pseudocúbicas y con casi nulo facetado.



Las micrografías de MEB corroboran lo ya sugerido por los difractogramas realizados a los polvos: el tamaño de grano del polvo disminuye conforme aumenta el dopado, aunque no de forma directamente proporcional, el tamaño de grano disminuye de 300 nm a 100 nm, al dopar de $x = 0.00$ a $x = 0.02$; y aumenta de 100 nm a 350 nm al dopar de $x = 0.02$ a $x = 0.05$.

5.3.2 Microestructura de pastillas sinterizadas

En la **Figura 5.5**, se muestran las micrografías de las pastillas sinterizadas a 1115 °C por dos horas. Se observa una diferencia marcada en las microestructuras de ambas pastillas. Por una parte, cuando $x = 0.00$, se tiene un crecimiento del grano, siendo la medida promedio de alrededor de 1.5 μm , con facetado ligero y granos con esquinas rebordeadas. En contraste, con $x = 0.02$, el grano se tiene en forma cubos definidos, sin aristas ni vértices redondeados, el grano promedio tiene una medida de 200 nm; no obstante del reducido tamaño de grano, éstos se encuentran muy compactados entre sí, es decir, casi no se observa la presencia de poros o espacio libre entre los granos, razón por la cual las densidades de ambas pastillas son muy semejantes. También se obtuvo una tendencia semejante a la de los polvos con $x = 0.05$, el tamaño de grano (~ 350 nm) resultó mayor que para $x = 0.02$.

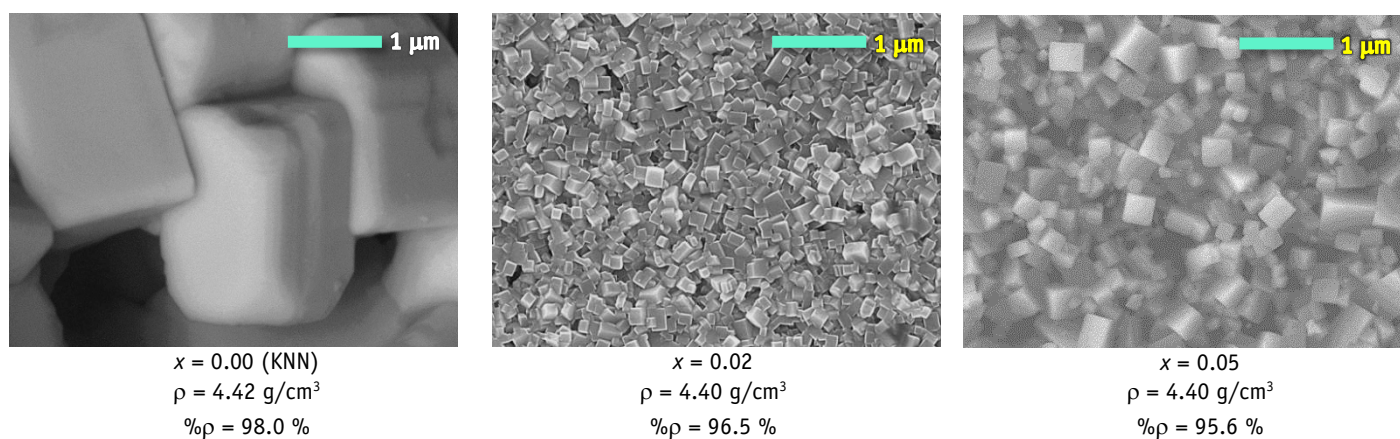


Figura 5.5: Micrografías de MEB para las patillas sinterizadas con $x = 0.00, 0.02, 0.05$.

Las micrografías MEB de las pastillas, confirman lo ya estimado por los difractogramas; aunque con una tendencia no proporcional semejante a la que se observó en los polvos: el tamaño de grano disminuye de $x = 0.00$ a $x = 0.02$, luego aumenta en $x = 0.05$.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS I: CICLOS DE HISTÉRESIS FERROELÉCTRICOS

Los parámetros más importantes del fenómeno ferroeléctrico son el campo coercitivo (E_c) y la polarización remanente (P_r). De las mediciones realizadas a las pastillas electrodadas, primero se muestra la comparación del comportamiento ferroeléctrico en función de la composición, a temperatura ambiente y a un voltaje máximo de 1.0 kV (**Figura 5.8**).



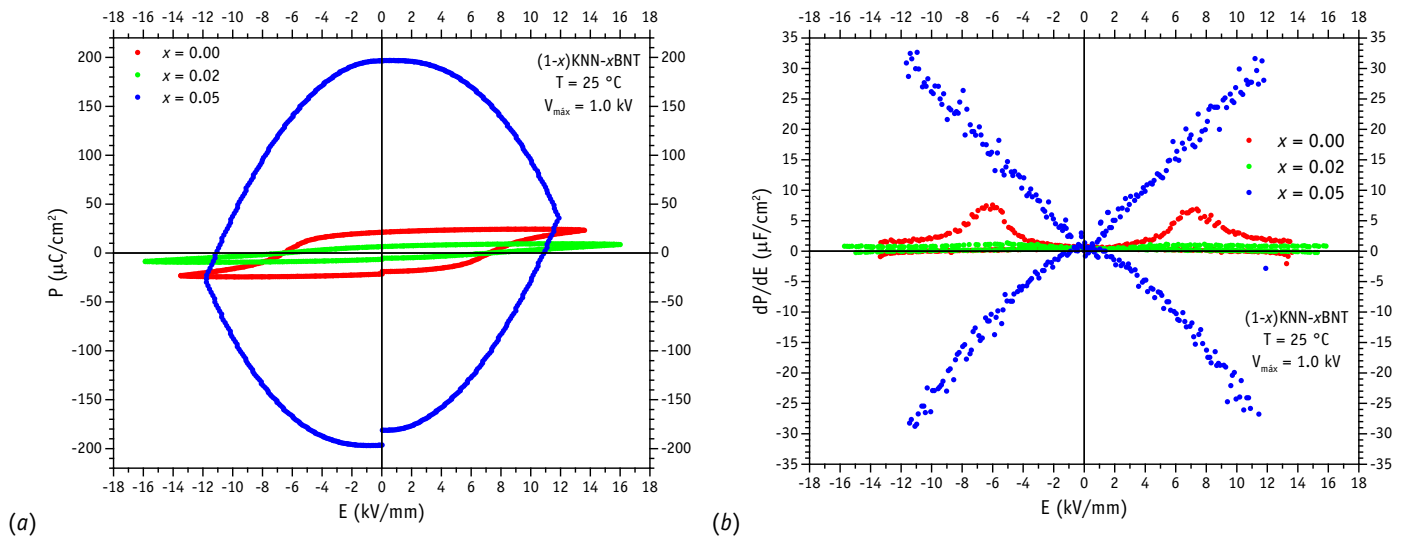


Figura 5.6: Comparación de ciclos ferroeléctricos para $x = 0.00, 0.02, 0.05$ a $T = 25\text{ °C}$ y $V_{\text{max}} = 1.0\text{ kV}$: (a) P vs E , (b) Derivada dP/dE vs E .

En ésta comparación, resalta que la composición $x = 0.05$, ya no exhibe un comportamiento ferroeléctrico (**Figura 5.6a**), sino que se comporta como un elemento equivalente de un capacitor y un resistor en paralelo^[25], tal como lo ilustra la gráfica de la derivada dP/dE de capacitancia normalizada (**Figura 5.6b**). Por otra parte, las composiciones $x = 0.00$ y 0.02 , son ferroeléctricas, siendo ambos ferroeléctricos duros, debido a su campo coercitivo alto, no obstante, para $x = 0.02$, la polarización remanente disminuye casi un 70 % con respecto a la mostrada por el KNN ($x = 0.00$). Estos resultados se resumen en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3: Resultados generales de ciclos de histéresis para $x = 0.00, 0.02, 0.05$ a $T = 25\text{ °C}$ y $V_{\text{max}} = 1.0\text{ kV}$.

Composición	E_c (kV/mm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
$x = 0.00$ (KNN)	7.24	21.20
$x = 0.02$	7.22	6.50
$x = 0.05$	10.89	196.63

En la **Figura 5.7**, se grafican los ciclos obtenidos en estas condiciones para $x = 0.00$ y 0.02 . Se observa a detalle el efecto en la propiedad ferroeléctrica que induce el dopado con $x = 0.02$: el campo coercitivo es semejante al del KNN ($x = 0.00$), sin embargo, la polarización remanente disminuye, y en contraste, el campo de saturación aumenta.

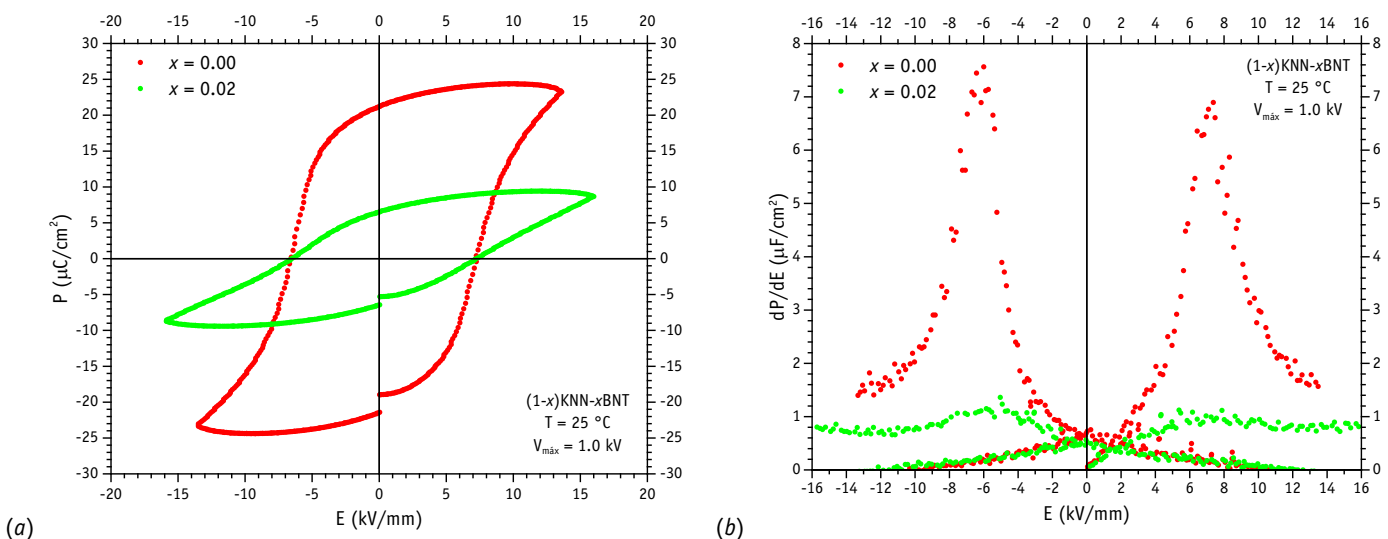


Figura 5.7: Comparación a menor escala de ciclos ferroeléctricos para $x = 0.00, 0.02$ a $T = 25\text{ °C}$ y $V_{\text{max}} = 1.0\text{ kV}$: (a) P vs E , (b) Derivada dP/dE vs E .



La derivada dP/dE resalta que las composiciones $x = 0.00$ y 0.02 tienen comportamiento ferroeléctrico; no obstante, en $x = 0.02$ existe una disminución aparente del efecto ferroeléctrico, debido posiblemente al abatimiento en el tamaño de grano inducido por el dopado, lo cual causa la creación de más paredes de dominio, es decir, la creación de microdominios (y aumentando el área interfacial entre éstos), causando que se requiera una energía mayor para alinearlos con el campo eléctrico^[19]. Comparando los valores de E_c y P_r publicados^[48], en la **Tabla 3.6** con los obtenidos en la **Tabla 5.3** para $x = 0.00$ (KNN), se observa un aumento en la P_r a más del doble (de $9.84 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $21.20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), y una disminución leve en el E_c , con lo cual se pudo hacer un ferroeléctrico más suave comparado con KNN, mejorando así la respuesta ferroeléctrica (mayor polarización remanente con menor campo aplicado).

5.4.1 Análisis de ciclos ferroeléctricos por composición: $x = 0.00$ (KNN)

Los resultados para $x = 0.02$, medidos a diferentes voltajes máximos a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la **Figura 5.8**. El voltaje máximo que soportó la pastilla a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de 1.6 kV .

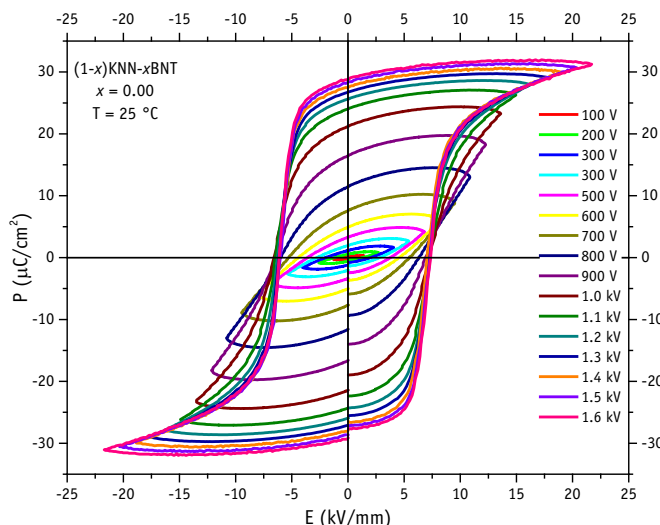


Figura 5.8: Ciclos de histéresis para $x = 0.00$ a diferentes voltajes máximos con $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

El ciclo toma mayores valores de E_c y P_r a medida que se aplica un voltaje mayor, tal como se espera, ya que así se obliga la reorientación de todos los dominios ferroeléctricos. Adicionalmente, se realizaron determinaciones de ciclos ferroeléctricos en función de la temperatura, para dos voltajes máximos: 900 V y 1.0 kV (**Figura 5.9**).

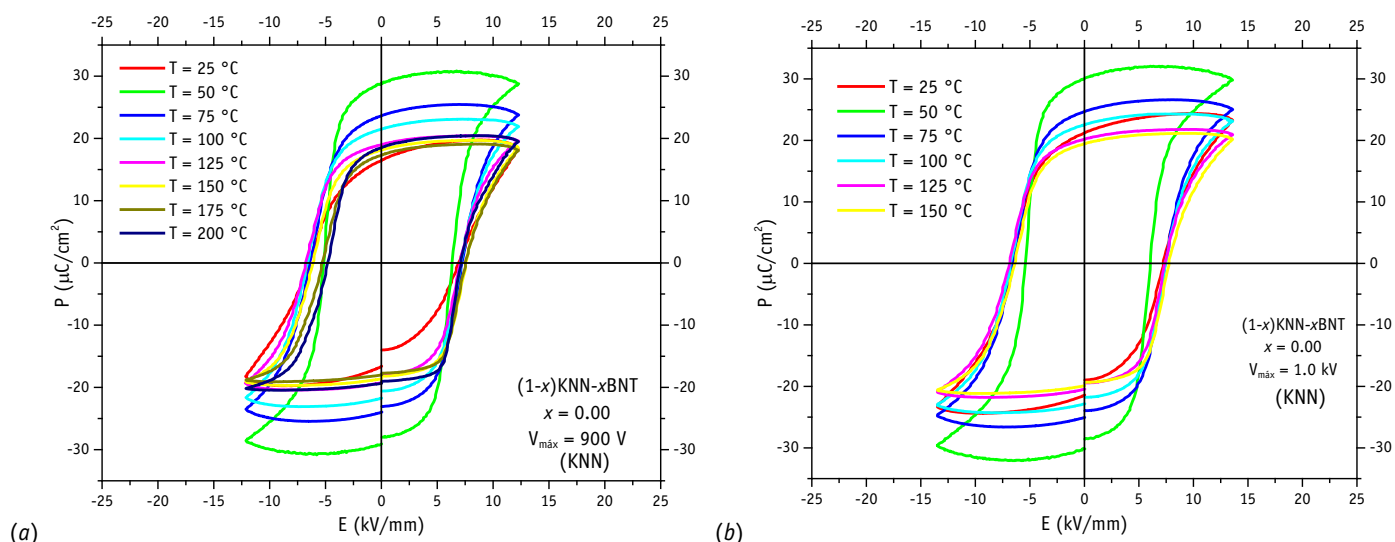


Figura 5.9: Ciclos de histéresis para $x = 0.00$: (a) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{\text{máx}} = 900 \text{ V}$, (b) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{\text{máx}} = 1.0 \text{ kV}$.



Con $V_{\text{máx}} = 900$ V, los ciclos ferroeléctricos se determinaron hasta $T = 200$ °C, para $V_{\text{máx}} = 1.0$ kV sólo se realizó hasta $T = 150$ °C, antes de que ocurriera la ruptura dieléctrica de la muestra. Para $V_{\text{máx}} = 900$ V y $T = 175$ °C se observa un decremento en E_c y P_r (Figura 5.9a), indicando un cambio de fase en el material, esto se corrobora con las medidas de permitividad realizadas y las publicadas en la literatura^{[39], [47]}. En ambos voltajes máximos, se observa una maximización de P_r y minimización de E_c para $T = 50$ °C.

5.4.2 Análisis de ciclos ferroeléctricos por composición: $x = 0.02$

Los resultados para $x = 0.02$, medidos a diferentes voltajes máximos a $T = 25$ °C se muestran en la Figura 5.10. La pastilla para esta composición, sólo soportó hasta un voltaje de 1.0 kV antes de llegar a la ruptura dieléctrica.

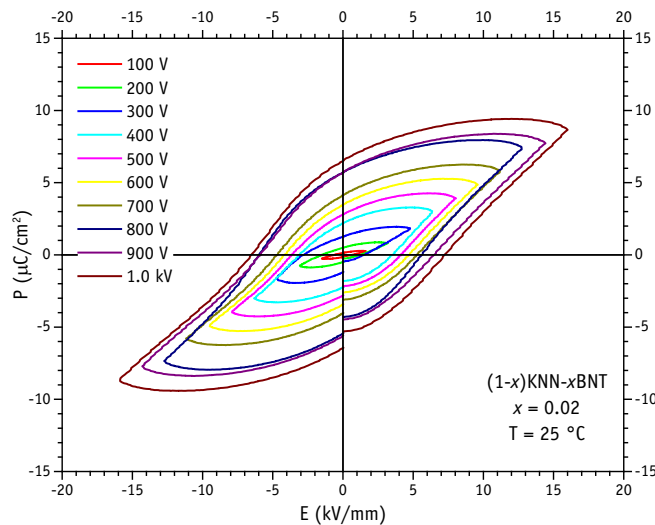


Figura 5.10: Ciclos de histéresis para $x = 0.02$ a diferentes voltajes máximos con $T = 25$ °C.

Se observa un aumento de E_c y P_r conforme se aumenta el voltaje máximo aplicado; no obstante, entre 800 y 900 V, las polarizaciones llegan a ser semejantes (lo que en la gráfica se aprecia como una superposición de éstos), en especial, en la región cercana al campo coercitivo y a campo nulo (dando así también polarizaciones remanentes semejantes).

Los ciclos medidos en función de la temperatura a campos máximos de 900 V y 1.0 kV se muestran en la Figura 5.11.

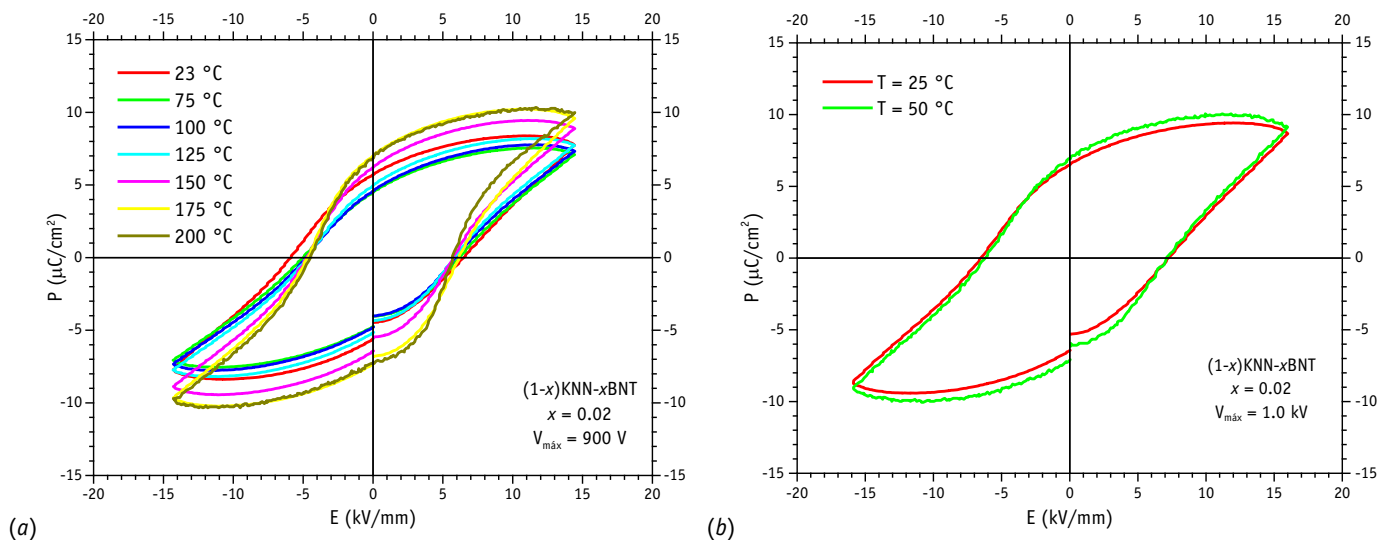


Figura 5.11: Ciclos de histéresis para $x = 0.02$: (a) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{\text{máx}} = 900$ V, (b) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{\text{máx}} = 1.0$ kV.



El material a un $V_{\text{máx}} = 900$ V tuvo su ruptura dieléctrica a $T > 200$ °C; para $V_{\text{máx}} = 1.0$ kV sólo fue posible obtener las medidas a $T = 50, 75$ °C. En la **Figura 5.11a** se aprecia que conforme se aumenta la temperatura, la polarización remanente aumenta y el campo coercitivo disminuye, es decir, se hace un ferroeléctrico más duro comparado con KNN. Para $T = 200$ °C, el ciclo casi no cambia con respecto al obtenido a $T = 175$ °C, y éste no presenta una disminución en la P_r , por lo que se pierde o se hace difusa la transición de fase que podría provenir del compuesto puro con $x = 0.00$. En contraste, para $V_{\text{máx}} = 1.0$ kV a $T = 25$ °C (**Figura 5.11b**) el ciclo es semejante e incluso con una P_r ligeramente mayor, que el obtenido a $V_{\text{máx}} = 900$ V a $T = 200$ °C.

5.4.3 Análisis de ciclos ferroeléctricos por composición: $x = 0.05$

Los resultados para $x = 0.05$, medidos a diferentes voltajes máximos a $T = 25$ °C se muestran en la **Figura 5.12**. La pastilla en este caso, sólo soportó hasta un voltaje de 1.0 kV.

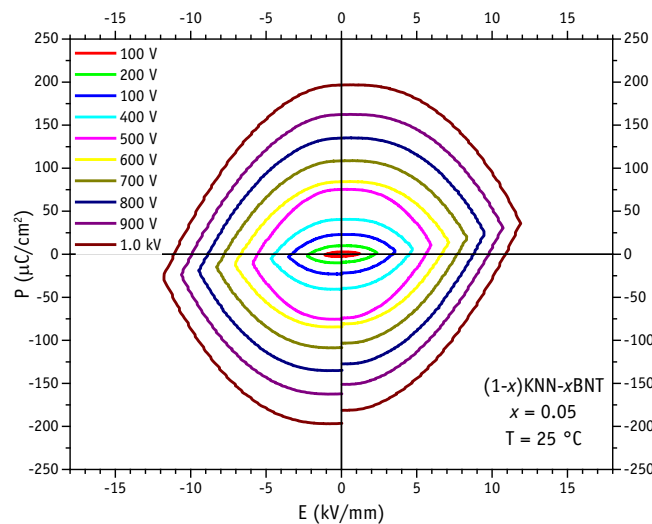


Figura 5.12: Ciclos de histéresis para $x = 0.05$ a diferentes voltajes máximos con $T = 25$ °C.

A medida que se aumenta el voltaje máximo, la forma del ciclo no cambia drásticamente, lo cual es indicio de que el comportamiento (ya no ferroeléctrico) de $x = 0.05$ es semejante al de un capacitor lineal^[25].

Los ciclos medidos en función de la temperatura a campos máximos de 900 V y 1.0 kV se muestran en la **Figura 5.13**.

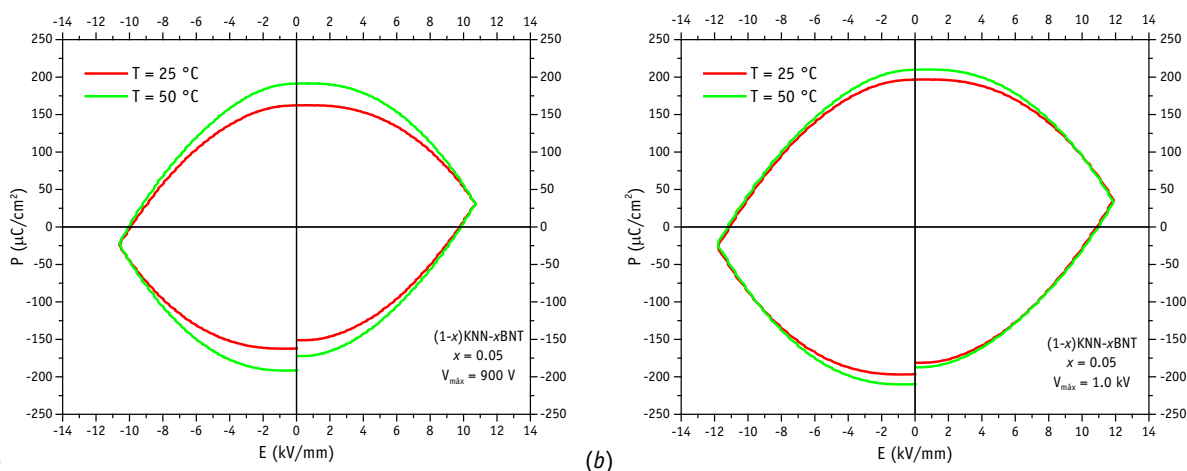


Figura 5.13: Ciclos de histéresis para $x = 0.05$: (a) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{\text{máx}} = 900$ V, (b) Ciclos a diferentes temperaturas con $V_{\text{máx}} = 1.0$ kV.



De manera semejante a la **Figura 5.6**, el material con $x = 0.05$ no muestra un comportamiento ferroeléctrico. Para $V_{\text{máx}} = 900 \text{ V}$, existe una notable diferencia (alrededor de $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) de polarización remanente entre el obtenido a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, y los campos coercitivos son semejantes (**Figura 5.13a**). Por otro lado, los ciclos obtenidos con $V_{\text{máx}} = 1.0 \text{ kV}$ para $T = 25$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$ son semejantes, en la gráfica se superponen (**Figura 5.13b**).

La pérdida del comportamiento ferroeléctrico para $x = 0.05$ puede deberse al abatimiento del tamaño de grano, lo cual facilita la acumulación de cargas en las fronteras de grano, y posterior migración de éstas al aplicar un campo eléctrico. Adicionalmente, dado que la red en $x = 0.05$ es tetragonal, la simetría aumenta, ocasionando que existan menos formas de polarización, no obstante el aumento en el volumen de la celda podría inducir un almacenamiento de carga mayor, además de restringir el movimiento de los dominios^[19].

5.5 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS II: MEDICIÓN DE PERMITIVIDAD DIELECTRICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y FRECUENCIA POR EIS

Se realizaron determinaciones de permitividad dieléctrica relativa en función de la temperatura a frecuencias preestablecidas, utilizando el análisis de espectroscopía de impedancias (EIS). Esto con el fin de estudiar la forma en la que cambian las transiciones de fase en función de la composición. Los barridos de frecuencias fueron hechos desde 100 Hz hasta 100 kHz , desde una temperatura de partida de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, en incrementos de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta llegar a $440 \text{ }^\circ\text{C}$, luego de la temperatura de Curie-Weiss, T_C , dada para el $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, que es alrededor de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{[35], [39], [47]}.

Primero, se presenta en la **Figura 5.14**, una comparación de la permitividad relativa isotérmica en función de la frecuencia (en las direcciones 33), $\epsilon_{r,33}^T(\omega, T)$, para las tres composiciones trabajadas, a una frecuencia fija estándar de $\omega = 1 \text{ kHz}$.

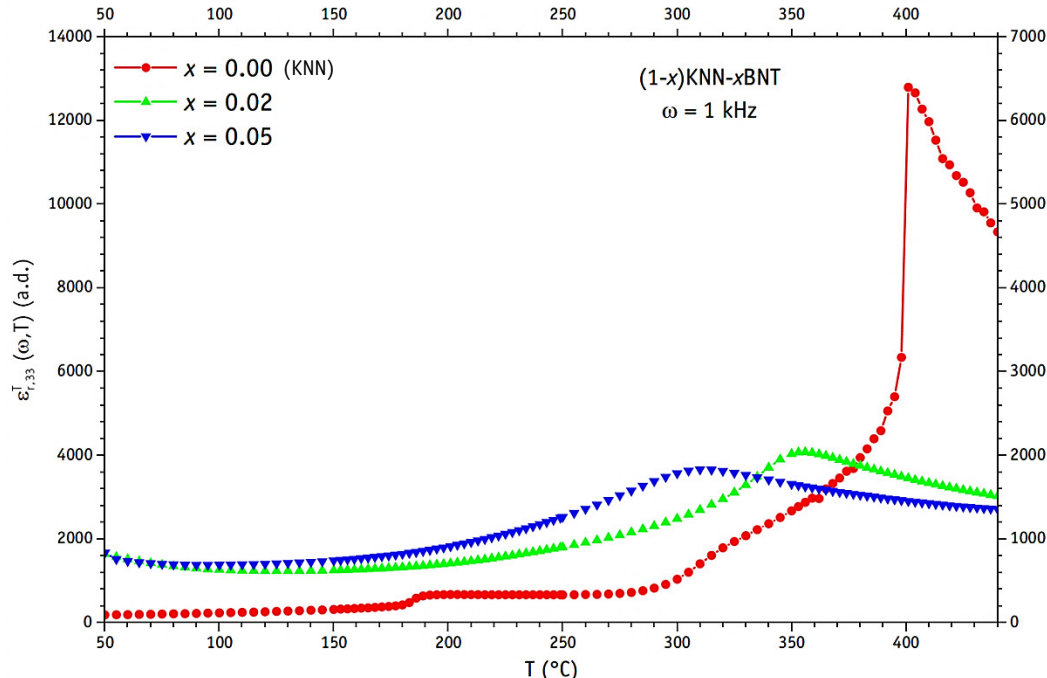


Figura 5.14: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.00, 0.02, 0.05$, la frecuencia de estas medidas es de 1 kHz .

Resulta notorio el abatimiento de la T_C conforme se añade BNT al KNN. Luego, se evidencia que para temperaturas *bajas* ($T \leq 180 \text{ }^\circ\text{C}$), el dopado induce un aumento drástico en la permitividad dieléctrica $\epsilon_{r,33}^T(\omega, T)$: siendo que para $x = 0.00$, $\epsilon_{r,33}^T(\omega, T) = 191.70$, para $x = 0.02$, la permitividad aumenta poco más de ocho veces con respecto al KNN, es decir: $\epsilon_{r,33}^T(\omega, T) = 1650.60$, y para $x = 0.05$, la permitividad aumenta en un factor de casi nueve veces con respecto al KNN: $\epsilon_{r,33}^T(\omega, T) = 1675.65$. Las permitividades a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para $x =$



0.02 y 0.05 son similares, y con un comportamiento semejante a medida que aumenta la temperatura; la transición de la forma ortorrómbica a la tetragonal (que para el KNN se aprecia alrededor de 185 °C) se hace difusa. Adicionalmente, se observa que a mayor cantidad de BNT, las transiciones en torno a la T_C se hacen más difusas, sugiriendo un relajamiento del efecto ferroeléctrico en $x = 0.02$; para el caso de $x = 0.05$ la transición es más difusa que en el caso de $x = 0.02$, lo cual se manifiesta en la pérdida del comportamiento ferroeléctrico^[19]. Esto corrobora que se obtuvieron resultados semejantes a los publicados en la literatura^[35] para la T_C en las tres composiciones.

La manifestación del comportamiento dieléctrico observado se atribuye a la disminución del tamaño de grano inducido por el dopado (corroborado por las micrografías de MEB, los difractogramas y las medidas de densificación), lo cual ocasiona que se generen más paredes de dominio (y más dominios a linear); adicionalmente, el aumento de la simetría a tetragonal en $x = 0.05$ causa que se restrinjan ciertos mecanismos de polarización iónica, que la polarización inducida efectiva disminuya. No obstante, la constante dieléctrica aumenta drásticamente con el dopado a temperaturas *bajas*, ya que como se corroboró en las medidas de ciclos ferroeléctricos, exhibe un comportamiento semejante al de un capacitor, debido a un alto grado de movilidad de los dominios ferroeléctricos (al ser de menor tamaño, se mueven con más libertad)^{[7], [9], [45]}.

Los resultados del análisis de permitividad se resumen en la **Tabla 5.4**.

Tabla 5.4: Resumen de resultados comparativos de permitividad a 50 °C y 1 kHz; temperatura de Curie-Weiss a 1 kHz y permitividad máxima (en la temperatura de Curie-Weiss) a 1 kHz.

Composición	$\epsilon_{r,33}^T(\omega_{1\text{kHz}}, T = 50\text{ °C})$	T_C (°C)	$\epsilon_{r,33}^T(\omega_{1\text{kHz}}, T_C)$
$x = 0.00$ (KNN)	191.70	401	12798.88
$x = 0.02$	1650.60	356	4082.71
$x = 0.05$	1675.65	310*	3666.50

*: Transición muy difusa.

5.5.1 Análisis de permitividades por composición: $x = 0.00$ (KNN)

A continuación, se muestra la gráfica (**Figura 5.15**) de medidas de permitividad $\epsilon_{r,33}^T(\omega, T)$ a distintas frecuencias para $x = 0.00$.

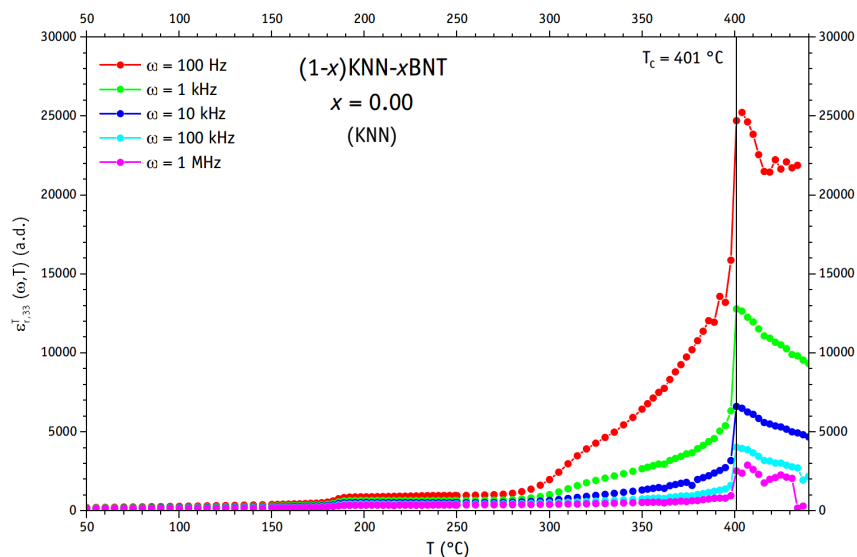


Figura 5.15: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.00$, a diferentes frecuencias.

Las medidas obtenidas para $x = 0.00$ son semejantes a las ya publicadas para condiciones semejantes de síntesis (por método cerámico) y de sinterización^{[35], [39], [45], [47]}.



5.5.2 Análisis de permitividades por composición: $x = 0.02$

En la gráfica de la **Figura 5.16**, se muestra lo propio obtenido para $x = 0.02$.

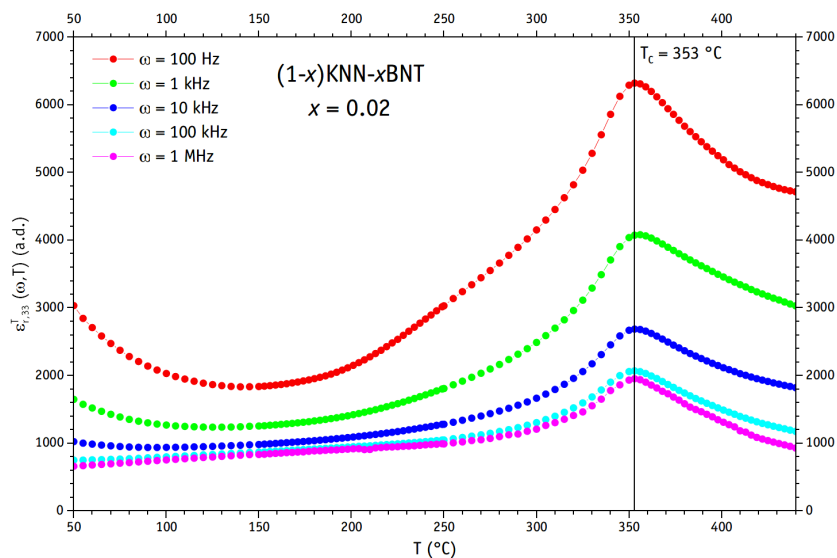


Figura 5.16: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.02$, a diferentes frecuencias.

Para bajas frecuencias ($\omega = 100$ Hz, 1 kHz), se observa un aumento de la permitividad a temperaturas bajas; conforme se incrementa la temperatura hasta 150 °C, existe un decremento marcado en la permitividad a $\omega = 100$ Hz, para frecuencias más elevadas, éste decremento es menos significativo. La transición se hace difusa, y T_C no varía con la frecuencia, esto es debido a la disminución del tamaño de grano, con lo que se descarta un comportamiento relaxor. Los resultados obtenidos concuerdan los ya publicados^[35].

5.5.3 Análisis de permitividades por composición: $x = 0.05$

Los resultados obtenidos para $x = 0.05$ se grafican en la **Figura 5.17**.

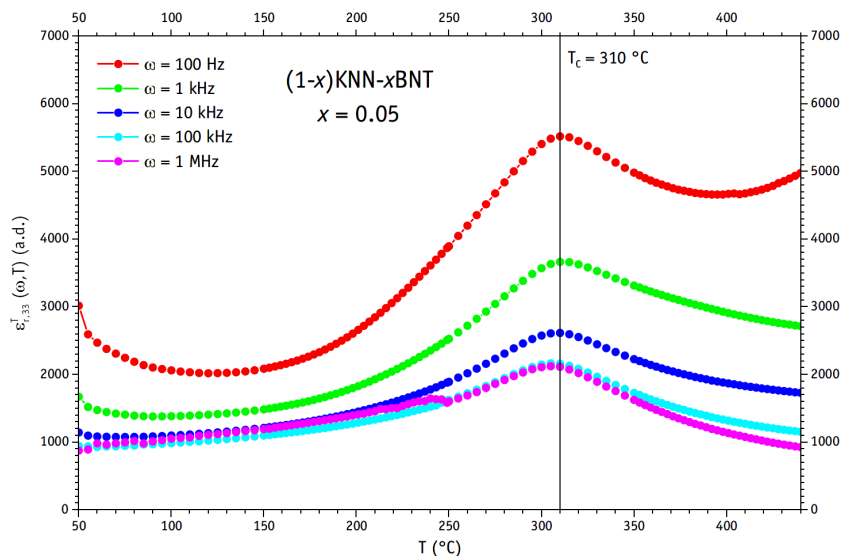


Figura 5.17: Medidas de permitividad relativa para las composiciones $x = 0.05$, a diferentes frecuencias.

En $x = 0.05$, se observa un efecto semejante al analizado en el comparativo a 1 kHz (**Figura 5.14**). A la frecuencia más baja ($\omega = 100$ Hz), la permitividad primero desciende hasta llegar a 150 °C, donde comienza un paulatino aumento hasta llegar a la T_C . En contraste, a frecuencias más altas, no se presenta una disminución de la permitividad tal como se observó en $x = 0.02$. Los resultados



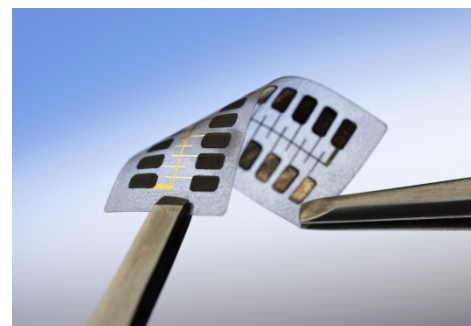
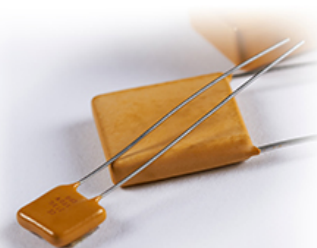
obtenidos en esta composición concuerdan con lo ya publicado^[35]. Para esta composición se descarta el comportamiento relaxor, ya que T_C no varía con la frecuencia.



Conclusiones

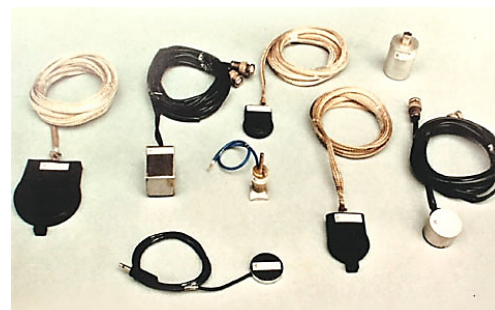
“La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta, conquistamos lo imposible...”

-Carl Sagan (Astrofísico, escritor y divulgador)



En este capítulo se resumen las conclusiones de los resultados obtenidos de la síntesis y determinaciones de propiedades eléctricas del sistema. Se discute de forma general, desde la síntesis del polvo y pastillas hasta las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas obtenidas. Se señalan también las contribuciones novedosas de este trabajo.

En las imágenes se muestran algunos dispositivos aplicados donde hay ferro y piezoeléctricos, de izquierda a derecha, hacia abajo: memorias ferroeléctricas utilizadas en diferentes dispositivos, diferentes capacitores ferroeléctricos de alta permitividad, un sensor ferroeléctrico en película flexible, distintos hidrófonos para submarinos.



6.1 CONCLUSIONES GENERALES

Se obtuvieron las fases puras para las soluciones sólidas $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$, con $x = 0.00, 0.02, 0.05$. Se optimizaron las condiciones de síntesis a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, las cuales son menores que las publicadas^{[35], [63]}.

Se sinterizó el compuesto $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ utilizando dos tratamientos térmicos: a $1115\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para $x = 0.00$ y 0.02 , y a $1035\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para $x = 0.05$. Se comprobó que la densificación de éstas disminuye conforme se aumenta la cantidad de BNT. Los análisis de difracción y micrografías MEB corroboran que con el dopado disminuye el tamaño de grano.

La novedad de este trabajo es medición de histéresis ferroeléctrica para el $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$. Las propiedades ferroeléctricas dependen de la microestructura, se corroboró que una disminución del tamaño de grano conforme se añade BNT, induce un abatimiento en las propiedades ferroeléctricas: en $x = 0.02$, se tuvo una reducción de aproximadamente el 70 % de la polarización remanente obtenida para $x = 0.00$. Con las condiciones utilizadas, se logró mejorar la respuesta ferroeléctrica del KNN, con respecto a las disponibles en la literatura^[48], al aumentar la polarización remanente.

Para la composición $x = 0.05$, ya no se observa un comportamiento ferroeléctrico, sino uno capacitivo con pérdidas por alta conductividad. Lo anterior se corroboró con la derivada de capacitancia normalizada dP/dE , donde se obtuvieron las gráficas de máximos de capacitancias para $x = 0.00$ y 0.02 , para $x = 0.05$ se observa el comportamiento lineal de la capacitancia con el campo.

El voltaje máximo soportado disminuye con el dopado, consecuencia de la disminución del tamaño de grano y una mayor superficie. Por otra parte, también disminuye el intervalo de temperaturas donde se pueden obtener ciclos de histéresis disminuye, ya que para el KNN, se pudieron obtener desde temperatura ambiente y hasta $175\text{ }^\circ\text{C}$, no obstante, para los dopados con $x = 0.02$ y 0.05 , sólo fue posible realizarlos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $50\text{ }^\circ\text{C}$. Esto indica una movilidad de cargas que se activan térmicamente con facilidad.

El comportamiento dieléctrico de cada composición a diferentes frecuencias, mostró relajamiento, para las composiciones $x = 0.02$ y 0.05 ; que es lo que se esperaba debido a la disminución del tamaño de grano. No obstante, la permitividad a temperaturas cercanas a la ambiente aumenta a medida que se añade BNT.

6.2 TRABAJOS A FUTURO

Puesto que este sistema aún se encuentra relativamente poco estudiado, quedan aún muchos parámetros por analizar en cada uno de los apartados anteriores. Desde la influencia de los precursores en la síntesis por estado sólido, el estudio de otros métodos de síntesis, la influencia de las condiciones de sinterización, así como el estudio de un abanico más amplio de composiciones, que permitan corroborar la influencia del dopado en las propiedades. De igual manera, las características del sistema a composiciones menores y mayores que las de la MPB, invitan a hacer un estudio cristalográfico más riguroso y a fondo, donde sea posible refinar los parámetros cristalográficos. No obstante de que se ha observado que las propiedades ferroeléctricas se relajan en el sistema conforme se añade más BNT, resultará interesante el seguir investigando la posible aparición de otras propiedades, así como el mejoramiento de las ya reportadas.



“Enseñar no es transferir el conocimiento, sino crear las posibilidades para su construcción. Quien enseña aprende al enseñar, y quien enseña aprende a aprender.”

-Paulo Freire (Investigador de la educación y escritor)

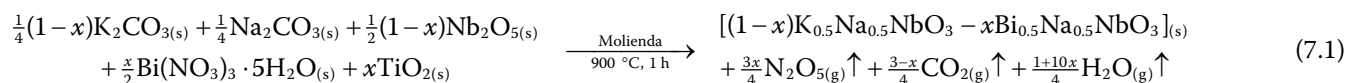
Este capítulo es un complemento a los anteriores, en él se detallan algunos cálculos cruciales para el desarrollo de la síntesis, sinterización, medidas de densidad y parámetros de red para obtener la densificación en función de la composición.



7.1 CÁLCULO DE CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS REQUERIDAS PARA LA REACCIÓN

7.1.1 Obtención de los coeficientes de la reacción balanceada

Como ya se detalló, en la *Sección 4.1 Síntesis de polvos por método de reacción en estado sólido*, la reacción balanceada es:



Para llegar a ella, se parte de la cantidad requerida en la “fórmula” del compuesto. Se requerirá multiplicar su composición en la fórmula individual del KNN y/o BNT, por la cantidad de dopaje sustitucional, es decir, $(1-x)$ para los de KNN, y x para los de BNT. Para el elemento K, se requieren $0.5(1-x)$ mol en el compuesto final (expresado para cualquier valor de x); para Na se requiere $(0.5(1-x) + 0.5x)$ mol = $0.5 - 0.5x + 0.5x = 0.5$ mol (para cualquier valor de x , la cantidad de éste es fija, ya que se encuentra en ambos sistemas: KNN y BNT); por extensión, para Nb: $(1-x)$ mol; para Bi: $0.5x$ mol y para Ti se requieren x mol. Cada precursor, en forma de óxido, carbonato o nitrato, tiene a veces al elemento en su fórmula; por lo que para cada uno debe cumplirse, por estequiometría:

$$a_i v_i = n_{i,\text{req}} \quad (7.2)$$

Dónde:

a_i : veces que el i -ésimo elemento está contenido en la fórmula del precursor

v_i : coeficiente estequiométrico del i -ésimo precursor para el elemento i en la reacción

$n_{i,\text{req}}$: cantidad requerida en mol del i -ésimo elemento en el compuesto final

Como las fórmulas de cada precursor son conocidas (a_i) y en el párrafo anterior ya se detalló la cantidad requerida de cada uno ($n_{i,\text{req}}$), por lo que de la ecuación (7.2) se debe despejar el coeficiente estequiométrico (v_i). Por ejemplo, para K, utilizando K_2CO_3 como precursor:

$$v_{\text{K}} = \frac{n_{\text{K},\text{req}}}{a_{\text{K}}} = \frac{0.5(1-x)}{2} = 0.25(1-x) = \frac{1}{4}(1-x) \quad (7.3)$$

Haciendo lo propio para cada precursor, y completando los subproductos por balanceo algebraico, se llega a la ecuación (7.1).

7.1.2 Cálculo de las masas requeridas para cada precursor

Una vez obtenidos los coeficientes estequiométricos de la reacción balanceada, se puede obtener fácilmente la masa de cada uno para sintetizar una masa de producto requerido, $m_{p,\text{req}}$, utilizando el método del mol:

$$m_{i,\text{req}} = m_{p,\text{req}} \times \frac{1}{M_{p,\text{req}}} \times \frac{v_i}{v_p} \times M_{i,\text{req}} \times \frac{100\%}{\%p_i} \quad (7.4)$$

Dónde:

m : son las masas [g]

M : son las masas molares [g/mol]

$\%p_i$: porcentaje de pureza del reactivo i

Por ejemplo, para sintetizar 1.000 g de $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNT}$ con $x = 0.02$, se requiere de $\text{K}_2\text{CO}_{3(s)}$ al 99.873 % de pureza:

$$\begin{aligned} m_{\text{req}} \text{K}_2\text{CO}_3 &= 1.000 \text{ g } \frac{1 \text{ mol } [(1-0.02)\text{KNN}-0.02\text{BNT}]}{172.7467 \text{ g } [(1-0.02)\text{KNN}-0.02\text{BNT}]} \\ &\times \frac{\frac{1}{4}(1-0.02) \text{ mol K}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol } [(1-0.02)\text{KNN}-0.02\text{BNT}]} \times \frac{138.2055 \text{ g K}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3} \times \frac{100 \text{ \%}_{\text{req}}}{99.873 \text{ \%}_{\text{disp}}} \\ &= \boxed{0.1963 \text{ g K}_2\text{CO}_3} \end{aligned} \quad (7.5)$$



7.2 CÁLCULO DE LA PRESIÓN DE EMPASTILLADO

Para asegurar que las pastillas siempre tuvieran el mismo proceso de densificación y sinterizado, se prensaron todas a una presión equivalente, para una misma cantidad de polvo. Para una prensa que ejerce una masa equivalente a 1 ton por acción de la gravedad, se tiene que peso es:

$$w = mg \quad (7.6)$$

Dónde:

w : peso [N]

m : masa [kg]

g : aceleración de la gravedad; asumiendo el valor estándar, $g = 9.80 \text{ m/s}^2$

El pistón de empastillado es de forma circular, con un diámetro de 13 mm, es decir, $\varnothing = 13 \times 10^{-3} \text{ m}$; por lo que el área es:

$$A = \pi r^2 = \pi \left(\frac{\varnothing}{2} \right)^2 = \frac{1}{4} \pi \varnothing^2 \quad (7.7)$$

La presión, por definición es el cociente de la fuerza (en este caso, como peso) entre el área:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{w}{A} = \frac{mg}{\frac{1}{4} \pi \varnothing^2} = \frac{4mg}{\pi \varnothing^2} = \frac{4(10^3 \text{ kg})(9.80 \text{ m/s}^2)}{\pi(13.00 \times 10^{-3} \text{ m})^2} = 73.8 \text{ MPa} \quad (7.8)$$

7.3 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE PASTILLA

En la ecuación (4.2), se obtiene la densidad aparente para una pastilla. No obstante, el agua utilizada como líquido de empuje también varía su densidad con la temperatura y presión. Para corregir dichas variaciones, se utiliza un modelo estandarizado basado en la ecuación de Kell^[64]:

$$\rho_{\text{H}_2\text{O,corr}} = 10^{-3} (f_{\text{H}_2\text{O,P}} \cdot \rho'_{\text{H}_2\text{O,T}} + \delta_{\text{H}_2\text{O,(g)}}) \quad (7.9)$$

Dónde:

$\rho_{\text{H}_2\text{O,corr}}$: densidad de agua corregida [g/cm^3]

$f_{\text{H}_2\text{O,P}}$: factor de corrección por compresibilidad, normalizado a 1 atm (a.d.)

$\rho'_{\text{H}_2\text{O,T}}$: corrección de densidad por ajuste polinómico [kg/m^3]

$\delta_{\text{H}_2\text{O,(g)}}$: aumento de densidad debido a aire disuelto [kg/m^3]

Para calcular cada factor de corrección, se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\rho'_{\text{H}_2\text{O,T}} = a_5 \left(1 - \frac{(T + a_1)^2 (T + a_2)}{a_3 (T + a_4)} \right) \quad (7.10)$$

Dónde:

$a_1 = -3.983035 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_2 = 301.797 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_3 = 522528.9 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_4 = 69.34881 \text{ }^\circ\text{C}$, $a_5 = 999.97495 \text{ kg/m}^3$

T : temperatura ambiental [$^\circ\text{C}$]

$$f_{\text{H}_2\text{O,P}} = 1 + (P - P^\circ)(k_0 + k_1 T + k_2 T^2) \quad (7.11)$$

Dónde:

$k_0 = 5.074 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$, $k_1 = -3.260 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, $k_2 = 4.160 \times 10^{-14} \text{ Pa}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-2}$

P : presión atmosférica [Pa]

P° : presión atmosférica estándar; $P^\circ = 101325 \text{ Pa}$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O,(g)}} = s_0 + s_1 T \quad (7.12)$$

Dónde:

$s_0 = -4.162 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $s_1 = 1.060 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$



Por ejemplo, para $P = 590 \text{ mm Hg}$ y $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, con las ecuaciones anteriores, se obtiene que la densidad corregida del agua es 0.9978 g/cm^3 . Utilizando este dato con $m_0 = 0.3899 \text{ g}$ y $m_1 = 0.3016 \text{ g}$:

$$\rho_{\text{ap}} = \frac{m_0}{m_0 - m_1} \rho_{\text{emp}} = \frac{0.3899}{0.3899 - 0.3016} (0.9978 \text{ g/cm}^3) = 4.406 \text{ g/cm}^3 \quad (7.13)$$

7.4 CÁLCULO DE VOLUMEN DE CELDA Y DENSIFICACIÓN CON RESPECTO A LA COMPOSICIÓN

Para obtener los valores de densificación de las pastillas sinterizadas, éstos deben compararse con los valores de densidad teórica para cada composición. Puesto que a medida que se agrega BNT al sistema los parámetros de red cambian, éstos deben calcularse a partir del difractograma obtenido. Los parámetros obtenidos aquí son *aproximados* debido a que el ancho de los picos (dado por un abatimiento en el tamaño de grano) hace que resulte complicado establecer las posiciones de los máximos de 2θ de forma precisa. El objetivo de éste cálculo es obtener los parámetros de red, partiendo del difractograma con índices ya conocidos (SG ya conocido), calcular los volúmenes de celda correspondientes para cada composición y la densidad teórica de cada una.

7.4.1 Cálculo de parámetros de red y volúmenes de celda

Teniendo a la mano las ecuaciones de distancia interplanar para el sistema ortorrómbico (7.14) y tetragonal (7.15):

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7.14)$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7.15)$$

Para $x = 0.02$, se toma el doblete característico (que ya se hace difuso) para el sistema ortorrómbico^[35]: (202)/(020). Las posiciones 2θ obtenidas son 53.20° y 53.52° , respectivamente. Para el plano (020) se hace más inmediata la obtención del parámetro de red b . Reordenando (7.14) para b , considerando $h = l = 0$, y sustituyendo $d_{(hkl)}$ dada por la ley de Bragg (ecuación (3.40)), se llega a (se considera siempre $n = 1$):

$$b = kd_{(hkl)} = 2d_{(020)} = \lambda \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{(020)}} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(020)}} = \frac{1.78896 \text{ \AA}}{\sin(\frac{53.52}{2})} = 3.9732 \text{ \AA} \quad (7.16)$$

Haciendo lo propio para a y c , tomando los picos $2\theta_{(100)} = 25.92^\circ$ y $2\theta_{(001)} = 26.04^\circ$, se obtiene: $a = 3.9884 \text{ \AA}$, $c = 3.9703 \text{ \AA}$.

Para $x = 0.05$, que ya es tetragonal, se toma el doblete (002)/(200)^[35], con posiciones: 53.05° y 53.75° , respectivamente. Para el sistema tetragonal, utilizando la ecuación (7.15):

$$a = hd_{(hkl)} = 2d_{(200)} = \lambda \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{(200)}} = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(200)}} = \frac{1.78896 \text{ \AA}}{\sin(\frac{53.05}{2})} = 3.9575 \text{ \AA} = b \quad (7.17)$$

Para c , se llega a que $c = 4.0058 \text{ \AA}$.

En la literatura^[35], se encuentran reportados parámetros de red obtenidos para este sistema. En las tablas siguientes se resumen y comparan los parámetros obtenidos en este trabajo y los ya reportados (**Tabla 7.1** para $x = 0.02$; **Tabla 7.2** para $x = 0.05$).

Tabla 7.1: Parámetros de red obtenidos y reportados^[35] para $x = 0.02$ (fase ortorrómbica).

Parámetro ($x = 0.02$)	Valor obtenido (Å)	Valor reportado ^[35] (Å)	Diferencia* (Å)	Error* (%)
a	3.9884	3.9920	-0.0036	-0.09
b	3.9732	3.9572	+0.0160	+0.40
c	3.9703	4.0012	-0.0309	-0.77

Tabla 7.2: Parámetros de red obtenidos y reportados^[35] para $x = 0.05$ (fase tetragonal).

Parámetro ($x = 0.05$)	Valor obtenido (Å)	Valor reportado ^[35] (Å)	Diferencia* (Å)	Error* (%)
$a = b$	3.9575	3.9705	-0.0130	-0.33
c	4.0058	4.0015	+0.0043	+0.11

*: La diferencia y error son la comparación directa del resultado obtenido considerando al valor reportado como el convencional o verdadero.



Con los parámetros de red ya obtenidos, se puede calcular los volúmenes de celda. Para ello, se sabe que:

$$V_{\text{celda}} = abc \quad (7.18)$$

En el caso del sistema tetragonal, $a = b$, y queda $V_{\text{celda}} = a^2c$. Los volúmenes de celda calculados a partir de los parámetros de red obtenidos y reportados se contrastan en la **Tabla 7.3**.

Tabla 7.3: Volúmenes de celda calculados a partir de los parámetros obtenidos y reportados para $x = 0.02$ y $x = 0.05$.

Composición	V_{celda} obtenido (Å^3)	V_{celda} reportado** (Å^3) ^[35]	Diferencia* (Å^3)	Error* (%)
$x = 0.02$	62.92	63.21	-0.29	-0.46
$x = 0.05$	62.74	63.08	-0.34	-0.55

*: La diferencia y error son la comparación directa del resultado obtenido considerando al valor reportado como el convencional o verdadero.

** : No se encuentra como tal reportado. Se calculó a partir de los parámetros de red que sí están reportados.

7.4.2 Cálculo de densidad teórica y densificación

De la ecuación de densidad teórica, se tiene que para ambas celdas, $z = 1$. Las masas molares de los compuestos para ambas composiciones son: $M_{(x=0.02)} = 172.7466$ g/mol y $M_{(x=0.05)} = 173.9437$ g/mol. Recordando la ecuación de densidad teórica:

$$\rho_{\text{teo}} = \frac{zM}{N_A V_{\text{celda}}} \quad (7.19)$$

En la **Tabla 7.4** se realiza la comparación de las densidades teóricas calculadas a partir de los parámetros obtenidos y de los parámetros reportados.

Tabla 7.4: Comparación de los valores de densidad teórica calculados a partir de los parámetros obtenidos y los reportados^[35].

Composición	ρ_{teo} obtenido (g/cm^3)	ρ_{teo} reportado** (g/cm^3) ^[35]	Diferencia* (g/cm^3)	Error* (%)
$x = 0.02$	4.56	4.54	+0.02	+0.46
$x = 0.05$	4.60	4.58	+0.03	+0.55

*: La diferencia y error son la comparación directa del resultado obtenido considerando al valor reportado como el convencional o verdadero.

** : No se encuentra como tal reportado. Se calculó a partir de los parámetros de red que sí están reportados.

También se comparan los porcentajes de densificación, $\% \rho = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{teo}} \times 100\%$; utilizando las densidades (a partir de parámetros obtenidos y reportados) de la **Tabla 7.4**.

Tabla 7.5: Comparación de los valores de densificación, utilizando la densidad obtenida y la reportada.

Composición	ρ_{exp} (g/cm^3)	$\% \rho$ obtenido (%)	$\% \rho$ reportado** (%) ^[35]	Diferencia* (%)
$x = 0.02$	4.40	96.5	97.0	-0.5
$x = 0.05$	4.40	95.6	96.1	-0.5

*: La diferencia y error son la comparación directa del resultado obtenido considerando al valor reportado como el convencional o verdadero.

** : No se encuentra como tal reportado. Se calculó a partir de los parámetros de red que sí están reportados.

Las diferencias entre los resultados obtenidos y reportados resultan poco significantes (del 0.5 %), y ambos son consistentes: la densificación sigue la misma tendencia de disminución al añadir BNT al KNN. Los resultados que se muestran en la *Sección 5.2 Medidas de densificación de pastillas cerámicas*, son los obtenidos de los difractogramas.



Referencias

- [1] M. Á. ALARIO Y FRANCO, "Los materiales: de las cerámicas a los superconductores, pasando por los diamantes", *Real Academia de Ciencias*, p. 262, 2000.
- [2] M. BIZARRO, "Historia de los Materiales. Notas del curso: Introducción a la Ciencia de los Materiales", 2007. [En línea]. Disponible en: <http://www.iim.unam.mx/mbizarro/1-Historia de los materiales 2013-2.pdf>. (Consultado: 3-mar-2016).
- [3] INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, "Año Internacional de la Cristalografía, IYCr 2014", 2014. [En línea]. Disponible en: <http://www.iycr2014.info/ano-internacional-cristalografia/>. (Consultado: 23-ene-2016).
- [4] D. R. ASKELAND, P. P. FULAY, W. WRIGHT, *The Science and Engineering of Materials*, 6a. ed., Cengage Learning, 2010.
- [5] A. R. WEST, *Solid State Chemistry*, 2a. ed., Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [6] C. B. CARTER, M. G. NORTON, *Ceramic Materials. Science and Engineering*, 1a. ed., Springer, 2007.
- [7] A. J. MOULSON, J. M. HERBERT, *Electroceramics*, 2a. ed., John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2003. DOI: 10.1002/0470867965.
- [8] W. D. CALLISTER, D. G. RETHWISCH, *Materials Science and Engineering. An introduction*, 7a. ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [9] A. REYES MONTERO, "Síntesis y caracterización de materiales electro-cerámicos libres de plomo tipo BCTZ", Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2013.
- [10] J. RÖDEL, W. JO, K. T. P. SEIFERT, *et al.*, "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (6), pp. 1153–1177, 2009. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x.
- [11] "EU-Directive 2002/96/EC: Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)", *Official Journal of European Union*, 46 (L37), pp. 24–38, 2003.
- [12] "EU-Directive 2002/95/EC: Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)", *Official Journal of European Union*, 46 (L37), pp. 19–23, 2003.
- [13] S. ZHANG, R. XIA, T. R. SHROUT, "Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?", *Journal of Electroceramics*, 19 (4), pp. 251–257, 2007. DOI: 10.1007/s10832-007-9056-z.
- [14] T. TAKENAKA, H. NAGATA, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), pp. 2693–2700, 2005. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125.
- [15] G. H. HAERTLING, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), pp. 797–818, 1999. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
- [16] H. JAFFE, "Piezoelectric Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 41 (11), pp. 494–498, 1958. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x.
- [17] E. T. WEFRING, "Lead-Free Ferroelectric Materials based on BiFeO₃ and Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃", Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Norwegian University of Science and Technology, Noruega, 2015.
- [18] C. SCHINZER, "Distortion in Perovskites", 1998. [En línea]. Disponible en: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/pki/uni/pki/members/schinzer/stru_chem/perov/di_gold.html. (Consultado: 1-feb-2016).
- [19] K. UCHINO, *Ferroelectric devices*, 2a. ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010.
- [20] R. J. D. TILLEY, *Understanding Solids. The Science of Materials*, 1a. ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [21] M. GUPTA, W. W. L. LEONG, *Microwaves and Metals*, 1a. ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [22] A. IBARRA PALOS, "Estructura y comportamiento dielectrico de la serie de soluciones solidas en el sistema TbTa₃O₉-EuTa₃O₉", Tesis de Maestría en Química Inorgánica (Cerámica), Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1999.
- [23] E. PEREA-BEDOLLA, E. AMANO-TOYOMOTO, A. HUANOSTA TERA, "Espectroscopía de impedancias", *Ciencia*, 46, pp. 183–196, 1995.
- [24] L. JIN, F. LI, S. ZHANG, "Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures", *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (1), pp. 1–27, 2014. DOI: 10.1111/jace.12773.
- [25] J. T. EVANS, *Characterizing Ferroelectric Materials*, 1a. ed., Radiant Technologies, Inc, 2011.
- [26] J. F. FERNÁNDEZ, P. DURÁN, C. MOURE, "Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32 (1), pp. 5–15, 1993.
- [27] H. YAN, F. INAM, G. VIOLA, *et al.*, "The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops", *Journal of Advanced Dielectrics*, 1 (1), pp. 107–118, 2011. DOI: 10.1142/S2010135X11000148.
- [28] J. F. FERNÁNDEZ LOZANO, J. DE FRUTOS VAQUERIZO, Eds., *Introducción a la Electrocerámica*, 1a. ed., ETSI Universidad Politécnica de Madrid: España, 2003.
- [29] "Solid State Reaction", *Advanced Electronic Ceramics I*, 2004. [En línea]. Disponible en: <http://www.slideshare.net/langtudaikieu/aem-lect2>. (Consultado: 3-mar-2016).
- [30] S. O. REA LÓPEZ, "Síntesis y propiedades piezoeléctricas de la solución sólida de BaTiO₃ con Ca²⁺ y Zr⁴⁺", Tesis de Licenciatura en Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2013.
- [31] S. E. DANN, *Reactions and Characterization of Solids*, 1a. ed., Royal Society of Chemistry, 2000.
- [32] B. D. FAHLMAN, *Materials Chemistry*, 1a. ed., Springer, 2011.
- [33] B. S. MITCHELL, *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*, 1a. ed., Wiley & Sons, Inc.
- [34] M. N. RAHAMAN, *Ceramic processing and sintering*, 2a. ed., Marcel Dekker: USA, 2003.
- [35] H. DU, W. ZHOU, F. LUO, *et al.*, "Structure and electrical properties' investigation of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (8), p. 85416, 2008. DOI: 10.1088/0022-3727/41/8/085416.
- [36] S. LI, Y. YUE, X. NING, *et al.*, "Hydrothermal synthesis and characterization of (1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃–xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics", *Journal of*



- Alloys and Compounds*, 586, pp. 248–256, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.064.
- [37] L. LIU, S. ZHENG, R. HUANG, *et al.*, “ $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ and $0.9\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3-0.1\text{Bi}_{0.5}\text{Na} 0.5\text{TiO}_3$ nanocrystalline powders synthesized by low-temperature solid-state reaction”, *Advanced Powder Technology*, 24 (6), pp. 908–912, 2013. DOI: 10.1016/j.apt.2013.01.001.
- [38] L. EGERTON, D. M. DILLON, “Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate”, *Journal of the American Ceramic Society*, 42 (9), pp. 438–442, 1959. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x.
- [39] E. RINGGAARD, T. WURLITZER, “Lead-free piezoceramics based on alkali niobates”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), pp. 2701–2706, 2005. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.126.
- [40] B. JAFFE, W. R. COOK, H. JAFFE, *Piezoelectric ceramics*, 1a. ed., Academic Press: USA, 1971.
- [41] J. TELLIER, B. MALIC, B. DKHIL, *et al.*, “Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites”, *Solid State Sciences*, 11 (2), pp. 320–324, 2009. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.011.
- [42] N. ISHIZAWA, J. WANG, T. SAKAKURA, *et al.*, “Structural evolution of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ at high temperatures”, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (11), pp. 2731–2738, 2010. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.09.018.
- [43] C. ELISSALDE, A. VILLESUZANNE, V. HORNEBECO, *et al.*, “Prediction of ferroelectric properties in niobates and tantalates based on covalency considerations”, *Ferroelectrics*, 229 (1), pp. 1–10, 1999. DOI: 10.1080/00150199908224310.
- [44] B. MALIC, J. BERNARD, J. HOLC, *et al.*, “Alkaline-earth doping in $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ based piezoceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), pp. 2707–2711, 2005. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.127.
- [45] R. LÓPEZ JUÁREZ, “Síntesis y caracterización de Materiales Piezoeléctricos Libres de Plomo”, Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2011.
- [46] R. LÓPEZ-JUÁREZ, O. NOVELO-PERALTA, F. GONZÁLEZ-GARCÍA, *et al.*, “Ferroelectric domain structure of lead-free potassium-sodium niobate ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (9), pp. 1861–1864, 2011. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.031.
- [47] R. LÓPEZ, F. GONZÁLEZ, M. P. CRUZ, *et al.*, “Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ceramics synthesized by spray drying method”, *Materials Research Bulletin*, 46 (1), pp. 70–74, 2011. DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.09.034.
- [48] P. KUMAR, M. PATTANAIK, SONIA, “Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics near 50/50 MPB”, *Ceramics International*, 39 (1), pp. 65–69, 2013. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.05.093.
- [49] M. SPREITZER, M. VALANT, D. SUVOROV, “Sodium deficiency in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ”, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2), pp. 185–192, 2007. DOI: 10.1039/B609606A.
- [50] K. UCHIDA, T. KIKUCHI, “Subsolidus Phase Equilibria in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ at 1000°C ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 61 (2), pp. 5–8, 1978. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb15491.x.
- [51] F. ZHOU, Y. XU, D. LI, *et al.*, “ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$: Synthesis and X-Ray Powder Diffraction Data”, *Powder Diffraction*, 4 (4), pp. 223–224, 1989. DOI: 10.1017/S0885715600013786.
- [52] H. D. YOUNG, R. A. FREEDMAN, F. A. LEWIS, *Física Universitaria*, 12a. ed., Vol. 2, Addison-Wesley Publishing Company: México, 2009.
- [53] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, 1a. ed., Harcourt Collager Publishers, 1976.
- [54] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 8a. ed., Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [55] B. D. CULLITY, *Elements of X-ray Diffraction*, 2a. ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [56] JCPDS, “Explanation of the Complimentary Samples of Entries in the PDF”, 1997. [En línea]. Disponible en: <http://www.icdd.com/resources/webpdf/explain.htm>. (Consultado: 5-feb-2016).
- [57] A. HUANOSTA-TERA, “El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico”, *Revista Mexicana de Física*, 46 (1), pp. 91–102, 2000.
- [58] C. ALEMANY, A. M. GONZALEZ, L. PARDO, *et al.*, “Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28, pp. 945–956, 1995. DOI: 10.1088/0022-3727/28/5/017.
- [59] M. ALGUERÓ, C. ALEMANY, L. PARDO, *et al.*, “Method for obtaining the full set of linear electric, mechanical, and electromechanical coefficients and all related losses of a piezoelectric ceramic”, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, pp. 209–215, 2004. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00209.x.
- [60] ICDD, “ $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Carta cristalográfica (ICDD 61-0315)”. International Centre of Diffraction Data, 2015.
- [61] ICDD, “ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Carta cristalográfica (ICDD 46-0001)”. International Centre of Diffraction Data, 1989.
- [62] Y. SHIRATORI, A. MAGREZ, C. PITHAN, “Particle size effect on the crystal structure symmetry of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12), pp. 2075–2079, 2005. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.012.
- [63] R. ZUO, X. FANG, C. YE, “Phase structures and electrical properties of new lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics”, *Applied Physics Letters*, 90 (9), p. 92904, 2007. DOI: 10.1063/1.2710768.
- [64] METAS & METRÓLOGOS ASOCIADOS, “Densidad del Agua”, *La Guía MetAs*, 6, p. 2, 2010.

