



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y propiedades piezoeléctricas de la solución sólida BNT-BKT

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ANDRÉS BARRIOS ROSALES



Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Margarita Chávez Martínez

SECRETARIA: José Martín Enrique Carreto Cortés

1^{er} SUPLENTE: Jesús Contreras Tapia

2^o SUPLENTE: Tania Ariadna García Mejía

SITIO DÓNDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Laboratorio B-002 "Química de Materiales cerámicos".

ASESOR DEL TEMA:

Dra. María Elena del Refugio Villafuerte Castrejón

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Rodrigo Vivar Ocampo

SUSTENTANTE:

Andrés Barrios Rosales

Agradecimientos

A la Dra. María Elena Villafuerte por permitirme ser parte de su equipo de investigación, por su incondicional apoyo y guía durante la realización de este trabajo, sobre todo por sus observaciones y correcciones en la redacción de esta prueba escrita.

Al Físico Josué Romero, al Ingeniero Carlos Flores y principalmente al Dr. Omar Novelo por su gran apoyo en la caracterización por microscopía electrónica de barrido. Asimismo, quiero agradecer a la M. en C. Adriana Tejeda por brindarme su apoyo en el manejo de los equipos de difracción de rayos x.

Agradezco al PAPIIT por su el financiamiento mediante el proyecto PAPIIT-UNAM (IN102715). De igual manera agradezco a la Secretaría Técnica de Formación de Recursos Humanos-IIM por las becas otorgadas para la realización de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio Brenda, Germán, Jonathan, Salvador, y en especial al Dr. Jesús y los futuros Doctores Armando y Rodrigo, pues sin su ayuda en el desarrollo experimental, este trabajo no sería posible.

Finalmente, a la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química por brindarme tanto durante mi formación académica y profesional.

"Un hombre libre es aquel que, teniendo fuerza y talento para hacer una cosa, no encuentra trabas a su voluntad."

— Thomas Hobbes

Contenido

Capítulo 1 Antecedentes y justificación.	1
Capítulo 2 Objetivos	3
2.1 Objetivos generales.	3
2.2 Objetivos particulares.	3
Capítulo 3 Marco teórico	4
3.1 Estructuras cristalinas	5
3.1.2 Índices de Miller	6
3.1.4 Soluciones sólidas	9
3.2 Materiales cerámicos.....	11
3.3 Materiales electrocerámicos	13
3.3.3 Materiales Dieléctricos	13
3.3.2 Materiales Piezoeléctricos	15
3.3.3 Materiales Ferroeléctricos	18
3.4 Métodos de síntesis.....	20
3.4.1 Síntesis en estado sólido	20
3.4.2 Método de Pechini	21
3.4.3 Síntesis hidrotermal.....	23
3.4.4 Sinterización	24
3.5.1 Difracción de rayos X (DRX) y Ley de Bragg.....	26
3.5.2 Microscopia electrónica	28
3.6 Métodos de caracterización eléctrica	32
3.6.1 Curvas de histéresis.....	32
3.6.2 Método cuasiestático o de Berlincourt	34
3.6.3 Espectroscopía de resonancia eléctrica	35
Capítulo 4 . Metodología Experimental	37
4.1 Métodos de síntesis.....	37
4.2 Sinterización	39
4.3 Determinación de densidad de pastilla.....	40
4.4 Métodos de caracterización	41
4.3.1 Difracción de Rayos X	41

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido	41
4.3.3 Caracterización eléctrica.....	41
Capítulo 5 . Resultados y discusión	43
5.1 Difracción de rayos-X	43
5.2 Microscopía electrónica de barrido	46
5.3 Propiedades dieléctricas.....	51
5.4 Ciclos de polarización en función de del campo eléctrico	54
5.5 Constantes piezoeléctricas	56
Capítulo 6 Conclusiones	58
Trabajo a futuro	59
Referencias bibliográficas.....	60

Capítulo 1 Antecedentes y justificación.

La piezoelectricidad es un fenómeno en el cual un material al ser sometido a un esfuerzo mecánico y una consiguiente deformación, genera una diferencia de potencial; de modo inverso, cuando al material se le aplica un voltaje, este se deformará para recuperar el equilibrio. [1]

El fenómeno de la piezoelectricidad se conoce desde principios del siglo XIX, siendo los hermanos Curie los primeros en reportar este efecto en diversos cristales, entre ellos el cuarzo, el topacio, y la turmalina. Desde entonces se le han encontrado una gran cantidad de aplicaciones a estos materiales, principalmente en actuadores, sensores y transductores. [1], [2]

Hasta ahora la familia de materiales cerámicos que ha exhibido mejores propiedades piezoeléctricas es la del titanato-zirconato de plomo con fórmula $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ $0 \leq x \leq 1$ conocidos como PZT. Este material tiene una gran eficiencia de conversión de energía, que hasta ahora no ha sido lograda superar. Sin embargo, esta familia de cerámicos tiene un gran inconveniente: la utilización de óxido de plomo en su manufactura, el cual es un compuesto sumamente tóxico, de igual manera en su desecho se genera una gran contaminación.[3],[4],[5]

Recientemente, se han creado regulaciones para disminuir el uso del plomo en aplicaciones eléctricas y electrónicas, principalmente la directiva europea 2011/65/EU, por lo que constantemente se buscan materiales alternativos, libres de plomo y que muestren propiedades similares, siendo lo más prometedores aquellos basados en la estructura y composición de las soluciones sólidas $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ y $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$, conocidos como KNN y BNT respectivamente.[3]- [9]

En la actualidad una de las principales líneas de investigación es el estudio de una solución sólida BNT-BaTiO₃, esto con el fin de aumentar el intervalo de temperaturas de uso del BaTiO₃ (BTO) pues su temperatura de transición es de tan sólo 130°C, sin perder la gran capacidad piezoeléctrica.

Otra de las razones para el estudio de la solución sólida BNT-BTO es obtener más datos sobre la piezoelectricidad y piroelectricidad del BNT, que por sí solo representa dificultades debido al inadecuado proceso de polarización, ya que presenta un gran campo coercitivo (73kV/cm). [7]-[11]

El BKT se estudia debido a su alta temperatura de Curie ($T_c=380^\circ\text{C}$), aun mayor que la del BNT, siendo sus propiedades eléctricas similares, pero sin tener la desventaja de la dificultad de polarización, por lo que es un buen candidato para aplicación en actuadores que operen a alta temperatura. Su principal inconveniente es la dificultad en su síntesis, ya que la formación de fases secundarias por pérdida de K^+ ha sido reportada previamente en diversas publicaciones.[12]-[14]

Entre los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de BNT se encuentra el método de reacción en estado sólido o método cerámico tradicional, el método de gel citrato o Pechini, el método de síntesis hidrotermal y, finalmente, el método de combustión de sol-gel y secado en spray. [14]-[19]

En el presente trabajo se explora la síntesis del cerámico piezoeléctrico libre de plomo $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) en solución sólida con $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BKT) es decir la solución sólida $\text{Bi}_{0.50}\text{Na}_{0.50-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ con $x = 0$ (BNT puro), 0.08 y 0.10. Utilizando diferentes métodos en la síntesis del BNT con el fin de observar si existe una diferencia en las propiedades eléctricas del cerámico y relacionarlas con la variación en cuanto a estructura y/o morfología.

Capítulo 2 Objetivos

2.1 Objetivos generales.

- Obtener pastillas cerámicas de la solución sólida $\text{Bi}_{0.5-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ con 3 composiciones: $x= 0, 0.08$ y 0.10 ; y determinar el efecto de éste ion en las propiedades morfológicas, estructurales y eléctricas; utilizando el método de síntesis en estado sólido.
- Utilizar 2 métodos adicionales en la síntesis de la solución sólida con $x=0$ (BNT puro), con el fin de determinar el efecto del método en las propiedades del electrocerámico.

2.2 Objetivos particulares.

- Obtención de los polvos cerámicos mediante los métodos de síntesis propuestos
- Obtención de una cerámica densa mediante sinterización de los polvos.
- Caracterización estructural y morfológica por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) de los materiales obtenidos.
- Caracterización eléctrica mediante:
 - Determinación de las temperaturas de transición eléctrica, mediante medición de la permitividad en función de la temperatura.
 - Obtención de ciclos de polarización en función del campo.
 - Determinación de parámetros piezoeléctricos.

Capítulo 3 Marco teórico

En este capítulo se describe la naturaleza de los materiales obtenidos, es decir, se describen los materiales cerámicos y en específico los materiales electrocerámicos. De igual manera se define la estructura cristalina de los materiales en estudio, la estructura tipo perovskita. Se detalla su estequiometría, arreglo cristalino, compuestos que suelen adoptar este tipo de estructura y propiedades de los mismos.

Así mismo se describe a un mayor grado de detalle los fenómenos de polarización dieléctrica, la ferroelectricidad y piezoelectricidad en materiales cerámicos. Los requisitos y condiciones necesarios para la aparición de tal fenómeno. Se describen los parámetros piezoeléctricos, los cuales definen la eficiencia y aplicabilidad de un material piezoeléctrico.

Se aborda la teoría tras los métodos de síntesis utilizados, así como la sinterización de materiales policristalinos, proceso indispensable para la aplicación de los materiales piezoeléctricos.

De igual manera se explican los fundamentos teóricos de las técnicas de análisis estructural y morfológico utilizadas: Difracción de rayos X de polvos y microscopía electrónica de barrido y la determinación de densidad. Así como los fundamentos de los métodos de caracterización eléctrica.

3.1 Estructuras cristalinas

Se puede decir que los materiales que están formados por un enlace predominantemente iónico están compuestos por partículas eléctricamente cargadas, es decir: iones, estos se ordenan en una estructura llamada red de acuerdo a sus tamaños iónicos relativos y a la magnitud de la carga eléctrica. El cristal debe ser eléctricamente neutro, es decir la suma total de cargas debe ser 0.

Una estructura cristalina está formada por dos componentes: el motivo o base y la red. El motivo o base es "un grupo de uno o más átomos localizados de una manera particular uno respecto al otro y asociado con cada punto de la red". La red es "una colección de puntos ordenados en un patrón periódico, de modo que los alrededores de cada punto en la red son iguales. Una red no es más que una construcción matemática y es infinita en extensión". La red se obtiene al colocar un motivo en cada uno tres dimensiones, en una dimensión los puntos de red se pueden acomodar de una única manera: una línea con puntos equidistantes; en dos dimensiones hay 5 redes posibles (Figura 3.1); Mientras que en 3 dimensiones hay 14 arreglos posibles, a estos se les conocen como Redes de Bravais y se dividen en 7 sistemas cristalinos (Figura 3.2). [1] [21]

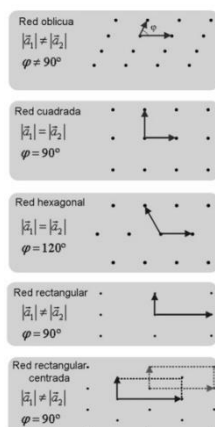


Figura 3.1. Redes cristalinas en 2D.

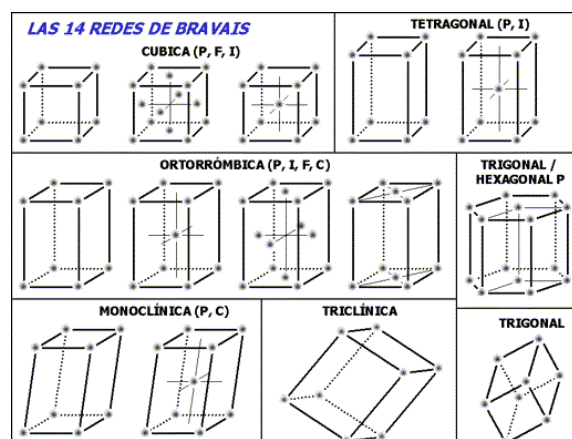


Figura 3.2. Las 14 redes de Bravais para los 7 sistemas cristalinos en 3D.

La celda unitaria de una estructura cristalina es la unidad más sencilla de repetición que, al ser duplicada y trasladada a lo largo de toda la red, constituye la estructura cristalina completa.

En 3 dimensiones la celda unitaria tiene 6 parámetros de red. Tres que se refieren a la longitud de la celda sobre los ejes y quedan representados por a , b y c . Los otros tres se refieren a los ángulos que se forman entre los ejes, quedan representados por α , β y γ ; α es el ángulo entre b y c , β es el ángulo entre a y c , γ es el ángulo entre a y b . [1]

3.1.2 Índices de Miller

Son un sistema de notación cristalográfico que indica la posición de un plano respecto a un sistema de coordenadas. Se designan mediante una notación $(h\ k\ l)$, que representan el recíproco de los puntos en que el plano intersecta cada eje tomando como referencia los parámetros de celda a , b y c . Por ejemplo el plano $(1\ 0\ 0)$ es un plano que corta al eje x en exactamente el valor del parámetro a y a los ejes y y z los corta en el infinito, siendo 0 el recíproco de este; Es necesario hacer notar que un plano que corta al eje x en dos veces el valor de a , corta al eje y a la mitad de b y al eje z , a dos tercios del valor de c , no sería representado $(1/2\ 2\ 3/2)$, sino que se deben eliminar las fracciones; el plano descrito anteriormente quedaría representado como $(2\ 4\ 3)$ Cuando se utilizan la notación $\{h\ k\ l\}$ se refiere una familia de planos equivalentes; en un sistema cúbico los 3 ejes son enteramente equivalentes, de modo que los planos $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$ y $(0\ 0\ 1)$ formarían la familia $\{1\ 0\ 0\}$.

Los índices de Miller también son útiles para describir direcciones en la red, en este caso se representan como $[h\ k\ l]$, en este caso se utiliza como referencia la red "directa" no la red recíproca, como en el caso de los planos. Es decir que una recta que pase por las coordenadas $(1, 0.25, 0.5)$ tendrá como índice $[1, 1/4, 1/2]$, y dado que esta línea también pasa por el punto $(4, 1, 2)$ su índice será $[4\ 1\ 2]$. Nuevamente una familia de direcciones equivalentes simétricamente será representada por $\langle h\ k\ l \rangle$.

En este punto es necesario notar que una dirección con índices $[h\ k\ l]$ es ortogonal a un plano con los mismos índices. $[1]$ $[21]$

3.1.3 Estructura tipo perovskita

La estructura tipo perovskita tiene una fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos, teniendo A un mayor radio que B; y X es un anión, comúnmente el ion óxido O^{2-} , siendo posible también un halogenuro (F^- , Cl^- , Br^-) o hidruro (H^-). De igual manera, las posiciones A y B las puede ocupar un anión como el nitrato N^{3-} o el carburo C^{4-} , ejemplos de tales estructuras son el Ca_3GeN y $MgCNI_3$, respectivamente.

Es necesario hacer notar que es posible sustituir parcialmente las posiciones A y B, de modo que la composición se representa con la fórmula $A_{1-y}A'_yB_{1-z}B'_zX_3$.

La red cristalina puede ser descrita de dos maneras (figura 3.3):

Un arreglo primitivo del catión B, coordenadas $(0,0,0)$; con el catión A centrado en el cuerpo, coordenadas $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; y el anión X a la mitad de las aristas, coordenadas $(\frac{1}{2},0,0)$, $(0,\frac{1}{2},0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$.

Un arreglo primitivo de A, coordenadas $(0,0,0)$; con el catión B en el centro, coordenadas $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; y el anión X en las caras, coordenadas $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$.

El catión A se encuentra en una coordinación dodecaédrica, es decir con 12 iones X como primeros vecinos. El catión B tiene una coordinación octaédrica, se encuentra rodeado por 6 iones X.

Otra manera más de representar a la estructura perovskita es mediante prismas, donde los tetraedros BX_6 se encuentran unidos por los vértices,

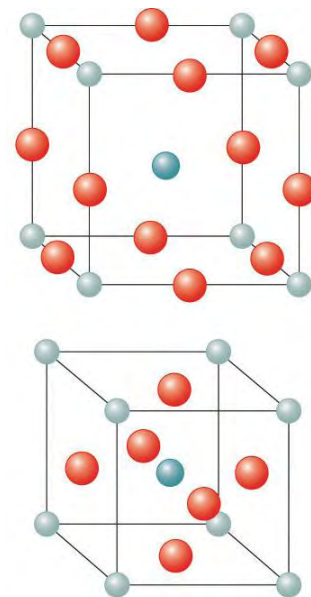


Figura 3.3. Representación a (superior) y b (inferior) de la estructura tipo perovskita.

mientras que el catión A se encuentra en el intersticio dodecaédrico. En este punto es necesario hacer notar que esta estructura puede deformarse, para compensar los tamaños y los altos números de coordinación presentes (Figura 3.4).

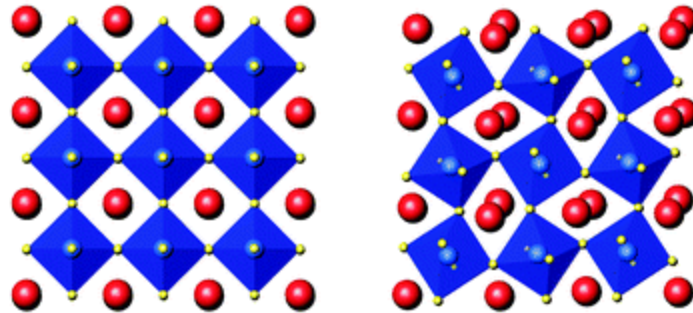


Figura 3.4. Se muestra a la derecha el arreglo perfectamente cúbico de la perovskita, a la izquierda se muestra el arreglo distorsionado.

Casi el 90% de los metales de la tabla periódica son capaces de formar óxidos con la estructura de perovskita. Es por esto que existe una gran variedad de aplicaciones de las perovskita y presentan una gran variedad de propiedades. Entre las más importantes son utilizadas como sensores, catalizadores y superconductores de alta temperatura.

Algunos ejemplos de compuestos con estructura perovskita son:

SrTiO_3 , la perovskita original. BaTiO_3 , el primer material piezoeléctrico con estructura tipo perovskita. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, el primer superconductor de alta temperatura.

Como se señaló anteriormente, la estructura de las perovskitas puede verse distorsionada. En una perovskita perfectamente cúbica la relación entre las longitudes de enlace A-O y B-O con el parámetro de celda se representan por la ecuación 1

$$a = \sqrt{2r_{A-O}} = 2r_{B-O} \quad (3.1)$$

Cuando ocurre una distorsión la estructura deja de cumplir con esta relación y podemos hablar de un factor de tolerancia, t :

$$t = \frac{\sqrt{2r_{A-O}}}{2r_{B-O}} \quad (3.2)$$

Las perovskitas cúbicas se presentan en un intervalo de $0.9 \leq t \leq 1.0$. Para factores de tolerancia mucho mayores a 1 la estructura cambia totalmente y se pueden llegar a presentar números de coordinación menores para el sitio B. En cambio, para factores de tolerancia entre $0.85 < t < 0.9$ las distorsiones se demuestran como una inclinación en los octaedros, lo cual se observa en la figura **3.4**.

El titanato de sodio y bismuto presenta esta estructura con la mitad de las posiciones dodecaédrica a siendo ocupadas por Bi^{3+} (radio iónico= 145pm) y la otra mitad por Na^+ ($r=139\text{pm}$), el octaedro está formado por Ti^{4+} ($r=60.5\text{pm}$) TiO_6 . De manera análoga en el titanato de potasio y bismuto, la mitad de las posiciones dodecaédricas están ocupadas por K^+ ($r=164\text{pm}$).[20]

3.1.4 Soluciones sólidas

Las soluciones sólidas, al igual que cualquier tipo de solución, se caracterizan por la presencia de una única fase, es decir: los componentes que la conforman son indistinguibles entre sí. Otra de las características principales de las soluciones es que su composición es variable, sin embargo, existe cierto límite en la composición, llamado límite de solubilidad, el cual indica la máxima cantidad de un componente que puede estar disuelta en otro. Dado que la composición es variable, las propiedades de la solución estarán en función de la composición.

Existen dos tipos de mecanismos de formación de soluciones sólidas:

- Sustituciones isovalentes: en las cuales los iones sustituidos tienen una carga igual a la de los iones sustituyentes. Siendo éste el caso de la solución sólida BNT-BKT
- Sustituciones aliovalentes: en las cuales los iones sustituidos y sustituyentes tienen diferentes cargas. En este caso deben existir mecanismos de compensación de carga, como la compensación iónica (formación de intersticios) y la compensación electrónica (por huecos o por electrones).

En el caso de las soluciones sólidas entre BNT y BKT se lleva a cabo una sustitución isovalente. Las soluciones sólidas entre ambos compuestos se representan mediante la fórmula química: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$, donde el valor de x puede estar entre 0 y 0.5, siendo el primer extremo BNT puro y el último solamente BKT.

Como se mencionó anteriormente las propiedades de una solución sólida estarán en función de las composiciones, esto a su vez tiene origen en la modificación de la estructura cristalina. De acuerdo a un criterio conocido como la Ley de Vegard el parámetro de red de la celda unitaria y la composición tienen una relación linealmente proporcional; de acuerdo a esta ley los parámetros de red sólo se ven afectados por el tamaño de los átomos y/o iones que actúan en el mecanismo de la formación de la solución.

3.2 Materiales cerámicos.

Los materiales conocidos como cerámicos son compuestos químicos que contienen elementos metálicos y no metálicos. Están formados por elementos metálicos y no metálicos mediante enlaces predominantemente iónicos y son generalmente cristalinos en su estructura.

Entre sus características se encuentran ser quebradizos pero duros, alto punto de fusión, en general baja conductividad eléctrica y térmica, gran estabilidad química y resistencia a la compresión mecánica. Tienen una gran variedad de propiedades y por lo tanto su cantidad de aplicaciones es amplia, desde vajillas, ladrillos y azulejos, hasta superconductores, fibras ópticas, capacitores y medios de almacenamiento de información.

De acuerdo a su estructura interna los materiales cerámicos se pueden clasificar en:

- **Cerámicos Cristalinos:** Son materiales con una estructura interna con un arreglo periódico y ordenado a largo alcance; es decir a varios átomos de distancia. A su vez se pueden dividir en materiales policristalinos y monocristalinos (o unicristalinos o de cristal único). Los materiales de unicristalinos están formados por una sola red cristalina que se repite sin interrupciones a lo largo del material, es periódico a lo largo de todo el material. En un material policristalino el crecimiento de la red a lo largo del material se ve interrumpida formándose diferentes cristales o granos. El arreglo periódico sólo existe dentro de cada grano.

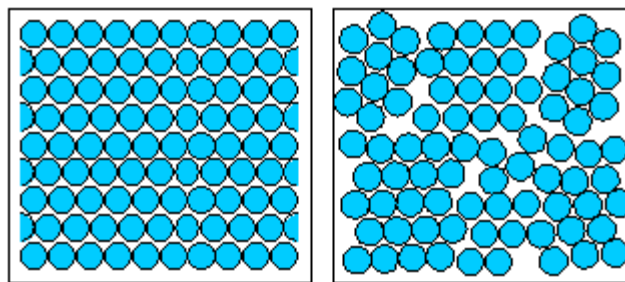


Figura 3.5. Material de cristal único (izq.). Material policristalino (der.).

- Vidrios inorgánicos: son materiales amorfos, es decir no tienen un arreglo a largo alcance (ni periódico), únicamente tienen un arreglo a corto alcance que se extiende sólo hasta unos cuantos átomos de distancia; este arreglo se debe a enlaces covalentes. En general son silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos como CaO , Na_2O , K_2O y Al_2O_3 .

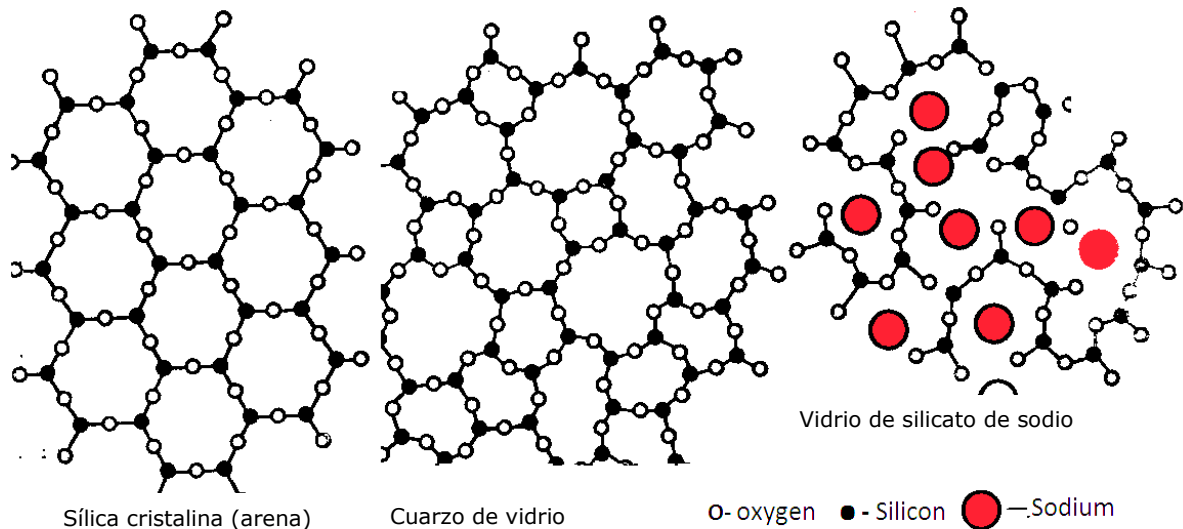


Figura 3.6. Estructura de un material cristalino y dos vidrios, en los dos primeros casos se trata del mismo compuesto SiO_2 ; en el tercero el voluminoso ion Na^+ distorsiona aún más el arreglo.

- Vitrocerámicas: Son materiales en principio vítreos que pasan por un proceso de cristalización controlada, formando centros de nucleación ultra finos en un material amorfo. Tienen resistencias mecánicas relativamente altas, bajos coeficientes de expansión térmica, buenas propiedades dieléctricas y buenas propiedades biológicas. Son muy fáciles de fabricar ya que se pueden utilizar técnicas convencionales de formación de vidrios para producir materiales libres de porosidades.

3.3 Materiales electrocerámicos

Como se mencionó antes, los materiales cerámicos tienen una gran cantidad de aplicaciones dependiendo de sus propiedades. Entre ellas están los materiales cerámicos con propiedades eléctricas, también conocidos como electrocerámicos. En este apartado se describirán tres tipos de materiales con propiedades eléctricas: materiales dieléctricos, piezoeléctricos, ferroeléctricos.

3.3.3 Materiales Dieléctricos

Los materiales dieléctricos son un tipo de materiales aislantes, y como tales, son materiales con una alta resistividad eléctrica, es decir, impiden el paso de la corriente eléctrica. Las propiedades de un material dieléctrico se pueden definir mediante el comportamiento del material en un capacitor de placas paralelas, es decir dos placas conductoras con área, A , separadas por una distancia, d . En el vacío la capacitancia se define como:

$$C_o = \frac{\epsilon_o A}{d} \quad (3.3)$$

Dónde, ϵ_o , es una constante conocida como permitividad del espacio vacío. Si a este capacitor se le aplica una diferencia de potencial, V , entre las dos placas, éste puede almacenar parte una cantidad de carga, Q_o , de ahí el nombre de capacitor.

$$Q_o = C_o V \quad (3.4)$$

Ahora bien, si se coloca un material dieléctrico en medio de las placas, tanto la capacitancia como la carga almacenada aumentarán. Esto se debe a la polarización de las nubes electrónicas de valencia. La polarización desaparece cuando el potencial es retirado. La permitividad dieléctrica del material ϵ_r quedará regida por la relación:

$$\epsilon_r = \frac{C1}{C_o} \quad (3.5)$$

La polarización eléctrica se define como la separación de cargas formando un dipolo debido a la presencia de un campo eléctrico. (Figura 3.7). [1]

$$P = \sum p_i \quad (3.6)$$

Dónde p_i es cada dipolo eléctrico formado

$$p_i = q \cdot r \quad (3.7)$$

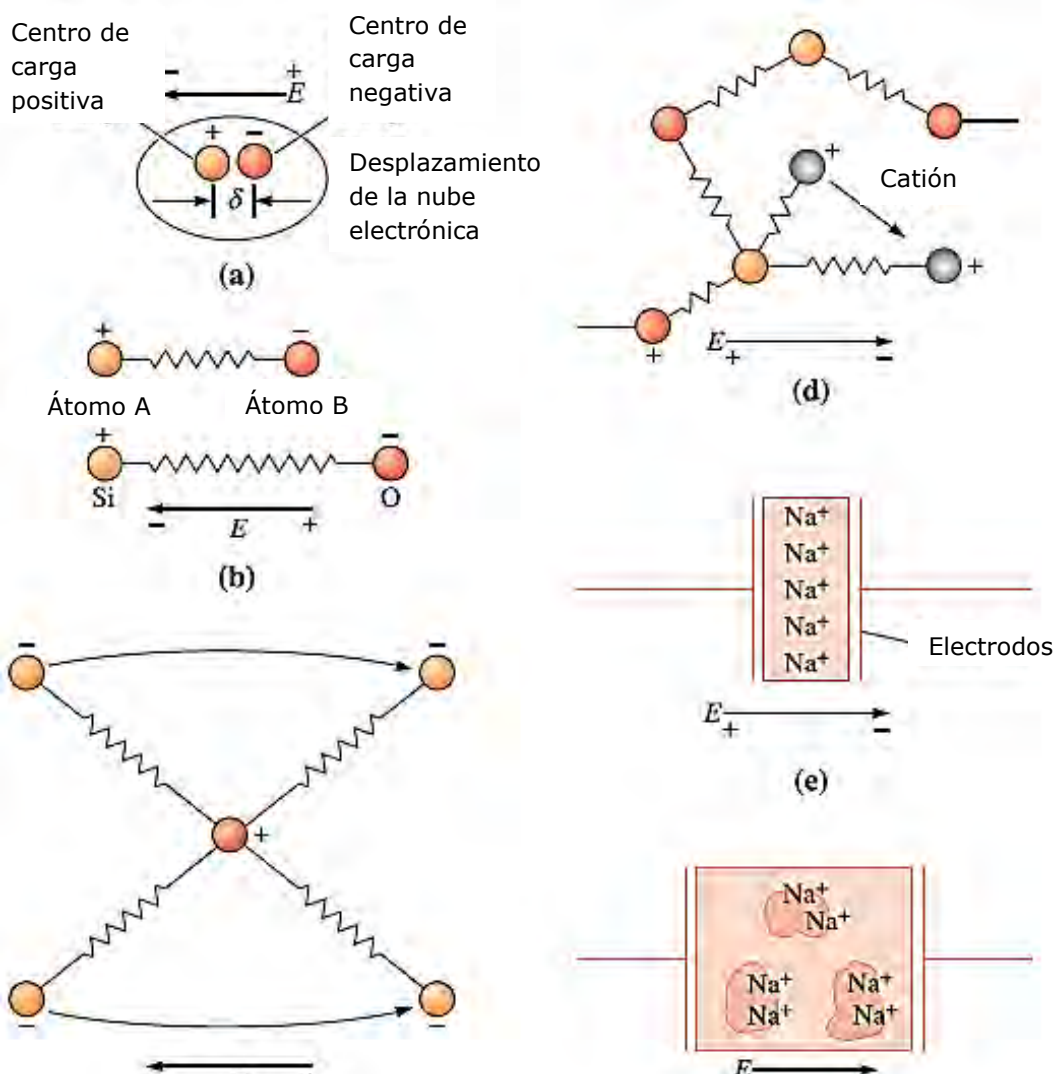


Figura 3.7. Mecanismos de polarización de cargas a) electrónico b) iónico o molecular c) alta frecuencia dipolar d) baja frecuencia dipolar e) cargas en el espacio interfacial de los electrodos f) carga interfacial en zonas heterogéneas

3.3.2 Materiales Piezoeléctricos

La piezoelectricidad puede ser entendida como la polarización dieléctrica de un cristal al ser sometido a un esfuerzo mecánico, originando la aparición de cargas eléctricas en las caras opuestas del cristal.

El requisito fundamental, en cuanto a estructura, para que un material presente piezoelectricidad es que tenga un grupo puntual sin centro de simetría; de los 32 grupos puntuales que existen 21 son no centrosimétricos y 20 presentan propiedades piezoeléctricas.

Al fenómeno en el cual, al aplicar presión mecánica a un piezoeléctrico, se genera una diferencia de potencial, se le conoce como efecto piezoeléctrico directo o generador. En cambio, cuando se aplica una diferencia de potencial al material y este se polariza, dando lugar a una deformación, se conoce como efecto piezoeléctrico inverso o motor.

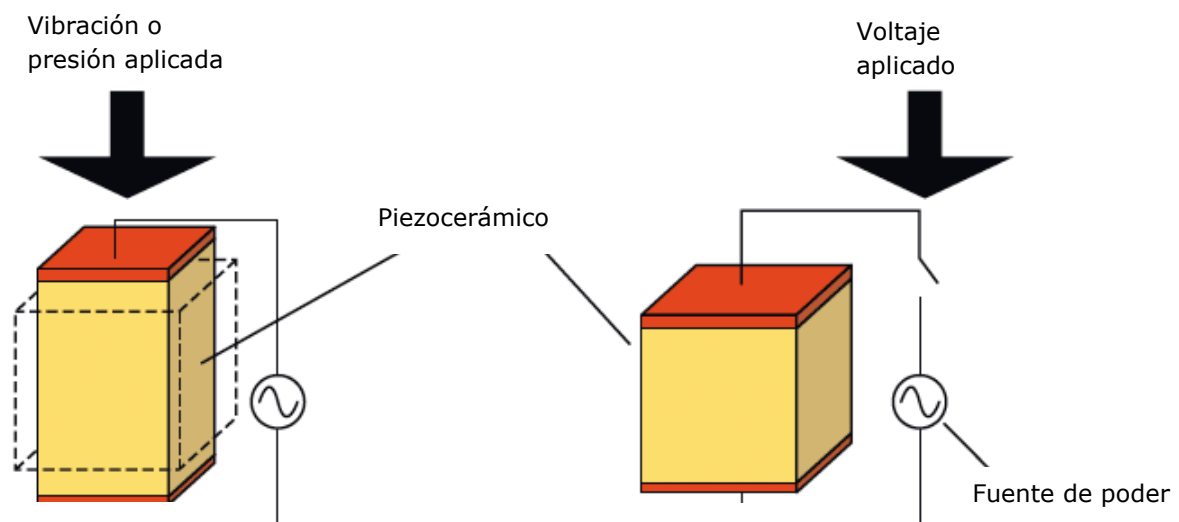


Figura 3.8. Efecto generador (izq.) y motor (der.) en un material piezoeléctrico.

Las dos ecuaciones que rigen estos efectos son las ecuaciones (8) para el efecto motor y (9) para el efecto generador.

$$S = s^E T + dE \quad (3.8)$$

$$D = \varepsilon^T E + dT \quad (3.9)$$

Dónde:

S : Deformación mecánica.

D : Desplazamiento eléctrico.

T : Tensión mecánica o esfuerzo.

E : Campo eléctrico

s^E : Constante de conformidad elástica a campo eléctrico constante.

d : Constante de carga piezoeléctrica.

ε^T : Permitividad dieléctrica a esfuerzo constante

Parámetros piezoeléctricos

- Constante de carga \mathbf{d}_{ij}

Este coeficiente hace referencia a la polarización eléctrica en el eje i debida a una tensión mecánica en el eje j , tiene unidades de carga por unidad de fuerza (pC/N); es uno de los parámetros más importantes de un material piezoeléctrico, principalmente en aplicaciones como actuadores. Los parámetros más importantes son: d_{33} , d_{31} y d_{51} .

- Constante de voltaje \mathbf{g}_{ij}

Este parámetro indica el campo eléctrico generado en i mediante una deformación en j . Tiene unidades de campo eléctrico por unidad de fuerza aplicada ($V \cdot m/N$); su determinación es importante principalmente en para su aplicación en sensores.

Existe una relación entre ambos coeficientes que está dada por:

$$g_{ij} = \frac{d_{ij}}{\epsilon_{ij}^T} \quad (3.10)$$

- Factor de acoplamiento electromecánico k_{ij}

Este factor indica la conversión de energía eléctrica en mecánica o viceversa. La dirección en la que se encuentran los electrodos se representa por el eje i mientras que j simboliza la dirección en la que se aplica o desarrolla la energía mecánica. Uno de los más importantes es el factor de acoplamiento planar k_p el cual sirve para caracterizar piezoeléctricos en una vibración radial.

El parámetro k debe ser grande principalmente en aplicaciones para generación de energía, sus valores van de 0 a 1, o de 0 a 100%. Este parámetro, sin embargo, no toma en cuenta las pérdidas dieléctricas (conducción) ni las pérdidas mecánicas (fricción).

- Factor de disipación dieléctrico δ

Este parámetro indica las pérdidas de energía eléctrica en el material, por lo general se suele utilizar la tangente del ángulo de pérdidas: $\tan \delta$.

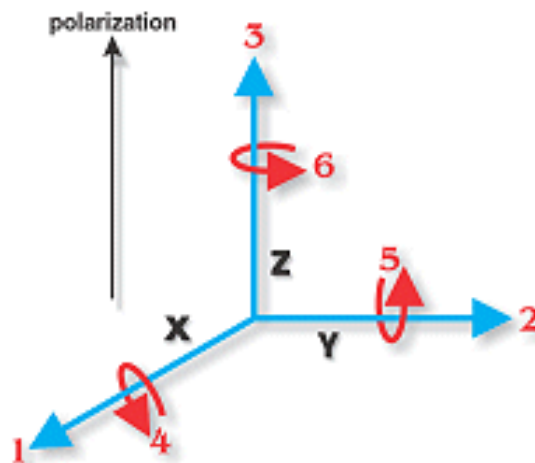


Figura 3.9. Notación de ejes utilizada en la descripción de materiales piezoeléctricos.

3.3.3 Materiales Ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos experimentan una polarización espontánea y reversible. Estos se diferencian de los materiales dieléctricos comunes por 3 razones:

- Permitividades eléctricas extremadamente altas.
- La capacidad de mantener una polarización residual una vez que se ha retirado el campo eléctrico.
- La reversibilidad de la polarización, bajo la aplicación de un campo inverso.

Los materiales ferroeléctricos presentan regiones llamadas dominios las cuales tienen una polarización uniforme; sin embargo, en la totalidad del material la polarización no es uniforme ya que la orientación de los dominios es aleatoria. Cuando se aplica un campo eléctrico de magnitud suficientemente grande, todos los dominios se alinean. (Figura 3.9).

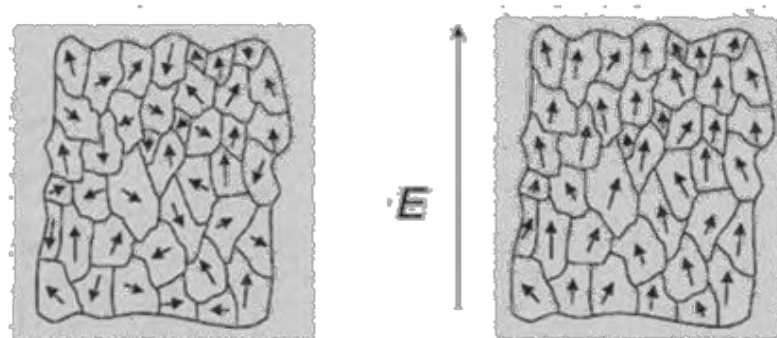


Figura 3.10. A la izquierda se observan los dominios de un material ferroeléctrico sin ninguna perturbación. A la derecha los dominios eléctricos se alinean en presencia de un campo eléctrico externo.

En cuanto a la estructura cristalina, un material ferroeléctrico pierde simetría cuando se polariza, en el caso específico de las perovskitas el catión B se desplaza del centro de la estructura en la dirección $[0\ 0\ 1]$ (figura 3.10). [21]

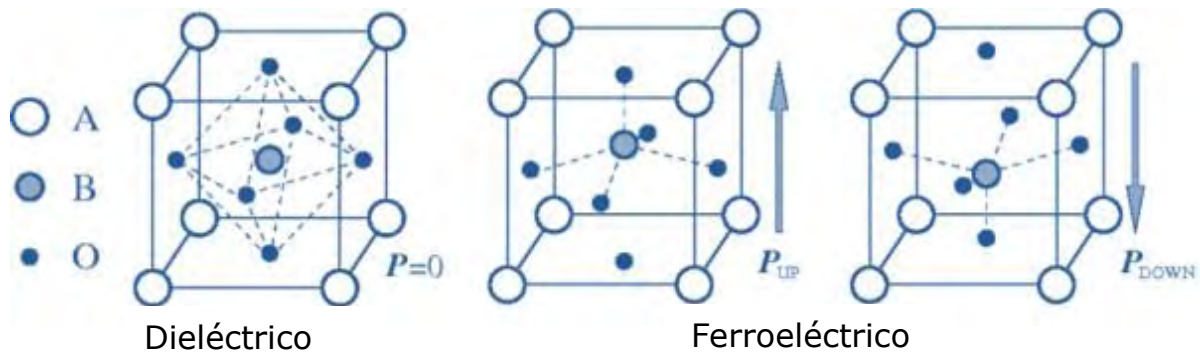


Figura 3.11. Estructura cristalina de una perovskita con una polarización inducida.

Un material puede ser ferroeléctrico y piezoeléctrico al mismo tiempo, sin embargo, existen materiales piezoeléctricos que no son necesariamente ferroeléctricos, como en el caso del cuarzo. En el caso de los no-ferroeléctricos la polarización existe en cada celda unitaria de manera individual, mientras que en el caso de los ferroeléctricos la polarización existe por cada dominio.

Un material ferroeléctrico pierde su ferroelectricidad por encima de una temperatura denominada temperatura de Curie (T_c), siendo esta temperatura a la cual existe una transición de fase de un estado Ferroeléctrico a uno paráelctrico, en el cual los dominios ya no presentan una polarización espontánea, ni remanente.

Existe un tipo particular de materiales ferroeléctricos conocidos como relaxores, una de sus principales características es que su temperatura de transición ocurre en un intervalo amplio, con una temperatura de permitividad máxima T_m asociada. Este intervalo amplio, se debe principalmente a la complejidad de la composición del cerámico, y ocurre comúnmente en perovskitas con sustitución en el sitio A.[9], [22], [23]

3.4 Métodos de síntesis

3.4.1 Síntesis en estado sólido

El método más antiguo y simple para la obtención de sólidos inorgánicos es el método cerámico tradicional o reacción en estado sólido; este método consiste en mezclar íntimamente los precursores del material deseado, mediante una molienda y posteriormente calentarlos en un horno durante periodos largos y temperaturas altas.

Las reacciones en estado sólido son mucho más lentas que sus contrapartes en fluidos, ya que a pesar de que los reactivos se encuentren molidos a nivel de partículas, a nivel atómico siguen siendo heterogéneos. Una manera de fomentar el contacto entre los sólidos precursores y, por lo tanto, la difusión, es aumentando la superficie y esto se logra mediante una fina molienda de los reactivos de partida. La molienda puede ser realizada a mano con un mortero y pistilo, para incrementar la eficiencia se pueden utilizar diferentes tipos de molinos, entre ellos el de bolas. La velocidad de nucleación puede ser favorecida si se utilizan reactivos que tengan una estructura similar a la del producto. La velocidad de difusión se aumenta al incrementar la temperatura.

Por lo general se utilizan óxidos como materiales de partida, cuando estos son inestables se pueden utilizar otros compuestos tales como nitratos, carbonatos, oxalatos, citratos, etc. Todas estas sales tras el tratamiento térmico dejarán al óxido metálico buscado y liberarán CO_2 o algún óxido de nitrógeno en el caso de los nitratos. [24]



Figura 3.12. Esquema dónde se muestra la evolución de una reacción en estado sólido, la cual está regida por difusión.

3.4.2 Método de Pechini

Este método fue inicialmente desarrollado para sintetizar polvos de óxidos metálicos como titanatos y niobatos para la fabricación de capacitores, por Maggio Pechini en 1967.

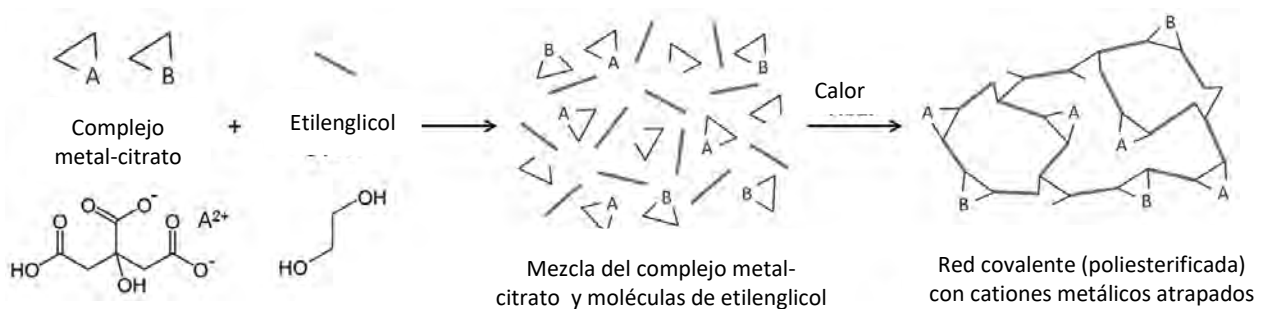


Figura 3.13. Química del método de Pechini, se observa la formación del complejo metal-citrato y posteriormente la reacción de poliesterificación.

La química del método de Pechini (figura 3.13) se basa en dos reacciones:

- 1) Formación de complejos de ácidos orgánicos con cationes metálicos.
- 2) Polimerización por condensación. (figura 3.14).[25]

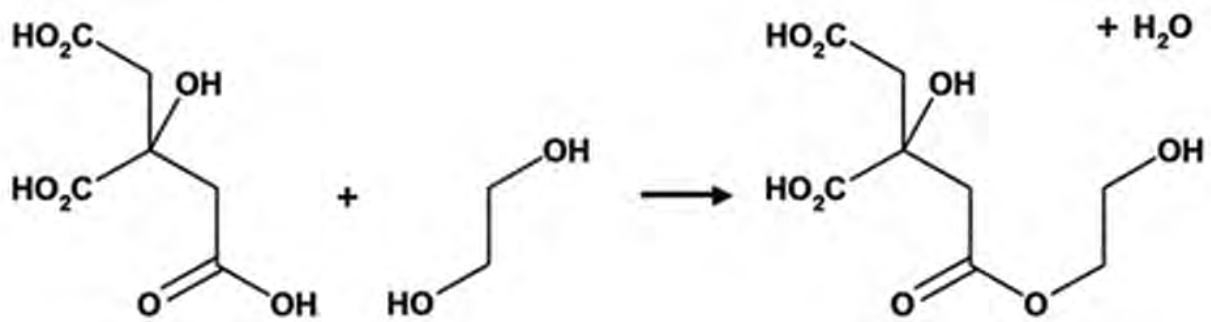


Figura 3.14. Reacción de condensación entre ácido cítrico y etilenglicol.

Regularmente el ácido orgánico utilizado es el ácido cítrico, esto debido a que tiene tres grupos ácido en su estructura y un grupo alcohol, por lo cual es un ligante tetradentado. Y el alcohol con el que comúnmente se polimeriza es el etilenglicol, aunque, en teoría, cualquier diol puede ser utilizado.

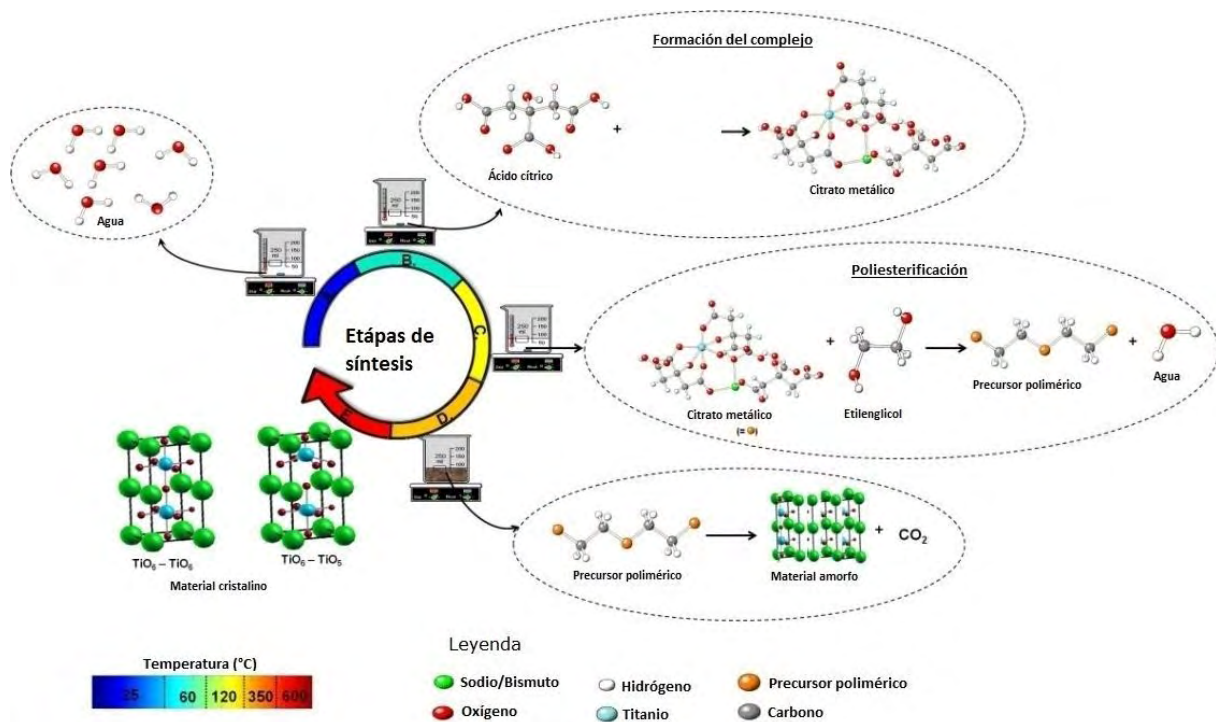


Figura 3.15. Etapas del método de Pechini

En la figura 3.15 se esquematizan las etapas de una síntesis por el método de Pechini. La temperatura de las etapas va en incremento conforme se avanza en el proceso de síntesis. A pesar de ser un método considerado de química suave, se requiere una carbonización del polímero obtenido para de esta manera eliminar toda la materia orgánica, obteniéndose un material cerámico amorfo; finalmente se debe realizar una calcinación a una temperatura relativamente alta, aunque menor que en el método de estado sólido, para obtener un sólido cristalino.

Se considera que es una variante del método de Sol-Gel el cual consiste en la formación de un *sol* viscoso que contiene a los reactivos en forma coloidal, posteriormente este *sol* se seca para dar lugar a un *gel* sólido y homogéneo. Se utilizan como reactivos ya sean hidróxidos o alcóxidos metálicos, y agua para hidrolizar parcialmente al alcóxido; los reactivos forman un enlace mediante condensación de los grupos hidroxilo. El polímero obtenido se calcina para obtener el cerámico. La diferencia radica en que en sol-gel la reacción de policondensación se da entre hidróxidos metálicos, mientras que en el método de Pechini la condensación se da entre un alcohol y un ácido policarboxílico.

3.4.3 Síntesis hidrotermal

Este método de síntesis consiste en la utilización de agua/vapor a altas presiones y temperaturas para calentar los reactivos. El agua actúa como disolvente y como medio de transmisión de calor y presión.

El método consiste en colocar los reactivos en una autoclave, la cual se sella herméticamente y se conecta a un control de presión y temperatura.

En ocasiones la fuente de calentamiento son microondas. De ser así se le conoce como método de **síntesis**

hidrotermal asistida por microondas, donde una molécula con dipolo eléctrico absorbe la energía de las microondas, provocando que la molécula rote y choque con otras, dispersando la energía en forma de calor. Esto representa una ventaja respecto al método convencional pues permite un calentamiento más rápido actuando primero sobre las moléculas en el seno de la disolución.

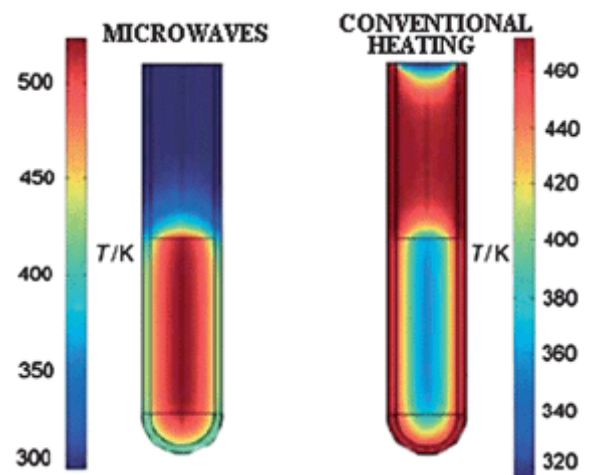


Figura 3.16. Diferencia en el calentamiento por microondas y convectivo

Generalmente se emplea un agente mineralizador, el cual favorece la formación de la fase cristalina, al facilitar el transporte de los precursores hacia el centro de nucleación.

Este método tiene una gran cantidad de variables a tomar en cuenta: temperatura, presión, concentración de los reactivos y del mineralizador, pH, así como el tiempo de reacción y la agitación.

En el caso especial de los sistemas BNT y BKT, se han estudiado sus propiedades termodinámicas en solución y se ha encontrado que ambos requieren una concentración relativamente alta de reactivos (mayor a 0.01M de Bi^{3+} y Ti^{4+}) y un pH mayor a 12. [26]

3.4.4 Sinterización

Una vez que se han obtenido los polvos del material deseado, para poder darle una aplicación es necesario compactarlos y densificarlos mediante un tratamiento térmico, esto es: sinterizarlos.

La compactación consiste en un conformado mecánico a presiones relativamente altas. Existen 3 tipos: a) Uniaxial. En caso que la presión sea ejercida en un solo eje. b) Isostática. En este método el material se encuentra dentro de un molde, generalmente hule, y la presión la ejerce un fluido hidráulico. c) Compresión en caliente. Al comprimirse uniaxialmente el material al mismo tiempo que se le da un tratamiento térmico.

Una vez obtenido el material compactado es necesario un tratamiento térmico, en este se lleva el material temperatura cercana a la de fusión. Las partículas individuales comienzan a unirse en una sola y las fronteras de grano aumentan. Los intersticios entre las partículas también sufren un cambio y comienzan transformarse en poros reduciendo su tamaño y adoptando una forma esférica.

Otros tipos de sinterización son la sinterización en fase líquida y la sinterización asistida por campo (FAST, por sus siglas en inglés) sinterización por *Spark Plasma*:

En la primera técnica como su nombre lo indica se favorece la difusividad del material a sinterizar al llevarlo a una fase líquida, esto se hace por medio de la adición de otro sólido que tenga un punto de fusión relativamente bajo, de modo que el polvo a sinterizar quede suspendido en el polvo auxiliar. [27]

En el caso de la sinterización por Spark Plasma la muestra se coloca en un dado de grafito y se aplica una diferencia de potencial a este, el calentamiento de la muestra se debe a la propia resistencia eléctrica del material, lo que se conoce como calentamiento óhmico, resistivo o de Joule.

La sinterización por Spark Plasma representa varias ventajas frente a la sinterización convencional, pues como se mencionó antes el calentamiento inicia dentro del propio material. Mientras que en el método convencional se requieren varias horas para llegar a una temperatura superior a los 1000°C, en el método de Spark Plasma se puede llegar a esta temperatura en cuestión de minutos.[28]–[31]

El grado de sinterización de un material se determina de dos maneras:

- Cualitativamente: Por microscopía electrónica de barrido (SEM), se determina si hay porosidades, y se determina el tamaño de grano.
- Cuantitativamente: Se determina la densidad de la pastilla mediante el principio de Arquímedes y, tomando como base la densidad teórica del material, se calcula el porcentaje de densificación.

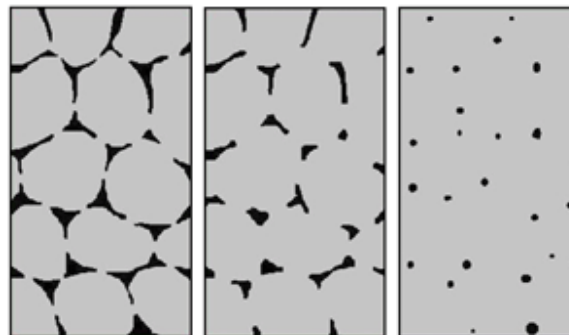


Figura 3.17. Representación del proceso de sinterización de un material policristalino

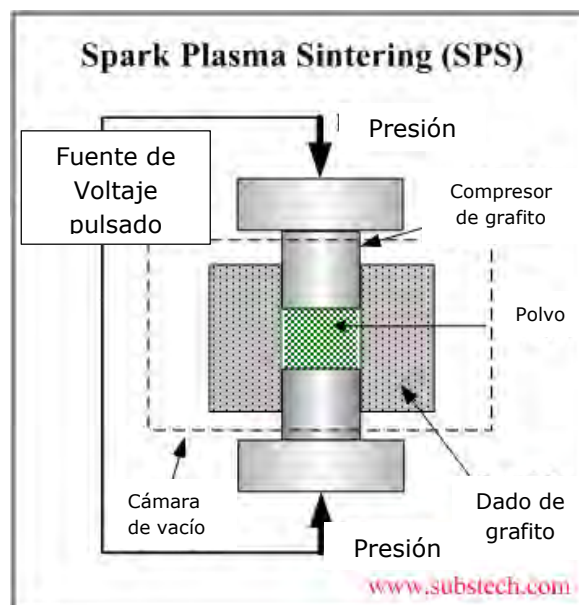


Figura 3.18. Diagrama del equipo comúnmente utilizado para la sinterización en Spark Plasma.

3.5 Métodos de caracterización estructural y morfológica

3.5.1 Difracción de rayos X (DRX) y Ley de Bragg

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética cuya longitud de onda está en el intervalo de 0.01 a 10 nm (30PHz a 30 EHz). Cubre la porción del espectro electromagnético entre el ultravioleta y los rayos gama. Los rayos x son producidos por la desaceleración de un haz de fotones al chocar contra los átomos de un obstáculo. Su uso está orientado a la identificación de los compuestos presentes en una muestra policristalina.

En 1913, los físicos ingleses Sir W. H. Bragg y Sir W. L. Bragg, desarrollaron una relación para explicar por qué la ruptura de las caras de los cristales parecía reflejar los rayos-X a ciertos ángulos de incidencia, theta θ . Los rayos X difractan en la superficie de los planos, ya que la longitud de onda es del orden de la distancia interplanar.

La interferencia constructiva ocurre cuando dos haces incidentes están en fase, esto se cumple cuando la distancia total recorrida por el haz es un múltiplo de la longitud de onda, es decir: $n\lambda = \overline{AB} + \overline{BC}$, donde \overline{AB} y \overline{BC} son las distancias recorridas por el haz incidente y el haz difractado, respectivamente. Sabemos que $\overline{AB} = \overline{BC}$, por lo tanto $n\lambda = 2\overline{AB}$, esto es, $\overline{AB} = \frac{n\lambda}{2}$. Además, podemos relacionar la distancia interplanar, d , con la distancia recorrida por el haz, a través del ángulo de difracción mediante: $\text{sen } \theta = \frac{\overline{AB}}{d}$; de modo que: $d \text{ sen } \theta = \overline{AB}$. Igualando ambas ecuaciones

obtenidas para la distancia \overline{AB} , tenemos que: $\frac{n\lambda}{2} = d \text{ sen } \theta$

También escrita como

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.11)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg, la distancia interplanar está en función de los índices de Miller (h k l). Esta propiedad es útil para identificar las diferentes fases presentes en una muestra ya que cada una presenta un patrón de difracción característico, debido a los diferentes arreglos de planos y diferentes distancias interplanares.

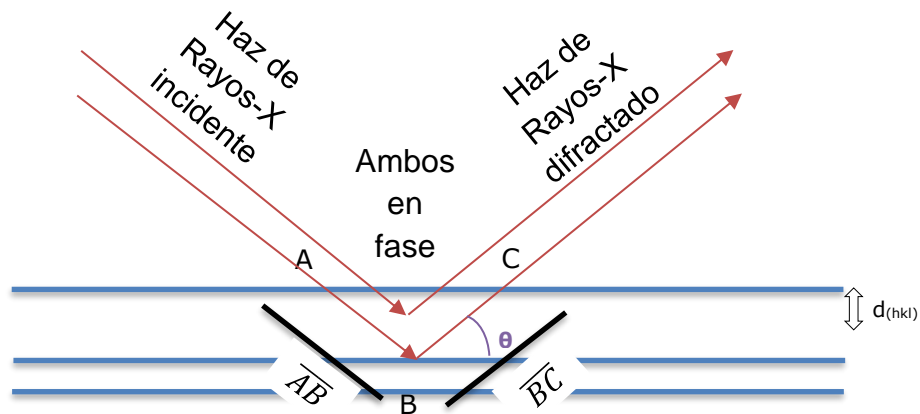


Figura 3.19 . Interacciones constructivas entre los rayos x y el material cristalino. El reforzamiento ocurre en los ángulos tales que satisface la ley de Bragg.

Usualmente en la caracterización de polvos se utiliza el arreglo geométrico conocido como geometría de Bragg-Brentano, en la cual tanto la fuente de rayos-X y el detector rotan alrededor de la muestra; en la figura 3.20 se representa esta geometría.

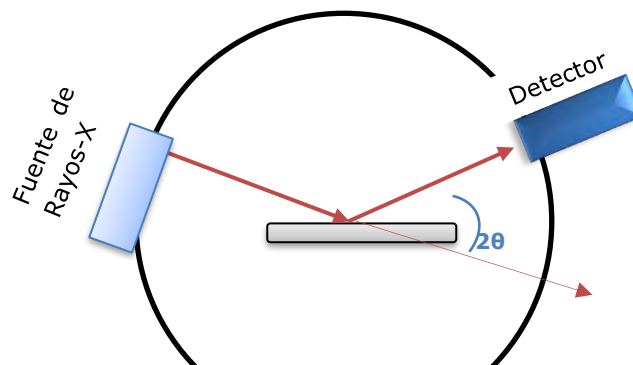


Figura 3.20 . Geometría de Bragg-Brentano para difracción de rayos-X de polvos

3.5.2 Microscopia electrónica

Un microscopio es una herramienta que nos permite observar objetos a mayor detalle, que debido a su pequeña magnitud son difíciles o imposibles de percibir para el ojo humano. El tipo más común y simple de microscopio, es una lente de aumento o lupa. Los microscopios ópticos complejos generalmente utilizan una serie de lentes acoplados en cierto arreglo para lograr la mayor magnificación posible. El problema con los microscopios ópticos es que su resolución (distancia mínima para distinguir dos puntos) está limitada por la longitud de onda de la luz utilizada; este problema se soluciona utilizando una fuente de iluminación con menor longitud de onda.

Durante los años 20's se descubrió que los electrones acelerados en el vacío se comportan como la luz – viajan en línea recta y tienen una longitud de onda 100 000 veces menor que la de la luz. Además, se descubrió que los campos eléctricos y magnéticos tienen un efecto similar al que las lentes y espejos tienen sobre la luz. Utilizando estas características el Dr. Ernst Ruska construyó el primer microscopio electrónico en 1931.

Los dos tipos de microscopía más comunes son. La microscopía de barrido (SEM) y la de transmisión (TEM). En la microscopía electrónica de barrido el haz incidente de electrones se condensa en un pequeño haz que es barrido a lo largo del objeto a observar, la imagen se forma cuando los electrones que rebotaron de la superficie son colectados por una pantalla, de modo que se obtienen una imagen de sólo la superficie de la muestra, sin información del interior; para que la reflexión ocurra la superficie de la muestra debe ser conductora.

En la microscopía electrónica de transmisión, se produce una imagen que es el resultado de la proyección de todo el objeto, tanto de la estructura al interior como de la superficie. El haz incidente interactúa con los átomos de la muestra, de modo que para diferentes composiciones internas se tendrán diferentes proyecciones. Sin embargo, la proyección es de dos dimensiones. Las muestras para esta técnica deben ser delgadas, para que los electrones puedan atravesar la muestra sin mucha absorción.

Las diferentes técnicas de microscopía electrónica hacen uso de las diversas interacciones que tienen los electrones con la muestra. Las interacciones, de acuerdo a su comportamiento mecánico, se dividen en dos grupos: Elásticos, cuando sólo hay un cambio de trayectoria, pero la energía cinética y la velocidad permanecen constantes.

En el caso de las interacciones inelásticas, algunos electrones incidentes colisionan y desplazan a los electrones pertenecientes a los átomos de la muestra fuera de su órbita. Este tipo de interacción deja al átomo en un estado excitado. En la figura 3.21 se representan los tipos de interacciones entre los electrones y la muestra.

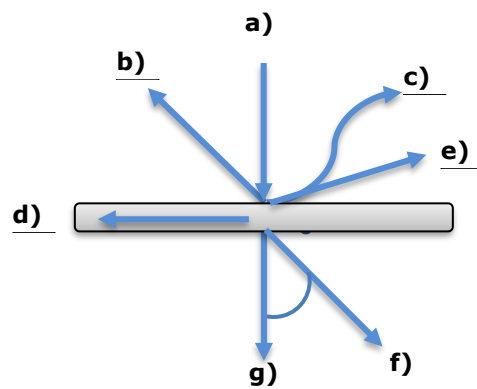


Figura 3.21 . Fenómenos físicos que ocurren al incidir el haz de electrones (e^-) sobre la muestra: a) haz incidente; b) e^- retrodispersados; c) e^- secundaria; d) e^- absorbidos; e) rayos X emitidos; f) e^- elásticamente difractados; g) e^- transmitidos

En el caso de la microscopía de barrido (SEM) se aprovechan las interacciones inelásticas, estas producen varios efectos en los electrones. Entre ellos tenemos los electrones secundarios, que se producen cuando un electrón incidente excita un electrón en la muestra y pierde la mayor parte de su energía. El electrón excitado se mueve hacia la superficie de la muestra, en este proceso experimenta colisiones elásticas e inelásticas, y, si al llegar a la superficie tiene la energía suficiente, sale de la muestra.

La cantidad de electrones secundarios aumenta con el número atómico de los elementos en la muestra y a mayores ángulos de incidencia, lo cual permite la identificación de los elementos presentes en una muestra.

Otro tipo de electrones son los retrodispersados, que son electrones de alta energía que se generan en el haz de electrones, como su nombre lo indica estos simplemente son retrodispersados o reflejados por la muestra. La retrodispersión depende del número atómico de los elementos, los elementos de mayor número atómico se ven más brillantes que los de bajo número atómico, de modo que este efecto se puede utilizar para identificar regiones que tienen diferente número atómico promedio.

La microscopía electrónica de barrido también nos permite identificar cualitativamente los elementos presentes en una muestra, como se mencionó antes cuando un electrón del haz incidente desplaza a un electrón de los átomos de la muestra; en caso de que este electrón sea de capa interna, un electrón de una capa exterior tomará su lugar, esta transición electrónica libera un fotón en la región de los Rayos-X, dado que la energía del fotón liberado es característica para cada elemento, se puede identificar la fase presente; esta técnica se conoce como espectroscopía de Rayos-X por energía dispersiva, EDS o EDX por sus siglas en inglés.

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizan tres efectos: uno de ellos son el que genera electrones no dispersados o electrones transmitidos, en este caso los electrones simplemente pasan a través de la muestra, la transmisión de electrones depende inversamente del espesor del material, de modo que las regiones más gruesas aparecerán más oscuras. Otro tipo de electrones son los electrones dispersados, es decir que son desviados de su trayectoria original mediante colisiones elásticas; estos electrones siguen la Ley de Bragg descrita anteriormente en la sección de Difracción de Rayos-X.

Los electrones también pueden ser dispersados mediante colisiones inelásticas, en este caso pierden energía durante la interacción, estos pueden ser utilizados para determinar la composición elemental y el estado de enlace atómico.

En la figura 3.22 se presenta un esquema comparativo de los equipos utilizados en microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

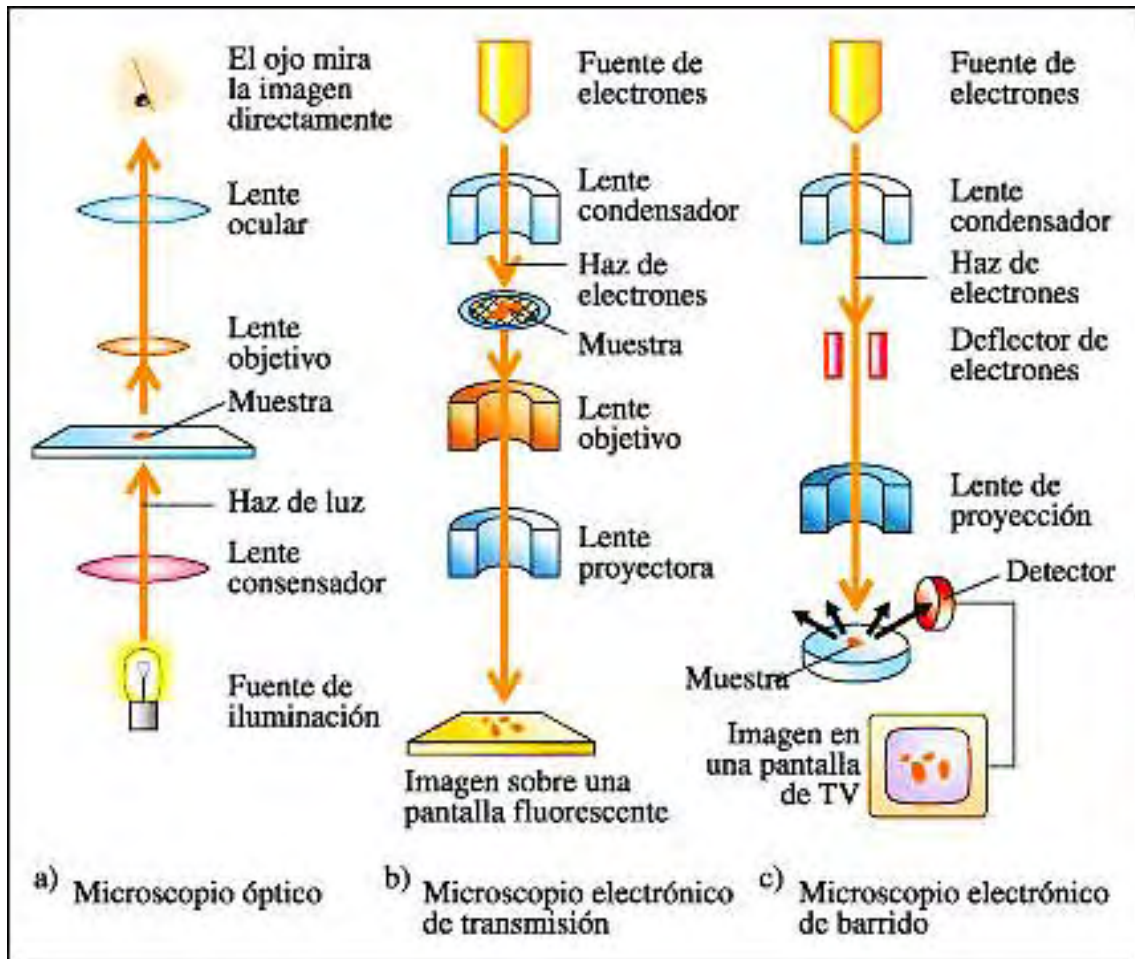


Figura 3.22 . Esquema comparativo de los arreglos de lentes y detectores para diferentes microscopios.

3.6 Métodos de caracterización eléctrica

3.6.1 Curvas de histéresis

Como se mencionó anteriormente, los materiales ferroeléctricos exhiben un comportamiento no lineal al ser expuestos a un campo eléctrico. Esto se debe a que los dominios eléctricos se alinean con el campo, y una parte de ellos sigue estando alineada al retirar el campo eléctrico.

En la figura 3.23 se observan 4 tipos de comportamiento de la carga eléctrica al aplicar un campo eléctrico:

- a) Capacitor lineal: La carga es directamente proporcional al campo aplicado. La carga es también directamente proporcional al desplazamiento eléctrico:

$$D = Q/A \quad (3.12)$$

Donde,

D: Desplazamiento eléctrico.

Q: Carga eléctrica.

A: superficie del electrodo.

Para materiales de alta permitividad se puede considerar que $P \approx D$. Se observa una línea recta, con pendiente igual a la capacitancia y proporcional a la permitividad.

- b) Resistor: La corriente eléctrica es directamente proporcional al campo aplicado, cumplen con la ley de Ohm. La cantidad de carga que fluye es dependiente del tiempo, además, para un voltaje cíclico hay una diferencia de fase entre la carga y el campo aplicado. De modo que la curva de histéresis se presenta como un círculo u elipsoide. La carga medida se relaciona a la corriente y no a la polarización.

c) Capacitor con pérdidas: El área dentro de la curva es proporcional a la tangente de pérdidas, la pendiente es proporcional a la capacitancia. La pérdida puede ser por histéresis dieléctrica, corriente de fuga o ambas.

A pesar de que la curva tiene dos puntos de cruce diferentes de 0 en el eje Y, estos no indican una polarización o una carga remanente.

d) Ferroeléctrico: En este caso la intersección con el eje Y sí indica una polarización remanente. Además de observarse una carga y polarización de saturación.

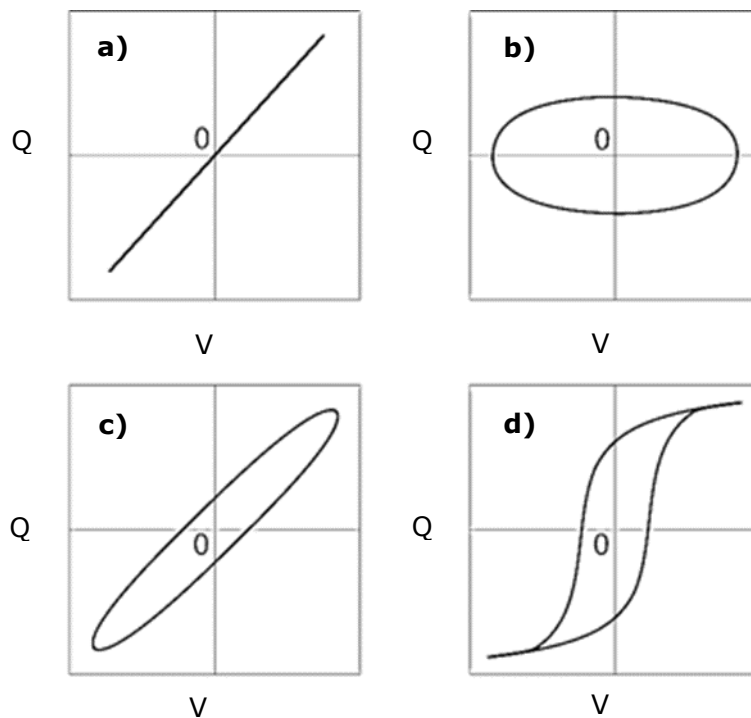


Figura 3.23 . Comportamiento de la carga superficial en función del potencial eléctrico aplicado

3.6.2 Método cuasiestático o de Berlincourt

Es un método para medición de propiedades eléctricas directas, es decir la generación de una carga al aplicar una fuerza mecánica; de modo que permite la obtención del parámetro piezoeléctrico d_{33} . Los parámetros piezoeléctricos d_{ij} son de gran importancia, ya que mientras mayor sea su magnitud, mayor actividad piezoeléctrica tendrá el material.

La medición del coeficiente d_{ij} se puede llevar a cabo de diferentes maneras, siendo la forma más confiable y precisa el aplicar una excitación eléctrica provocando una resonancia en el material. El problema del método de resonancia es que se debe tener un gran cuidado en la geometría de la muestra de manera que sólo se produzca un modo de resonancia fundamental, y el parámetro calculado sólo se relacione a este modo de resonancia. En cambio, el método cuasiestático es un método simple y directo; consiste en aplicar una pequeña fuerza oscilante, a una frecuencia baja, al material y medir la carga que aparece en la superficie del mismo.

Para entender el significado físico del parámetro d_{33} debemos remontarnos a la ecuación **3.9**, reescribiéndola para un cerámico polarizado en la dirección 3, considerando electrodos en ambas caras y un campo constante aplicado en esta misma dirección. Se obtiene que:

$$D_3 = \epsilon_{33}^T E_3 + d_{33} T_3 \quad (3.13)$$

$$d_{33} = \left(\frac{\partial D_3}{\partial T_3} \right)_3 \quad (3.14)$$

Considerando $D_3 = \frac{Q}{A}$ y $T_3 = \frac{F}{A}$

$$d_{33} = \frac{\left(\frac{Q}{A} \right)}{\left(\frac{F}{A} \right)} = Q/F \quad (3.15)$$

Lo cual valida matemática y físicamente el método cuasiestático.

3.6.3 Espectroscopía de resonancia eléctrica

Este método se utiliza para la caracterización de materiales piezoeléctricos, basándose en que a estos materiales se les puede inducir una resonancia, sin necesidad de aplicar un estímulo mecánico externo, al aplicar un voltaje en CA a través del material.

Una resonancia es un estado de oscilaciones que persiste por un tiempo más largo que el periodo de movimiento interno en ese estado. Un sistema resonante puede ser excitado por un estímulo externo relativamente débil, en una banda de frecuencias angosta y cercana a la frecuencia de resonancia.

La resonancia mecánica eléctricamente inducida, se debe al acoplamiento mecánico que se hace presente entre un campo eléctrico aplicado y una deformación inducida, y está definida por las ecuaciones piezoeléctricas, ecuaciones **3.8** y **3.9**. Esta deformación oscila a la misma frecuencia que el campo eléctrico aplicado. La impedancia eléctrica de un material piezoeléctrico medida como una función de la frecuencia exhibe picos que corresponden a la resonancia electromecánica de la muestra. La forma de la respuesta está descrita por dos cantidades: frecuencia, f , y el ancho de frecuencia a media onda, δ , $\delta = f/Q$, siendo Q el factor de calidad.

La respuesta del material puede ser medida de diferentes maneras, utilizando mediciones acústicas o de desplazamiento. Sin embargo, ya que la corriente que fluye a través de la muestra es proporcional a la respuesta, es más fácil medir la corriente eléctrica. Por lo tanto, la resonancia electromecánica de un material piezoeléctrico puede ser determinada mediante un barrido de frecuencias a un voltaje constante, midiendo la corriente de salida, es decir, la impedancia.

Para entender el fenómeno de resonancia en un material piezoeléctrico, se le puede considerar como un sistema eléctrico, ya que un circuito puede exhibir propiedades de resonancia, a esta representación se le conoce como **circuito equivalente**. (Figura 3.24).

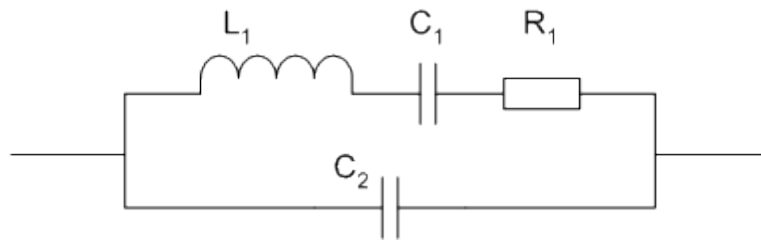


Figura 3.24 . Representación en circuito equivalente de un cristal piezoeléctrico

La parte superior del circuito equivalente es conocida como el brazo motor y es la que tiene propiedades de resonancia. El resistor R_1 determina la resistencia a la resonancia, mientras que el capacitor C_1 y el inductor L_1 determinan la frecuencia de oscilación. La capacitancia C_2 representa la capacitancia del sistema, cuando no se ha llegado a la resonancia mecánica. El brazo resonante del circuito tiene un equivalente mecánico: C_1 es el acoplamiento o módulo elástico de un resorte, L_1 representa una masa sujeta al resorte, mientras que R_1 se comporta de manera similar a un amortiguador, finalmente la capacitancia C_2 no tiene ningún significado mecánico, ya que no es parte de la resonancia.

El empleo de circuitos equivalentes es muy útil para la predicción de propiedades en sistemas piezoeléctricos y ferroeléctricos, asumiendo un comportamiento lineal, esto, sin embargo, no es el caso cuando se emplean campos y esfuerzos altos.

Para que un material pueda ser caracterizado utilizando resonancia debe cumplir con ciertos requisitos:

- La geometría de la muestra cumpla con los estándares establecidos; en el caso de una pastilla la relación de aspecto debe ser 10 a 1 entre el diámetro y el espesor.
- Las propiedades del material deben estar adecuadamente descritas mediante un conjunto de ecuaciones piezoeléctricas lineales, es decir, que el comportamiento sea independiente del campo aplicado
- Las propiedades del material deben ser constantes con la frecuencia
- El material sea un cerámico policristalino polarizado y con geometría cilíndrica.

Capítulo 4 . Metodología Experimental

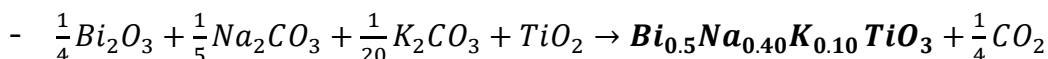
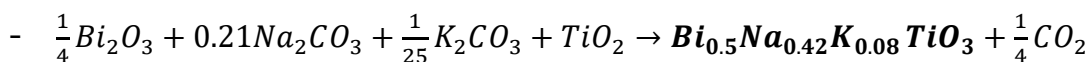
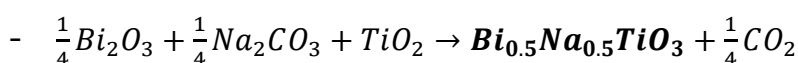
En este capítulo se describe la metodología llevada a cabo para cumplir con los objetivos propuestos.

Se explican los pasos llevados a cabo en los métodos de síntesis utilizados. Se detalla también el procedimiento llevado a cabo para compactar y sinterizar los polvos obtenidos.

4.1 Métodos de síntesis

Síntesis en estado sólido

1. Se pesan los precursores: Bi_2O_3 (pureza 99.9%), Na_2CO_3 (pureza 99.5%), K_2CO_3 (pureza 99.8%) y TiO_2 pureza (99.75%), todos de la marca Sigma-Aldrich, de acuerdo a la estequiometría de la reacción correspondiente, y para preparar 5g de compuesto:



2. Mezclado y molienda de los precursores en mortero de ágata, utilizando acetona como agente dispersante, la molienda se realiza hasta que la acetona añadida se volatilice totalmente.
3. Activación mecanoquímica del polvo durante 24 horas en un molino de bolas de zirconia ($\varnothing=1.1$ a 1.4mm) utilizando alcohol etílico como agente dispersante.
4. Filtrado y secado del líquido lechoso.
5. Los precursores activados se colocan en un crisol de alúmina y éste se coloca en una mufla CEM Phoenix (MAS-700-902151, 2300Watts y magnetrón de 450MHz, $\pm 3^\circ\text{C}$ a 1200°C) a 750°C con una rampa de 1 hora y manteniendo la temperatura durante 2.5 horas.

Método de Pechini.

1. En un vaso de precipitados con agitación constante se añaden 50 mL de etanol, a los cuales se le añaden 5 mL de isopropóxido de titanio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (con pureza de 97% y $\rho=0.96\text{g/cm}^3$). (**solución 1**).
2. Se pesan las cantidades de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureza) y NaNO_3 (con pureza de 98%) de acuerdo a la estequiometría con el titanio:
 $1\text{mol Ti} : 0.5\text{mol Bi}$; $1\text{mol Ti} : 0.5\text{mol Bi}$.
Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma-Aldrich.
3. Se disuelven los precursores de Bismuto y Sodio en una cantidad mínima ($\sim 10\text{mL}$) de etilenglicol (99% de pureza y $\rho=1.11\text{g/cm}^3$) y etanol, respectivamente. (**Solución 2 y 3**).
4. Siguiendo una relación 1:4 entre cationes totales y ácido cítrico monohidratado (99.5% de pureza), se pesa y se agrega este último a la solución 1.
5. Las soluciones 2 y 3 se agregan a la solución 1
6. Siguiendo una relación 1:4 ácido cítrico : etilenglicol se añade este a la solución 1.
7. La solución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora para lograr una buena homogeneización.
8. Se lleva a una temperatura de 150°C para evaporar los disolventes y obtener una resina polimérica de color café.
9. La resina es carbonizada a 300°C durante 30 minutos.
10. Calcinación a 700°C ($\pm 0.5\%$) durante 1 hora para eliminar todo rastro de materia orgánica y fomentar la formación de la fase cristalina, en una mufla Thermolyne 46100 (9.6kW).



Figura 4.1. Evolución de la síntesis por el método de Pechini

Síntesis hidrotermal asistida por microondas.

1. Preparación de 150 mL de solución 12M de NaOH
Se agregan $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y TiO_2 (99.5% de pureza) en relación 1:2 y con una concentración de bismuto de $1 \times 10^{-3}\text{M}$. Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma-Aldrich.
2. La mezcla se deja en agitación durante 2 horas para fomentar la homogeneización de los precursores.
3. La solución se separa en 3 reactores de teflón y se coloca en un horno de microondas MARS 6 CEM (Frecuencia de operación: 2.45GHz, Intervalo de potencia: $0\text{-}1800\text{W} \pm 15\%$).
4. Se ajustan las condiciones de síntesis a 180°C y un tiempo de reacción de 5 horas. Se utiliza una potencia eléctrica de 600W,
5. Los polvos resultantes son recuperados por filtración y lavados con agua destilada hasta obtener un $\text{pH}=7$.



Figura 4.2. Horno de microondas utilizado para la síntesis hidrotermal

4.2 Sinterización

Una vez obtenidos los polvos por los métodos de síntesis descritos en el apartado anterior, estos se colocan en un molino de bolas durante 24 horas, utilizando etanol como medio dispersante.

Con los polvos se conformaron pastillas de 13 mm de diámetro por 1.3 mm de espesor, utilizando un prensado uniaxial con una fuerza de 1Ton en una prensa hidráulica Specac®. Las temperaturas de sinterización elegidas fueron de 1025° y 1050°C , con una rampa de 1.5 h y una meseta de 2h.

4.3 Determinación de densidad de pastilla

1. Se pesa la pastilla seca, este peso es denominado peso en aire.
2. La pastilla se coloca en una canastilla y se sumerge en el agua evitando la formación de burbujas. Se mantiene sumergida durante 30 minutos para permitir el paso del agua a través de los poros.
3. Se pesa la pastilla, la cual es denominada peso en agua.
4. La pastilla se retira de la canastilla y se introduce a una mufla por 30 minutos a 100°C, para eliminar las moléculas de agua.
5. Se repite la operación dos veces más, y se determina el promedio con el fin de obtener un valor representativo.

La densidad se calcula mediante la siguiente ecuación

$$\rho = \frac{m_a \rho_w - m_w \rho_a}{m_a - m_w} \quad (4.1)$$

Dónde:

ρ : Densidad de la pastilla sinterizada

m_a : Masa de la pastilla sinterizada

m_w : Masa de la pastilla sumergida en el agua

ρ_a : Densidad del aire a la temperatura y presión de medición.

ρ_w : Densidad del agua a la temperatura ambiente

4.4 Métodos de caracterización

4.3.1 Difracción de Rayos X

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X, utilizando un equipo Bruker D8, con lámpara de cobre utilizando la emisión k_{α} $\lambda=1.54056\text{\AA}$, el patrón de difracción se registró en el intervalo de 2θ desde 20° hasta 80° con un de paso de 0.04° , y empleando un arreglo de rejillas de difracción 2mm, 1mm y 0.6mm.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización morfológica de los polvos se realizó en un equipo JEOL 7600F, con fuente de electrones de emisión de campo. La caracterización de las pastillas sinterizadas a 1050°C fue realizada en un equipo JEOL JCM6000, en ambos casos se utilizó un voltaje de aceleración de 10.0kV.

4.3.3 Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica, las muestras fueron pulidas por ambas caras hasta obtener una relación de aproximadamente 15:1 diámetro: espesor. Posteriormente se les colocó pintura de plata, la cual se secó durante 30 minutos a 150°C y finalmente se curó a 600°C durante 5 min.

Ciclos ferroeléctricos

Para la obtención de los ciclos de histéresis se utilizó un equipo Radiant Precision RT66B 4kV-HVi, y se utilizó el software Vision 5 ®. Utilizando un campo eléctrico máximo de 20kV/cm, y una frecuencia de 100Hz. Dado que se busca un comportamiento cíclico la perturbación aplicada al material debe tener una forma como la que se muestra en la figura 4.3

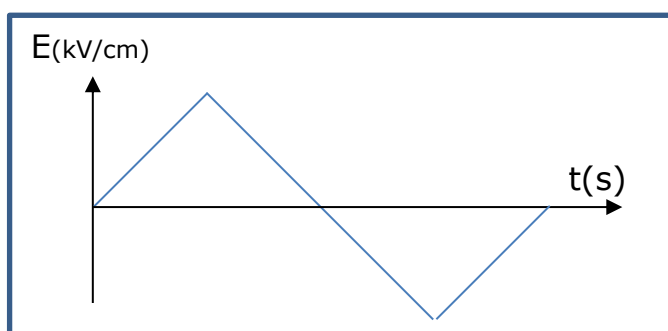


Figura 4.3. Campo eléctrico en función del tiempo durante la medición de Polarización.

Permitividad dieléctrica

Se utilizó el equipo Agilent 42594A con un barrido de frecuencias desde 46.146Hz hasta 10MHz y se aplicó una rampa de temperatura desde 35°C hasta 450°C con una diferencia de 5°C entre cada punto. A partir de mediciones de impedancia se calcularon los valores de permitividad relativa y tangente de pérdidas en cada punto de acuerdo a las ecuaciones:

$$\epsilon_r = -\frac{Z' \cdot \frac{e}{A}}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot (Z'^2 + Z''^2)} \quad (4.2)$$

$$\tan\delta = -\frac{Z'}{Z''} \quad (4.3)$$

Dónde:

Z' : Parte real de la impedancia.

Z'' : Parte imaginaria de la impedancia.

e: Espesor de la pastilla.

A: Área del electrodo de plata.

ϵ_0 : Permitividad eléctrica del vacío.

Tan δ : factor de pérdidas dieléctricas

Parámetros piezoeléctricos

Los parámetros piezoeléctricos se obtuvieron utilizando el método cuasiestático y la espectroscopía de impedancias. Antes de realizar las medidas las muestras tuvieron que ser polarizadas a 6kV/mm durante 30 minutos sumergidas en aceite dieléctrico a una temperatura de 60°C, esto con el fin de orientar los dominios en la dirección 3.

Para la determinación del parámetro d_{33} y g_{33} , se utilizó un equipo Piezotest, que utiliza el método cuasiestático. Mientras que para la determinación de las constantes radiales se utilizó un equipo Agilent 42594A midiendo la admitancia en función a un barrido de frecuencias desde 100 hasta 500kHz para encontrar la resonancia, y posteriormente aplicando el método de Alemany para la determinación de parámetros.[32]

Capítulo 5 . Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de los materiales obtenidos. Para facilidad de lectura los materiales serán identificados de la siguiente manera:

Etiqueta	Descripción
BNT-ES	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) obtenido por reacción en estado sólido
BNT-MP	BNT obtenido mediante el método de Pechini
BNT-HT	BNT obtenido mediante síntesis hidrotérmica asistida por microondas
BNKT08	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.42}\text{K}_{0.08}\text{TiO}$ obtenido mediante reacción en estado sólido
BNKT10	$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.40}\text{K}_{0.10}\text{TiO}$ obtenido mediante reacción en estado sólido

5.1 Difracción de rayos-X

En la figura **5.1** se presentan los patrones de difracción obtenidos para los polvos sintetizados. Aparentemente no hay presencia de fases secundarias.

En la figura **5.2** se presentan los patrones de difracción para el BNT sinterizado por los diferentes métodos. Utilizando el software Match!3 De Crystal Impact se determinó que el grupo de simetría más probable es el R3c es decir una estructura trigonal. Se observa una fase minoritaria en aproximadamente $2\theta=29^\circ$, dicha fase no aparece en el patrón de difracción de los polvos (fig. 5.1) lo que indica que esta fase secundaria puede deberse a la pérdida de Na o Bi durante el proceso de sinterización, lo cual ha sido previamente reportado en otros trabajos. [33], [34]

En la figura **5.3** observamos una sola fase en los patrones de difracción, lo que indica que se formó la solución sólida; además se puede ver un desplazamiento hacia la izquierda respecto al patrón del BNT, es decir, que la distancia interplanar es mayor. Al igual que en el caso de la figura **5.2** observamos una fase secundaria en las pastillas que no está presente en los polvos lo que, de igual manera, puede indicar una pérdida de los elementos volátiles, formándose $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Adicionalmente se observan señales más definidas en las figuras 5.2 y 5.3 que en la 5.1, lo que indica un mayor grado de cristalinidad.

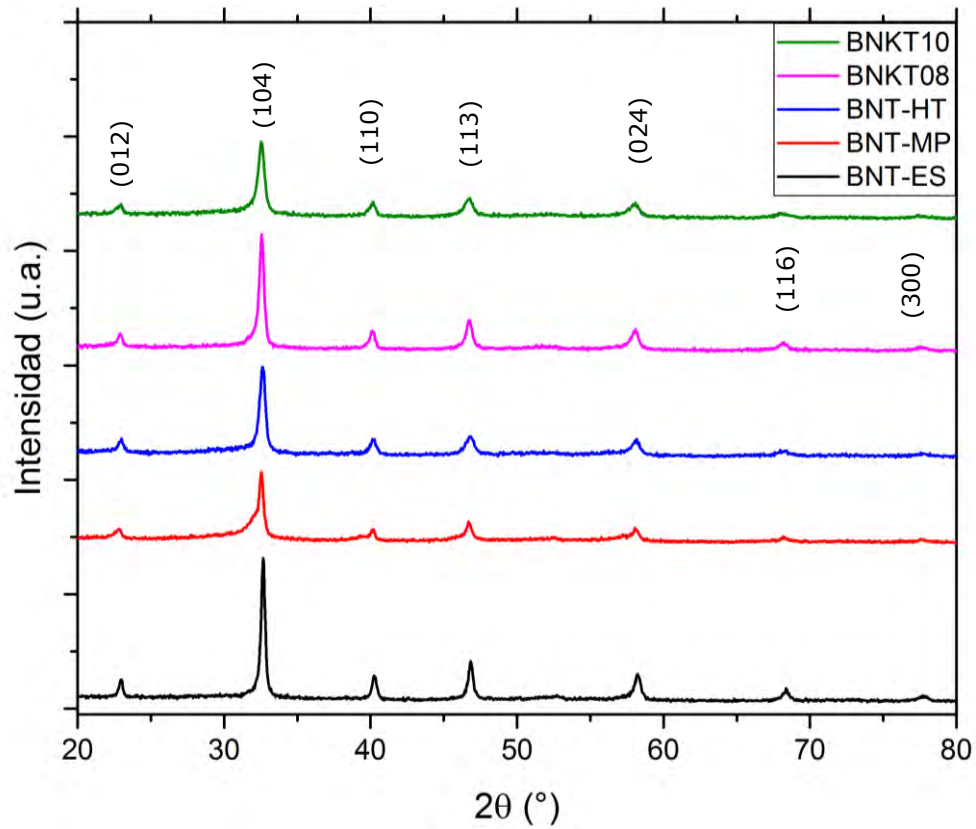


Figura 5.1. Comparación de patrones de difracción de los polvos sintetizados.

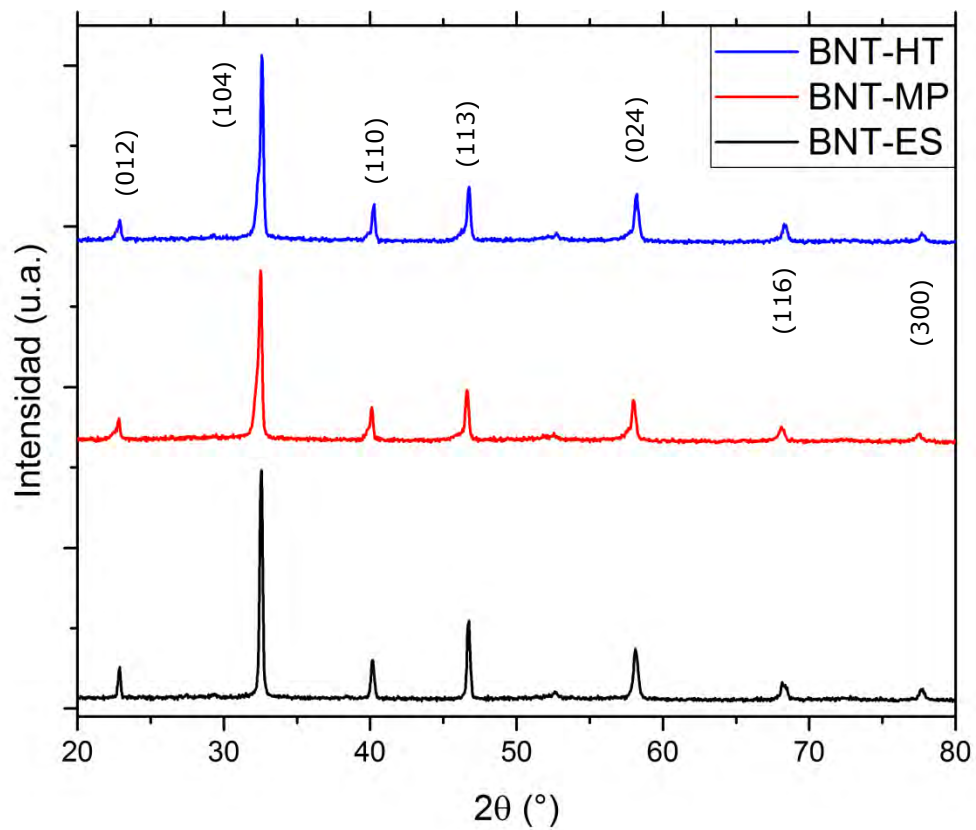


Figura 5.2. Comparación de patrones de difracción de pastillas de BNT sinterizadas a 1050°C durante 2 horas a o partir de los polvos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

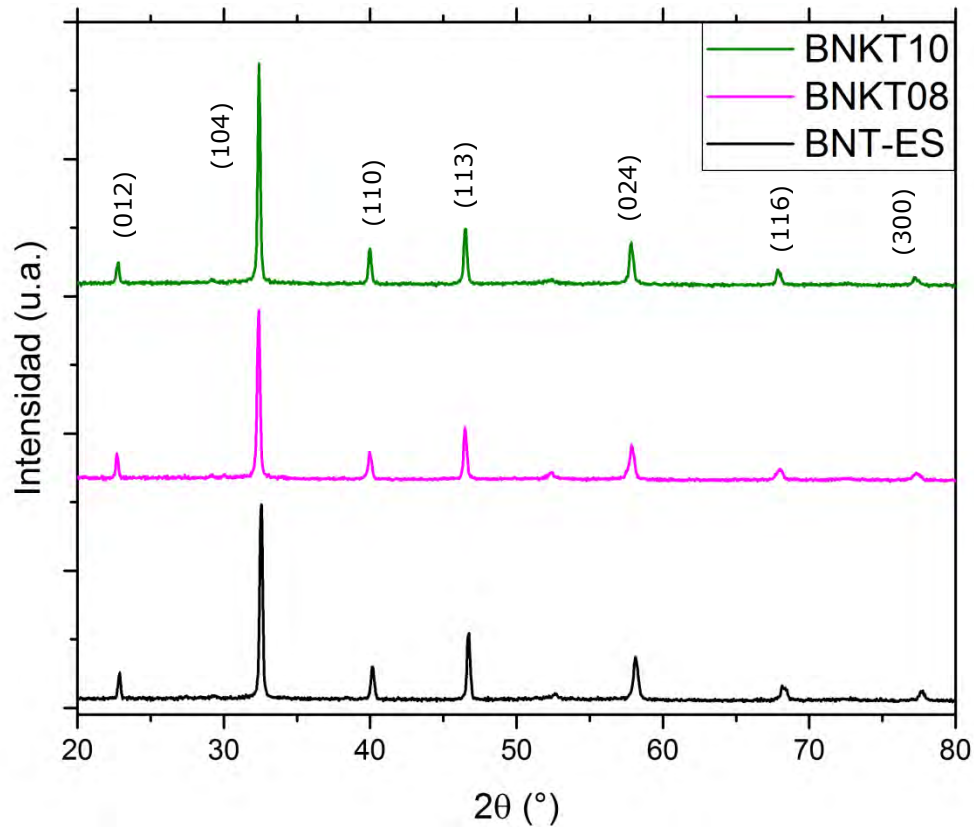


Figura 5.3. Comparación de patrones de difracción de pastillas de la solución sólida $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ sinterizadas a 1050°C durante 2 horas a o partir de los polvos obtenidos por reacción en estado sólido en diferentes composiciones.

En la tabla 5.1 se resumen los parámetros de celda a y c obtenidos utilizando la ley de Bragg (eq. 10) y la ecuación siguiente, la cual es válida para una estructura trigonal.[24]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \quad (5.1)$$

Tabla 5.1. Parámetros de celda, densidad y porcentaje de densificación obtenidas mediante el tratamiento de datos de Difracción de rayos X.

Muestra	a (Å)	c (Å)	Densidad calculada (g/cm ³)	Densidad medida (g/cm ³)	Densificación (%)
BNT-ES	5.4953	13.473	5.993	5.716	95.4
BNT-MP	5.5048	13.461	5.977	5.711	95.5
BNT-HT	5.5037	13.414	6.000	5.873	97.9
BNKT08	5.5215	13.519	5.915	5.848	97.7
BNKT10	5.4999	13.485	5.977	5.881	98.7

La densidad se calcula mediante la fórmula:

$$\rho = \frac{PF \cdot Z \cdot 1.66}{V} \quad (5.2)$$

Donde

PF: Peso fórmula (g/mol)

Z: Número de unidades fórmula por celda

V: volumen de la celda unitaria (\AA^3)

Y 1.66 es un factor que incluye la conversión de \AA^3 a cm^3 y el número de Avogadro.

A su vez el volumen se calcula mediante:

$$V = 0.866a^2c \quad (5.3)$$

Donde a y c son los parámetros de celda calculados con anterioridad.

El porcentaje de densificación se calcula con la razón entre la densidad medida por el método de Arquímedes (ecuación 4.1) y la densidad calculada mediante los parámetros de red.

5.2 Microscopía electrónica de barrido

En la figura **5.4** se observa una muy clara diferencia entre los polvos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis, tanto en la morfología como en el tamaño de grano. En ninguno de los casos se observa fase secundaria. Los polvos obtenidos por síntesis en estado sólido tienen una forma redondeada y son los de mayor tamaño, lo cual se explica porque es una reacción que ocurre por difusión. Los polvos de Pechini son los de menor tamaño y tienen una forma alargada. Finalmente, en el método Hidrotermal observamos un tamaño de grano similar al de Estado sólido, sin embargo, se tiene una morfología cúbica, el tamaño de grano puede deberse a que el tiempo de reacción empleado favorece el fenómeno de crecimiento

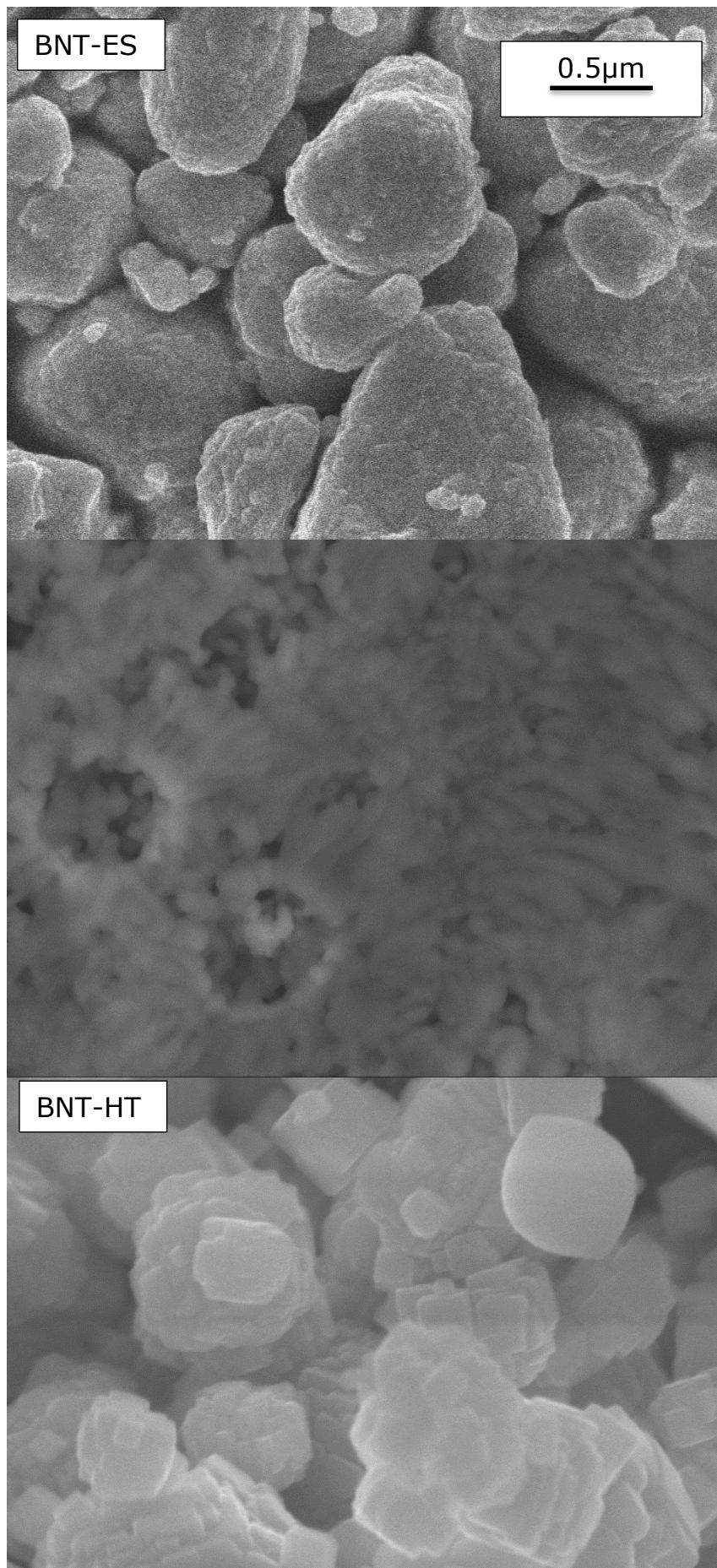


Figura 5.4. Imágenes de MEB de los polvos de BNT obtenidos por los diferentes métodos.

En la figura **5.5** nuevamente observamos diferencia en la morfología y tamaño de grano de las pastillas una vez sinterizadas, vemos que existe una clara relación con lo observado en los polvos. En la pastilla correspondiente al estado sólido podemos ver que se conserva la morfología redondeada y que tiene el mayor tamaño de grano de las 3 muestras, la distribución de grano es uniforme. En la pastilla del Método de Pechini, vemos nuevamente un tamaño de grano muy reducido y poco uniforme, y observamos que la morfología de grano se ha vuelto cúbica; también es notable la presencia minoritaria de una fase secundaria. En la pastilla correspondiente al Método Hidrotermal vemos una morfología y tamaño más uniforme que en los otros dos casos; no obstante, en la parte inferior de la imagen observamos una fase secundaria con una morfología cilíndrica.

En la figura **5.6** podemos ver que el tamaño de grano es mucho más reducido que en las muestras de BNT, esto podría deberse a que la inclusión de potasio disminuye la capacidad de crecimiento de grano durante la reacción. Además observamos en ambos casos una morfología cúbica, que sobretodo se aprecia en la muestra con $x=0.08$.

Tabla 5.2. Tamaño de grano promedio determinado mediante MEB.

Muestra	Tamaño de grano (μm)
BNT-ES	1.949 ± 0.333
BNT-MP	0.859 ± 0.187
BNT-HT	1.112 ± 0.150
BNKT08	0.319 ± 0.093
BNKT10	0.206 ± 0.058

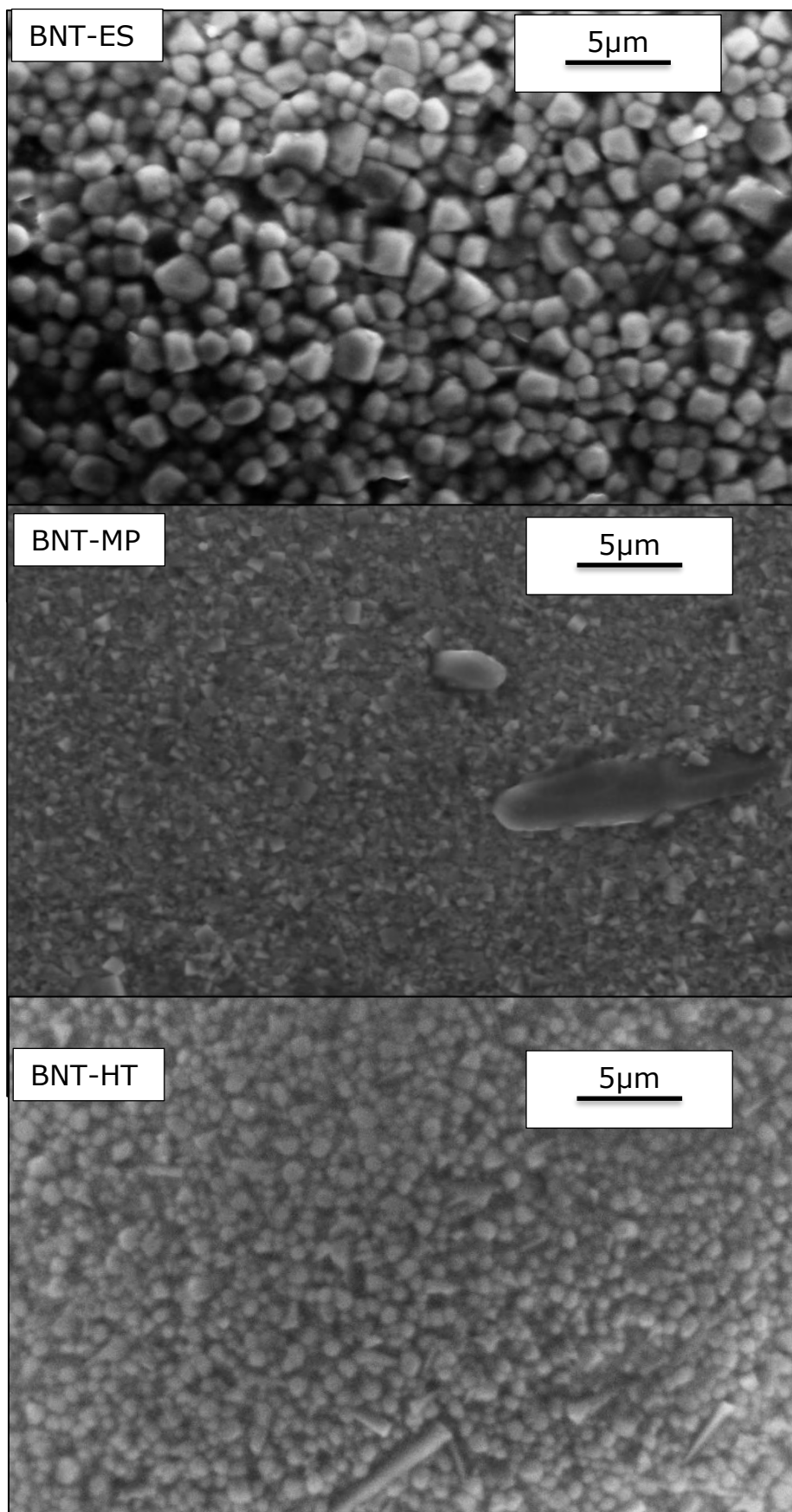


Figura 5.5. Imágenes de MEB de las pastillas de BNT sinterizadas a partir de los polvos obtenidos por los diferentes métodos de síntesis.

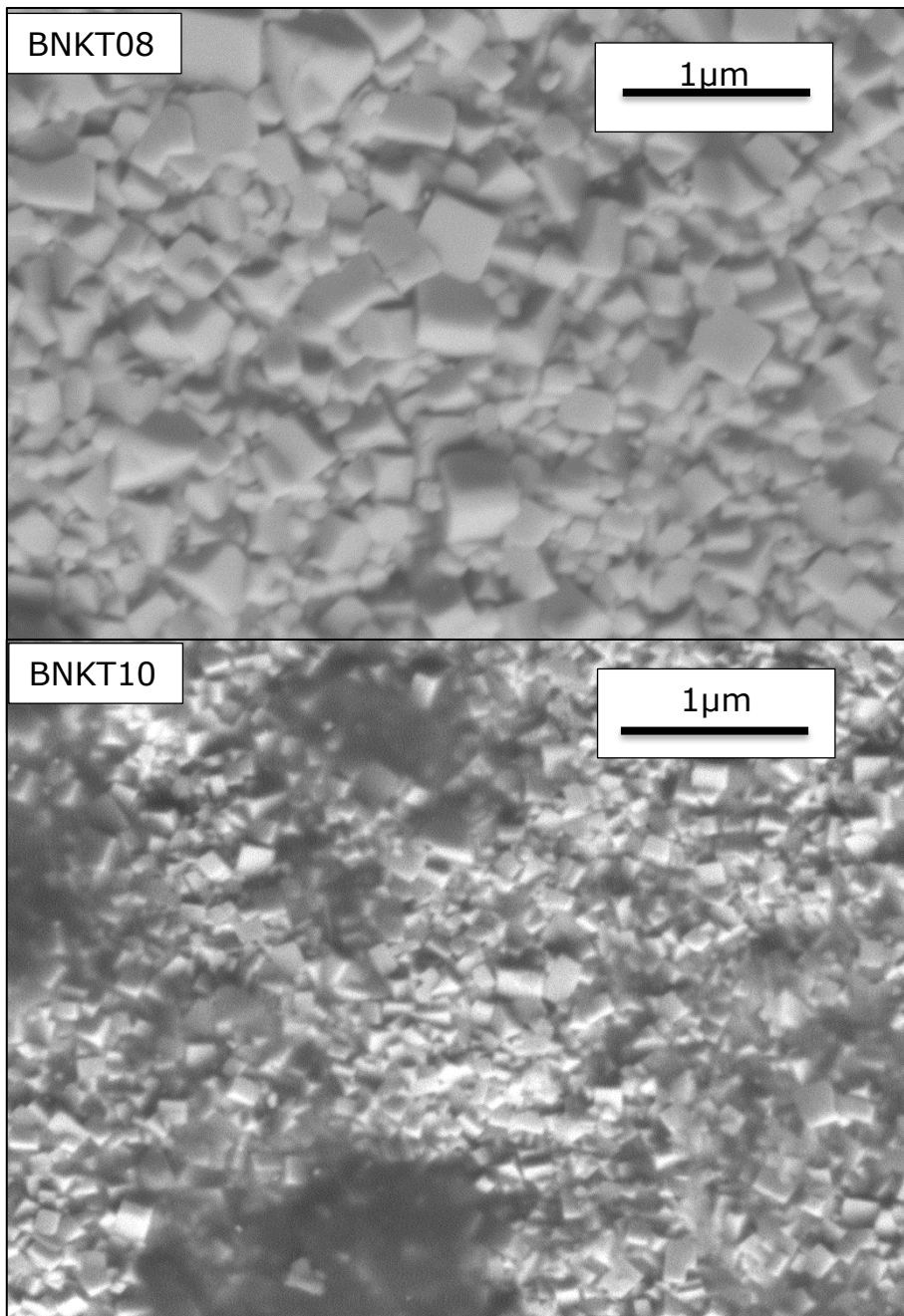


Figura 5.6. Imágenes de MEB de las pastillas la solución sólida con $x=0.08$ y 0.10 .

5.3 Propiedades dieléctricas

En las gráficas representadas en las figuras 5.7 y 5.8 podemos observar que las diferentes muestras exhiben respuestas similares al aumentar la temperatura durante la medición de impedancias, sin embargo, las temperaturas de despolarización (T_d) y temperatura de permitividad máxima (T_m) cambian de manera importante de una muestra a otra, ya sea variando el método de síntesis o la composición.

Al modificar el método de síntesis del BNT (fig. 5.7) observamos un desplazamiento de T_m hacia temperaturas más bajas, que puede estar relacionado con el tamaño de grano encontrado mediante microscopía electrónica de barrido.

Para la variación en el contenido de potasio (fig. 5.8) observamos que, a mayor cantidad de este ion, menor es la temperatura T_m sin embargo este comportamiento no se mantiene en el caso de la temperatura de polarización. De igual manera observamos que el aumento en la concentración de potasio aumenta la permitividad máxima alcanzada por el material.

Tabla 5.3. Temperaturas de depolarización y de permitividad máxima.

Muestra	T_d (°C)	T_m (°C)
BNT-ES	160	363
BNT-MP	125	288
BNT-HT	118	337
BNKT08	143	279
BNKT10	167	260

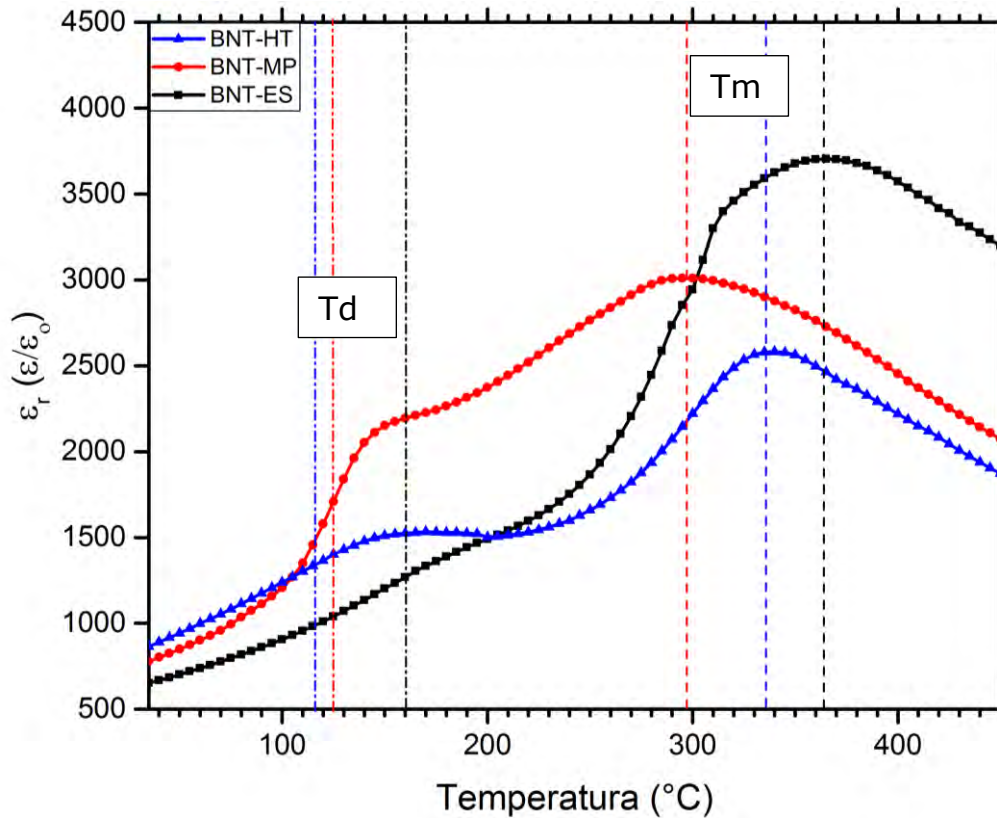


Figura 5.7. Comparación del comportamiento de la permitividad dieléctrica (a 1kHz) en función de la temperatura, pastillas de BNT obtenidas por los diferentes métodos

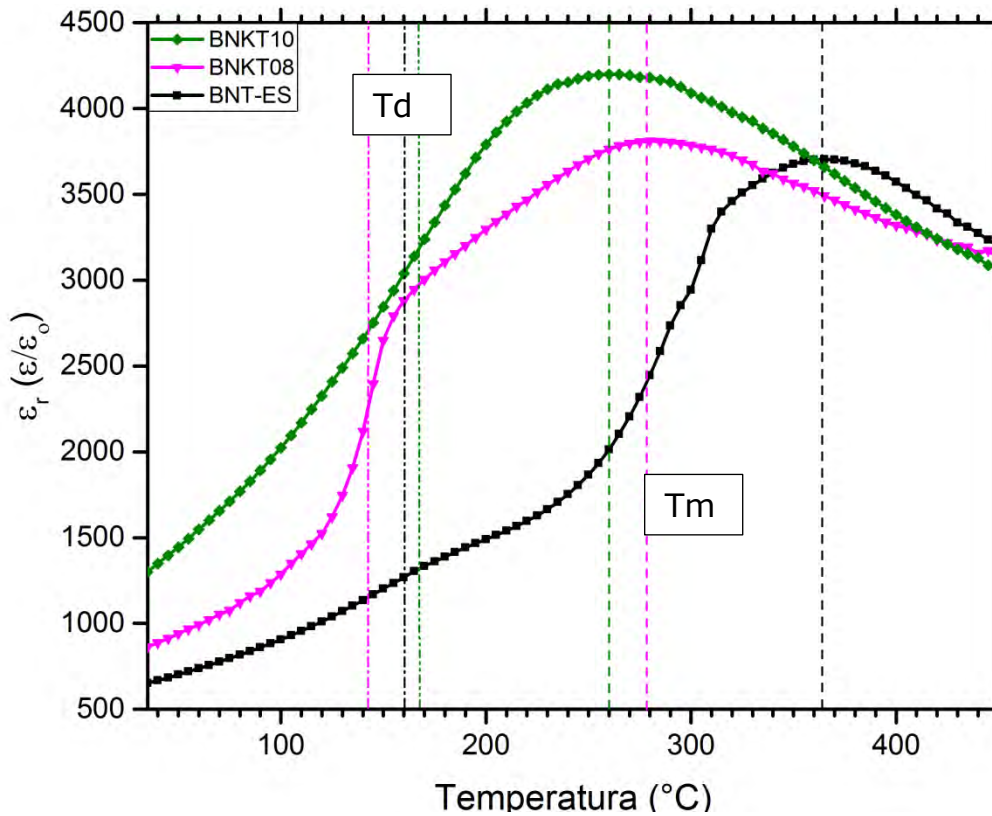


Figura 5.8. Comparación del comportamiento de la permitividad dieléctrica (a 1kHz) en función de la temperatura, pastillas de la solución sólida en las diferentes composiciones.

La temperatura máxima fue determinada aplicando el criterio de la primera derivada a la función $\varepsilon_r = f(T)$, encontrando el valor de temperatura en el que la derivada de permitividad se hace 0 podemos determinar T_m . Dichos valores se señalan en a figura 5.9.

Para determinar la temperatura de depolarización se debe seguir un método similar, pero en este caso con la segunda derivada de la permitividad, la temperatura a la cual la segunda derivada sea igual a cero será la temperatura de depolarización; una de las definiciones de T_d es la temperatura a la cual ocurre el mayor cambio en la polarización y por lo tanto es un punto de inflexión en la gráfica $\varepsilon_r = f(T)$.[35]. Los valores se señalan en la figura 5.10.

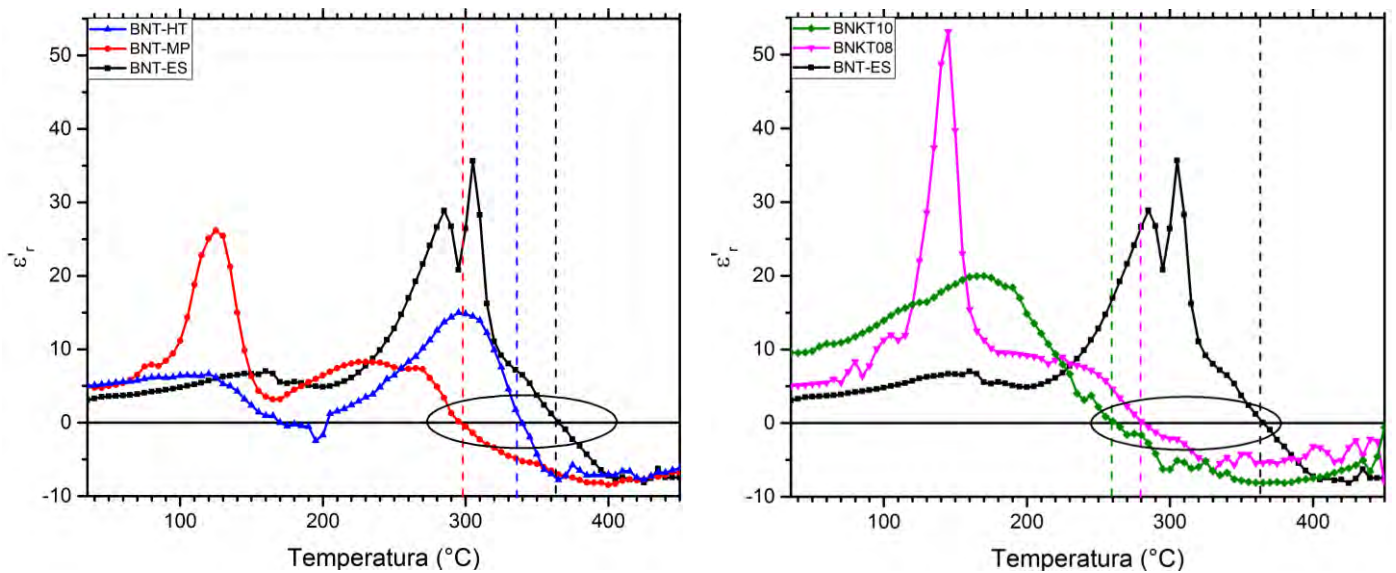


Figura 5.9. Representación gráfica de la primera derivada de la permitividad en función de la temperatura, tanto para el BNT como para la solución sólida.

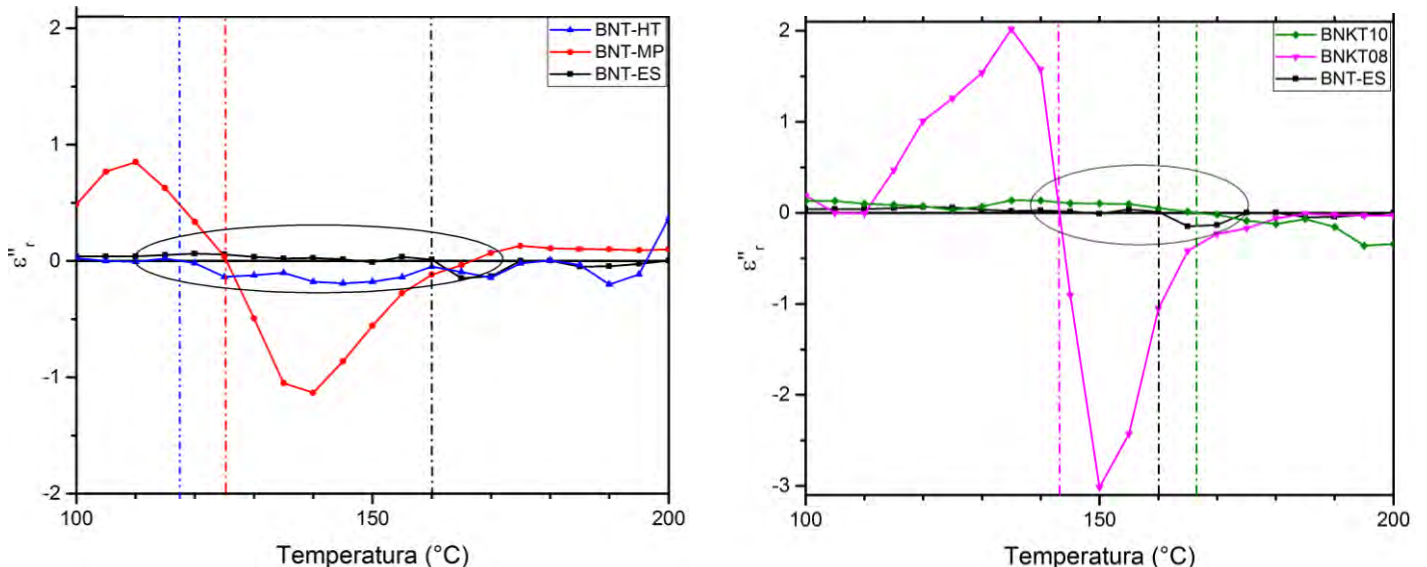


Figura 5.10. Representación gráfica de la segunda derivada de la permitividad en función de la temperatura, tanto para el BNT como para la solución sólida.

5.4 Ciclos de polarización en función de del campo eléctrico

En las figuras **5.11 a)** y **5.12 a)** podemos observar una aparente polarización diferente de 0 una vez que se retira el campo eléctrico aplicado, sin embargo, en las figuras **5.12 b)** y **5.12 b)** en las cuales se grafica la primera derivada de la polarización (conocida como capacitancia normalizada) en función del campo, vemos que todas las muestras exhiben el comportamiento característico de un resistor no lineal; en el caso de un material ferroeléctrico real se verían dos máximos que coincidirían con el campo coercitivo.

El comportamiento observado es también el comportamiento típico de un material relaxor, lo cual concuerda con lo esperado para un sistema tipo perovskita con sustitución en el sitio A. En el caso de la solución sólida, el efecto relaxor se incrementa aún más pues se está sustituyendo aún más el sitio A. Lo anterior concuerda con lo observado en las gráficas de permitividad en función de la temperatura.

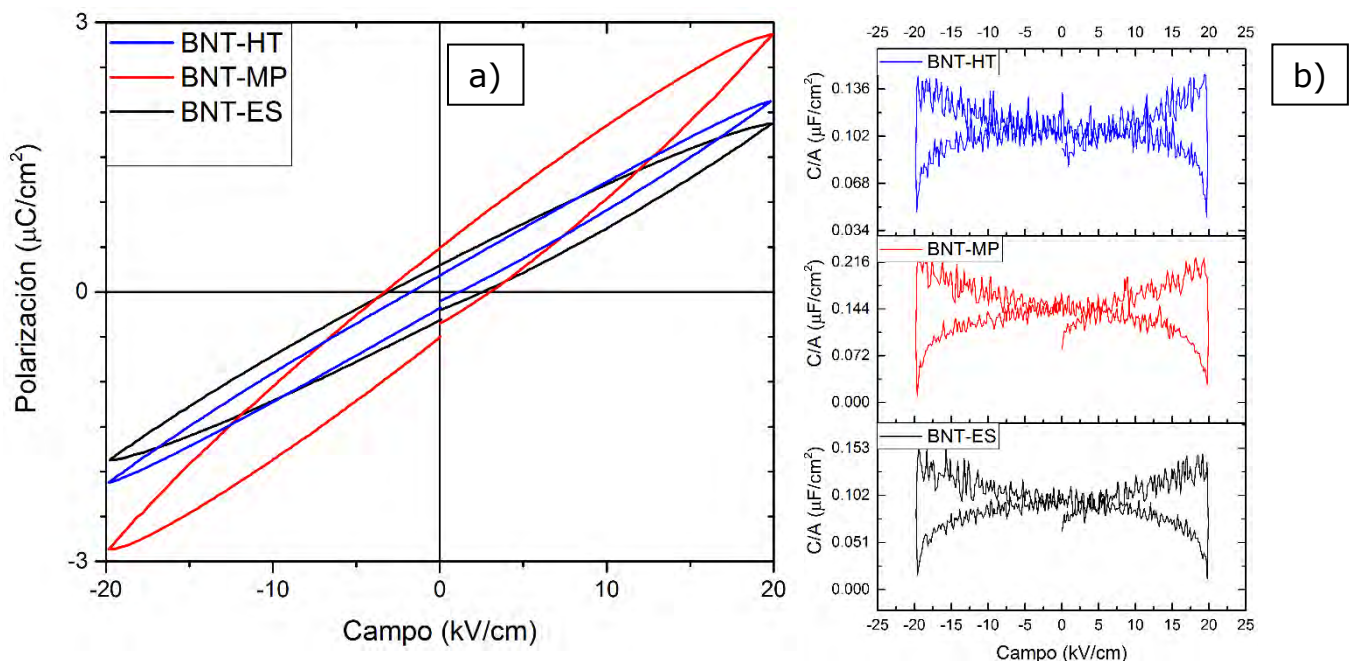


Figura 5.11 . a) ciclos de polarización en función del campo eléctrico para el BNT sintetizado por los diferentes métodos. b) 1ª derivada de la polarización en función del campo eléctrico.

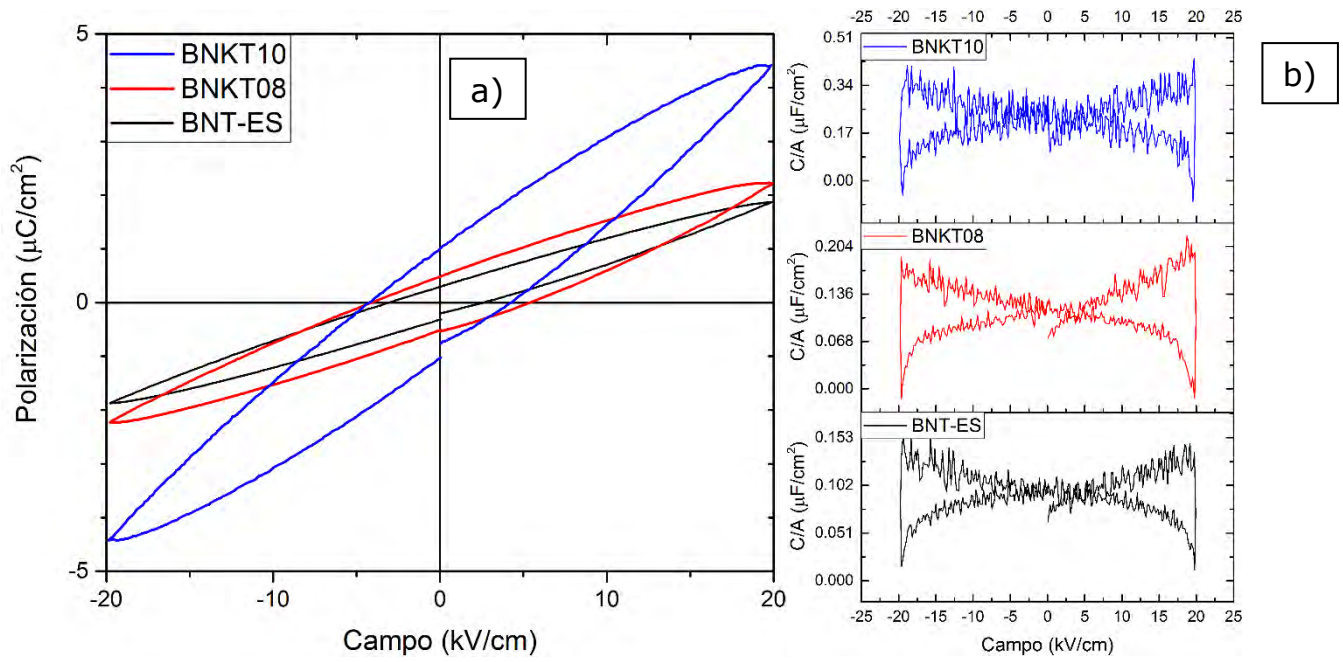


Figura 5.12. a) ciclos de polarización en función del campo eléctrico para la solución sólida en las distintas composiciones. b) 1ª derivada de la polarización en función del campo eléctrico.

5.5 Constantes piezoeléctricas

En la figura 5.13 se representa la resonancia observada al aplicar un barrido de frecuencias a en un voltaje en corriente alterna. El cambio abrupto significa que el material está absorbiendo energía a esa frecuencia.

Los datos obtenidos directamente del analizador de impedancias, como los que se muestran en la figura 5.13 son tratados para obtener los parámetros piezoeléctricos de acuerdo al método de Alemany et al. [32]

En la figura 5.14 tenemos los datos una vez tratados, donde los puntos en color azul representan la conductancia G (parte real de la admitancia) medida en cada punto, mientras que los puntos en negro, representan la resistencia R (parte real de la impedancia).

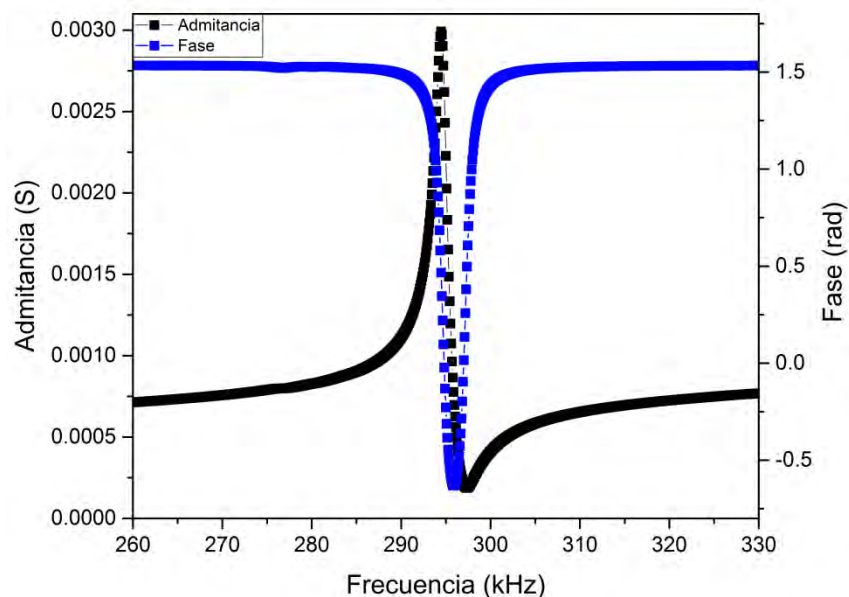


Figura 5.13. Gráfica de admitancia y Fase vs Frecuencia donde se observa el fenómeno de resonancia al aplicar un barrido de frecuencia eléctrica.

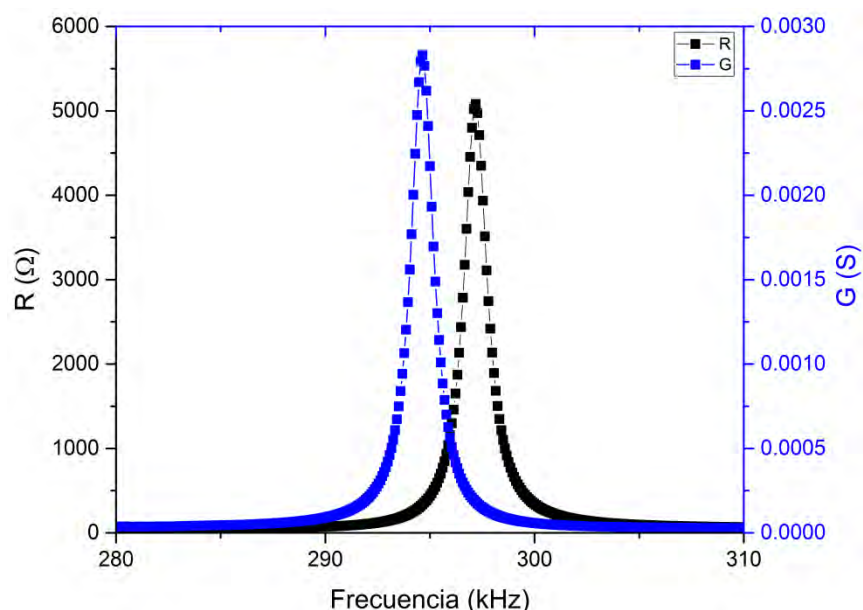


Figura 5.14. Gráfica obtenida por el método de Alemany para la determinación de parámetros piezoeléctricos. Muestra: BNT-ES.

En la tabla 5.4 se resumen los parámetros piezoeléctricos, tanto los obtenidos por el método cuasiestático: d_{33} , g_{33} y $\tan\delta$; así como los obtenidos mediante el método de resonancias: k_p , d_{31} , g_{31} .

Tabla 5.4. Resumen de los parámetros piezoeléctricos obtenidos

Muestra	d_{33} (pC/N)	g_{33} (Vm/N)	Tanδ (%)	k_p (%)	d_{31} (pC/N)	g_{31} (Vm/N)
BNT-ES	87	15.7	3.37	14.56	14.0	4.49
BNT-MP	79	7.5	4.32	17.13	22.3	4.09
BNT-HT	86	11.7	4.88	13.02	13.8	3.19
BNKT08	74	7.74	4.08	17.33	21.6	4.16
BNKT10	81	7.00	4.15	16.13	22.4	3.69
BNT-ES*[36]	95	-	5	-	-	-
BNT-HT*[37]	68	-	-	-	-	-
BNKT08*[38]	105	-	-	-	-	-
BNKT10*[38]	65	-	-	-	-	-

Los datos marcados con * son los que se reportan en la literatura para materiales obtenidos en condiciones similares, tanto de síntesis como de sinterización. Podemos ver que los valores d_{33} que se obtuvieron en este trabajo son cercanos a los reportados; la diferencia en el caso de BNT-ES y BNKT08, pueden deberse a que se utilizaron condiciones de polarización más intensas en los trabajos reportados.

Capítulo 6 Conclusiones

- Se logró sintetizar mediante reacción en estado sólido la solución sólida $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$, con 3 composiciones $x=0, 0.08$ y 0.10 , siendo las últimas dos composiciones próximas a la frontera de fase morfotrópica (MPB). Además, se obtuvieron pastillas con una densificación mayor al 95% y con una impureza minoritaria, que aparentemente no afecta en las propiedades eléctricas.
- La solución sólida con $x=0$ es decir $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se obtuvo por otros dos métodos adicionales de síntesis: Hidrotermal asistida por microondas. Con los polvos de ambos métodos se lograron obtener cerámicas con una densificación mayor al 95%. Al igual que con las pastillas de la solución sólida se observa una fase secundaria minoritaria. En ambos casos es muy probable que se deba a las pérdidas por evaporación de Bi, Na o K, dado que los tres elementos son altamente volátiles.
- Las muestras exhiben un comportamiento dieléctrico en función de la temperatura similar a lo reportado en otros trabajos, sin embargo, observamos T_m y T_d mayores a las reportadas para el BNT sintetizado por estado sólido. En las 5 muestras estudiadas observamos el comportamiento típico de los materiales relaxores, dado que la temperatura de transición, T_m ocurre de manera difusa.
- El comportamiento de la polarización en función del campo eléctrico nos indica que ninguna de las muestras estudiadas tiene propiedades ferroeléctricas, si no que se comportan como resistores no lineales al exhibir una aparente polarización remanente; como se mencionó antes esto puede deberse a que es necesario aplicar un campo eléctrico más alto al que se utilizó, esto para garantizar el completo alineamiento de los dominios.
- Las propiedades piezoeléctricas observadas en la solución sólida son similares a las reportadas en otros trabajos, sin embargo, se obtuvo una caracterización más completa al haber determinado los parámetros en el caso de una resonancia radial: k_p , d_{31} y g_{31} .

- Para la solución sólida, en general, la composición con la que se obtienen mejores propiedades piezoeléctricas es aquella con $x=0.10$, pues a pesar de tener un d_{33} ligeramente menor al de la solución con $x=0$, tiene una mayor k_p y un mayor d_{31} .
- En cuanto al BNT sintetizado por los diferentes métodos no se puede decir que uno sea el mejor, ya que el obtenido por estado sólido presenta un mayor d_{33} , sin embargo, el del método de Pechini tiene un mejor comportamiento ante una perturbación radial, y siendo el obtenido por el método hidrotermal un estado intermedio.
- Podemos concluir que tanto la variación en el método de síntesis como en la composición de la solución sólida tiene un efecto importante en las características de los cerámicos obtenidos, sobre todo en cuanto a morfología y tamaño de grano, lo cual, finalmente, se expresa en las propiedades eléctricas observadas.
- Como conclusiones personales me gustaría mencionar el gran aprendizaje que tuve sobre los diversos métodos de síntesis de cerámicos y, principalmente, del comportamiento eléctrico de los materiales durante la realización de este trabajo; pues hay una gran diferencia entre lo que aprendí en clases y laboratorios de docencia durante mi paso por Facultad de Química y trabajar directamente en un laboratorio de investigación.

Trabajo a futuro

- Realiza refinamiento Rietveld con el fin de obtener de manera precisa la estructura cristalina presente en cada muestra.
- Obtención de la solución sólida $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ mediante métodos alternativos de síntesis. Así como en otras composiciones que también sean cercanas a la frontera de fase morfotrópica.
- Estudiar la solución sólida entre BNT y otros materiales piezoeléctricos tales como KNN, BCTZ, etc.

Referencias bibliográficas

- [1] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, "Materials science and engineering.," *Science*, vol. 232, p. 1485, 1986.
- [2] B. Jaffe, W. J. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics," 1971.
- [3] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 6, pp. 1153–1177, 2009.
- [4] C. S. Chou, C. L. Liu, C. M. Hsiung, and R. Y. Yang, "Preparation and characterization of the lead-free piezoelectric ceramic of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ doped with CuO," *Powder Technol.*, vol. 210, no. 3, pp. 212–219, 2011.
- [5] X. Liu and X. Tan, "Crystal Structure and Electrical Properties of Lead-Free (1 - x)BaTiO₃ - x (Bi_{1/2} A_{1/2})TiO₃ (A = Ag,Li,Na,K,Rb,Cs) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 11, pp. 3425–3429, 2013.
- [6] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, "(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9B, pp. 2236–2239, 1991.
- [7] C.-S. Chou, C.-Y. Wu, R.-Y. Yang, and C.-Y. Ho, "Preparation and characterization of the bismuth sodium titanate (Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃) ceramic doped with ZnO," *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 3, pp. 358–365, 2012.
- [8] C.-S. Chou, R.-Y. Yang, J.-H. Chen, and S.-W. Chou, "The optimum conditions for preparing the lead-free piezoelectric ceramic of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ using the Taguchi method," *Powder Technol.*, vol. 199, no. 3, pp. 264–271, 2010.
- [9] Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "Phase diagrams and electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based solid solutions," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 12, p. 124106, 2008.
- [10] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, and N. Tatsuhiko, "Lead-free piezoceramics," *Nature*, vol. 432, no. November, pp. 84–87, 2004.
- [11] C. S. Chou, J. H. Chen, R. Y. Yang, and S. W. Chou, "The effects of MgO doping and sintering temperature on the microstructure of the lead-free piezoelectric ceramic of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃," *Powder Technol.*, vol. 202, no. 1–3, pp. 39–45, 2010.
- [12] K. Kanie *et al.*, "Size-Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Sodium and Bismuth Potassium Titanates Fine Particles and Application to Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 7, pp. 1396–1401, 2011.
- [13] M. Hagiwara and S. Fujihara, "Fabrication of dense (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ ceramics using hydrothermally derived fine powders," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 18, pp. 5970–5977, 2015.
- [14] M. Nemoto, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "Fabrication and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented (Bi_{1/2} K_{1/2})TiO₃ -BaTiO₃ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 5, pp. 3829–3832, 2008.

- [15] D. L. West and D. A. Payne, "Preparation of $0.95\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 \cdot 0.05\text{BaTiO}_3$ Ceramics by an Aqueous Citrate-Gel Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 1, pp. 192–194, 2003.
- [16] W. Liming *et al.*, "Hydrothermal Synthesis of Tetragonal BaTiO_3 Nanotube Arrays with High Dielectric Performance," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 6, pp. 4224–4228, 2014.
- [17] Y. J. Ma, J. H. Cho, Y. H. Lee, and B. I. Kim, "Hydrothermal synthesis of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 1, pp. 5–8, 2006.
- [18] E. Mercadelli, C. Galassi, A. L. Costa, S. Albonetti, and A. Sanson, "Sol-gel combustion synthesis of BNBT powders," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 39–45, 2008.
- [19] E. Mercadelli, A. Sanson, C. Capianni, A. L. Costa, and C. Galassi, "Influence of the synthesis route on the properties of BNBT ceramics.," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 73–78, 2009.
- [20] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [21] H. Nagata and T. Takenaka, "Additive BNT Ferroelectric Ceramics," vol. 21, pp. 1299–1302, 1993.
- [22] Z. F. Li, C. L. Wang, W. L. Zhong, J. C. Li, and M. L. Zhao, "Dielectric relaxor properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics prepared by sol-gel method," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 4, p. 2548, 2003.
- [23] K. Suthar, "Thermal and Structural Characterization of Lead Free Relaxor Bismuth Sodium Titanate: Processing Optimization for Phase Pure Material," vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2013.
- [24] A. R. West, *Solid State Chemistry*. 2014.
- [25] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [26] M. M. Lencka, M. Oledzka, and R. E. Riman, "Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Bismuth Titanates Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium," vol. 12, no. April, pp. 1323–1330, 2000.
- [27] B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, and J. Poortmans, "Liquid-selenium-enhanced grain growth of nanoparticle precursor layers for CuInSe_2 solar cell absorbers," *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 15, no. February 2013, pp. 659–676, 2007.
- [28] K. Sairam *et al.*, "Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 42, pp. 185–192, 2014.
- [29] J. F. Li, K. Wang, B. P. Zhang, and L. M. Zhang, "Ferroelectric and

- piezoelectric properties of fine-grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 2, pp. 706–709, 2006.
- [30] O. Guillon *et al.*, "Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014.
- [31] A. Salehi *et al.*, "Spark Plasma Sintering," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–24, 2015.
- [32] A. M. González and C. Alemany, "Determination of the frequency dependence of characteristic constants in lossy piezoelectric materials," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 9, pp. 2476–2482, Sep. 1996.
- [33] M. Spreitzer, M. Valant, and D. Suvorov, "Sodium deficiency in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 185–192, 2007.
- [34] T. Motohashi and T. Kimura, "Development of texture in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ prepared by reactive-templated grain growth process," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3633–3636, 2007.
- [35] E. M. Anton, W. Jo, D. Damjanovic, and J. Rdel, "Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 9, 2011.
- [36] K. Pengpat *et al.*, "Phase formation and electrical properties of lead-free bismuth sodium titanate-potassium niobate ceramics," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 241–245, 2008.
- [37] J.-F. Trelcat, S. d'Astorg, C. Courtois, P. Champagne, M. Rguiti, and A. Leriche, "Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 11, pp. 1997–2004, 2011.
- [38] W. Zhao, H. P. Zhou, Y. K. Yan, and D. Liu, "Morphotropic Phase Boundary Study of the BNT-BKT Lead-Free Piezoelectric Ceramics," *Key Eng. Mater.*, vol. 368–372, pp. 1908–1910, 2008.