



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

*Síntesis y estudio de las propiedades
eléctricas de la solución sólida*
 $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$

Tesis

Que para obtener el título de

Química

Presenta

Liliana Genis Salinas



Ciudad Universitaria, CDMX. 2021



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:	Profesor	Gustavo Tavizón Alvarado
Vocal:	Profesor	José Martín Enrique Carreto Cortés
Secretario:	Profesor	Armando Reyes Montero
1era. Suplente:	Profesora	Tania Ariadna García Mejía
2do. Suplente:	Profesor	Emilio Pradal Velázquez

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Laboratorio B002, Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

Dr. Armando Reyes Montero

Sustentante:

Liliana Genis Salinas

Agradecimientos

Agradezco generosamente a la Universidad Nacional Autónoma de México. Es un gran orgullo pertenecer a tan distinguida institución.

A la Facultad de Química por enriquecer mi conocimiento y formación.

Muchas gracias a la Dra. Ma. Elena Villafuerte por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo y por transmitir con tanta pasión y dedicación sus conocimientos.

Al Dr. Armando Reyes, quien desde el primer día ha compartido conmigo de su sabiduría y entusiasmo. Gracias por su asesoramiento y apoyo.

Al Dr. Federico González y al LDRX (T-128) de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, por permitirme utilizar el laboratorio para realizar la caracterización estructural de mis muestras. Asimismo, agradezco al Dr. Omar Novelo del Instituto de Investigaciones en Materiales por las sesiones de SEM para la caracterización microestructural.

Al equipo de trabajo del laboratorio de Química de Materiales Cerámicos, Brenda, Dayana y Erik por su compañerismo y colaboración.

A la Dra. Lorena Pardo y al Dr. Amador González, que apoyaron y aportaron a esta investigación.

Al jurado designado para la revisión y evaluación de la presente tesis por sus valiosas contribuciones.

Gracias al proyecto PAPIIT-UNAM IN109018 y al programa PAEP por su apoyo en la compra de material de laboratorio necesario para esta investigación.

Dedico esta tesis a mis padres y mis hermanas, quienes son el motivo de cada logro y quienes imprimen cada día, una enseñanza. Gracias por su infinito amor.

A Maciel y Adad, por su inmenso corazón.

A Joaquín, por la hermosa coincidencia y por tu inigualable amor. Gracias por estar conmigo.

A mis amigas de primer semestre, Mariana, Daniela, Pau, Yes y Ana, por las divertidas vivencias a lo largo de tanto tiempo.

A Marco, por el gran significado que tiene tu amistad.

A Susi Reyes, porque aún en la distancia, sé que tu amistad perdurará.

A mis amigos de Ciencias, Mata e Iván, gracias por su apoyo; sin ustedes, Ciencias no habría sido lo mismo.

A Enrique, por tus consejos y palabras alentadoras.

A cada uno de mis amigos y maestros dentro y fuera de la Facultad, muchísimas gracias.

Contenido

Introducción	1
1. Antecedentes.....	4
1.1. Titanato de bario.....	7
1.2. Ferrita de bismuto.....	9
2. Marco teórico	14
2.1. Clasificación de materiales	14
2.1.1. Polímeros.....	15
2.1.2. Metales y aleaciones	15
2.1.3. Cerámicas	16
2.2. Propiedades eléctricas de las cerámicas.....	16
2.2.1. Dieléctricos	16
2.2.2. Piezoelectricidad.....	17
2.3. Estructura cristalina de los materiales cerámicos	20
2.3.1. Estructura tipo perovskita	24
2.3.2. Perovskitas ferroeléctricas	24
2.4. Soluciones sólidas	25
2.5. Síntesis y procesamiento de polvos cerámicos	26
2.5.1. Método en estado sólido	26
2.5.2. Método hidrotermal	27
2.5.3. Molienda.....	29

2.5.4. Conformación y sinterizado	31
2.6. Técnicas de caracterización estructural de materiales cerámicos	32
2.6.1. Difracción de Rayos X.....	32
2.6.2. Microscopía electrónica de barrido.....	36
2.7. Determinación de propiedades ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas de materiales cerámicos	38
3. Metodología experimental.....	42
3.1. Método de síntesis en estado sólido	42
3.2. Método de síntesis hidrotermal asistido por microondas	43
3.3. Conformado y sinterización	46
3.4. Caracterización estructural y microestructural	46
3.5. Determinación de propiedades eléctricas	48
3.5.1. Permitividad dieléctrica y tangente de pérdidas dieléctrica.....	48
3.5.2. Propiedades ferroeléctricas	49
3.5.3. Parámetro piezoeléctrico d_{33}	49
4. Resultados y análisis de resultados.....	50
4.1. Síntesis.....	50
4.2. Análisis estructural y microestructural.....	51
4.3. Determinación de propiedades eléctricas.....	56
4.3.1. Permitividad y tangente de pérdidas dieléctrica	56
4.3.2. Propiedades ferroeléctricas	59
4.3.3. Propiedades piezoeléctricas.....	63
5. Conclusiones.....	68
Bibliografía	70

“La ciencia hace a la gente tratar de luchar desinteresadamente para llegar a la verdad y la objetividad, enseña a la gente a aceptar la realidad, con asombro y admiración, por no mencionar el asombro y la alegría que el orden natural de las cosas produce en el verdadero científico”.

-Lise Meitner

Introducción

“Mediante el trabajo ha sido como la mujer ha podido franquear la distancia que la separa del hombre. El trabajo es lo único que puede garantizarle una libertad completa”.

-Simone de Beauvoir

El continuo desarrollo de diversas tecnologías y materiales, impulsado por un constante mejoramiento y preservación del medio ambiente, ha surgido como el principal detonante para generar materiales alternativos en la creación de nuevos dispositivos electrónicos. Dentro de esta generación de componentes, los materiales electrocerámicos son capaces de adaptarse en un amplio intervalo de usos técnicos. Sus excelentes propiedades eléctricas vienen impuestas por una estrecha relación entre sus características estructurales y microestructurales, así como la manipulación de diversas variables usadas durante su procesamiento.

Los materiales cerámicos (sólidos inorgánicos no metálicos) han existido a lo largo de la historia, siendo parte fundamental de la humanidad desde el principio de las civilizaciones. La palabra “cerámica” se deriva del griego *kéramos* que significa arcilla. Con el paso de los años y la aparición de nuevas tecnologías aplicadas en distintos medios electrónicos surgen las cerámicas avanzadas. Estas, a diferencia de las cerámicas tradicionales muestran diferencias marcadas en cuanto al control de su procesamiento, composición química y propiedades; de forma general son obtenidas con características específicas para aplicaciones a detalle.

Los materiales multiferróicos constituyen un tipo de materiales que se caracterizan por exhibir propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas de manera simultánea en una misma fase. El acoplamiento entre ambas características en un mismo material puede dar lugar al efecto magnetoelectrico, en el cual la dirección de la magnetización puede cambiar debido a un campo eléctrico aplicado y viceversa. El $BiFeO_3$ (BF), es un material de mucha importancia en los sistemas multiferróicos. En contraparte el $BaTiO_3$ (BT), es un material muy utilizado en sistemas eléctricos debido a sus elevadas características piezoeléctricas y ferroeléctricas. La formación de una solución sólida de estos dos compuestos comprenderá el estudio de un material con propiedades y ventajas de ambos materiales.

El presente proyecto de tesis plantea la síntesis, procesamiento y sinterización de un material a partir de BF en solución sólida con BT , del tipo $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ por el método convencional (estado sólido), y un método de química suave: hidrotérmal asistido por microondas. Una vez obtenido el material, se caracteriza estructural y microestructuralmente mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía. Como un último procedimiento se estudia el efecto del BT en las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas finales.

Motivación

La industria de los materiales con propiedades eléctricas ha basado su uso durante mucho tiempo en el titanato zirconato de plomo, un material con extraordinarias propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas pero con efectos negativos hacia el medio ambiente, los cuales han ido en aumento derivado del uso de metales pesados. El desarrollo de nuevas ciencias aplicadas y su creciente demanda, motivado por el mejoramiento y preservación del ecosistema, ha impulsado el uso de materiales alternativos en el área de dispositivos electrónicos, con especial interés en el BF , por tratarse de un material con propiedades multiferróicas, y que en solución sólida con diversos óxidos del tipo perovskita, es posible obtener un novedoso cerámico con múltiples aplicaciones.

Objetivo general

Determinar y analizar las propiedades eléctricas en cerámicas eléctricas de tipo $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ con respecto al método de síntesis y a las variables usadas para su procesado.

Objetivos particulares

Sintetizar la solución sólida $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ con $x=0.26, 0.30$ y 0.33 mediante síntesis por estado sólido y por el método hidrotermal asistido por microondas con $x=0.30$ y procesarlas para obtener una cerámica pura.

Caracterizar por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) las pastillas obtenidas y determinar el efecto que tiene la concentración de $BaTiO_3$ (BT) en la solución sólida con $BiFeO_3$ (BF).

Determinar los parámetros dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos característicos de este material en función de la temperatura y frecuencia.

Establecer las características que cada método de síntesis otorga con relación a la microestructura y propiedades eléctricas de las cerámicas $(1 - x)BF - xBT$.

1. Antecedentes

"Nada en esta vida debe asustarnos, sólo debe ser comprendido. Es tiempo de entender más, para que temamos menos".

-Marie Curie

Los materiales cerámicos tradicionales tienen una amplia gama de propiedades y las llamadas cerámicas avanzadas aportan propiedades químicas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, entre otras. Como consecuencia, se han producido diversas tecnologías actuales, a partir del rápido desarrollo que se ha originado en este campo de estudio.

En general, los materiales cerámicos tienen alta resistencia eléctrica así como altas constantes dieléctricas. De entre estos materiales, los llamados dieléctricos se usan como capacitores (almacenadores de energía), para mejorar el desempeño de un dispositivo semiconductor, como osciladores resonadores, en transformadores eléctricos para ayudar en el proceso de enfriamiento, entre muchas otras aplicaciones.

Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad por Valasek hace cien años en la sal de Rochelle ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$), los materiales que poseen dicha propiedad han sido bastante utilizados en novedosos dispositivos electrónicos. Durante la Segunda Guerra Mundial, su uso se centró en la detección de submarinos (sonares) pero conforme se ha ido entendiendo el fenómeno, se han encontrado aplicaciones en otros campos de la tecnología: recolección de energía, como sensores térmicos, transductores ultrasónicos,

filtros en radio y comunicación, transductores para diagnóstico médico, encendedores de gas, motores ultrasónicos, válvulas de luz electroóptica, memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAMs, por sus siglas en inglés), memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM, por sus siglas en inglés) etcétera [Bowen et al., 2013; Haertling, 1999; Scott, 2007].

Actualmente existen más de 700 materiales ferroeléctricos, muchos de los cuales se basan en óxidos inorgánicos siendo los de mayor uso el titanato zirconato de plomo ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, con $0 < x < 1$) (PZT) por sus elevados coeficientes piezoeléctricos (ver tabla 1.1), así como el titanato de bario ($BaTiO_3$).

Propiedades	Valor
Densidad	7.1 g/cm ³
Coefficiente piezoeléctrico (d ₃₃)	130 pC/N
Constante dieléctrica relativa (ε)	330
Factor de disipación (tan δ)	1.2 %

Tabla 1.1. Propiedades eléctricas de la solución sólida $Pb(Zr_{0.55}Ti_{0.45})O_3$ [Jaffe et al., 1954].

El titanato zirconato de plomo, PZT, es una solución sólida de dos compuestos: el titanato de plomo ferroeléctrico ($PbTiO_3$) y el zirconato de plomo antiferroeléctrico ($PbZrO_3$). Se trata de un cerámico policristalino de la familia de las perovskitas, de fórmula general ABO_3 , donde el catión Pb^{2+} ocupa los vértices del cubo (sitios A), los cationes Zr^{4+} o Ti^{4+} el centro de la estructura cúbica (sitios B) y el anión O^{2-} el centro de cada una de las caras del cubo [Panda y Sahoo, 2015]. De igual manera, según su diagrama de fases, tiene una estructura tetragonal para composiciones ricas en Ti (Ti: Zr < 52:48) y romboédrica para composiciones ricas en Zr (Ti:Zr > 46:54). Ambas fases, la tetragonal y romboédrica, coexisten en las composiciones intermedias en el *límite de fase morfotrópica*¹ (MPB por sus siglas en inglés). A condiciones normales de presión y temperatura, dicho límite es aproximadamente con 47% de Ti y 53% de Zr. Como se puede ver en la figura 1.1, el MPB es comúnmente representado por una línea en el diagrama de fases, sin embargo se ha

¹ El término *límite de fase morfotrópica* se refiere a la transición entre las fases ferroeléctricas tetragonal y romboédrica como resultado de la variación en las composiciones o debido a la aplicación de presión mecánica. En la vecindad de la MPB, la estructura cristalina cambia abruptamente y las propiedades ferroeléctricas así como las propiedades electromecánicas son máximas.

observado que las fases tetragonal y romboédrica coexisten en un número finito de composiciones cerca del MPB y dependiendo de los precursores, las condiciones de la síntesis, entre otras [Panda y Sahoo, 2015].

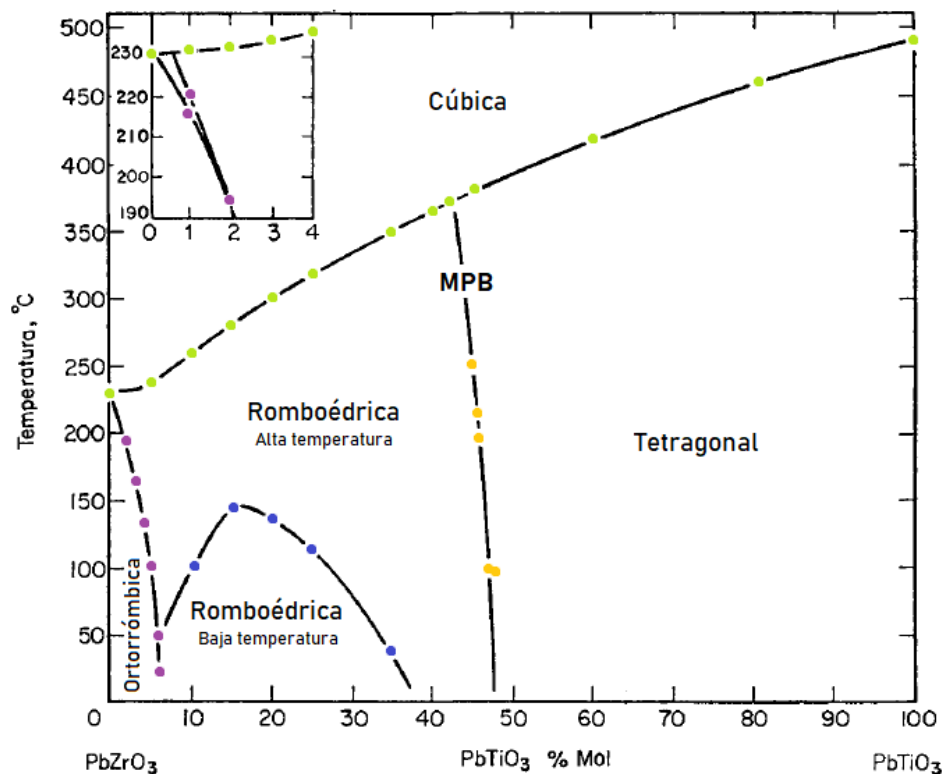


Figura 1.1. Diagrama de fases de PZT. Las estructuras romboédricas y la tetragonal son fases ferroeléctricas, la estructura ortorrómbica es antiferroeléctrica y la cúbica es paraeléctrica [imagen adaptada de Jaffe et al., 1971].

Hoy en día el PZT es considerado el material más estudiado y ampliamente usado como piezoeléctrico. Sin embargo, durante el proceso de calcinación y sinterización, se libera óxido de plomo, que es un compuesto altamente tóxico pues se volatiliza y permanece por largos periodos en la atmósfera, lo que eventualmente provoca que se acumule y sea absorbido por la flora y fauna del ecosistema causando diversos problemas ambientales. Como una respuesta de diversas instituciones gubernamentales, principalmente en países europeos como Alemania, Países Bajos, Noruega e Inglaterra, se ha restringido e incluso prohibido su uso para mitigar la emisión de materiales peligrosos al ambiente.

A partir de esas legislaciones (RoHS² y WEEE³, por dar algunos ejemplos), ha crecido el interés por producir materiales que eviten el uso de sustancias tóxicas, por lo que en los últimos años se ha hecho una extensa investigación de posibles candidatos que presenten características similares e incluso mayores a las del PZT. Este tipo de materiales incluyen el titanato de bario (BT), titanato de sodio bismuto (BNT), titanato de potasio bismuto (BKT), niobato de sodio, niobato de sodio potasio (KNN). Estos materiales libres de plomo fueron desarrollados alrededor del año 1955, al tiempo en que se descubrió el PZT.

1.1. Titanato de bario

El titanato de bario, $BaTiO_3$, ha sido un material de vasto interés por más de 70 años debido a sus diversas y atractivas propiedades. En primer lugar, se trata de un óxido química y mecánicamente estable, en segundo lugar porque posee propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y por debajo de ella, además de tener una elevada constante dieléctrica y bajas pérdidas, y finalmente gracias a que se puede sintetizar fácilmente y prepararse en forma de un cerámico policristalino. Sus aplicaciones más notables van desde capacitor y capacitor multicapa, hasta dispositivos para almacenar energía.

Como muchos óxidos, el *BT* adopta una estructura cristalina de perovskita, y dicha estructura puede llegar a deformarse de tal manera que se dan una serie de transiciones de fase debido a las cuales pueden atribuirse las propiedades ferroeléctricas que lo caracterizan.

La Temperatura de Curie, T_C , (temperatura de transición entre la fase ferroeléctrica y la fase paraeléctrica de un material) de esta cerámica es de 120 °C, por encima de esta temperatura y hasta los 1460 °C, la estructura cúbica (fase paraeléctrica) es estable. En el intervalo de los 5 °C y hasta los 120 °C, se encuentra una estructura tetragonal (fase ferroeléctrica), de -90 °C a 5 °C aparece una fase ortorrómbica y por debajo de los -90 °C la fase que es estable es la romboédrica (ver figura 1.2) [Jona y Shirane, 1993].

² *Restricion of Hazardous Substances in ELectrical and ELectronic Equipment*. Normas de la UE que restringen el uso de sustancias peligrosas en equipos eléctricos y electrónicos para proteger el medio ambiente y la salud pública.

³ *Waste from Electrical and ELectronic Equipment*. Normas de la UE sobre el tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, para contribuir a la producción y el consumo sostenibles.

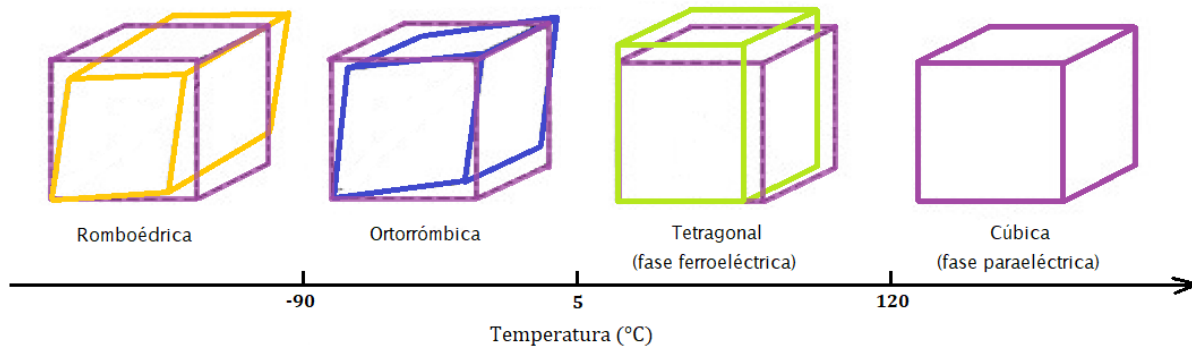


Figura 1.2. Estabilidad de celdas unitarias con respecto a la temperatura de las cuatro fases de $BaTiO_3$. La celda color violeta indica la celda cúbica original [Jona y Shirane, 1993].

Varios estudios, han concluido que las propiedades del BT así como de las aplicaciones finales, dependen directamente de las rutas de síntesis y de las condiciones de sinterización. Los métodos de síntesis más usados son el de estado sólido y mecano-síntesis, y algunos en fase acuosa como sol-gel, hidrotermal, coprecipitación y el llamado método Pechini [Vijatović et al., 2008].

Algunos valores piezoeléctricos representativos, k_p (*factor de acoplamiento electromecánico radial*, indica la eficacia con la que un material piezoeléctrico convierte la energía mecánica en eléctrica y viceversa), d_{33} y d_{31} (*carga piezoeléctrica*, se refiere a la polarización generada por unidad de tensión mecánica, T , aplicada a un material piezoeléctrico, o la deformación mecánica, S , que experimenta el material al momento de aplicar un campo eléctrico) para este cerámico son 0.36, 190 pC/N y -78 pC/N, respectivamente, según los reportado por Jona y Shirane [1993], Haertling [1999], Filho [2006] y Kong et al. [2008]. Además, Stojanovic et al. [2005], reportaron las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del BT preparado por el método de síntesis mecanoquímica encontrando que el valor de la permitividad a 100 kHz fue de 2500 a temperatura ambiente y de 7500 en la T_c siendo esta de 135°C. Dichas propiedades se pueden observar en la figura 1.3. De acuerdo al ciclo de histéresis de la imagen, obtenido a temperatura ambiente, se observa un gráfico típico para materiales ferroeléctricos, con polarización remanente de 2.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y campo coercitivo de 1060 kV/cm.

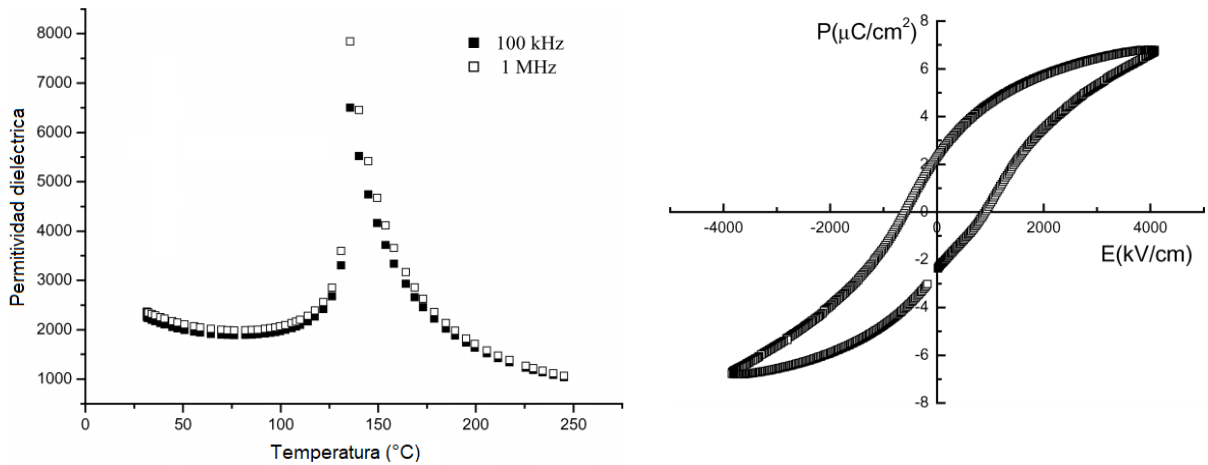


Figura 1.3. Propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de la cerámica BaTiO_3 preparada por síntesis mecanoquímica. Imagen adaptada [Stojanovic et al., 2005].

1.2. Ferrita de bismuto

Otro de los materiales cerámicos con estructura perovskita de importancia tecnológica es la ferrita de bismuto (BF), pues presenta tanto propiedades ferroeléctricas como ferromagnéticas a temperatura ambiente, por lo que es considerado un material multiferróico prometedor.

Su estructura cristalina está distorsionada en la dirección $[111]$, lo cual genera el comportamiento multiferróico característico de este material. La polarización electrónica en la BF es causada por el par electrónico libre en el orbital $6s^2$ del Bi^{3+} que ocupa el sitio A de la estructura cristalina, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} el cual posee electrones desapareados [Rojac et al., 2014]. Al mismo tiempo, la BF es el único material cerámico que presenta dicho comportamiento multiferróico por encima de la temperatura ambiente, lo que ha incrementado el interés en su estudio dado que amplía las posibilidades en sus aplicaciones.

Diversos estudios de análisis térmico diferencial e investigaciones de carácter cinético, muestran que la reacción de una mezcla equimolar de Bi_2O_3 con Fe_2O_3 es complicada: por debajo de 675°C la reacción no se lleva a cabo completamente, pero por otro lado, a partir de 675°C y hasta 825°C este óxido se descompone muy lentamente en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, mientras que a temperaturas mayores de 830°C la ferrita se separa con rapidez en $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (figura 1.4).

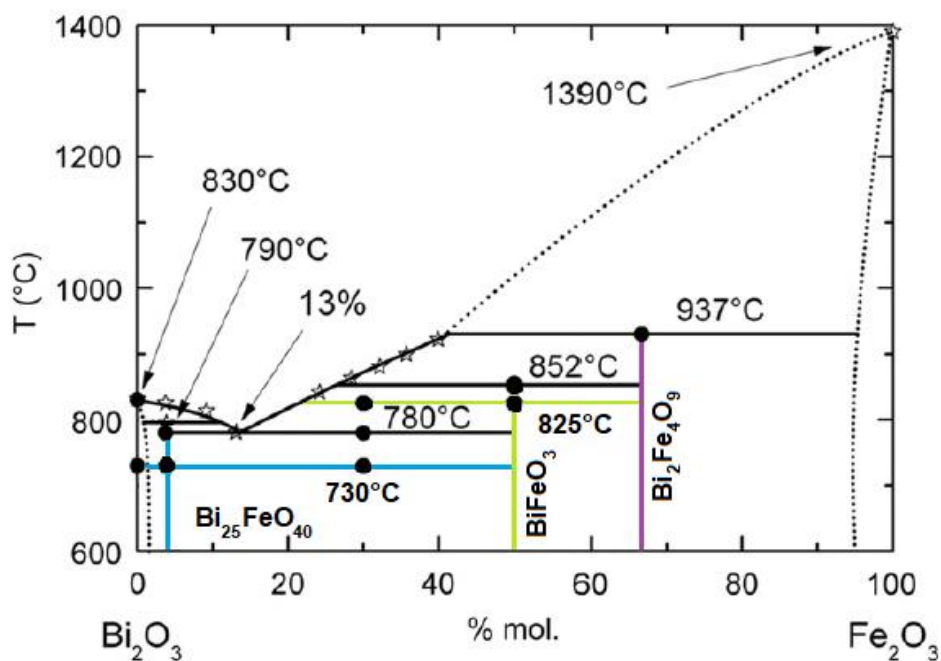
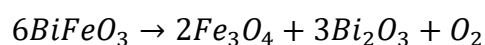


Figura 1.4. Diagrama de fases de la mezcla entre Bi_2O_3 y Fe_2O_3 . Las líneas punteadas indican que no hay datos experimentales para esas zonas de equilibrio. Imagen adaptada [Lu et al., 2011].

Algunos trabajos previos que reportan la síntesis de dicha ferrita usando reacciones en estado sólido, afirman que es necesario un exceso de Bi_2O_3 con el fin de prevenir la formación de $Bi_2Fe_4O_9$, pero la desventaja que presenta este método es que se forma una gran cantidad de $Bi_{25}FeO_{39}$, el cual no puede separarse del BF con un rendimiento aceptable [Lebeugle et al., 2007].

Es muy probable que en el proceso de síntesis, las fases secundarias que aparecen tiendan a nuclearse en los bordes del grano; incluso se ha discutido que el BF es de hecho una fase metaestable en aire, con impurezas visibles que aparecen por debajo del punto de fusión. A temperatura ambiente y bajo un campo eléctrico de alrededor de 200 kV/cm (lo común para películas delgadas), la BF se descompone y aparece Fe_3O_4 (magnetita) como subproducto por medio de la siguiente reacción [Catalan y Scott, 2009]:



Otras investigaciones apuntan a que se requieren materiales precursores de alta pureza (>99.9995%) para obtener fases libres de impurezas. Con el objetivo de superar dichas dificultades se ha optado por sustituir el método en estado sólido por métodos como sol-gel, [Chen et al., 2006; Kim et al., 2005], Pechini [Ghosh et al., 2005; Luo y Maggard, 2006] coprecipitación [Ke et al., 2011], *spark plasma* [Mazumder et al., 2009] e hidrotermal [Liu et al., 2011] o hidrotermal asistido por microondas [Prado-Gonjal et al., 2009].

Una vez sintetizado este material, sus múltiples aplicaciones se deben a que es un óxido cuya temperatura de transición de fase ferroeléctrica (T_C) se encuentra a 870°C, y por debajo de los 370°C se trata de un material antiferromagnético (T_N ⁴). Desde un punto de vista experimental, determinar las propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente es una tarea difícil ya que se ha observado que las mediciones eléctricas son muy sensibles a la presencia de granos de frontera en muestras policristalinas e impurezas como inclusiones en cristales individuales. Dichos defectos, proveen de una mayor conductividad al BF puro, ocasionando altas corrientes de fuga, las cuales generalmente impiden la aplicación de campos eléctricos grandes en la muestra, por lo que hacer las mediciones de ciclos de histéresis es un procedimiento complicado [Lebeugle et al. 2007].

Varios estudios teóricos predicen un valor grande de actividad ferroeléctrica que se encuentra entre los 90 y 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, consistente con el desplazamiento atómico de los iones Bi^{3+} y Fe^{3+} [Neaton et al. 2005]. Otros autores reportan valores experimentales de polarización de 8.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ en muestras cerámicas y de 50-90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ en películas delgadas [Wang et al. 2003], ambas mediciones hechas a temperatura ambiente. Según dichas investigaciones, es difícil obtener gráficos P - E debido a la presencia de impurezas en la muestra por encima de los -83°C.

⁴ *Temperatura de Néel*, es la temperatura a la cual un material deja de ser antiferromagnético y empieza a convertirse en un material paramagnético, es decir, por encima de esta temperatura se destruye el orden macroscópico de los dominios magnéticos dentro del material.

Zhang y colaboradores [2005], obtuvieron un cerámico de *BF* sintetizado por estado sólido a 860 °C pero con un proceso de enfriamiento rápido, llamado “quenching”, con el que lograron un valor de $2P_r$ de 23.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ bajo un campo eléctrico de 155 kV/cm (ver figura 1.5), un valor de polarización menor para los reportados para películas delgadas pero mayor para los cerámicos en bulto.

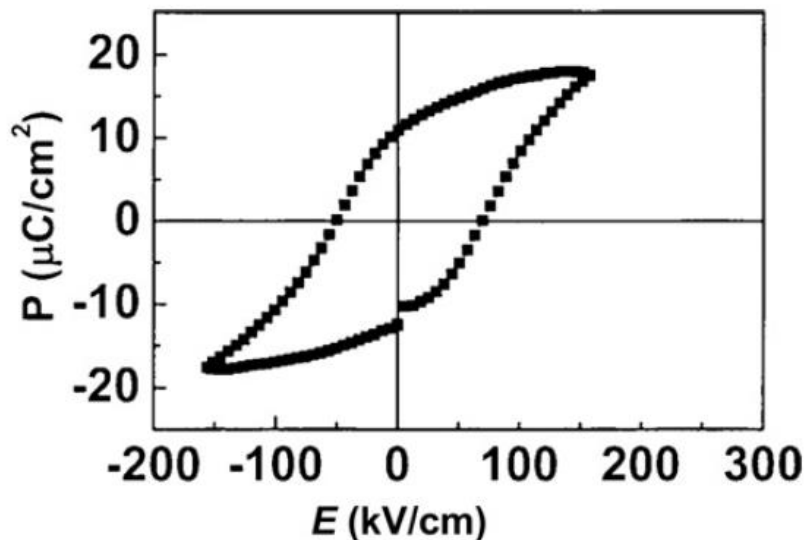


Figura 1.5. Curva de histéresis ferroeléctrica de BiFeO_3 sintetizado por estado sólido seguido de un proceso de enfriamiento rápido (“quenching”).
Imagen tomada de Zhang et al. [2005].

En cuanto a las propiedades dieléctricas de este material, se han hecho investigaciones que arrojan resultados en los que su constante dieléctrica se encuentra alrededor de 30 [Catalan y Scott, 2009] posiblemente debido a la transición de la fase ferroeléctrica-paraeléctrica, lo que también explicaría el valor bajo del parámetro piezoeléctrico, pues se ha comparado con los valores de otras perovskitas ferroeléctricas como BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ y $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ cuyos valores son de los más elevados dentro de las perovskitas ferroeléctricas.

Al momento de sintetizar la *BF* es importante tomar en cuenta ciertas características del material (la microestructura, el tamaño, el crecimiento del grano, así como la geometría del límite del grano de la muestra sinterizada) para poder determinar las características eléctricas y magnéticas finales. Asimismo la evaporación de fases o iones es determinante para la obtención de una adecuada estequiometría en el material, por ello se ha buscado optimizar el proceso de síntesis de los materiales mediante la sustitución del ion Bi^{3+} así

como del ion Fe^{3+} e incluso con la formación de soluciones sólidas, por ejemplo con $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, $NaNbO_3$, entre otros, siendo este último un método para estabilizar la estructura de perovskita y enriquecer las propiedades eléctricas.

En las últimas décadas y a partir del crecimiento en estudios de electrocerámicas libres de plomo, la comunidad científica ha tratado de buscar aplicaciones en la industria de materiales que tengan ventajas sobre el PZT, modificando así sus propiedades e implementando novedosos dispositivos pero sin un daño ecológico a gran escala. Es por ello que varios grupos de investigadores atienden con especial interés estudios del comportamiento de BF en solución sólida con BT , ya que promete ser un material que enriquezca las peculiaridades de cada componente por separado, es decir, lograr un cerámico con las propiedades piezoeléctricas del $BaTiO_3$, las propiedades multiferróicas del BF y sin tener complicaciones al momento de sintetizar.

2. Marco teórico

*Sírvame el entendimiento
alguna vez de descanso,
y no siempre esté el ingenio
con el provecho encontrado.*

-Sor Juana Inés de la Cruz

El desarrollo de varias de las tecnologías que han facilitado la existencia de la humanidad ha estado íntimamente ligado a la creación y disponibilidad de diversos materiales. Estos materiales, han evolucionado de acuerdo a la creación de nuevas técnicas de obtención y caracterización. Incluso, en la época contemporánea, su utilidad también considera el impacto ambiental que pueda llegar a tener, tanto a lo largo de su proceso de manufacturación como en su distribución.

2.1. Clasificación de materiales

De acuerdo a la composición química y a su estructura atómica, los materiales se agrupan en tres áreas básicas: polímeros, metales y cerámicos. A continuación, se explica brevemente los tipos de materiales así como sus características más representativas [Callister y Rethwisch, 2009].

2.1.1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas conformadas por unidades repetidas y formadas después de haber sido sometidas a un proceso de polimerización (del griego *poli* “muchos”, y *meros*, “parte”), originándose de esta forma su principal característica: masa molecular grande. De acuerdo a lo anterior, los polímeros presentan propiedades notables incluyendo viscoelasticidad, tendencia a formar vidrios y estructuras semicristalinas. Además, suelen ser materiales ligeros, resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para usarse a elevadas temperaturas [Callister, 2009].

Los polímeros pueden ser naturales como el almidón, la celulosa, proteínas, ácidos nucleicos, etcétera, o sintéticos como el polietileno, la baquelita, el poliéster, el nylon, el silicón, entre otros.

2.1.2. Metales y aleaciones

Los materiales que se encuentran dentro de esta clasificación están compuestos de uno o más elementos metálicos como oro, plata, hierro, cobre, entre otros, y con frecuencia también de elementos no metálicos como carbono, nitrógeno y oxígeno, en cantidades pequeñas en relación con los primeros.

Una aleación hace referencia a la mezcla de un metal con otro elemento metálico o uno no metálico resultando en un material que tiene propiedades diferentes a las de un metal puro, haciéndolos más rígidos o duros, por citar un ejemplo.

En general, los metales y sus aleaciones, son materiales densos, rígidos, fuertes aunque dúctiles y resistentes a la fractura, lo que permite un extenso uso en aplicaciones estructurales. Además, debido a que tienen una gran cantidad de electrones deslocalizados, son muy buenos conductores de electricidad y calor, y son opacos a la luz visible, incluso en algunos casos, se llegan a tener propiedades magnéticas.

2.1.3. Cerámicas

El término *cerámica* proviene del griego *keramikós*, que significa “cosa quemada”, lo que hace referencia a que este tipo de materiales se obtienen después de un tratamiento térmico a alta temperatura. Las cerámicas pueden definirse como materiales cristalinos inorgánicos que combinan elementos metálicos y no metálicos, y cuyos enlaces interatómicos son predominantemente iónicos con algún carácter covalente o totalmente iónicos. Con frecuencia, están formados por óxidos, nitruros, carburos, sulfuros, fluoruros, entre otros.

Entre las propiedades más importantes de los materiales cerámicos se encuentran sus altas temperaturas de fusión y una elevada dureza, ser buenos aislantes térmicos y eléctricos, así como presentar estabilidad química y resistencia a la compresión.

De manera específica, en este trabajo de investigación se estudiarán materiales cerámicos con propiedades eléctricas por lo que a continuación se presentan ciertas propiedades eléctricas de las cerámicas.

2.2. Propiedades eléctricas de las cerámicas

En las últimas décadas, el desarrollo de cerámicas con propiedades eléctricas ha dado como resultado materiales avanzados tecnológicamente, ya que confieren nuevas propiedades para distintas industrias: automotriz, la petrolera, informática, telecomunicaciones, tecnología nuclear, entre otras. Es aquí donde, debido a sus propiedades, pueden ser utilizados como conductores, semiconductores, superconductores, dieléctricos, ferroeléctricos, piezoeléctricos, piroeléctricos, entre muchos otros.

2.2.1. Dieléctricos

Los materiales dieléctricos se han utilizado como aislantes, principalmente debido a la pequeña conductividad y pérdidas dieléctricas que poseen, así como su alta rigidez eléctrica. No sólo se emplean como elementos pasivos en diversos circuitos eléctricos, sino que es también por medio de ellos que es posible transformar energía mecánica y térmica en energía eléctrica (piezoeléctricos y piroeléctricos, respectivamente). Entre sus

principales usos está la detección, amplificación y modulación de señales eléctricas y ópticas [Pavplov, 1987].

En general, se puede decir que en un material dieléctrico, la carga electrónica no está libre: los electrones, al igual que los iones, están localizados y la dificultad de su transporte hace que sean capaces de acumular o almacenar carga.

De acuerdo con González-Viñas et al. [2002] se deben conocer y caracterizar ciertas propiedades de los materiales para ser considerados dieléctricos, que a continuación se explicarán brevemente.

Propiedades de los dieléctricos

- Permitividad (ϵ). Es una medida de la capacidad del material para almacenar carga. Teniendo en cuenta que la capacitancia de un condensador está definida como $C \equiv \frac{Q}{V} \propto \epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$. Si el potencial que se aplica es variable, entonces la permitividad debe explicarse como una función compleja: $\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon''$, por lo tanto, se tiene que $C \propto \epsilon'$ y $\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$, donde éste último es el *factor de pérdida del dieléctrico* y será más pequeño cuanto mejor sea su capacidad aislante.
- Polarizabilidad (α). Indica el momento dipolar eléctrico por unidad de campo tal que: $\alpha = \epsilon_0 \chi_e / N$, siendo N el número de dipolos por unidad de volumen. La polarizabilidad se puede expresar de acuerdo a todas las contribuciones que intervienen en ella: $\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$ donde α_e es la polarizabilidad óptica o electrónica debida a la deformación de la nube electrónica; α_a , la polarizabilidad atómica debida a la elongación de los dipolos ya existentes; α_d , la polarizabilidad orientacional debida a que los dipolos rotan para ponerse en la dirección del campo; y α_i , la polarizabilidad interfacial debida a la acumulación de cargas en defectos planares o superficies límite.

2.2.2. Piezoelectricidad

En 1880, los hermanos Pierre y Jacques Curie describieron que materiales como la turmalina, blenda, topacio, cuarzo, sal de Rochelle, entre otros, presentan la aparición de

una carga eléctrica sobre la superficie cuando son sometidos a una tensión mecánica, variando su magnitud de acuerdo a la presión aplicada sobre el cristal.

Cuando se comprimen ciertos materiales, se produce una variación del momento dipolar eléctrico por unidad de volumen, P , sin la presencia de algún campo eléctrico externo que induzca esa variación. Si dentro del material ya había un momento dipolar, este cambiará, y si no lo había, se generará una diferencia de momento dipolar, ΔP , que será directamente proporcional a la tensión mecánica aplicada, T , de acuerdo con la siguiente expresión: $\Delta P = \alpha \cdot T$, donde α es una constante que dependerá del material. Este momento dipolar supone la aparición de un campo eléctrico en el interior del material, así como la acumulación de una densidad de carga de polarización en la superficie. Para que se neutralice el campo eléctrico en esa superficie, se depositarán sobre ella cargas libres procedentes de la atmósfera [Fernández et al., 2003]. De esta forma, se cumple con la conocida relación entre el campo eléctrico E , el desplazamiento de la carga D y el momento dipolar P :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (1)$$

Al fenómeno de la generación de una diferencia de potencial a partir de una tensión mecánica externa se le conoce como *efecto piezoeléctrico*. También es posible que exista el efecto inverso, es decir, cuando un cristal es sometido a la acción de un campo eléctrico, este sufre una deformación mecánica (figura 2.1). Su deducción matemática fue hecha por Lippman en 1881 y el fenómeno fue observado por los Curie tiempo después.

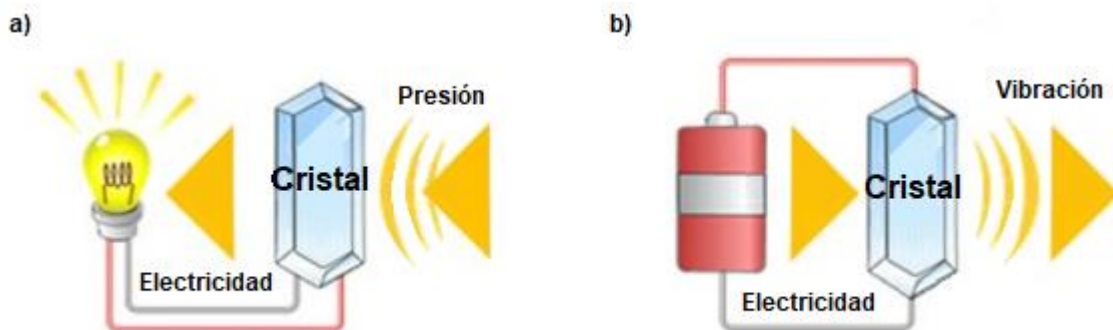


Figura 2.1. a) Efecto piezoeléctrico, cuando se aplica presión a un cristal, se produce electricidad y b) efecto piezoeléctrico inverso, mediante la aplicación de electricidad se genera la vibración de un cristal [<http://www.fqsaja.com/?p=9158>].

Cuando la magnitud del momento dipolar remanente en los materiales polares es función de la temperatura, se tiene un material con propiedades *piroeléctricas*. Al momento de variar la temperatura, las fuerzas iónicas y electrónicas se ven modificadas, y con ello, el momento dipolar inducido. Si, además de esto, el eje polar se puede orientar por medio de la acción de un campo eléctrico externo, entonces estos materiales pasan a denominarse *ferroeléctricos*⁵.

Los materiales ferroeléctricos exhiben un comportamiento característico ante la polarización en un intervalo determinado de temperatura. Para temperaturas altas, adoptan una estructura de elevada simetría (cúbica) y sin dipolo eléctrico permanente. La temperatura de transición entre la fase ferroeléctrica y la fase dieléctrica paraeléctrica se denomina *Temperatura de Curie* (T_c).

Las propiedades ferroeléctricas no son idénticas en todos los puntos de material, incluso si se tratara de un monocristal. Existen regiones homogéneas, llamadas *dominios*, donde los momentos dipolares de las celdas unidad se orientan hacia la misma dirección, pero las direcciones polares difieren de una región a otra separadas por *paredes de dominio*. Dichas paredes de dominio pueden separar regiones con direcciones polares diferentes según lo permita la simetría del material.

La figura 2.2 muestra una curva de histéresis ferroeléctrica característica, en la que se observan los parámetros que se emplean habitualmente para caracterizar este tipo de materiales. Inicialmente la polarización total es cero, es decir, el cristal está compuesto por una misma cantidad de dominios en sentido positivo y negativo [Fernández et al., 2003].

Al comenzar a aplicar un campo eléctrico en la dirección positiva, se encuentra que hay una relación lineal entre el campo aplicado E y la polarización P , ya que los dominios de sentido negativo no pueden reorientarse en sentido de la polarización debido a que el campo no es suficientemente grande, entonces el material se comporta como un dieléctrico normal (segmento oa de la figura 2.2). Es entonces cuando, al ir aumentando el campo, se consigue que los dominios de sentido negativo rápidamente se vayan invirtiendo en sentido de la polarización (segmento ab de la figura 2.2) hasta que se llega

⁵ Los materiales ferroeléctricos son llamados así por su analogía con los materiales ferromagnéticos: ambos presentan dominios, curvas de histéresis y comportamiento Curie-Weiss cerca de la temperatura de transición.

a un estado de saturación, en el que todos los dominios se encuentran alineados en la misma dirección donde se obtiene un *monodominio* (punto *c* de la curva equivalente a la polarización de saturación, P_s). Una vez en ese punto, se empieza a disminuir el campo aplicado y con él la polarización (segmento *cd* de la figura 2.2), pero manteniéndose todavía un cierto valor de polarización remanente, P_r . Para disminuir la polarización por debajo de este valor, será necesario aplicar un campo eléctrico en sentido opuesto (segmento *fg* de la figura 2.2) hasta alcanzar un estado de polarización cero, que será el campo coercitivo, E_c . Se puede seguir aumentando la polarización en sentido negativo hasta que sea suficiente para conseguir de nuevo un estado de saturación (segmento *ef* de la figura 2.2) y completar el ciclo cambiando otra vez la dirección del campo (segmento *fgc* de la figura 2.2). La relación no lineal entre *d* y *e* representada en dicha figura es típica de un material ferroeléctrico [Fernández et al., 2003].

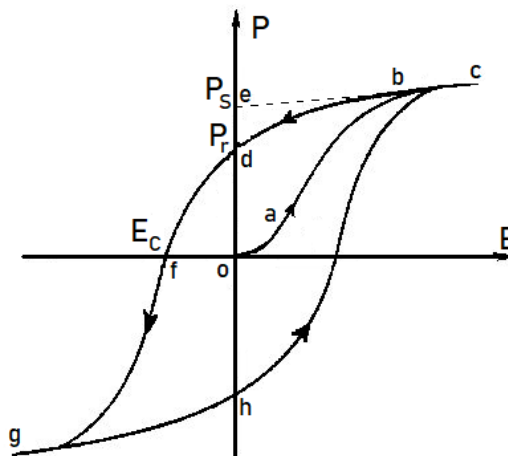


Figura 2.2. Curva característica de la histéresis de un material cerámico.
Imagen adaptada de [Fernández et al., 2003]

2.3. Estructura cristalina de los materiales cerámicos

Las distintas propiedades que un material pueda presentar están estrechamente relacionadas con su estructura, es decir, con cómo están dispuestos en el espacio sus átomos, iones o moléculas, si tienen un orden que se repite a largo alcance en el espacio o se trata de un material amorfo.

Todos los metales, la mayoría de los cerámicos y ciertos polímeros adquieren una estructura cristalina en la que los átomos están situados en una disposición repetitiva a

lo largo de distancias atómicas largas, organizándose en un patrón tridimensional periódico en el cual cada componente queda enlazado con sus vecinos más próximos.

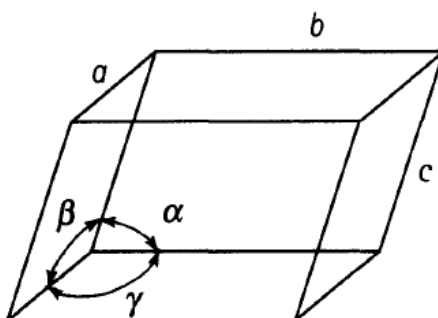


Figura 2.3. Celda unitaria y sus parámetros de celda: a , b , c y α , β , γ .

Estos sólidos cristalinos presentan una red espacial que describe ese ordenamiento periódico tridimensional y dicha red puede describirse de acuerdo a la posición de los átomos en una *celda unitaria*, que es la mínima representación que conserva las características generales.

Esta celda unitaria puede definirse por un paralelepípedo detallando tres distancias a , b y c , y tres ángulos, α , β y γ como se muestra en la figura 2.3.

Todas las celdas unitarias, además, deben estar organizadas de manera de que todo el espacio esté ocupado. Es así como todas las posibles celdas unitarias en tres dimensiones se muestran en la figura 2.4 y sus características se enlistan en la tabla 2.1

Estructura	Ejes	Ángulos entre los ejes
Cúbica	$a=b=c$	Todos los ángulos iguales a 90°
Tetragonal	$a=b \neq c$	Todos los ángulos iguales a 90°
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos iguales a 90°
Hexagonal	$a=b \neq c$	Dos ángulos iguales a 90° , un ángulo igual a 120°
Romboédrica	$a=b=c$	Todos los ángulos iguales pero ninguno de 90°
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos iguales a 90° , ángulo β diferente de 90°
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos diferentes y ninguno de 90°

Tabla 2.1. Características de los siete sistemas cristalinos.

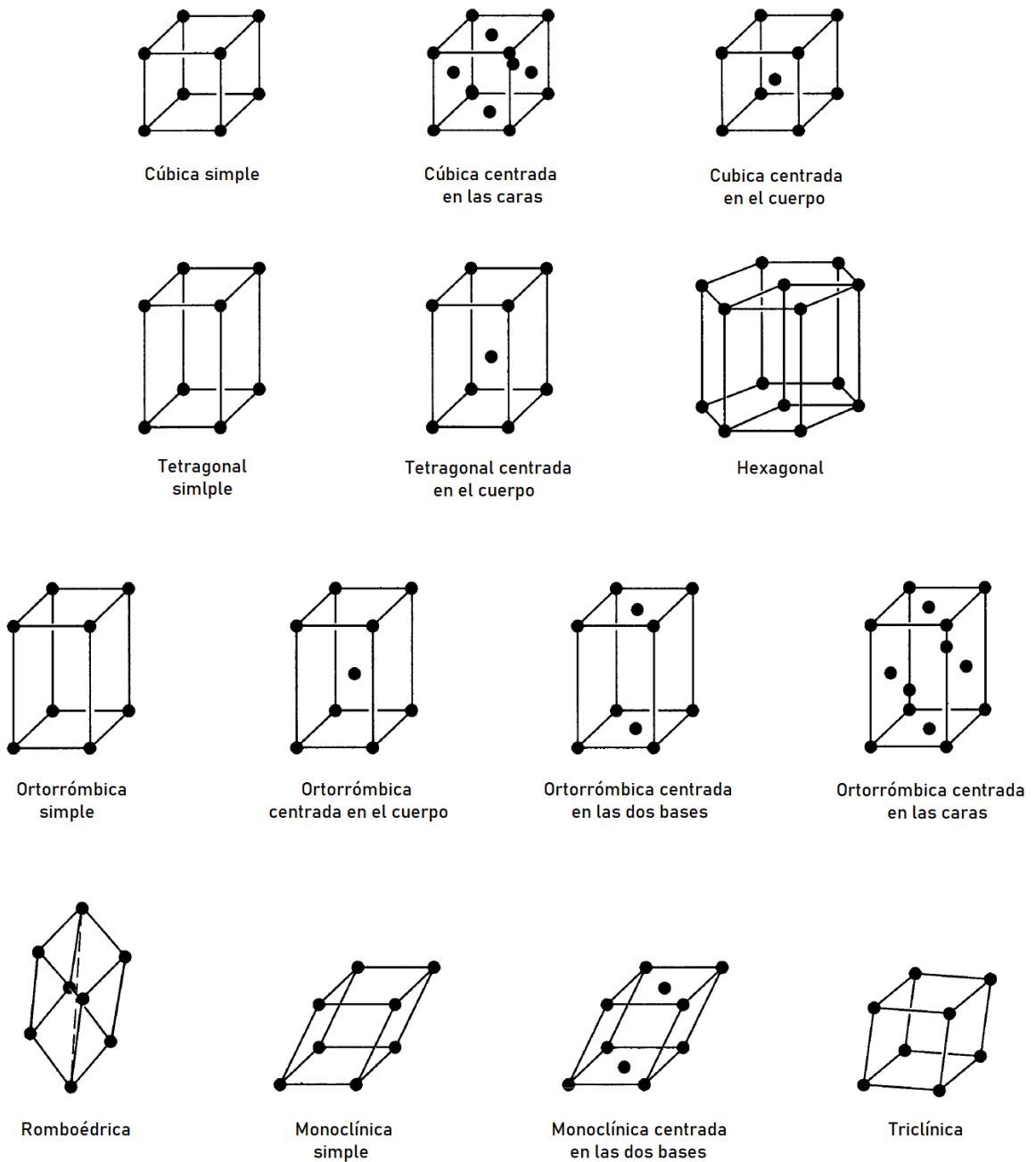


Figura 2.4. Los catorce tipos de celdas unitarias o redes de Bravais, agrupadas en siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico o trigonal, monoclinico y triclinico [Callister, 1991].

En la tabla 2.2, se muestran las estructuras cristalinas más comunes de las cerámicas, teniendo en cuenta que son posibles muchas otras.

Fórmula general	Arreglo aniónico	Número de coordinación catión:anión	Tipo y número de huecos ocupados	Ejemplos
AX	cúbica centrada en las caras	6:6	Todos los octaédricos	NaCl, MgO, FeO, MnS, TiC
AX	cúbica simple	8:8	Todos los del centro de la celda	CsCl, NH ₄ Br, AlNi, CuZn, AuMg
AX	cúbica centrada en las caras	4:4	1/2 de los tetraédricos	ZnS, CuCl, γ -AgI, SiC, CdS
AX₂	cúbica simple	8:4	Todos los tetraédricos	CaF ₂ , ThO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂
AX₃	hexagonal compacta	6:2	1/3 de los octaédricos	BiI ₃ , FeCl ₃ , TiCl ₃ , VCl ₃
A₂X₃	hexagonal compacta	6:4	2/3 de los octaédricos	α -Al ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , α -Cr ₂ O ₃
ABX₃	cúbica simple	12(A):6 6(B)	Todos los octaédricos	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , KNbO ₃ , NaWO ₃
AB₂X₄	cúbica centrada en las caras	4(A):6 6(B)	1/8 de los tetraédricos y 1/2 de los octaédricos	MgAl ₂ O ₄ , CuCrS ₄ , Zn ₂ TiO ₄ , NiFe ₂ O ₄

Tabla 2.2. Estructuras comunes de materiales cerámicos y ejemplos de cada tipo [Smart y Moore, 2012].

2.3.1. Estructura tipo perovskita

Esta celda unitaria tiene como fórmula general ABX_3 . Se trata de una celda cúbica primitiva donde el átomo A se encuentra en el centro de la celda, mientras que el átomo B en los vértices y el átomo X a la mitad de cada arista. El átomo A está rodeado por 8 átomos B y 12 átomos X como se muestra en la figura 2.5. Así mismo, puede describirse como una celda cúbica compacta de átomos A y X , con un cuarto de los huecos octaédricos ocupados por el átomo B [Smart y Moore, 2012; West, 2013].

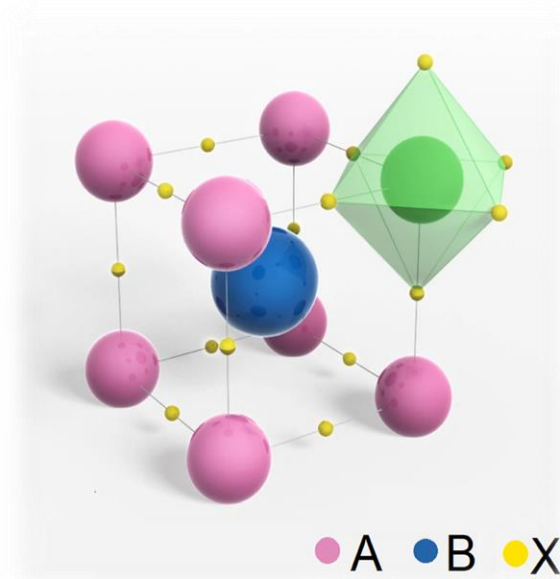


Figura 2.5. Estructura de una cerámica de tipo perovskita con fórmula general ABX_3 . [<https://3dciencia.wordpress.com/2013/01/25/perovskite/>].

2.3.2. Perovskitas ferroeléctricas

El fenómeno de ferroelectricidad y piezoelectricidad es sensible a la estructura, por lo que la mayoría de las cerámicas con dichas propiedades, como el $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbZrTiO_3$, $KNbO_3$, entre muchas otras, tienen estructura de perovskita. Como se explicó anteriormente, las perovskitas tienen una estructura cúbica, sin ejes preferentes, lo que hace que un ferroeléctrico no pueda presentar dicha estructura salvo en su fase paraeléctrica. Dado que esto es el caso de muchos materiales ferroeléctricos, esta familia también incluye a aquellos que se derivan de una estructura ideal pero con algunas distorsiones o la omisión de algunos átomos [Fernández et al., 2003].

2.4. Soluciones sólidas

Las características de los materiales y en específico de los cerámicos, están profundamente influenciadas por la presencia de imperfecciones en su estructura cristalina y contrario a lo que podría pensarse, dichas imperfecciones muchas veces son favorables y mejoran las propiedades del producto final.

En un cristal perfecto, todos los átomos ocupan posiciones bien definidas dentro de la celda de forma regular y periódica, pero este cristal sólo se podría obtener bajo la condición hipotética de cero absoluto. Cualquier perturbación en la regularidad de la celda se conoce como *defecto cristalino* y puede estar asociado tanto a la estequiometría del cristal (defecto intrínseco) como a la presencia de dopantes o impurezas (defecto extrínseco) [West, 2013].

Asimismo, la introducción de distintos componentes al material cristalino original en una proporción mayor al 0.1% resultará en la formación de una solución sólida. Estos nuevos componentes ocuparán sitios intersticiales o sustituirán los átomos o iones de la celda primaria (figura 2.6). Es importante recalcar que una solución sólida no es una mezcla. Una mezcla contiene más de una fase y las características de cada fase se mantienen al formarse la mezcla. En contraste con esto, los componentes de la solución sólida no mantienen sus características individuales por lo que el producto final puede tener diferencias significativas con el material primario.

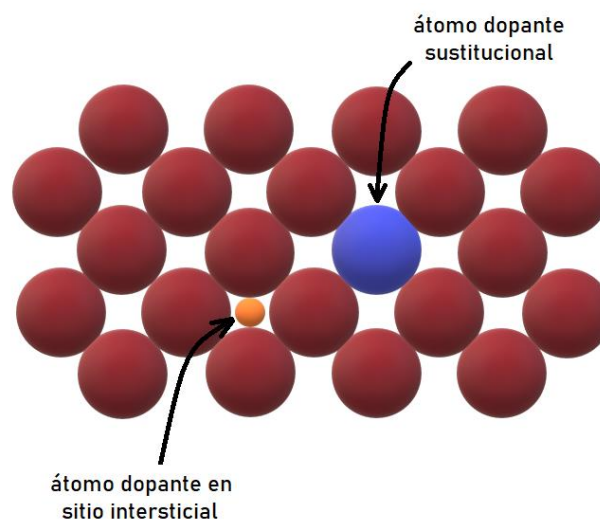


Figura 2.6. Representación bidimensional de átomos como dopantes intersticiales y sustitucionales en una solución sólida.

Existen ciertas condiciones que son importantes considerar para poder determinar qué tan soluble puede ser el soluto en el disolvente y así obtener la solución sólida deseada:

- a) *Factor de tamaño*. Los átomos o iones deben ser de tamaños similares, con no más del 15% de diferencia en el radio atómico minimizando así las desviaciones ocasionadas en las distancias interatómicas (se minimiza la deformación de la red)
- b) *Estructura cristalina*. Los materiales que forman la solución sólida deben conservar la estructura cristalina (isoestructurales) o de lo contrario ocurrirá la transición de una fase a otra con una estructura diferente
- c) *Valencia*. Se pueden formar soluciones sólidas con iones de diferente número de valencia (aliovalentes) o con iones de la misma valencia (isovalentes).

Hay una cantidad considerable de soluciones sólidas con mecanismos más complejos para su formación, puesto que puede ocurrir que ambos fenómenos, tanto un átomo o ion introduciéndose directamente y reemplazando el átomo o ion con la misma carga de la celda original, como un átomo o ion ocupando los sitios que normalmente están desocupados, ocurran al mismo tiempo.

2.5. Síntesis y procesamiento de polvos cerámicos

Un aspecto importante dentro de la ciencia de los materiales, y específicamente de los cerámicos, es el método de síntesis y procesamiento. La combinación de estas técnicas ofrece ventajas muy importantes ya que el producto final tendrá propiedades únicas con requisitos muy específicos para su aplicación en el campo deseado. A continuación, se describirán de forma breve dos de los métodos que se usan para la obtención de materiales cerámicos⁶, uno de ellos el más común: síntesis en estado sólido y el otro de ellos como una alternativa más rápida y eficaz: síntesis hidrotermal asistida por microondas.

2.5.1. Método en estado sólido

Este método es uno de los más usados y de mayor importancia histórica en la producción de materiales debido a su sencillez, pues consiste en tomar las cantidades estequiométricas de reactivos (sólidos no volátiles, comúnmente óxidos, nitruros,

⁶ Debido a que una vez obtenido el sólido deseado es difícil purificarlo, se deben tomar en cuenta la pureza de los reactivos, que las cantidades sean estequiométricamente correctas y asegurarse de que la reacción se ha llevado a cabo por completo.

sulfuros, aluminosilicatos, entre otros), mezclarlos en un mortero para obtener producto homogéneo y después calentar la mezcla en una mufla durante un tiempo determinado y así obtener el material deseado.

Una forma de explicar el mecanismo por el cual se llevan a cabo las reacciones en estado sólido es la siguiente: cuando los reactivos interactúan, se forma una interfase entre ellos sobre la cual sucede una difusión de átomos hacia la superficie de tal manera que en las capas cercanas a la interfase comienza a formarse el producto esperado. De esta manera, poco a poco se reduce la interfase que separa estructuralmente a los reactivos y la difusión de átomos continúa a nivel volumétrico. Al elevar la temperatura, la difusión atómica se ve favorecida y la reacción en la interfase se lleva a cabo con mayor rapidez⁷. Es importante que el tamaño de partícula sea pequeño ya que esto permite minimizar la distancia entre los reactivos facilitando su difusión y se maximiza el área de contacto, por lo que es necesario tener un proceso minucioso al momento de mezclar y moler los reactivos [Smart y Moore, 2005].

A pesar de que este método es ampliamente usado, tiene algunas desventajas. Generalmente se requiere de elevadas temperaturas que van desde los 500°C y hasta los 2000°C ya que la difusión de un ion de una posición a otra dentro de la celda unitaria implica la necesidad de una gran cantidad de energía, además, en algunas ocasiones el producto deseado es inestable o se descompone a esas temperaturas tan elevadas.

2.5.2. Método hidrotermal

La ruta de síntesis por el método de hidrotermal generalmente ocurre en un medio de reacción acuoso u orgánico acuoso, pero a temperaturas y presiones relativamente altas respecto a las condiciones ambientales normales, es decir, entre 80 °C y 400 °C y alrededor de 100MPa. Dichas condiciones existen en la naturaleza y numerosos minerales, incluyendo zeolitas naturales, se forman bajo este proceso [Smart y Moore, 2005].

⁷ Para evitar la formación de fases o productos no deseados se sugiere que la temperatura de reacción sea por debajo de la temperatura de fusión o sublimación de los sólidos.

En un sistema sellado y presurizado, por ejemplo en un recipiente de presión⁸, que contiene los reactivos mezclados de acuerdo a las cantidades estequiométricas calculadas, es posible generar las condiciones de temperatura y presión requeridas para el método de hidrotermal. Dichos reactivos pueden ser óxidos, nitratos, acetatos, etcétera, o precipitados amorfos, además de diferentes disoluciones de sales metálicas que funcionarán como catalizadores [Segal, 1991; Ganguli y Chatterjee, 1997].

Somiya et al. [1991] han clasificado las reacciones hidrotermales, en cinco diferentes grupos:

- 1) **Oxidación**, por ejemplo: $Zr + H_2O \rightarrow ZrO_2 + H_2$
- 2) **Precipitación**, por ejemplo: $KF + MnCl_2 \rightarrow KMnF_3$
- 3) **Síntesis**, por ejemplo: $La_2O_3 + Fe_2O_3 + SrCl_2 \rightarrow (La, Sr)FeO_3$
- 4) **Descomposición**, por ejemplo: $FeTiO_3 \rightarrow FeO + TiO_2$
- 5) **Cristalización**, por ejemplo: $ZrO_2 \cdot H_2O \rightarrow ZrO_2$ (*monoclínica o tetragonal*)

Es importante notar que prácticamente todas las variantes de las técnicas de síntesis por hidrotermal son importantes para la obtención de polvos cerámicos pero la mayor parte de ellas se centra en la oxidación, cristalización y síntesis. Se ha encontrado que tanto la oxidación como la cristalización son adecuadas para la obtención de nanopartículas de óxidos de alta temperatura como la zirconia (ZrO_2), mientras que la descomposición se usa, por ejemplo, para la conversión de $ZrSiO_4$ a ZrO_2 . Para la manufactura de nuevos materiales, el modo de síntesis hidrotermal ha resultado adecuado y por mencionar algunos ejemplos, titanatos y zirconatos ($BaTiO_3$ y $PbZrTiO_3$) [Ganguli y Chatterjee, 1997].

De acuerdo con Somiya et al., los polvos obtenidos por el método de hidrotermal tienen características que los hacen buenos precursores para la obtención de una cerámica sinterizada que abarcan las siguientes particularidades: (i) tamaño de partícula que va desde los 10nm y hasta los 100nm (entre 10 y 30nm normalmente); (ii) distribución del tamaño de partícula homogéneo; (iii) pocos aglomerados o incluso ausencia de ellos; (iv) químicamente puros y homogéneos; (v) cristales bien formados, muchas veces un monocristal, con morfología característica; y (vi) productos obtenidos a baja temperatura.

⁸ Estos recipientes normalmente se elaboran con acero reforzado u otras aleaciones para soportar las altas presiones, o de materiales poliméricos como teflón que no reacciona con los reactivos ni el medio de dispersión.

Síntesis asistida por microondas

Una de las técnicas auxiliares más utilizada durante la síntesis en química orgánica es el calentamiento mediante microondas. En años recientes, también se ha encontrado que es de gran utilidad para la obtención de materiales inorgánicos, especialmente a nanoescala. Este método es muy eficaz y menos problemático debido a que el tiempo en el que se llevan a cabo las reacciones es de órdenes de magnitud menores que los requeridos en el método de estado sólido; además, los experimentos presentan una alta reproducibilidad. Bajo ciertas condiciones, pueden emplearse hornos de microondas de uso doméstico pero existen sistemas comerciales diseñados especialmente para poder controlar la entrada de alimentación, así como el incremento de temperatura y presión.

Las microondas se encuentran en una región de frecuencias que abarca de 0.3 GHz ($\lambda=1$ m) a 300 GHz ($\lambda=1$ mm), pero muchos de los hornos están restringidos a la frecuencia de 2.45 GHz ($\lambda=12.25$ cm), lo que corresponde a una energía de 1×10^{-5} eV o 1 J mol^{-1} . La absorción de esta radiación afecta a las rotaciones moleculares y en consecuencia la temperatura del material se eleva. En contraste, un calentamiento convencional se da a nivel volumétrico o en el bulto, por lo que se requiere de un fenómeno de difusión del calor [West, 2013].

Debido a que el calentamiento por microondas es rápido, barato, da productos con nucleación uniforme y muchas veces tiene una distribución de tamaño de partícula pequeña, se han encontrado diversas aplicaciones dentro de la síntesis de materiales, ya sea como un único método de calentamiento, o en combinación con el método de hidrotermal.

2.5.3. Molienda

Las características del polvo cerámico obtenido después de la síntesis tienen un efecto importante en el procesamiento posterior, por lo que en términos generales, en la tabla 2.3 se enumeran algunas de las características deseables para poder producir un cerámico adecuado [Rahaman, 1995]:

Característica del polvo	Propiedad deseada
Tamaño de partícula	Fino ($< \sim 1\mu\text{m}$)
Distribución del tamaño de partícula	Pequeña o monodispersa
Forma de la partícula	Esférica o equiaxial
Estado de aglomeración	Sin aglomerados o pequeños aglomerados
Composición química	Alta pureza
Composición de fase	Una sola fase

Tabla 2.3. Características deseables de un polvo cerámico después de la síntesis.

Para lograr una homogenización y disminución del tamaño de grano, una opción es someter el polvo cerámico a un proceso de molienda. En esta etapa se promueve la dispersión del polvo cerámico (en algunos casos haciendo uso de disolventes orgánicos) para mejorar y facilitar la conformación del material densificado.

En este proceso, las partículas experimentan tensión mecánica en los puntos de contacto debido a la compresión con el medio del molino o con otras partículas. Los impactos mecánicos dan lugar a la deformación elástica o inelástica y si dicho impacto supera la máxima fuerza de la partícula se produce su fractura. En algunas ocasiones, la fuerza aplicada no sólo se usa para crear nuevas superficies de contacto, sino para producir otros cambios físicos en las partículas, por ejemplo, deformación inelástica o incremento de temperatura. También se pueden dar cambios en las propiedades químicas, especialmente en la superficie de las partículas y después de haber estado bajo un prolongado y vigoroso proceso de molienda [Rahaman, 1995].

Para el caso del procesamiento de una cerámica en la que es un requerimiento un tamaño de grano pequeño y homogéneo, es común utilizar un molino de bolas que puede producir partículas desde aproximadamente $10\ \mu\text{m}$. Este molino, además es adecuado para usarse en seco o con algún medio dispersante. Una vez en el molino, el material se fragmenta principalmente a través de golpes de alta energía proporcionados por las *bolas de molienda*⁹ que rotan, vibran o caen según el mecanismo del molino.

⁹ Se tratan de materiales con forma de perlas hechas de carburo de silicio, alúmina, zirconia, acero e incluso carburo de tungsteno cuyas densidades superan los $3\ \text{g/cm}^3$ [Rahaman, 1995]

2.5.4. Conformación y sinterizado

Además de la síntesis del polvo cerámico, es necesario procesarlo para obtenerlo en una forma que pueda ser fácil de manipular y con una geometría adecuada para posibles aplicaciones, por lo que se requiere un material denso y compacto.

Un material compacto puede obtenerse mediante la aplicación de fuerza en una sola dirección: *compactación uniaxial*, donde se busca una distribución uniforme del polvo cerámico haciendo uso de presión suficientemente alta que permita comprimir y generar una pieza de dimensiones definidas.

Un material denso puede obtenerse bajo un proceso de *sinterización*, el cual consiste en un tratamiento térmico que puede enlazar partículas en una estructura coherente para mejorar la resistencia y disminuir la energía del sistema. Se trata de un proceso irreversible en el que ocurren tres fenómenos básicos: (1) la formación y crecimiento de puntos de contacto, así como de la frontera del grano; (2) la contracción de poros, durante el cual la distancia entre los centros de las partículas disminuye y los átomos en el seno de la partícula se difunden desde la frontera de grano hasta las superficie del poro; y (3) crecimiento de los granos y disminución del número de poros; durante esta etapa la densificación depende de la velocidad de contracción del poro, por lo que una mayor difusividad de la frontera de grano resulta muy favorable [Fernández et al., 2003].

La mayoría de los materiales se sinterizan a densidades aproximadamente al 92% de la densidad teórica.

Uno de los métodos para conocer la densidad de una pieza cerámica es el derivado del principio de Arquímedes¹⁰. Este método consiste en medir la masa de la cerámica en medios diferentes, primero en aire y posteriormente en una sustancia de referencia, comúnmente agua, bajo condiciones normales de presión y temperatura. A continuación se presenta la expresión matemática mediante la cual se pueden obtener dichos valores de densidad:

¹⁰ El principio de Arquímedes afirma que «cuando un cuerpo está sumergido en un fluido, éste ejerce sobre el cuerpo una fuerza hacia arriba igual a peso del fluido desalojado por él» [Sears et al., 1990].

$$\rho = \left[\left(\frac{m_e}{m_e - m_a} \right) (\rho_a - \rho_e) \right] + \rho_e \quad (2)$$

Donde m_e es la masa de la muestra en aire, m_a es la masa de la muestra en el medio de referencia (agua), ρ_a la densidad del medio de referencia (agua) y ρ_e la densidad del aire.

2.6. Técnicas de caracterización estructural de materiales cerámicos

2.6.1. Difracción de Rayos X

Una de las técnicas de caracterización más utilizadas en la química del estado sólido, debido a su eficacia de aplicación y facilidad con la que se permite la identificación estructural de materiales cristalinos, es la difracción de rayos X (DRX).

Max von Laue propuso en 1912 que los sólidos cristalinos están compuestos de arreglos periódicos tridimensionales de átomos que pueden interactuar con la radiación electromagnética absorbiéndola o de produciendo su dispersión. Particularmente, si la longitud de las ondas electromagnéticas es de dimensiones similares a las que conforman al objeto con el que se encuentran directamente, su dispersión consecuente se conoce como *difracción* [Smart and Moore, 2012]. De esta manera, si incide sobre los arreglos atómicos de un material una onda característica que pueda ser difractada por éstos, la radiación dispersada podrá estudiarse y permitirá definir la posición de los átomos en la celda cristalina.

Los rayos X son ondas electromagnéticas cuya longitud de onda, λ , se encuentra entre 0.01 y 10nm, siendo estos los órdenes de magnitud en los que se encuentran todas las distribuciones atómicas posibles en un material cristalino. Por esta razón, la DRX se utiliza para caracterizar estructuralmente a un material sólido al estudiar la radiación generada que interactúa directamente con los átomos de una red cristalina. La radiación producida puede ser de dos tipos: (1) radiación blanca, en la que los electrones de las ondas de rayos X colisionan directamente con la materia, deteniéndose o perdiendo energía, o (2) radiación monocromática, en la que los electrones incidentes en el material provocan la excitación de los electrones dentro de los átomos y la liberación de energía tiene valores fijos y característicos que forman un espectro único para cada material, [West, 2013].

Estos resultados fueron tan trascendentales, que William Henry Bragg y William Lawrence Bragg decidieron utilizar dicho método para determinar la estructura de materiales conocidos y poco complejos, como NaCl, KCl, ZnS, entre otros. Así, para 1913 observaron que la difracción de rayos X es un fenómeno en donde las ondas incidentes sobre el arreglo atómico periódico son difractadas únicamente bajo ciertas orientaciones de los átomos con respecto a la dirección de la onda incidente. Es decir, la difracción de rayos X se cumple exclusivamente cuando el ángulo de incidencia de la onda sobre un átomo es el mismo que el ángulo de salida de la onda cuando es difractada por el material, [Bragg y Bragg, 1913].

Ley de Bragg

Para expresar matemáticamente al fenómeno físico observado, los Bragg propusieron el siguiente análisis [Smart y Moore, 2005; Bragg y Bragg, 1913]:

De acuerdo con la figura 2.7, considerando que dos planos que contienen átomos acomodados periódicamente entre sí mismos, A y B , están separados por una distancia d (distancia interplanar). Y sean dos haces de rayos X, denotados por 1 y 2 , incidentes en dichos planos.

Para determinar las condiciones bajo las cuales los rayos reflejados $1'$ y $2'$ estarán en fase, es necesario comparar el camino recorrido por el haz $11'$ y $22'$. Así, se observa que el haz $22'$ viaja una distancia xyz mayor que el haz $11'$. Ahora, para que los haces reflejados $1'$ y $2'$ estén en fase, es necesario que la distancia xyz sea igual al producto del número de onda de ambos haces y el orden de difracción del sistema (sobre cuántos planos se está haciendo la difracción). Es decir,

$$xyz = n\lambda \quad (3)$$

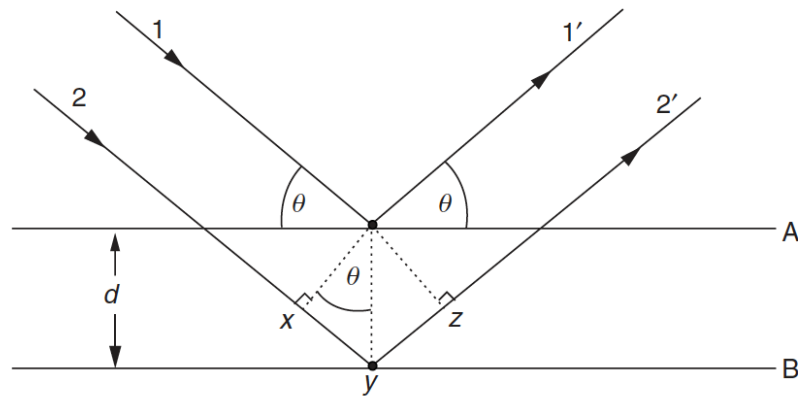


Figura 2.7. Representación esquemática de la Ley de Bragg para la difracción de ondas electromagnéticas al interactuar con la materia, [West, 2013].

Además, la distancia interplanar tiene una proyección geométrica sobre las distancias xy , yz relacionada con el ángulo con el que inciden los haces, θ (ángulo de Bragg), tal que,

$$xy = yz = d \sin \theta \quad (4)$$

entonces

$$xyz = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Cuando una onda incide sobre un plano atómico, el haz difractado interactúa con los haces reflejados provenientes de planos atómicos vecinos y cada haz reflejado interactúa con los demás. Si todas las ondas difractadas se encuentran en fase, presentan una interferencia constructiva¹¹, siendo la expresión matemática para este fenómeno de acuerdo a las ecuaciones (3) y (5):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

En consecuencia, la ecuación (6), conocida como *ley de Bragg*, delimita la condición que los ángulos de incidencia deben seguir para poder observar reflexiones de ondas sobre los planos atómicos.

¹¹ La interferencia constructiva es un fenómeno físico en el que dos o más ondas se superponen entre sí para formar una onda resultante de mayor intensidad [Halliday et al., 2013].

Difracción de rayos X por el método de polvos

Para determinar la estructura cristalina de un material pulverizado, compuesto por diversos y pequeños cristales orientados de forma aleatoria, se utiliza un *difractómetro*¹² (figura 2.8) en el cual se generan los rayos X, se hacen incidir en la muestra a estudiar y se recolectan las ondas difractadas por el material.

Por un lado, la generación de rayos X se lleva a cabo en un tubo sometido a un alto vacío que contiene un filamento de tungsteno y que funciona como fuente emisora de electrones: cátodo. Una vez generados los electrones, se aplica una diferencia de potencial o voltaje de aceleración que pone en movimiento a los electrones producidos, dotándolos de una alta energía, y direccionándolos hacia un bloque de metal (de tungsteno, cromo, cobre, molibdeno, cobalto, etc.) que funciona como ánodo y que emite fotones con longitud de onda característica de los rayos X. Finalmente, un filtro de níquel recolecta los haces producidos y los hace incidir directamente sobre el material a estudiar.

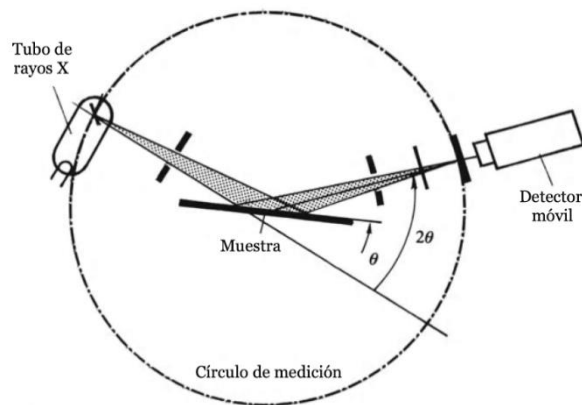


Figura 2.8. Representación esquemática del funcionamiento de un difractómetro: las ondas de radiación electromagnética de rayos X inciden directamente sobre la muestra a estudiar y un detector en constante movimiento recibe las ondas difractadas por los planos atómicos. Imagen adaptada de [Smart y Moore, 2012].

¹² Un difractómetro es un dispositivo de medición y caracterización de materiales cristalinos que emplea el método de difracción de rayos X.

Por otro lado, ya que las ondas electromagnéticas de rayos X características interactúan con los planos atómicos de la muestra siguiendo la ley de Bragg, las ondas reflejadas son recibidas por un detector móvil, llamado *contador de centelleo*, que envía las señales incidentes a una computadora [Skoog et al., 2018]. Particularmente, las posiciones de la muestra y el detector siempre están acopladas a manera de mantener al ángulo de incidencia y ángulo reflejado de las ondas siempre iguales.

2.6.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica es una herramienta muy útil y versátil que permite estudiar la estructura, composición y morfología de un objeto con una magnificación mucho mayor que cualquier microscopio óptico. Esta técnica consiste en hacer incidir electrones sobre una muestra y estudiar las dos formas de respuesta posible [West, 2013]: cuando los electrones son transmitidos a través de la muestra estudiada (microscopía electrónica de transmisión) o cuando los electrones son reflejados al incidir en la muestra e interactuar con los electrones del sólido (microscopía electrónica de barrido).

En la microscopía electrónica de barrido (MEB), se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra sólida a analizar, haciendo un barrido completo de toda una sección perpendicular al haz de electrones de la siguiente manera: con ayuda de diversos campos electromagnéticos se mueve el haz de electrones a lo largo de la superficie en una dirección determinada hasta que regrese a su posición inicial; posteriormente, el mismo haz de electrones se mueve en una dirección perpendicular a la original, a manera de obtener un mapeo de área superficial al repetir el procedimiento varias y consecutivas veces [Egerton, 2005].

De manera general, las imágenes por MEB son formadas a partir de una fuente que emite electrones (al calentar un filamento de tungsteno) y los manda a través de una diferencia alta de potencial eléctrico, donde son acelerados y direccionados por medio de campos magnéticos (llamados lentes condensadoras) hacia la muestra sólida a estudiar (figura 2.9). Una vez que el haz de electrones interactúa con la superficie de un material, los electrones o fotones resultantes pueden ser emitidos por la muestra de manera elástica o inelástica. En las colisiones elásticas no hay pérdida de energía por parte del electrón, de modo que pueden obtenerse patrones de difracción que sirven para caracterizar a un material. En el caso de la dispersión inelástica, los electrones incidentes pierden la mayor

parte de su energía, transmitiéndola al sólido y generando dos posibles respuestas: 1) remitiendo electrones secundarios (o ionizados) y emitiendo fotones cargados de energía en el intervalo del espectro electromagnético de rayos X, 2) los electrones incidentes en el material son retrodispersados. Así, las interacciones de los electrones con la materia son estudiadas cuando éstos se hacen incidir en una película fotográfica o pantalla fluorescente [West, 2013].

Para fines de análisis químico, muchos equipos modernos de MEB cuentan con un detector de rayos X que permite obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química de un material al identificar los elementos presentes en la muestra detectando el valor de la energía del espectro de emisión. Esta técnica se conoce como estudio de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía [Smart y Moore, 2005].

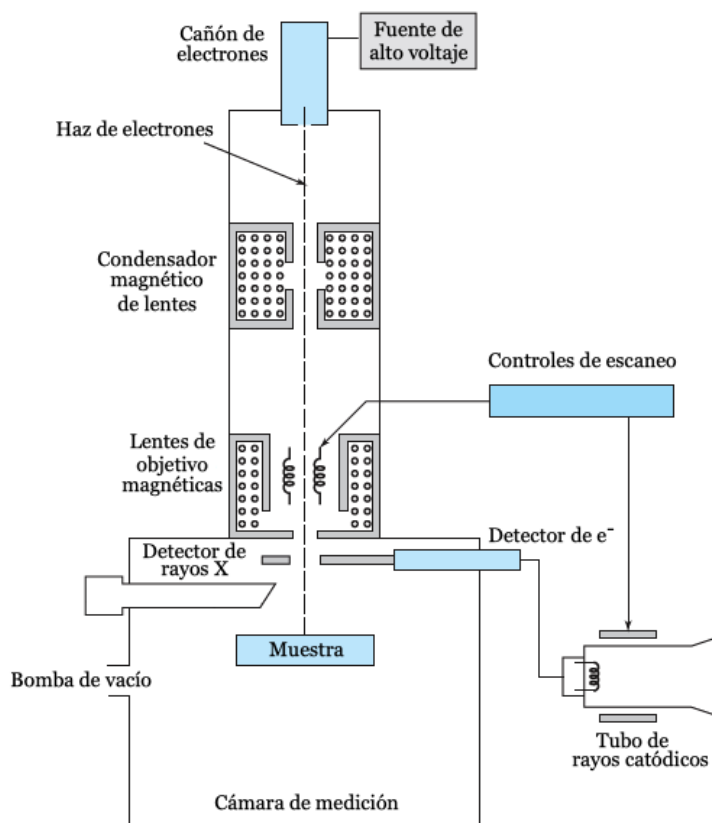


Figura 2.9. Representación esquemática del funcionamiento de un microscopio electrónico. [West, 2013].

2.7. Determinación de propiedades ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas de materiales cerámicos

Entre los parámetros de medición de propiedades eléctricas de mayor importancia en un material cerámico, se encuentra la medición de frecuencia a la cual responde el material. De acuerdo con esta respuesta se distinguen diferentes regiones [Fernández et al., 2003]:

Corriente continua	Baja frecuencia	Alta frecuencia	Microondas
0 Hz	30 kHz	1 GHz	300 GHz

La mayor parte de los parámetros eléctricos de un material se pueden determinar a partir de los valores de impedancia compleja del mismo. Por regla general, los diferentes sistemas de medida determinan el valor de módulo y fase de la impedancia o admitancia.

La impedancia, Z , es generalmente definida como la oposición total de un dispositivo o circuito a un flujo de corriente alterna, CA , a una frecuencia conocida, y es representada como una cantidad compleja. La parte real del vector impedancia está definida por la resistencia, R , y la parte imaginaria por la reactancia, X , de modo que $Z = R + jX$.

Para la determinación de estas propiedades se hacen mediciones de admitancia, que es el valor inverso de la impedancia, en su parte real e imaginaria en un intervalo de frecuencia donde se incluye la resonancia radial de la muestra. Esta resonancia representa el *modo de vibración* del material de forma radial cuando este es sometido a un campo eléctrico de magnitud pequeña pero de frecuencia variable [Keysight Technologies, 2016]. Dicha resonancia está relacionada con las dimensiones de la muestra y básicamente tiene un comportamiento inverso respecto al tamaño de la misma: entre más grande es su radio, la frecuencia de resonancia disminuirá.

Para encontrar el valor de impedancia que presentan los materiales, es necesario medir al menos dos valores debido a que esta propiedad es una cantidad compleja. Muchos instrumentos son capaces de medir esta propiedad (analizadores de impedancia) los cuales dan el valor de la parte real y la parte imaginaria del vector impedancia, y luego los

datos son convertidos a los parámetros deseados como $|Z|$, admitancia¹³, $|Y|$, o conductancia¹⁴, G . Los intervalos de medición y precisión se podrán ajustar de acuerdo a las especificaciones requeridas.

En principio, cada material con propiedades ferroeléctricas muestra una curva de histéresis única, como huella digital, y que contiene información relacionada con sus propiedades y estructura. Adicionalmente, se pueden conocer otros factores de impacto, incluyendo el efecto de los materiales como el tamaño de grano, el límite de grano, la fase y el límite de fase así como las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la medición como la amplitud del campo aplicado, frecuencia, temperatura y esfuerzo, y cuyos valores afectan directamente el comportamiento de los materiales ferroeléctricos.

El estudio de curvas de histéresis ferroeléctrica fue desarrollándose con lentitud a pesar de que la primera curva la reportó Valasek dando las características de la sal de Rochelle. Esto pudo deberse a la dificultad que representa esta tarea. Fue hasta 1930, cuando Sawyer y Tower desarrollaron el primer circuito electrónico para caracterizar las propiedades ferroeléctricas de la misma sal [Jin et al., 2014]. En éste, se impone un voltaje de corriente alterna en la superficie electrodada de una cerámica ferroeléctrica, colocada en las placas horizontales de un osciloscopio. De esta manera, la cantidad graficada en el eje horizontal es proporcional al campo a lo largo del cristal. Un capacitor lineal, C_0 , es conectado en serie con la muestra el cual es proporcional a la polarización P de este, por lo tanto, el desplazamiento dieléctrico, D , y la polarización se relacionan mediante la

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (7)$$

siguiente ecuación:

Donde D es la densidad de carga recogida por C_0 . En comparación con el valor de P , la contribución de $\varepsilon_0 E$ puede omitirse. En consecuencia, en la práctica, el valor obtenido de D se considera como P .

¹³ Se define como la capacidad de un circuito de permitir que la corriente alterna fluya a través de él. Es el recíproco de la impedancia.

¹⁴ Está directamente relacionada con la facilidad que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica. La conductancia es inversamente proporcional a la resistencia por lo que a mayor conductancia, la resistencia disminuirá y viceversa, a mayor resistencia, menor conductancia.

Por otra parte, el desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa mediante una serie de parámetros que describen a eficiencia para transformar la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa, y de otros que determinan el grado de deformación del material bajo la acción de un campo eléctrico. Estos parámetros están relacionados con las propiedades particulares de cada material, su composición y estructura cristalina, además de sus dimensiones y geometría

El parámetro d es una constante denominada de carga piezoeléctrica y está definida por la polarización generada en un material por unidad de presión aplicada. Alternativamente, es definida como la deformación mecánica que experimenta el material por unidad de campo eléctrico aplicado [Jaffe et al., 1971].

El coeficiente k (coeficiente de acoplamiento electromecánico), representa la eficiencia piezoeléctrica de un material, es decir la eficiencia al convertir la energía eléctrica en energía mecánica, el cual se define en las ecuaciones 8 y 9 para el caso de un material en forma de disco:

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica aplicada}}} \quad \text{Efecto directo} \quad (8)$$

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{\text{energía eléctrica almacenada}}{\text{energía mecánica aplicada}}} \quad \text{Efecto indirecto} \quad (9)$$

Donde i es el eje en el que se genera la respuesta mecánica o eléctrica y j el eje en el que se aplica un esfuerzo mecánico o una carga. Este coeficiente depende de los modos de resonancia.

Del mismo modo, la orientación de los dipolos que adquieren los materiales al ser polarizados, así como el campo eléctrico aplicado determinan las propiedades piezoeléctricas de este tipo de materiales. Estas respuestas piezoeléctricas no es plana, es decir, existen frecuencias a las cuales la transferencia de energía eléctrica-mecánica es máxima. Es así como aparece la frecuencia de resonancia, Fr (o frecuencia de respuesta) dependiendo del modo de vibración característica del material

En la tabla 2.4 se definen los diversos modos de vibración y constantes típicas de cerámicas piezoeléctricas [Global Part Numbers, 2001].

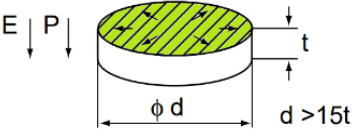
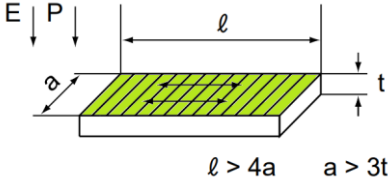
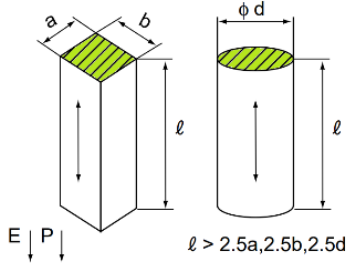
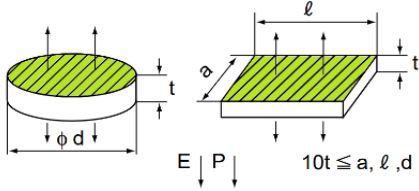
Modo de vibración	Forma de vibración	Constantes piezoeléctricas	
		k	d
Radial		k_p	d_{31}
Longitudinal (eje 1)		k_{31}	d_{31}
Longitudinal (eje 3)		k_{33}	d_{33}
Espesor		k_t	d_t

Tabla 2.4. Algunas constantes piezoeléctricas para caracterizar materiales cerámicos. En las imágenes, E es la dirección del campo eléctrico aplicado y P la dirección de la polarización [Global Part Numbers, 2001].

3. Metodología experimental

“La emancipación significa hasta ahora, no una hazaña de voluntad, no una prueba de aptitud, no un alarde de inteligencia, sino algo más difícil y más peligroso que todo eso: una proeza del equilibrio”

-Rosario Castellanos

Con la finalidad de cumplir con los objetivos de este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de la solución sólida $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ por el método cerámico, con $x=0.20$, 0.26 , 0.30 y 0.33 , e hidrotérmico asistido por microondas, con $x=0.30$. Así mismo, se realizó la caracterización estructural y microestructural mediante DRX, MEB y EDS de los materiales obtenidos después de haber sido conformados y sinterizados. Posteriormente se determinaron sus propiedades dieléctricas.

3.1. Método de síntesis en estado sólido

Como precursores para la formación de las soluciones sólidas por este método, se utilizaron los siguientes reactivos:

Bi_2O_3 , 99.9%,

Fe_2O_3 , 99.0%,

$BaCO_3$, 99.9% y

TiO_2 , 99.9%.

Todos los reactivos son marca SIGMA ALDRICH.

Durante el proceso realizado para la síntesis se hizo el siguiente procedimiento: en un mortero de ágata se colocaron las cantidades estequiométricas necesarias de los óxidos de los cationes de interés (Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , y Ti^{4+}), se agregó acetona hasta cubrir la totalidad de los polvos y se mezclaron aplicando presión con ayuda del pistilo hasta que la acetona se evaporó por completo. Después, el polvo obtenido se colocó en un crisol de alúmina para llevar a cabo el tratamiento térmico a 800°C a lo largo de 2 horas con rampa de calentamiento de $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en mufla, cuyas resistencias son calentadas por microondas (CEM PHOENIX).

A continuación se proponen las reacciones por las que se llevó a cabo dicha síntesis:

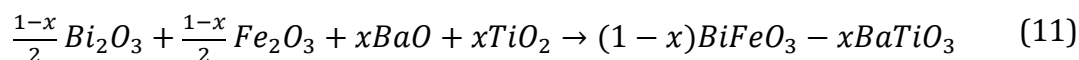
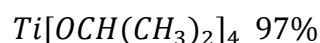
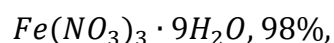
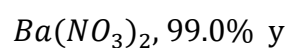
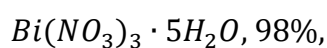


Figura 3.1. Equipo CEM, modelo PHOENIX en donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos.

3.2. Método de síntesis hidrotérmal asistido por microondas

Para llevar a cabo la síntesis por este método se utilizaron como reactivos precursores los siguientes compuestos:



Todos los reactivos son marca SIGMA ALDRICH.

Durante este método de síntesis se utilizó un equipo CEM MARS 6 ONE TOUCH (ver figura 3.2) siguiendo los siguientes pasos: en uno de los reactores de presión se colocaron las cantidades estequiométricas de nitratos e isopropóxido de titanio para obtener la solución sólida además de 70 ml de una disolución de KOH 4 mol/l. Esta mezcla se agitó por un lapso de 30 minutos. Ambos reactores fueron sellados y colocados en el equipo de microondas. La síntesis se llevó a cabo durante 30 minutos, a 200°C, 15 bares de presión y 800 W de potencia con una rampa de calentamiento de 15 minutos. Posteriormente, el compuesto obtenido se lavó con agua desionizada y se filtró, repitiendo estos procedimientos hasta que el agua de los lavados fuera neutra. El polvo cerámico recuperado se secó en estufa BINDER FD CLASSIC LINE a 150°C por 2 horas. Adicionalmente, se realizó un tratamiento térmico de 2 horas a 500°C, con una rampa de calentamiento de 3°C/min, en mufla CEM PHOENIX.

A continuación se proponen las reacciones mediante las cuales se llevó a cabo dicha síntesis:

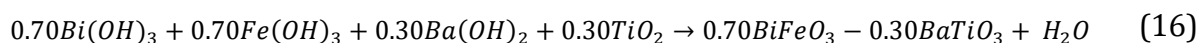
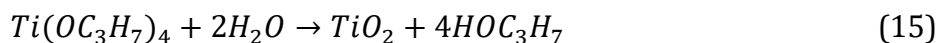
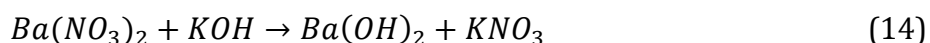
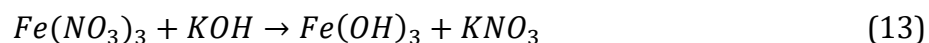
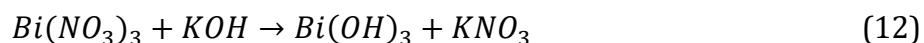




Figura 3.2. Equipo CEM, modelo MARS 6 ONE TOUCH donde se sintetizó la solución sólida deseada por el método hidrotérmal asistido por microondas.

Después de la síntesis por ambos métodos, los polvos obtenidos requirieron un proceso de molienda en molino FRITSCH PULVERISETTE 6 (ver figura 3.3) que se llevó a cabo de la siguiente manera: se realizaron 10 ciclos de 30 minutos a 300 rpm, y entre cada ciclo hubo un tiempo de espera de 5 minutos. Además, se usó medio dispersante etanol.



Figura 3.3. Molino FRITSCH modelo Pulverisette

3.3. Conformado y sinterización

Una vez secos los polvos, se procedió a la conformación de la cerámica en forma de disco de 12 mm de diámetro, pesando 0.7 g de polvo y usando una prensa SPECAC en la que se aplicaron 3 toneladas de presión durante 5 minutos. Después, las pastillas conformadas se sometieron a un proceso térmico en una mufla de microondas CEM PHOENIX, durante 2 horas a 1000°C, con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

Al término del proceso de sinterización, se midió la densidad de cada pastilla por el método de Arquímedes (densidad experimental) y se comparó con la densidad obtenida a partir de los parámetros de red del estudio de DRX para, de esta manera, obtener el porcentaje de densificación.

3.4. Caracterización estructural y microestructural

Por un lado, con la finalidad de determinar si se obtuvo la estructura cristalina de perovskita esperada, las pastillas obtenidas se colocaron sobre un portamuestra de vidrio a manera de formar sobre éste una superficie uniforme y lisa con el material.



Figura 3.4. Difractómetro Bruker D8 ADVANCE. [<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance.html>].

Los patrones de difracción de cada una de las muestras obtenidas se midieron en un difractor BRUKER D8 ADVANCE (ver figura 3.4) con una fuente de rayos X de ánodo de cobre ($\lambda_{Cu}=1.5406 \text{ \AA}$) y un detector de energía dispersiva BRUKER LINXEYE. Cada patrón de difracción fue registrado en un intervalo de 2θ de 15° a 80° y otro intervalo adicional de 38° a 42° para las composiciones de $x=0.26$, 0.30 y 0.33 obtenidas por estado sólido. Las reflexiones obtenidas fueron analizadas con el software MATCH! 3 [Putz, 2016] y comparadas con las cartas del Archivo de Difracción en Polvos (Powder Diffraction File) de la base de datos del “Crystallography Open Database” [Gražulis et al., 2012].

Por otro lado, cada pastilla a analizar fue colocada sobre películas de grafito para obtener micrografías en el equipo para MEB JEOL JSM-7600F (ver figura 3.5) y así identificar el tamaño de partícula y la morfología en cada una. Con la finalidad de obtener imágenes del interior de las pastillas, cada una de ellas se fracturó perpendicularmente con respecto a la superficie plana y se observó el corte transversal obtenido. Las micrografías obtenidas fueron tomadas con electrones retrodispersados y secundarios producidos a una diferencia de potencial de 10 kV , permitiendo observar la composición de las muestras y lograr diferenciar las fases presentes. La resolución de cada micrografía es de $10\mu\text{m}$ con un aumento de $\times 10\,000$ veces.



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-7600F, con fuente emisora de electrones tipo Schottky, [<https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html>].

De igual manera, para evitar que la superficie a analizar estuviera cargada eléctricamente, se cubrieron las muestras con una capa fina de Au-Pd por medio de pulverización catódica. Esto se realizó debido a que las muestras que conducen electricidad son más fáciles de estudiar ya que el flujo de electrones incidente sobre la superficie de un material produce un menor número de colisiones elásticas [Skoog et al., 2018]. Finalmente, se midió el tamaño de grano promedio con ayuda del software IMAGEJ.

3.5. Determinación de propiedades eléctricas

Una vez corroborando que se obtuvo la fase deseada, se procedió a la determinación de las propiedades ferroeléctricas, la medición de permitividad, así como el parámetro piezoeléctrico de cada una de las pastillas obtenidas por ambos métodos.

Cada pastilla fue pulida hasta un espesor de 1.0 mm para facilitar el uso de campos eléctricos bajos (hasta 4 kV) y se recubrieron ambas caras de la pastilla con un electrodo de plata coloidal. A continuación, fueron sometidas a un tratamiento térmico a 600°C por algunos minutos y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

3.5.1. Permitividad dieléctrica y tangente de pérdidas dieléctrica

Para determinar la permitividad dieléctrica, así como la tangente de pérdidas dieléctricas de cada muestra, se utilizó un analizador de impedancias SOLARTRON IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER 1260A con una interfase dieléctrica 1296 con el cual se hace pasar corriente eléctrica a través de un par de electrodos y que está conectado a una mufla THERMOLYNE 48000 para observar el efecto de estos parámetros en función de la temperatura a frecuencias establecidas.

Las mediciones fueron hechas desde una frecuencia de 1 kHz y hasta 1 MHz en un intervalo de temperaturas de 50 °C y hasta 500 °C, tomando las medidas cada 5 °C. Asimismo, se usó el equipo AGILENT 4294A (analizador de impedancias) el cual trabaja en un intervalo de frecuencias diferentes, de 40 Hz a 110 MHz.

3.5.2. Propiedades ferroeléctricas

Posteriormente se determinaron las propiedades ferroeléctricas y se obtuvo el campo coercitivo, la polarización de saturación y la polarización remanente utilizando una estación de trabajo RADIANT PRECISION RT66B con una fuente de alto voltaje (HV) TREK 609E-6. Las terminales y electrodos se acoplaron a una mufla THERMOLYNE 48000. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y hasta un voltaje máximo de 4 kV.

3.5.3. Parámetro piezoeléctrico d_{33}

Como un último paso, se determinó el parámetro piezoeléctrico d_{33} de cada una de las pastillas obtenidas por ambos métodos. Para ello fue necesario un proceso de polarización aplicando un campo eléctrico de 4 kV/mm durante 30 minutos en aceite dieléctrico a temperatura ambiente.

Finalmente se colocaron las pastillas polarizadas, por separado, en un equipo PIEZOMETER SYSTEM PM300 (PIEZOTEST LTD) y se obtuvieron directamente los valores d_{33} , capacitancia, C , y tangente de pérdidas a temperatura ambiente.

4. Resultados y análisis de resultados

No deseo que las mujeres tengan poder sobre los hombres, sino sobre sí mismas.

-Mary Wollstonecraft Shelley

4.1. Síntesis

La solución sólida $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ con $x=0.26, 0.30$ y 0.33 se sintetizó por el método en estado sólido, obteniéndose un polvo de color naranja sin diferencias notorias para cada composición. Después del conformado en forma de pastilla se obtuvieron cerámicas de color gris oscuro a las cuales se les midió la densidad relativa y cuyos resultados se muestran en la tabla 4.1.

ESTADO SÓLIDO			
Composición	Densidad teórica [g/cm ³]	Densidad experimental [g/cm ³]	Densidad relativa [%]
x=0.26	7.94	7.49	94.2
x=0.30	7.76	7.26	93.6
x=0.33	7.54	6.99	92.8

HIDROTERMAL ASISTIDO POR MICROONDAS			
Composición	Densidad teórica [g/cm ³]	Densidad experimental [g/cm ³]	Densidad relativa [%]
x=0.30	7.08	6.68	94.3

Tabla 4.1. Densidad teórica, densidad experimental y densidad relativa de cada una de las cerámicas obtenidas por ambos métodos de síntesis.

El procesado adecuado de los polvos cerámicos obtenidos, para después ser conformados en forma de pastilla, benefició a la obtención de materiales con una densidad mayor al 92%. La densidad de los materiales electrocerámicos es una característica importante a considerar dado que al no existir porosidad no habrá una actividad de conductividad en el material.

4.2. Análisis estructural y microestructural

Una vez procesado cada polvo para obtener una cerámica con forma de pastilla de aproximadamente 1 mm de espesor y 10 mm de diámetro, se hicieron mediciones por DRX en 2θ de 15° a 80° obteniéndose patrones de difracción característicos de una perovskita y sin la aparición de fases secundarias ya que no se observan de manera significativa reflexiones asociadas a alguna otra fase (ver figura 4.1).

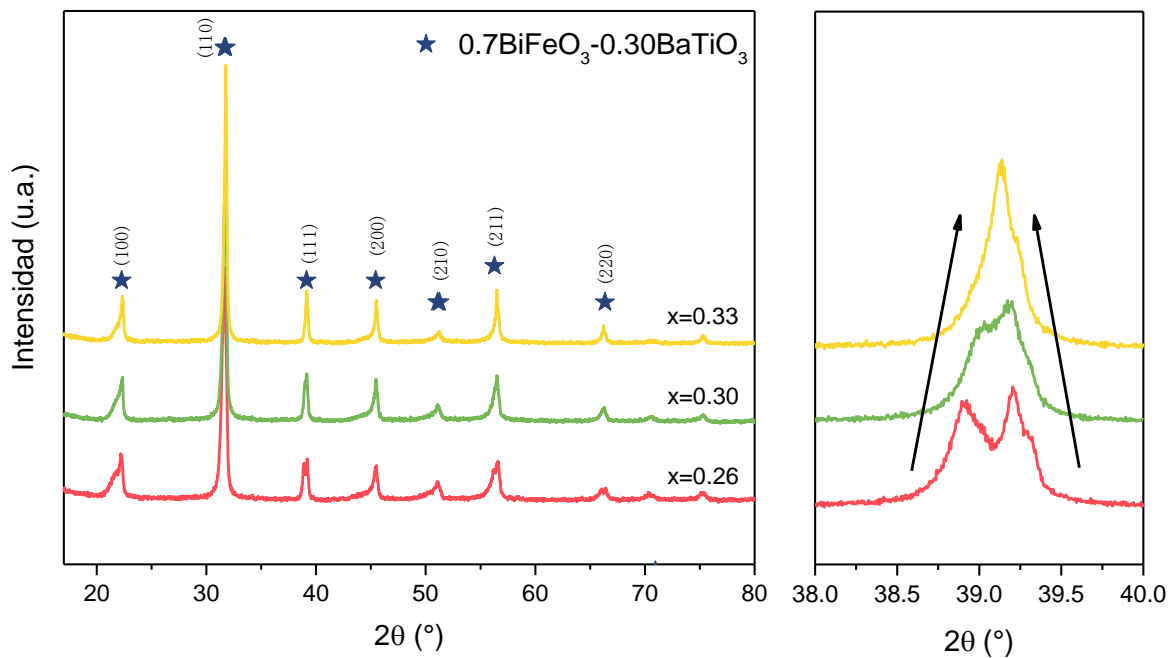


Figura 4.1. Difractograma de las pastillas obtenidas por estado sólido con una estructura cristalina de perovskita, mostrando una coexistencia de fases romboédrica y tetragonal.

Se ha observado que al momento de sintetizar BiFeO_3 frecuentemente se obtienen otras fases como $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ [Itoh, 2007] ya que la estructura cristalina tipo perovskita presenta poca estabilidad, pero en solución sólida con otros compuestos se consiguen fases puras, como se observó durante este experimento.

Adicionalmente, se midieron patrones de difracción en 2θ desde 38° hasta 42° , donde se observa el acoplamiento de los picos de difracción con respecto a la adición de *BT*. Esta característica está asociada a la transición entre fases romboédrica y tetragonal.

Particularmente para $x=0.30$, se sugiere una convolución de dos señales, la de un doblete y la de un singulete (la romboédrica y la tetragonal), lo que implica que en esa composición de la solución sólida hay una fase morfotrópica (coexistencia de ambas fases).

De igual manera, al aumentar la cantidad de *BT* se ve un corrimiento de las señales hacia ángulos menores, lo que podría indicar que cada vez se van introduciendo los iones Ba^{2+} y Ti^{4+} a los lugares del Bi^{3+} y Fe^{3+} respectivamente, así como el aumento de los parámetros de celda.

Para el caso de la cerámica sintetizada por el método hidrotérmal asistido por microondas y comparando su difractograma con el de la misma composición pero sintetizada por el método de estado sólido, es posible observar que no se tienen señales que pertenezcan a fases diferentes a las deseadas, por lo que se obtienen, mediante este método, soluciones sólidas puras pero bajo condiciones más suaves y con un gasto energético menor.

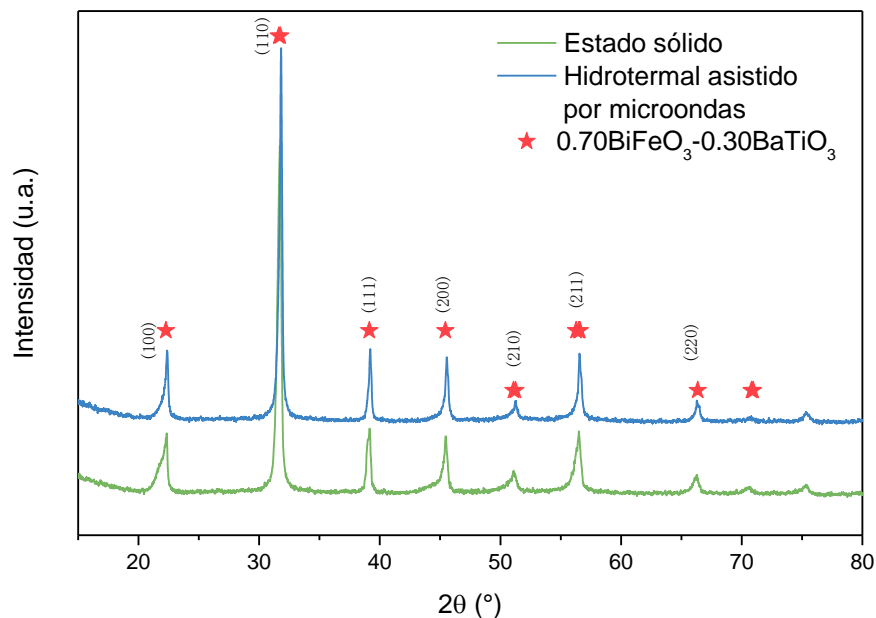


Figura 4.2. Difractograma de las pastillas obtenidas por estado sólido e hidrotérmal asistido por microondas comparando la composición de $x=0.30$

A partir de las micrográficas obtenidas por MEB, se puede observar y confirmar que se obtuvieron cerámicas sin presencia de fases secundarias ya que los granos aparentan ser de un solo tipo y con la presencia de los elementos esperados según el estudio EDS realizado. Asimismo, es posible decir que se trata de cerámicas con la mínima cantidad de poros, o en otras palabras, fue posible obtener un material denso.

Al momento de fracturar las pastillas, es posible determinar cuál de ellas tuvo un mejor proceso de sinterización, ya que se ven cortes intragranulares, es decir que la fractura se dio en los granos y no entre ellos.

Comparando la cerámica obtenida por el método hidrotérmal asistido por microondas es posible decir que ésta tiene una menor densificación ya que se perciben poros más grandes y abundantes que aquella sintetizada por el método convencional (estado sólido). Esto posiblemente puede ser atribuido a que no se alcanzó un buen proceso de molienda en la muestra sintetizada por hidrotérmal asistido por microondas. A continuación (figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6), se presentan las imágenes de MEB así como el análisis EDS de cada una de las pastillas procesadas.

Los valores promedio del tamaño de grano calculados para cada composición se presentan a continuación:

	Estado sólido			Hidrotérmal asistido por microondas
x	0.26	0.30	0.33	0.30
Tamaño de grano [μm]	5.63	7.98	1.48	1.84

Tabla 4.2. Tamaño de grano aproximado (en μm) de las pastillas obtenidas por ambos métodos de síntesis: estado sólido e hidrotérmal asistido por microondas.

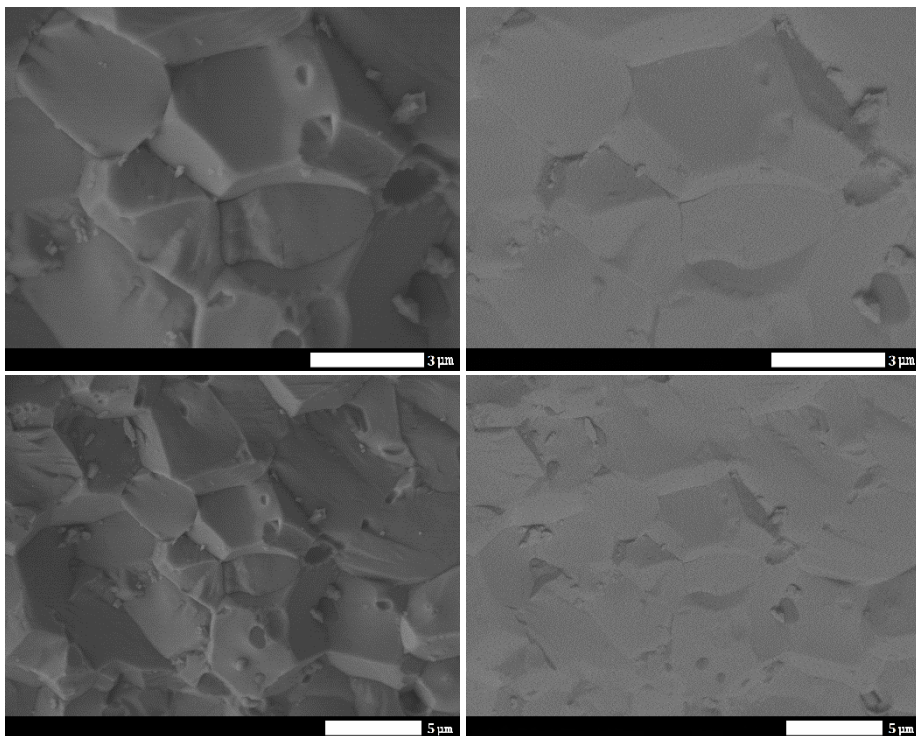


Figura 4.3. Micrografías obtenidas por MEB de la composición $x=0.30$ sintetizada por estado sólido.

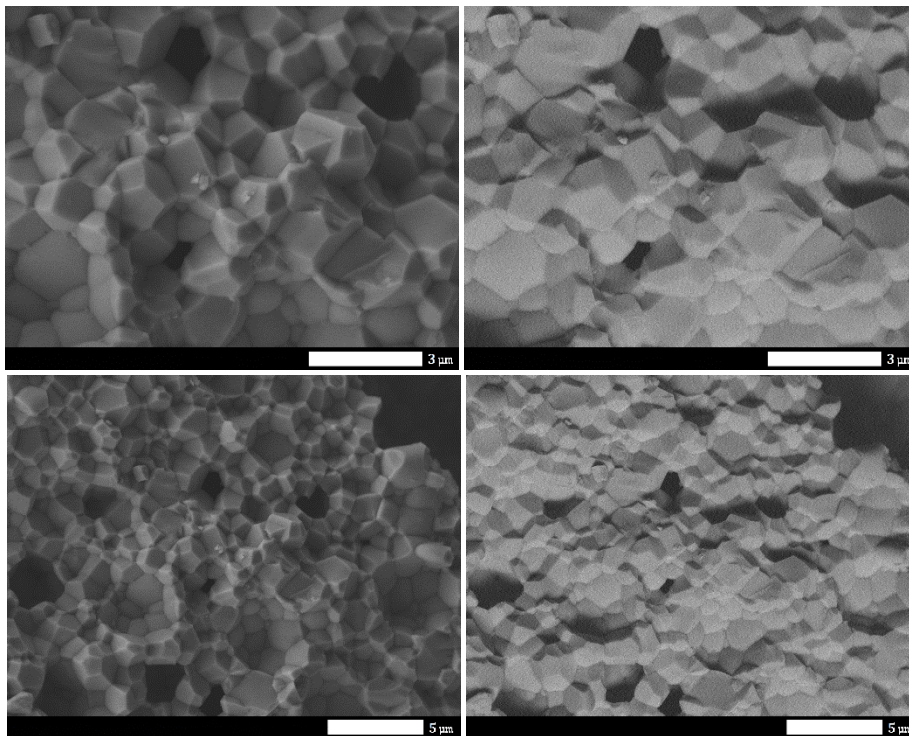


Figura 4.4. Micrografías obtenidas por MEB de la composición $x=0.30$ sintetizada por hidrotérmal asistido por microondas.

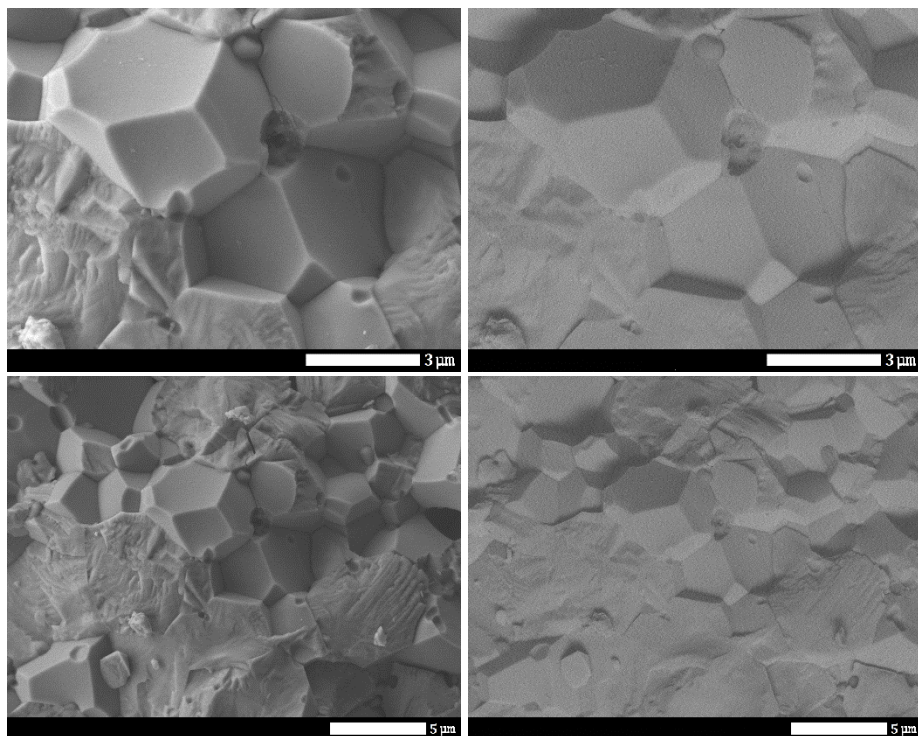


Figura 4.5. Micrografías obtenidas por MEB de la composición $x=0.26$ sintetizada por estado sólido.

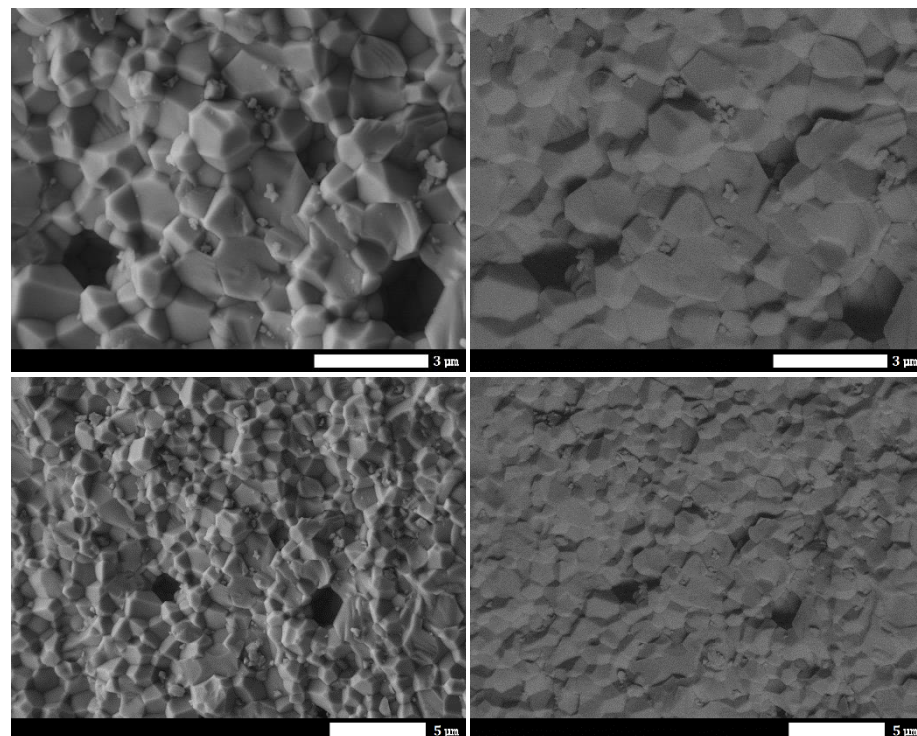


Figura 4.6. Micrografías obtenidas por MEB de la composición $x=0.33$ sintetizada por estado sólido.

De los resultados obtenidos es posible apreciar que el tamaño de grano crece para $x=0.26$ y $x=0.30$ conforme la incorporación de *BT* a la solución sólida. Pasando esta cantidad, en la composición $x=0.33$, el tamaño de grano disminuye. Así mismo, el análisis EDS mostrado en la figura 4.7 revela que no hay cambios significativos en la estequiometría durante los procesos de sinterizado a alta temperatura. Además, no es posible apreciar algún cambio significativo en la intensidad de la señal.

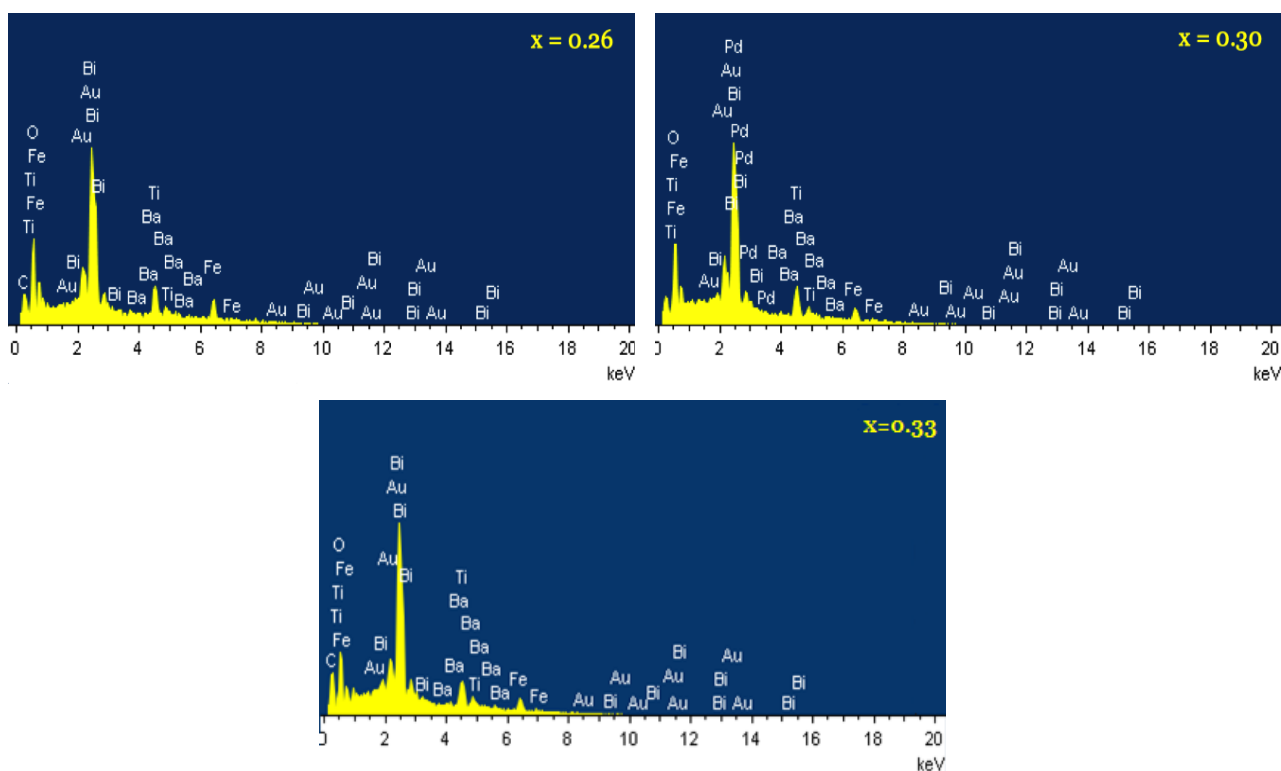


Figura 4.7. Análisis EDS de las cerámicas sintetizadas por estado sólido.

Las señales de oro y paladio mostradas para cada uno de los espectros EDS son trazas de estos elementos, las cuales están asociados con el electrodo usado para la caracterización eléctrica de las cerámicas.

4.3. Determinación de propiedades eléctricas

4.3.1. Permitividad y tangente de pérdidas dieléctrica

Es posible determinar la T_c de un material ferroeléctrico, es decir, la temperatura a la cual se da una transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica mediante mediciones de

permitividad en función de la temperatura a diferentes frecuencias. El máximo en cada curva nos dará un valor de temperatura a la cual ocurre dicha transición.

De las mediciones de permitividad y tangente de pérdidas dieléctrica, se obtuvieron las gráficas que se presentan en las figuras 4.8 y 4.9.

Para las cerámicas obtenidas durante el presente trabajo de investigación, se observa que conforme aumenta la frecuencia, también se ve un aumento en la temperatura de Curie, pero no así en los valores de la permitividad, ya que ésta disminuye conforme aumenta la frecuencia. A un material que presenta este fenómeno se le conoce como *relaxor*. Las principales características de los materiales ferroeléctricos relaxores son la existencia de una distribución ancha de la dependencia de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura, por lo que no hay una temperatura de Curie determinada, sino más bien, se trata de una *región de transición* y la existencia de la relajación dieléctrica, es decir, dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia. Además, la polarización espontánea de los materiales ferroeléctricos relaxores permanece por encima del máximo de la constante dieléctrica, aunque para valores mayores, la fase es paraeléctrica (no polar).

En general, es posible mencionar que la permitividad dieléctrica aumenta conforme aumenta la cantidad de *BT*, mientras que la temperatura de transición disminuye en el intervalo de temperatura estudiado. Para la composición $x=0.26$ se obtuvo una T_c en un intervalo que va de $495\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $505\text{ }^{\circ}\text{C}$, para $x=0.30$ el intervalo va desde $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ y finalmente para la solución sólida con un contenido de *BT* de 0.33 las temperaturas cambian a un intervalo desde $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ todas ellas dependiendo de la frecuencia a la que se realizó la medición.

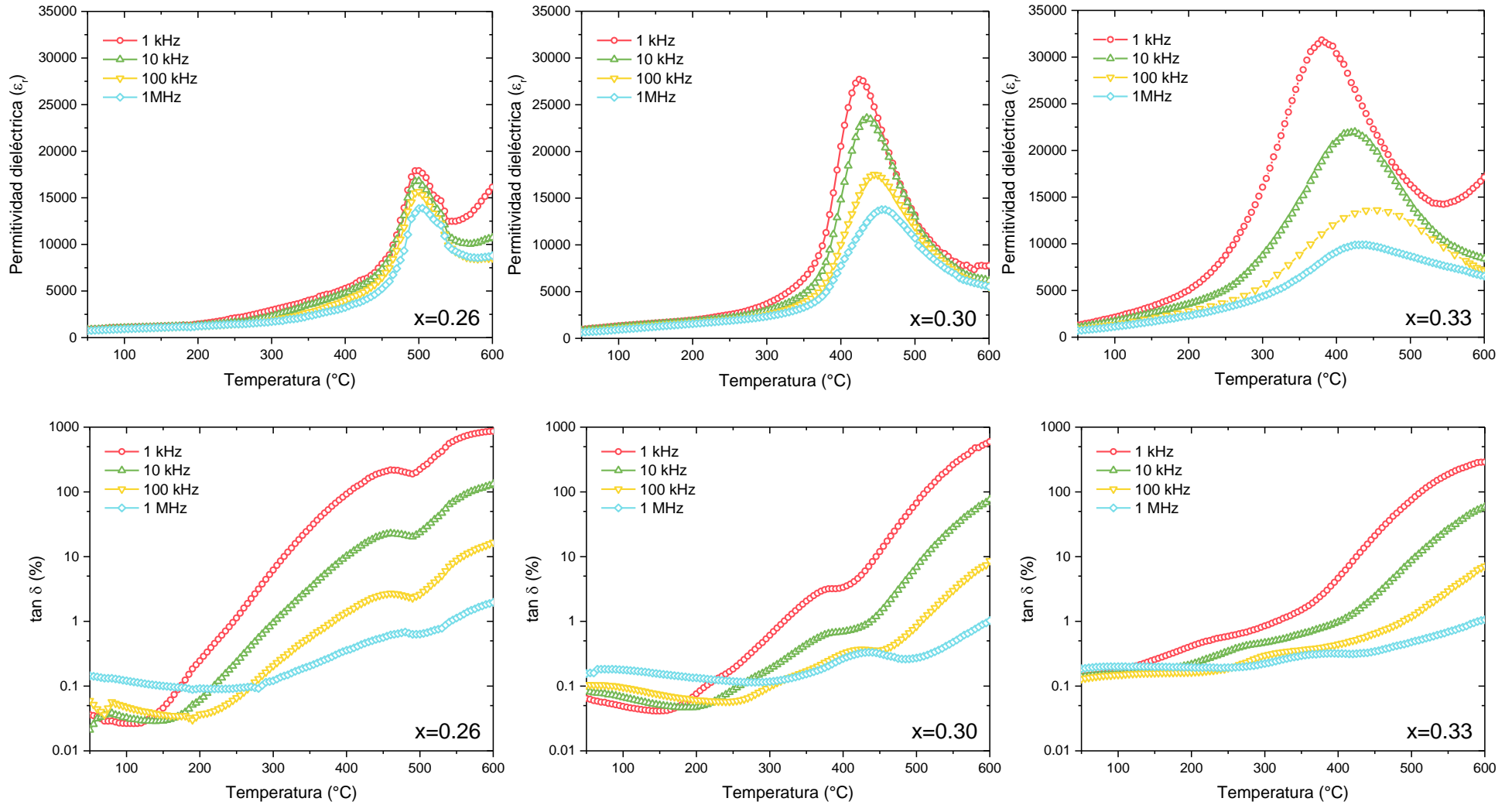


Figura 4.8. Comportamiento de la permitividad dieléctrica (arriba) así como de la tangente de pérdidas (abajo) de las composiciones $x=0.26$, 0.30 y 0.33 respectivamente, todas ellas sintetizadas por estado sólido.

La tangente de pérdidas obtenida para estas muestras cerámicas (figuras 4.9 y 4.10) indican valores por debajo del 10% hasta una temperatura de 400 °C aproximadamente (zona ferroeléctrica). Con ello, las propiedades dieléctricas del material no son afectadas en gran parte por debajo de esta temperatura.

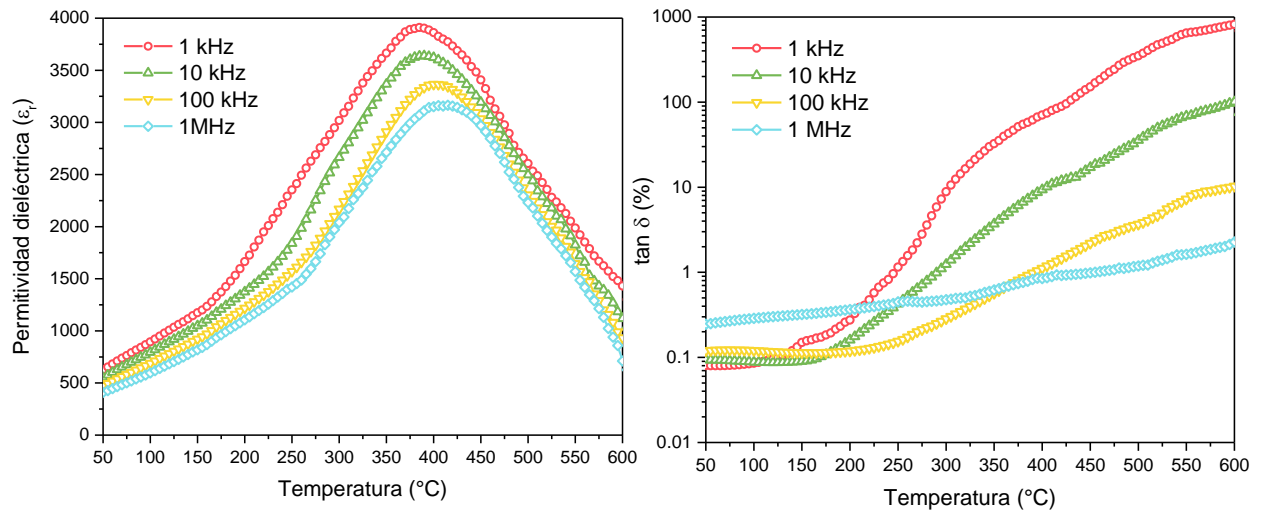


Figura 4.9. Comportamiento de la permitividad dieléctrica y de la tangente de pérdidas de la cerámica sintetizada por hidrotermal asistido por microondas para $x=0.30$.

Por otro lado, comparando la temperatura de Curie de la solución sólida para cualquier composición sintetizada durante el presente trabajo de investigación, se hace notar que está muy por debajo del valor reportado para BF puro ($T_c=825^\circ\text{C}$) [Wei et al., 2011].

Para la cerámica obtenida por el método hidrotermal asistido por microondas (figura 4.10) los valores de permitividad son mucho menores que los alcanzados por estado sólido. Así mismo, la T_c disminuye en 80 °C. Este efecto es asociado al tamaño de grano obtenido. El efecto relaxor fue también observado en esta cerámica a una menor escala.

4.3.2. Propiedades ferroeléctricas

Posteriormente se determinaron las propiedades ferroeléctricas y se obtuvo el campo coercitivo, la polarización de saturación y la polarización remanente, cuyos valores son reportados en la siguiente tabla a partir de la figura 4.11:

Composición	Polarización de saturación [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Campo coercitivo [kV/cm]	Polarización remanente [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
x=0.30	21.12	23.25	16.06
x=0.33	21.27	20.31	15.97

Tabla 4.3. Datos obtenidos a partir de curvas de histéresis ferroeléctrica de dos de las cerámicas obtenidas por estado sólido.

Es posible observar que para la muestra situada en la frontera de fase morfotrópica (x=0.30), las propiedades ferroeléctricas son las más altas alcanzadas para la serie de muestras procesadas. Para x=0.33 los valores disminuyen ligeramente, probablemente asociado con un cambio en el tamaño de grano. Según la figura 4.10, tanto para x=0.33 como para x=0.30 los ciclos ferroeléctricos están bien definidos. Prueba de ello se observa en la figura 4.11 en donde mediante el cálculo de la primera derivada, se obtienen dos puntos máximos asociados con el cambio de pendiente en el ciclo ferroeléctrico. Esta es una característica significativa de dichos materiales.

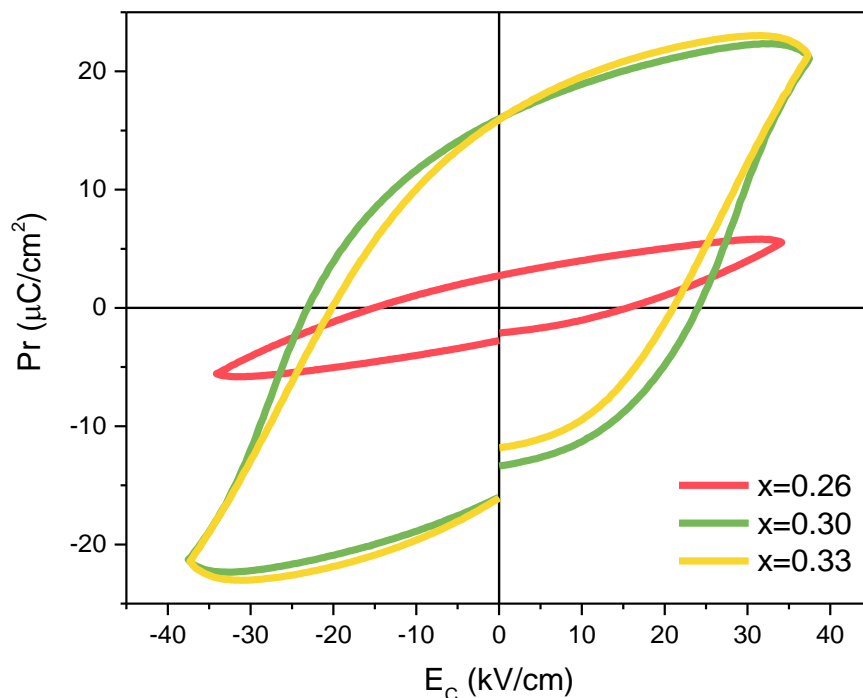


Figura 4.10. Curvas de histéresis ferroeléctrica de las cerámicas obtenidas por estado sólido.

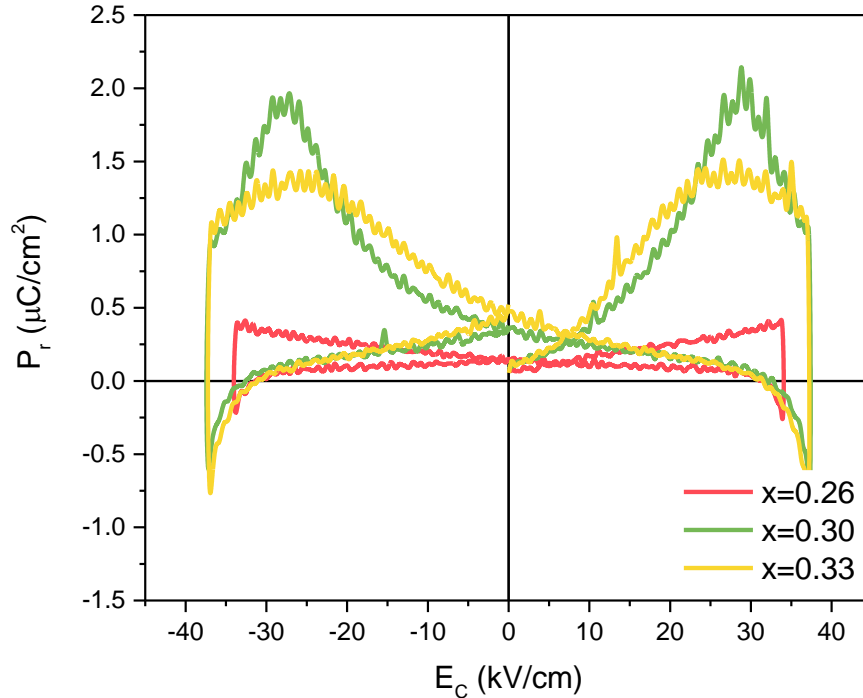


Figura 4.11. Capacitancia normalizada con respecto al campo coercitivo de las cerámicas obtenidas por estado sólido.

La muestra de $x=0.26$ no presenta un ciclo de histéresis, sino un comportamiento característico de materiales conductivos. Al estar fuera de la frontera de fase morfotrópica no es posible polarizar el material ya que la estructura no permite la libre interacción de los dominios con el campo eléctrico aplicado.

La composición de $x=0.26$ es la de un material sin propiedades ferroeléctricas [Jaffe et al., 1971], específicamente un condensador, ya que no se alcanza una polarización de saturación.

La coexistencia de ambas fases, tetragonal y romboédrica, tiene como consecuencia una mayor disponibilidad de direcciones para la orientación de dominios, lo que permitirá que los materiales sean polarizados con mayor facilidad, reflejándose al mismo tiempo, en los parámetros piezoeléctricos medidos: en la región de coexistencia de fases se obtendrá el valor máximo del parámetro d_{33} .

Los ciclos ferroeléctricos obtenidos son representativos de materiales duros, con histéresis anchas y elevados valores ferroeléctricos en comparación con los valores de parámetros piezoeléctricos. La figura 4.12 muestra el proceso de polarización en la cerámica $BF - BT$ con $x=0.30$. El ciclo se va formando conforme aumenta el campo eléctrico aplicado. Es posible apreciar la saturación del sistema en la figura 4.13. El primer cambio de la pendiente de los valores P_r , E_C y $P_{máx}$ tiene que ver con el movimiento de los dominios en el material. El segundo cambio de pendiente (cercano al valor máximo del campo eléctrico aplicado de 4 kV) demuestra que se alcanzó el punto de saturación.

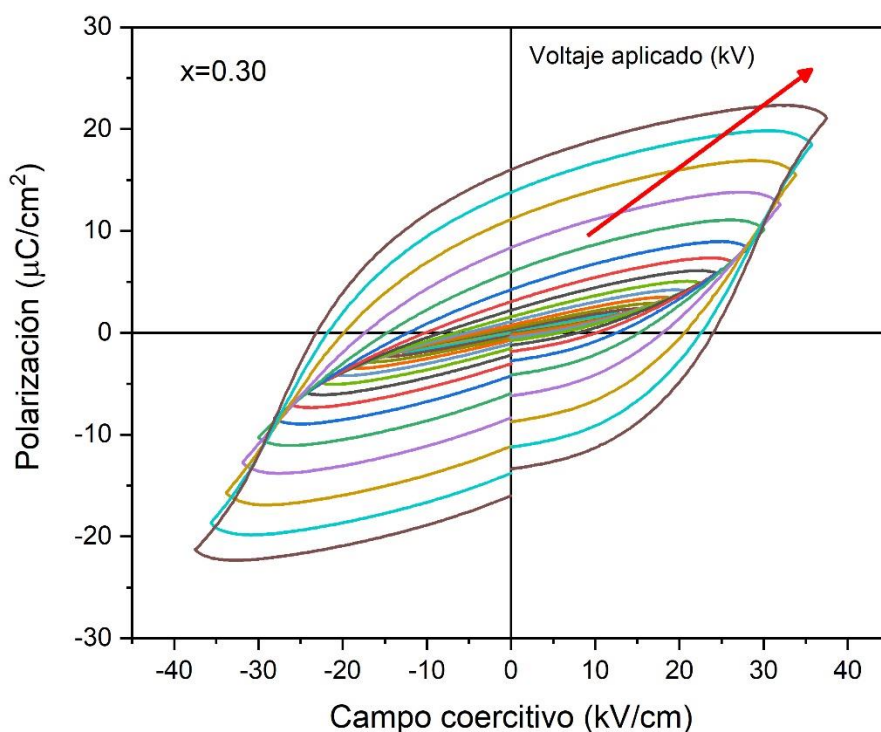


Figura 4.12. Histéresis ferroeléctrica para BF-BT con $x=0.30$ con respecto al campo eléctrico aplicado

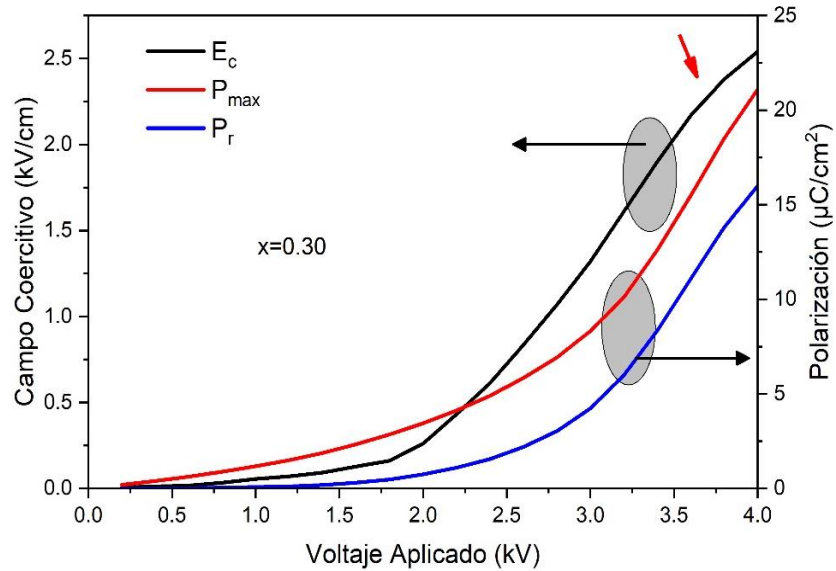


Figura 4.13. Efecto del campo eléctrico aplicado sobre las características ferroeléctricas del sistema BF-BT.

4.3.3. Propiedades piezoeléctricas

Como un último paso, se determinó el parámetro piezoeléctrico d_{33} de todas las composiciones sintetizadas por estado sólido así como la obtenida por hidrotérmal asistido por microondas. Los resultados se encuentran en la tabla 4.3.

	Estado sólido			Hidrotérmal asistido por microondas
x	0.26	0.30	0.33	0.30
d_{33} [pC/N]	121	133	43	105

Tabla 4.3. Valores obtenidos del parámetro piezoeléctrico d_{33} para las cerámicas obtenidas por ambos métodos.

La medida del coeficiente piezoeléctrico d_{33} se realizó utilizando el equipo *Belincourt Meter*, basado en un generador de fuerza calibrado internamente por un elemento piezoeléctrico de referencia que mide la relación de carga. El coeficiente d_{33} mide el grado de deformación mecánica experimentada por un material piezoeléctrico en función del campo eléctrico aplicado. Tanto en la deformación como el campo eléctrico aplicado están en la misma dirección (eje c).

Se observa que, de acuerdo a los datos del parámetro d_{33} obtenidos, para las cerámicas sintetizadas por estado sólido, el valor máximo se encuentra en la composición $x=0.30$, lo cual podría explicarse como que es en esta composición donde hay mayor coexistencia de fases, por lo que alrededor de esta, se encontrarán las propiedades piezoeléctricas de valores máximos. Todo esto va en concordancia con lo obtenido en los estudios ferroeléctricos y dieléctricos, en donde también se observó que el valor máximo se obtuvo para esa composición.

Haciendo la comparación entre la cerámica de la misma composición pero sintetizada por los dos diferentes métodos, se obtuvo que la síntesis por estado sólido arroja valores mayores, esto debido a que la pastilla presenta una mayor densificación.

Adicionalmente, para la composición $x=0.30$ obtenida por estado sólido, se obtuvieron las gráficas de resistencia y conductancia correspondientes a las figuras 4.14 y 4.15, así como los parámetros piezoeléctricos de la tabla 4.4.

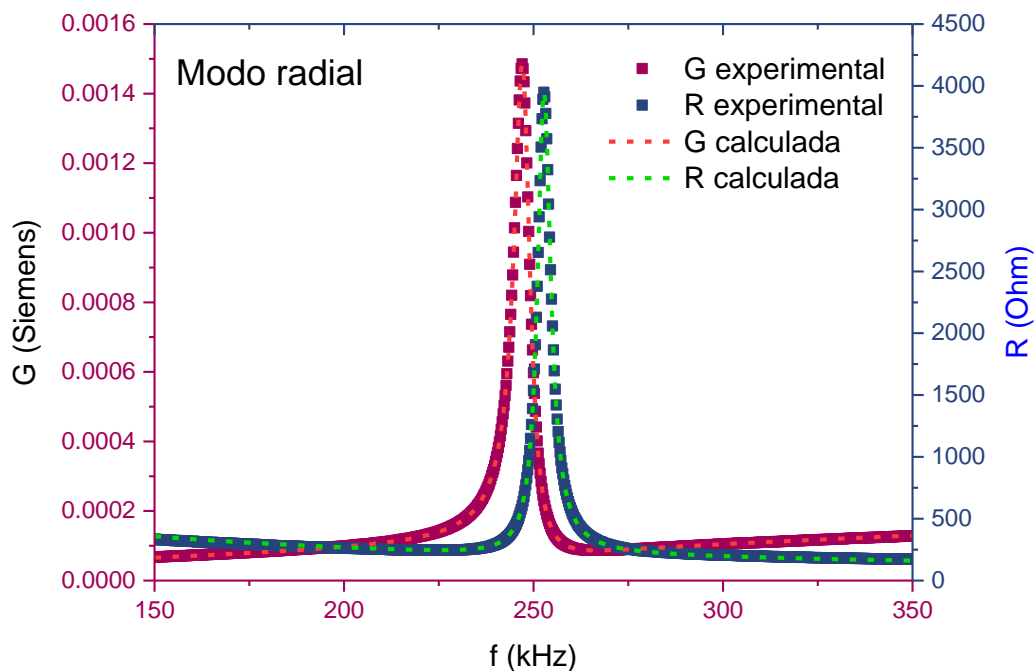


Figura 4.14. Valores máximos de resistencia (R) y conductancia (G) para la cerámica de composición $x=0.30$ sintetizada por estado sólido en modo radial.

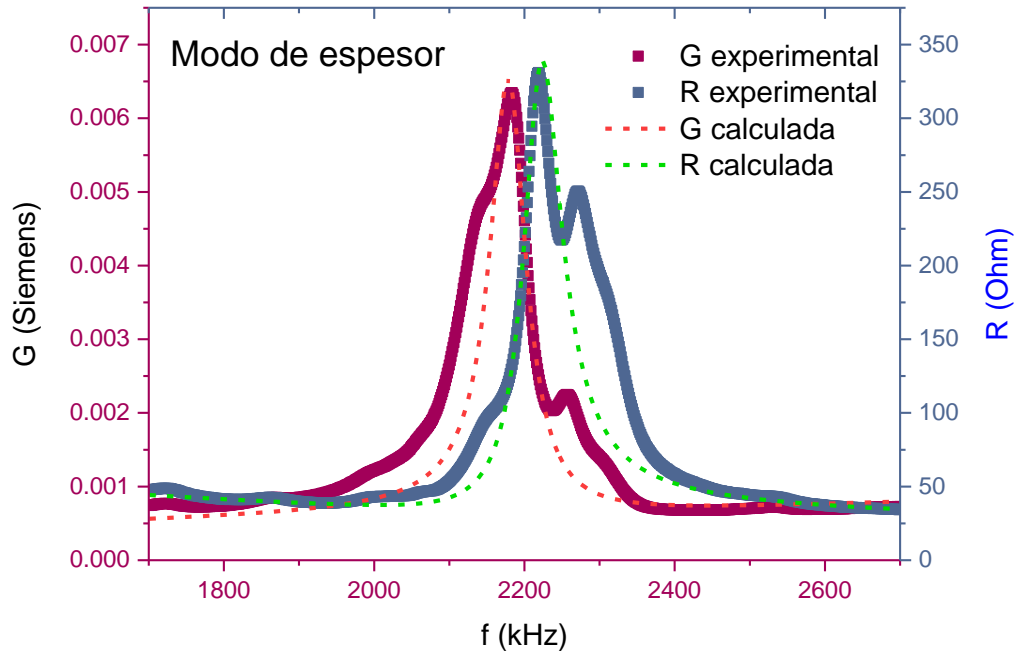


Figura 4.15. Valores máximos de resistencia (R) y conductancia (G) para la cerámica de composición $x=0.30$ sintetizada por estado sólido en modo espesor.

Las gráficas de la figura 4.14 representa la impedancia compleja en la resonancia radial de un disco polarizado en dirección del espesor. Estas consisten en los máximos de la parte real de la impedancia (resistencia, R) y la parte real de la admitancia (conductancia, G). Dicho ajuste se hace a partir del cálculo de los coeficientes en forma radial tomando en cuenta el diámetro, el espesor y la densidad de la muestra estudiada. Para el caso de esta cerámica, el ajuste obtenido comparado con los datos experimentales, es confiable, pues se observan intensos y sus máximos bien definidos y separados.

La gráfica representada por la figura 4.15 muestra los modos de resonancia en espesor. Esta resonancia no permite que el modelo de ajuste sea adecuado debido a inconsistencias microestructurales localizadas principalmente al borde de la muestra. Con la finalidad de eliminar este tipo de “defectos” es necesario colocar el electrodo al centro de la muestra evitando llegar al borde de la misma.

La tabla 4.4 muestra los valores de las propiedades piezoeléctricas calculadas para la muestra $x=0.30$ sintetizada por estado sólido, empleando espectroscopía de impedancias compleja. Esta técnica permite que, con ayuda de un método iterativo [Alemany et al.,

1994], [Alemany et al., 1995] se determinen los valores reales e imaginarios a partir de datos de impedancia.

El ajuste (R^2) para los valores de la muestra es cercana al 100%. Para el caso de la muestra obtenida por el metodo hidrotermal asisitido por microondas no fue posible obtener sus parámetros piezoelectricos ya que el tamaño de grano mucho más pequeño no permitió una polarización en el material.

Modo radial	
Parámetro piezoeléctrico	Valor
k_p	0.23212
d_{31} ($10^{-12}C \cdot N^{-1}$)	-33.9196
d_{33} ($10^{-12}C \cdot N^{-1}$)	126
R^2	0.9996
Modo espesor	
k_t	0.21186
R^2	0.8404

Tabla 4.4. Valores obtenidos de distintos parámetros piezoeléctricos en modo radial y modo espesor para la composición $x=0.30$ sintetizada por estado sólido.

A continuación, la tabla 4.5 muestra un resumen de ciertas propiedades eléctricas de varios materiales electrocerámicos libres de plomo, haciendo una comparación con los valores obtenidos en el presente trabajo de investigación:

Compuesto	Método de síntesis	Propiedades eléctricas						Referencia
		ϵ	$\tan \delta$	d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)	k_p (%)	k_t (%)	
$BaTiO_3$	Estado sólido	3181	1.4	419	-163	45	35	[Shao et al., 2008]
$(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ $0.00 \leq x \leq 0.15$	Estado sólido	1200- 2000	1-3	175- 340	-	16-35	-	[Zhang et al., 2010]
$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$	Hidrotermal	324	2.14	77.3	-	15.9	-	[Kanie et al., 2011]
$(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$	Estado sólido	400	0.02	70	-31	25	38	[Maeder et al., 2004]
$0.74BiFeO_3 - 0.26BaTiO_3$	Estado sólido	902 (a 50°C)	0.03	121	-	-	-	El presente trabajo de investigación
$0.70BiFeO_3 - 0.30BaTiO_3$	Estado sólido	953 (a 50°C)	0.06	133	-34	23	21	
$0.67BiFeO_3 - 0.33BaTiO_3$	Estado sólido	1282 (a 50°C)	0.14	21	-	-	-	
$0.70BiFeO_3 - 0.30BaTiO_3$	Hidrotermal asistido por microondas	627 (a 50°C)	0.08	105	-	-	-	

Tabla 4.5. Valores de diversas propiedades eléctricas para piezocerámicos libres de plomo en comparación con los valores de las cerámicas obtenidas a partir de la presente investigación.

5. Conclusiones

"No hay barrera, cerradura ni cerrojo que puedas imponer a la libertad de mi mente."

-Virginia Woolf

Se logró obtener por dos métodos de síntesis distintos (estado sólido e hidrotérmal asistido por microondas), la perovskita $(1 - x)BiFeO_3 - xBaTiO_3$ con $x=0.26, 0.30$ y 0.33 . Con el método de síntesis hidrotérmal asistido por microondas se obtuvo una pastilla sin presencia de fases secundarias, sin embargo, durante su procesamiento, no se logró una buena sinterización, pero dicho método resulta conveniente pues se trata de un procedimiento sin altos gastos energéticos, en un menor tiempo, así como sin emisión de gases peligrosos para el medio ambiente.

La caracterización estructural y microestructural obtenida por DRX y SEM indican que se trata de una solución sólida en fase pura, de granos homogéneos de tamaño micrométrico, y con un porcentaje de densificación mayor al 92%, que es el valor mínimo esperado para una muestra con aplicaciones eléctricas. No obstante, las muestras obtenidas por el método de síntesis por estado sólido obtuvieron una mayor densificación comparada con la muestra sintetizada por el método hidrotérmal asistido por microondas.

El análisis por DRX mostró que la MPB para las muestras sintetizadas por estado sólido se encuentra cerca de la composición $x=0.30$, pues fue aquí donde se observó la convolución de las señales características de la fase tetragonal y romboédrica, lo cual se

confirmó con el estudio de las propiedades eléctricas, ya que en dicha composición, dentro del intervalo estudiado, los valores son máximos.

Por otro lado, se pudo observar que el proceso de molienda es un paso importante al momento de tratar los polvos cerámicos ya que la pastilla derivada de este, será más densa y por lo tanto con menos presencia de poros lo que se reflejará en unas propiedades eléctricas más eficientes.

Respecto a las propiedades eléctricas, se obtuvo un material de tipo relaxor, pues se obtiene una región de Curie por encima de los 380°C, dependiendo de la composición y de la frecuencia estudiada, al mismo tiempo, se observa la disminución de la permitividad conforme aumenta la frecuencia.

La inclusión de *BT* en el *BF* mejoró la actividad piezoeléctrica y ferroeléctrica del material, al encontrar la estequiometría del material correspondiente a la zona morfotrópica (MPB). El cálculo de los coeficientes piezoeléctricos a través del método iterativo resultó adecuado para los modos radiales y en espesor, sin embargo para este último, los defectos microestructurales en la muestra no permitieron adecuar las señales obtenidas con las calculadas. Los ciclos ferroeléctricos obtenidos son alusivos a materiales electrocerámicos duros (ciclos ferroeléctricos anchos).

Derivado de este trabajo de investigación, se concluye que para el intervalo de composiciones de esta solución sólida, la respuesta eléctrica final es adecuada, lo que permitiría su uso en generadores o actuadores. Además, la característica relaxora del material proyecta este tipo de solución sólida a trabajar en un amplio intervalo de frecuencias.

Bibliografía

- Alemaný, C., González, A. M., Pardo, L., Jiménez, B., Carmona, F., & Mendiola, J. (1995). Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(5), 945.
- Alemaný, C., Pardo, L., Jiménez, B., Carmona, F., Mendiola, J., & González, A. M. (1994). Automatic iterative evaluation of complex material constants in piezoelectric ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(1), 148.
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2011). *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Cengage Learning. 7^{ma} edición.
- Bragg, W. H. and Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-Rays by crystals. *Proceedings of the royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 88(605):428-438.
- Bowen, C. R., Kim, H. A., Weaver, P. M., & Dunn, S. (2014). Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy and Environmental Science*, 7(1), 25–44.
- Buessem, W. R., Cross, L. E., & Goswami, A. K. (1966). Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(1), 33-36.
- Callister, W. D. (1991). *Materials science and engineering: An introduction* (2nd edition). *Materials & Design*, 12(1), 59 (91)90101-9.
- Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24), 2463–2485.

- Čebela, M., Zagorac, D., Batalović, K., Radaković, J., Stojadinović, B., Spasojević, V., & Hercigonja, R. (2017). BiFeO₃ perovskites: A multidisciplinary approach to multiferroics. *Ceramics International*, 43(1), 1256–1264.
- Chen, F., Zhang, Q. F., Li, J. H., Qi, Y. J., Lu, C. J., Chen, X. B., Zhao, Y. (2006). Sol-gel derived multiferroic BiFeO₃ ceramics with large polarization and weak ferromagnetism. *Applied Physics Letters*, 89(9), 092910.
- Damjanovic, D. (1998). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics - *Abstract - Reports on Progress in Physics. Reports on Progress in Physics*, 61(dc), 1267.
- Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Le Bail, A. (2011). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Research*, 40(D1), D420–D427.
- Egerton, R. (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM. *Springer Science Business Media, Inc.*, United States of America, 1st edition.
- Fernández, F. J., Lozano, J. F. F., & de Frutos-Vaquerizo, J. (Eds.). (2003). *Introducción a la electrocerámica*. Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones.
- Filho, F.M. (2006). Ferroeletricidade em Cerâmicas Policristalinas (perovskitas) ABO₃, *Seminario, Araraquara*.
- Ganguli, D. and Chatterjee, M. (1997). *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*. Springer Science Business Media, Inc., United States of America, 1st edition.
- Global Part Numbers. (2001). *Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE)*. 1–44
- González-Viñas, W., & Mancini, H. L. (2003). *Ciencia de los materiales*. Barcelona: Ariel.
- Gražulis, S., Ghosh, S., Dasgupta, S., Sen, A., & Maiti, H. S. (2005). Low temperature synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by a ferrioxalate precursor method. *Materials Research Bulletin*, 40(12), 2073–2079.
- Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: History and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797–818.
- Halliday, D., Walker, J. and Resnick, R. (2013). *Fundamentals of Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 10th edition.

- Itoh, N., Shimura, T., Sakamoto, W., & Yogo, T. (2007). Fabrication and characterization of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics by solid state reaction. *Ferroelectrics*, 356, 19–23.
- Jaffe, B., Cook Jr, W. R. and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, United States of America.
- Jaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S. (1954). Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. *Journal of Applied Physics*, 25(6), 809–810.
- Jin, L., Li, F., & Zhang, S. (2014). Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: comprehension of the material properties and structures. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(1), 1-27.
- Jona, F., & Shirane, G. (1993). *Ferroelectric crystals*. International series in solid state physics, p. n. A.
- Kanie, K., Numamoto, Y., Tsukamoto, S., Sasaki, T., Nakaya, M., Tani, J., & Muramatsu, A. (2011). Size-controlled hydrothermal synthesis of bismuth sodium and bismuth potassium titanates fine particles and application to lead-free piezoelectric ceramics. *Materials transactions*, 1105231393-1105231393.
- Ke, H., Wang, W., Wang, Y., Xu, J., Jia, D., Lu, Z., & Zhou, Y. (2011). Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO₃ powders synthesized by chemical co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 2192–2197.
- Keysight Technologies (2016). *Impedance Measurement Handbook. A guide to measurement technology and techniques*. 6th Edition.
- Kim, J. K., Kim, S. S., & Kim, W.-J. (2005). Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. *Materials Letters*, 59(29-30), 4006–4009.
- Kong, L. B., Zhang, T. S., Ma, J., & Boey, F. (2008). Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science*, 53(2), 207–322.
- Lang, S. B. (1974). Pyroelectricity: A 2300-year history. *Ferroelectrics*, 7(1), 231–234.
- Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., & Viret, M. (2007). Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Applied Physics Letters*, 91(2), 10–13.
- Lebeugle, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M., Bonville, P., Marucco, J. F., & Fusil, S. (2007). Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Physical Review B*, 76(2), 024116.

- Liu, B., Hu, B., & Du, Z. (2011). Hydrothermal synthesis and magnetic properties of single-crystalline BiFeO₃ nanowires. *Chemical Communications*, 47(28), 8166.
- López-Juárez, R., González, F., & Villafuerte-Castrejón, M. E. (2011). Lead-free ferroelectric ceramics with perovskite structure. *Ferroelectrics-Material Aspects*, 5(1), 305-330.
- Lu, J., Günther, A., Schrettle, F., Mayr, F., Krohns, S., Lunkenheimer, P., Pimenov, A., Travkin, V. D., Mukhin, A. A., & Loidl, A. (2010). On the room temperature multiferroic BiFeO₃: Magnetic, dielectric and thermal properties. *European Physical Journal B*, 75(4), 451–460.
- Lu, J., Qiao, L. J., Fu, P. Z., & Wu, Y. C. (2011). Phase equilibrium of Bi₂O₃–Fe₂O₃ pseudo-binary system and growth of BiFeO₃ single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 936–941.
- Luo, J., & Maggard, P. A. (2006). Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activities of SrTiO₃-Coated Fe₂O₃ and BiFeO₃. *Advanced Materials*, 18(4), 514–517.
- Maeder, M. D., Damjanovic, D., & Setter, N. (2004). Lead free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*, 13(1-3), 385-392.
- Mazumder, R., Chakravarty, D., Bhattacharya, D., & Sen, A. (2009). Spark plasma sintering of BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, 44(3), 555–559.
- Neaton, J. B., Ederer, C., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., & Rabe, K. M. (2005). First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Physical Review B*, 71(1), 014113.
- Panda, P. K., & Sahoo, B. (2015). PZT to lead free piezo ceramics: A review. *Ferroelectrics*, 474(1), 128–143.
- Pavlov, P. V., Jojlov, A. F., & Garcia, A. M. (1987). *Física del estado sólido*. Mir.
- Prado-Gonjal, J., Villafuerte-Castrejón, M. E., Fuentes, L., & Morán, E. (2009). Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃. *Materials Research Bulletin*, 44(8), 1734–1737.
- Putz, H. (2016) Match! 3: Phase identification from powder diffraction. <http://www.crystalimpact.com/match/>. Crystal Impact.
- Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic Processing and Sintering*. Marcel Dekker, Inc., United States of America, 2nd Edition.

- Rojac, T., Bencan, A., Malic, B., Tutuncu, G., Jones, J. L., Daniels, J. E., & Damjanovic, D. (2014). BiFeO₃ ceramics: Processing, electrical, and electromechanical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(7), 1993–2011.
- Scott, J. F. (2007). Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 315(5814), 954–959.
- Segal, D. (1991). *Chemical synthesis of advanced ceramic materials* (Vol. 1). Cambridge University Press.
- Shao, S., Zhang, J., Zhang, Z., Zheng, P., Zhao, M., Li, J., & Wang, C. (2008). High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO₃ ceramics obtained through the solid-state reaction route. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(12), 125408.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., and Crouch, S. R. (2018). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, United States of America, 7th edition.
- Smart, L. E. and Moore, E. A. (2012). *Solid State Chemistry: An Introduction*. CRC Press: Taylor & Francis Group, United States of America, 4th edition.
- Somiya, S (1991). *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J.; MIT Press: Cambridge.
- Stojanovic, B. D., Jovalekic, C., Vukotic, V., Simoes, A. Z., & Varela, J. A. (2005). Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate. *Ferroelectrics*, 319, 65–73.
- Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J., & Tsurekawa, S. (2006). Piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics with high performance fabricated by microwave sintering. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 45(9 B), 7405–7408.
- Trolier-McKinstry, S. (2020). Impact of ferroelectricity. *American Ceramic Society Bulletin*, 99(1), 22–23
- Vijatović, M. M., Bobić, J. D., & Stojanović, B. D. (2008). History and challenges of barium titanate: Part I. *Science of Sintering*, 40(2), 155–165.
- Vijatović, M. M., Bobić, J. D., & Stojanović, B. D. (2008). History and challenges of barium titanate: Part II. *Science of Sintering*, 40(3), 235–244.
- Villafuerte-Castrejón, M. E., Morán, E., Reyes-Montero, A., Vivar-Ocampo, R., Peña-Jiménez, J. A., Rea-López, S. O., & Pardo, L. (2016). Towards lead-free piezoceramics: Facing a synthesis challenge. *Materials*, 9(1), 21.

- Vopson M. M. (2015) Fundamentals of Multiferroic Materials and their Possible Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40:4, 223-250.
- Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M., & Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613), 1719–1722.
- Wei, Y., Wang, X., Jia, J., & Wang, X. (2012). Multiferroic and piezoelectric properties of 0.65BiFeO₃-0.35BaTiO₃ ceramic with pseudo-cubic symmetry. *Ceramics International*, 38(4), 3499–3502.
- West, A. R. (2013). *Solid State and Its Applications*. John Wiley & Sons, Inc., United Kingdom, 2nd edition.
- Yuhuan, X. (1991). *Ferroelectric materials and their applications*.
- Zhang, S. T., Lu, M. H., Wu, D., Chen, Y. F., & Ming, N. B. (2005). Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, 87(26), 1–3.
- Zhang, S. W., Zhang, H., Zhang, B. P., & Yang, S. (2010). Phase-transition behaviour and piezoelectric properties of lead-free (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(1), 131-135.