



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
CUAUTITLÁN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICO PZT.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :
ROBERTO DÍAZ RAMÍREZ

ASESORA: M. EN C. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO.

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO. 2006



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis y caracterización del cerámico PZT.

que presenta el pasante: Roberto Díaz Ramírez
con número de cuenta: 0955534-0 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 09 de junio de 2006

PRESIDENTE Dr. Adolfo Obaya Valdivia

VOCAL M. en C. Ana Leticia Fernández Osorio

SECRETARIO I.Q. Ariel Bautista Salgado

PRIMER SUPLENTE Q. Celestino Silva Escalona

SEGUNDO SUPLENTE I.Q. Giberto Atilano Amaya Ventura

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES

VICTOR DÍAZ ROBLEZ
MARINA RAMÍREZ MENDOZA

Que fueron, son y serán siempre la pieza fundamental para lograr cualquier objetivo que me planteé, este caso ha sido el de desarrollarme profesionalmente. *“GRACIAS POR SER MIS PADRES”*

A la gente que me brindo su confianza (abuelitos, tíos, primos y compañeros de la generación) les dedico esta tesis pero también un agradecimiento de todo corazón.

A MIS HERMANOS

VICTOR MANUEL DÍAZ RAMÍREZ
MARISOL DÍAZ RAMÍREZ
ALMA LUCIA DÍAZ RAMÍREZ

Les agradezco por *“SER MIS HERMANOS”*, ya que sin su apoyo y sencillez yo no sería la persona que ahora soy.

A mi tía **REYNA RAMÍREZ MENDOZA**, le mando el mayor de mis agradecimientos por su fe y apoyo que me ha brindado hoy y siempre.

A la mujer que mas quiero y a la mejor de mis amigas **DIANA LETICIA ARREOLA TORREZ** por brindarme toda su confianza, compañerismo y su gran amistad para sacar adelante todos los obstáculos que se nos pusieron enfrente.

Por ultimo agradezco a mi asesora “**M. EN C. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO**”, por la paciencia y el gran apoyo que me brindo en la elaboración de esta tesis.

También le agradezco a la **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO**, por haberme aceptado como un hijo y a la vez como un estudiante más entre sus aulas.

CONTENIDO

OBJETIVOS

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I. ANTECEDENTES.....	3
I.1. PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS CERAMICOS.....	6
I.1.1. FERROELECTRICIDAD.....	6
I.1.2. PIEZOELECTRICIDAD.....	7
I.2. ECUACIONES PIEZOELECTRICAS.....	8
I.3. PROPIEDADES DE LOS CERAMICOS PIEZOELECTRICOS.....	11
I.3.1. MICROESTRUCTURA.....	11
I.3.2. MECANICAS.....	11
I.3.3. EXPANSION TERMICA.....	12
I.3.4. ELECTRICAS.....	12
I.3.5. ELECTROMECHANICAS.....	12
I.3.6. DEFORMACIONES.....	13
I.3.7. OPERACIONES RESONANTES Y NO RESONANTES.....	15
I.4. EXTRUCTURA CRISTALINA.....	16
I.5. SOLUCIONES SÓLIDAS.....	17
I.6. DEFECTOS CRISTALINOS.....	18
I.7. METODOS DE CRISTALIZACION.....	20
I.7.1. DIFRACCION DE RAYOS X.....	20
I.7.2. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.....	25
I.7.3. ESPECTROSCOPIA DE INFARROJO.....	28
I.7.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA.....	29

I.8. APLICACIONES DE LOS CERAMICOS.....	32
I.8.1. MOTORES O GENERADORES.....	32
I.8.2. POSICIONADORES Y RELEVADORES PIEZOELECTRICOS.	32
I.8.3. RADIOS Y RESONADORES.....	33
I.8.4. IGNIDORES DE GAS.....	34
I.8.5. VIBRADORES PIEZOELECTRICOS.....	35
I.8.6. MATRIZ DE EFECTO DE PUNTO PARA IMPRESORAS.....	36
CAPITULO II. PELICULAS POLICRISTALINAS.....	37
II.1. PELICULAS DELGADAS.....	40
II.2. PELICULAS GRUESAS.....	41
CAPITULO III. EXPERIMENTOS Y RESULTADOS.....	43
III.1. SINTESIS DEL METODO SOL-GEL Y POSTERIOR	
CALCINACION.....	43
III.2. OBTENCION DEL PZT A PARTIR DE PRECURSORES	
IONICOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.....	43
III.3. OBTENCION DEL PZT A PARTIR DE PRECURSORES	
DE ALCOXIDO.....	44
III.4. OBTENCION DEL ESPECTRO DE INFRAROJO.....	44
III.5. OBTENCION DE MICROGRAFIAS.....	50
CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS.....	51
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	55
BIBLIOGRAFIA.....	56

OBJETIVOS

- 1.- SINTETIZAR MEDIANTE EL METODO DE SOL-GEL EL COMPUESTO CERAMICO PZT.**
- 2.- IDENTIFICAR MEDIANTE LA TECNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X SU ESTRUCTURA CRISTALINA.**
- 3.- DETERMINAR SU MICROESTRUCTURA POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.**

INTRODUCCIÓN.

El compuesto cerámico $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ conocido como PZT, es una solución sólida formada por (PbZrO_3 y PbTiO_3).

Es un material que se ha estudiado durante los últimos 15 años, debido a sus propiedades ferro-eléctricas y piezoeléctricas que presenta.

Se han desarrollado diversos dispositivos con este compuesto, en forma de polvos monocristalinos, y en forma de películas delgadas y gruesas. Sus aplicaciones son muy variadas, se usan como sensores de gas, de humedad; en forma de películas delgadas, se usan en memorias no volátiles de computadoras, así como en generadores ultrasónicos.

En estas aplicaciones se requiere que el tamaño de partículas sea en escala de nanómetros, ≈ 10 nm.

Entre los métodos de preparación que existen predominan los que se basan en reacciones en estado sólido los cuales se basan en la mezcla estequiométrica de los óxidos correspondientes la que se lleva a temperaturas superiores a los 400°C por varias horas.

Esta tesis se realizó para dar una pequeña introducción de la importancia que tiene los compuestos cerámicos en la industria electrónica generalmente el compuesto de PZT que se constituye de ciertas propiedades ferro-eléctricas y piezoeléctricas que los hacen ser un producto muy seguro.

Este tipo de materiales presentan ciertas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, electromecánicas y termodinámicas entre otras que lo hacen ser muy resistente al ser sometido a grandes esfuerzos por lo que lo hacen muy útil en dispositivos como son los sensores de gas, circuitos

electrónicos, motores y resonadores, posicionadores y relevadores y una infinidad de dispositivos

En este trabajo se prepara el PZT mono-cristalino partiendo del método de sol gel utilizando como precursores, acetato de plomo, butóxido de Zirconio y cloruro de titanio, utilizando como solvente 2-metoxietanol.

Se eligió este método porque permite un control total de la estequiometría, la cual es importante debido a que todas las propiedades que presenta este material depende de la estequiometría adecuada.

Para preparar el Sol-Gel primero se mezcla el tetracloruro de titanio con una solución diluida de hidróxido de plomo y alcohol isopropilicos para formar la primera etapa de nuestra reacción, enseguida se mezcla con isopropóxido de zirconio y acetato de plomo para obtener nuestro producto principal en forma de gel blanco.

La segunda etapa de nuestra reacción es poner a secar nuestro producto "gel blanco", en una estufa o mufla para poder evaporar toda la solución no deseada, posteriormente cuando el gel ya se encuentra seco se procede a calentar a varias temperaturas para estudiar la evolución de la reacción y determinar la temperatura de síntesis.

Las técnicas para caracterizar el gel fueron, análisis térmico diferencial, espectroscopia de infra-rojo (IR), y para determinar estructuras cristalinas, se uso difracción de rayos X y para la morfología se utilizo microscopia electrónica de barrido.

CAPITULO I

Antecedentes **I.**

Los materiales sólidos se encuentran agrupados en tres categorías: metales, sólidos orgánicos, y sólidos inorgánicos.

Los sólidos inorgánicos pueden ser clasificar como la muestra la figura 1.1. los mono-cristales son partículas policristalinas que crecen de acuerdo a un hábito cristalino, sus dimensiones cubren un intervalo de 10^{-4} - 1 cm.

Muchas de las propiedades de los materiales inorgánicos dependen fuertemente del tamaño de las partículas que forman los sistemas cristalinos.

Dentro de los cristalinos, aparecen los cerámicos electrónicos, que presentan propiedades eléctricas, magnéticas.

Los materiales ferro-eléctricos se caracterizan por presentar curvas de histéresis (grafica de polarización en función del campo eléctrico).

La figura 1.2. muestra una curva de histéresis que asocia al comportamiento ferro-eléctrico.

Dentro de las materiales ferro-eléctricos existen los piezoeléctricos, los cuales se caracterizan por presentar el fenómeno de piezoelectricidad.

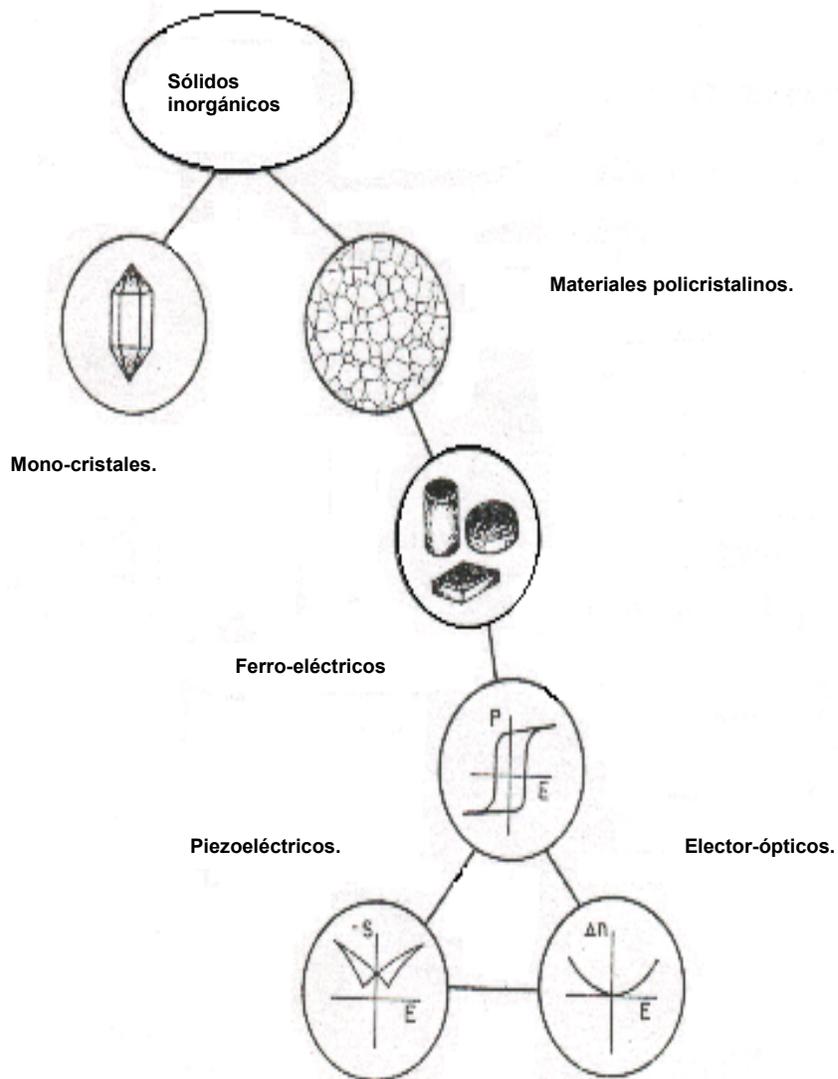


Fig. 1.1. Clasificación de los sólidos inorgánicos.

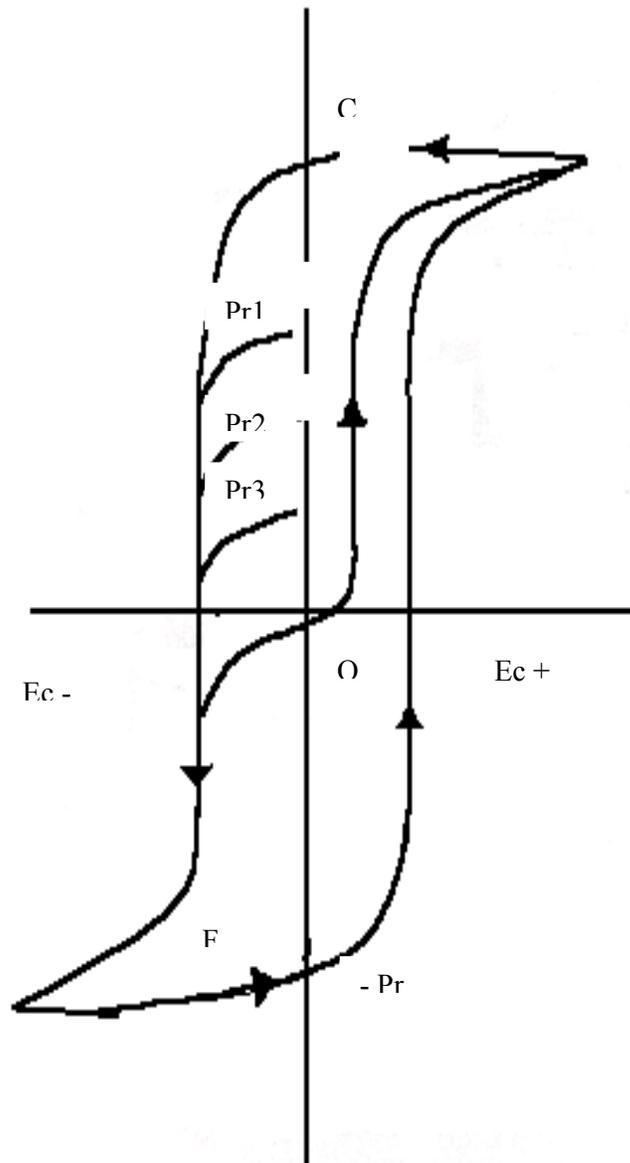


Fig. 1.2. Curva de histéresis para un cerámico ferro-eléctrico.

I.1. Propiedades Eléctricas de los Cerámicos.

I.1.1. Ferro-electricidad.

Existen 20 tipos de cerámicos de los cuales solo algunos presentan un comportamiento piezoeléctricos. Estos grupos de cristales poseen una característica inusual que es la de polarizarse permanentemente en rangos de temperaturas dadas.⁽⁴²⁾ La ferro electricidad fue descubierta en la Sal de Rochell por Valesek en 1920. En 1940 se comienza a trabajar con algunos materiales ferro-eléctricos al ser descubiertos en algunos cristales cerámicos de titanato de bario y en 1950 se manejaron los ferro-eléctricos cerámicos compuestos de plomo, zirconio y titanio.⁽¹⁵⁾

La cerámica ferro-eléctrica tiene un gran número de propiedades que lo hacen muy útil para una gran variedad de aplicaciones. Ellas son (1) altas constantes dieléctricas, (2) constante piezoeléctricas altas, (3) alta resistividad eléctrica, (4) alto acoplamiento dieléctrico, (5) coeficientes dieléctricos altos, , (6) transparencia óptica y (10) altos coeficientes electro-ópticos.

El comportamiento ferro-eléctrico queda descrito por las curvas de histéresis, (grafica de polarización contra campo eléctrico). Se describe la no-linealidad del comportamiento de la polarización como una función del campo eléctrico. La figura 1.2. muestra una curva de histéresis pronunciada típica, que se asocia al comportamiento de la aplicación inicial de un campo eléctrico a un electrodo ferro-eléctrico virgen, que comienza suficientemente alto en los dipolos de los cristales. En este campo la polarización (manejada como un voltaje sobre una larga serie de capacitores conocidos), cambian bruscamente y alarga la saturación a campos altos.

I.1.2. Piezoelectricidad.

La piezoelectricidad es un conjunto de fenómenos eléctricos que se manifiestan en cuerpos sometidos a presiones o a vibraciones mecánicas presentadas por un selecto grupo de materiales . Esta fue descubierta en 1880 por Pierre y Curie Jacques durante el estudio sistemático de el efecto de la presión en la generación del cambio eléctrico en cristales tales como el cuarzo, placas de zinc, turmalina y sal de Rochell. La piezoelectricidad (presión eléctrica) fue sugerida por W. Hankel en 1881. Cady⁽¹⁶⁾ define la piezoelectricidad como una “polarización eléctrica producida por un esfuerzo mecánico en cristales largos de cierta clase”. Dos efectos son manifestados en la piezoelectricidad; el efecto directo y efecto inverso. El efecto directo es identificado como el fenómeno por medio de lo cual la masa genera un efecto eléctrico (polarización). El efecto inverso es generado por un esfuerzo mecánico (movimiento mecánico), generado por la aplicación de un campo eléctrico.

I.2. Ecuaciones Piezoeléctricas.

Los sólidos cristalinos pueden estudiarse desde 2 puntos de vista, el macroscópico y el microscópico.

Un primer punto es aquel en el que se considera desde el punto de vista las propiedades microscópicas, independientemente de la materia y se consideran en detalle las características atómicas y sus interacciones. La termodinámica depende de las observaciones del estado de la materia en equilibrio, como en gases, líquidos o cristalinos, es determinada por las variables termodinámica, (temperatura, volumen, presión, composición). La interrelación de las variables, o el estado del sistema ha sido desarrollado en los principios de la termodinámica, con esto se basa en tres leyes fundamentales. La primera ley requiere que la energía interna del sistema E se conserve. La segunda ley introduce otra función, la entropía S , es un medio al azar que determina la dirección de todos los procesos espontáneos; la entropía tiende a tomar un máximo. Los cambios de entropía en un sistema y la dirección en los procesos casi siempre son al azar.

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{alrededores}} \geq 0$$

Si en equilibrio, la entropía cambia a cero, y en esta ecuación asevera un equilibrio termodinámico. La tercera ley cero de la termodinámica dice que si la entropía de la materia al cero absoluto de temperatura, entonces la entropía de un cristal perfecto a 0°K es cero.

Para estas tres leyes fundamentales y desde la definición de energía interna y entropía otra función de estado es definida; la entalpía, o contenido de calor H , La energía libre de Gibbs G , y la energía libre de Helmholtz F . La

energía libre de Gibbs ($G = E + PV - TS = H - TS$), esta función de estado es mas comúnmente usada en el estado de equilibrio del sistema.

$$G = O = \Delta H - T_e \Delta S$$

$$\Delta H_{\text{agua fría}} = \Delta H_{\text{fusión}} / T_e (273 \text{ K})$$

Cuando las fases de composición son variables (gaseosa, líquida o solución sólida), la energía libre de Gibbs no es solo una función de la temperatura y de la presión pero sí de la composición. Si X_i es la fracción mol del componente i .

$$dg = -SdT + VdP + \sum_i dX_i$$

Donde el potencial químico se define (m_i) como el cambio en la energía libre del sistema, con respecto al cambio de la concentración de los componentes i a temperatura y presión constante.

$$m_i = (G / X_i)_{T,P, X_i \text{ diferente de } 1}$$

Si el sistema es un equilibrio, todos los términos de la ecuación 4 pueden ser independientes del tiempo y de la posición del sistema, esto es, temperatura uniforme (equilibrio térmico), presión uniforme (equilibrio mecánico), y potencial químico uniforme de cada componente (equilibrio químico).⁽²⁴⁾

Las ecuaciones de estado con las que se puede describir a un cerámico piezoeléctrico son las que se muestran a continuación, este tipo de ecuaciones son determinadas al considerar las propiedades elásticas y eléctricas del cerámico.

$$D = dT + e^T E \quad \text{Efecto directo}$$

$$S = s^E T + dE \quad \text{Efecto inverso}$$

Donde D es el desplazamiento dieléctrico (considerando si la polarización es igual), T es el esfuerzo, E es la energía del campo eléctrico, S el esfuerzo, d un coeficiente piezoeléctrico, s es la rigidez o dureza del material, y e es la constante dieléctrica.

La carga del coeficiente piezoeléctrico “d” y el coeficiente de voltaje “g” describen los parámetros electromecánicos de el material de cerámica piezoeléctrica. El coeficiente piezoeléctrico es proporcional entre el campo eléctrico y el esfuerzo.

$$d = \frac{D}{T} = \frac{S}{E}$$

Donde d es un coeficiente numéricamente idéntico al campo eléctrico y al esfuerzo. Este tipo de coeficiente es utilizado para poder diseñar instrumentos de vibraciones tales como los sensores y los resonadores.

$$g = \frac{d}{K\varepsilon} = \frac{E}{T} = \frac{S}{D}$$

El coeficiente g es designado para materiales que producen voltajes muy intensos generado por un esfuerzo mecánico, tales como los encendedores de gas y fonógrafos.

ε = es la constante dieléctrica de un espacio vacío.

K = constante dieléctrica relativa.

I.3. Propiedades de los Cerámicos Ferro-eléctricos.

I.3.1. Micro-estructura.

Los cerámicos piezoeléctricos se caracterizan por tener una micro estructura uniforme, que consiste de una orientación de granos al azar (cristalitos) unidos íntimamente entre sí.,⁽⁴⁸⁾ como lo muestra la figura 1.3.

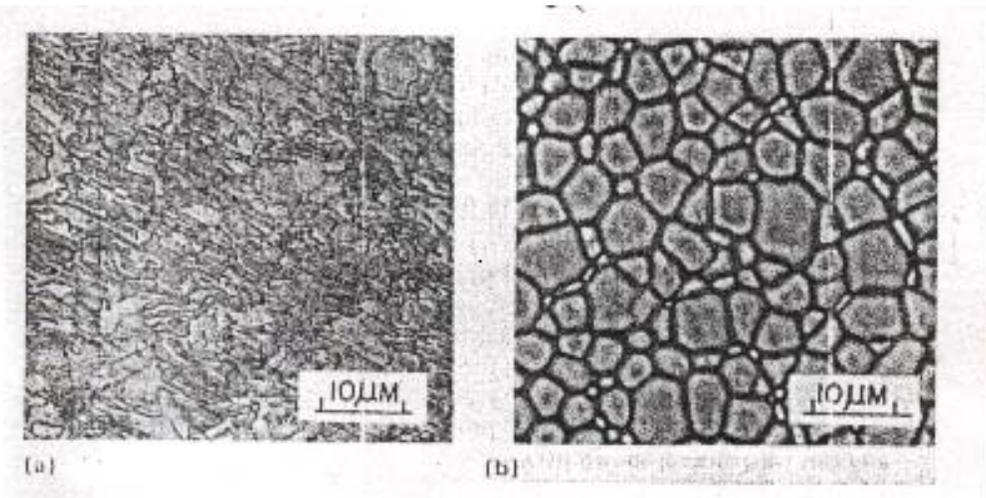


Fig. 1.3. Micro-estructura del sol-gel (a) es depositado en un sustrato de MgO y (b) depositado en una película de Pt y MgO

Todos los cerámicos piezoeléctricos presentan cierta cantidad de poros en todo el material, y los granos usualmente presentan tamaños de 2 – 6 μm . Los poros pueden considerarse como una segunda fase (aire), en donde esta segunda fase usualmente consiste de otro componente.^(17, 18)

I.3.2. Mecánicas.

Algunos cerámicos ferroeléctricos son piezoeléctricos, y son elementos estructurales que resisten altos niveles de esfuerzos. Es necesario que se conozca el esfuerzo mecánico para poder conocer la compresión o la tensión que es posible que se resista para un diseño óptimo. La tolerancia de los

cerámicos ferro eléctricos es utilizada cuando se necesitan altos esfuerzos mecánicos antes de que ocurra la fractura.^(19, 20, 21)

I.3.3. Expansión Térmica.

La expansión térmica es una propiedad de los materiales y consiste de una expansión volumétrica (o contracción), de los materiales en función del cambio de temperatura. El coeficiente de expansión lineal es el radio del cambio en longitud por cada grado centígrado.⁽²²⁾

I.3.4. Eléctricas.

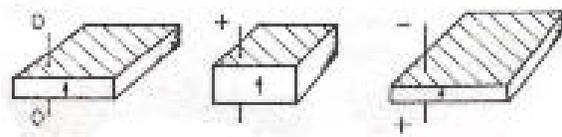
Los ferro eléctricos se caracterizan por tener (1) constantes dieléctricas altas ($k = 500 - 4000$), estos materiales se utilizan como aislante ($\kappa = 5 - 100$), y son utilizados en capacitores y en materiales que almacenan energía; (2) muestran altas resistividades eléctricas específicas (aprox. $10^{11} - 10^{13}$ ohm-cm); (3) muestran un comportamiento eléctrico no lineal (histéresis pronunciada) que es el resultado de una constante dieléctrica variable.^(15, 23)

I.3.5. Electromecánicas.

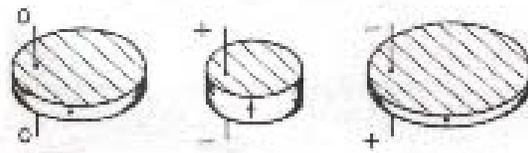
Las propiedades electromecánicas de los materiales piezoeléctricos son de gran interés, ya que se buscan nuevas aplicaciones de los materiales como son: los efectos que pueden resultar por la interacción de los materiales eléctricos y propiedades mecánicas que son esenciales para el éxito del material designado.

1.3.6. Deformaciones.

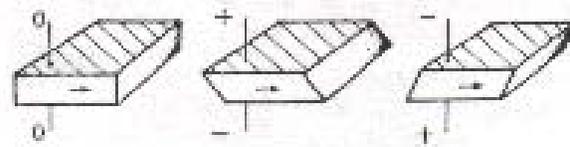
La deformación de los cerámicos piezoeléctricos se presenta por el cambio de dimensiones físicas, como un resultado de la aplicación del campo eléctrico sobre un electrodo y una placa polarizada, para los cerámicos, es esencial conocer la dirección original de la polarización y la dirección del campo eléctrico aplicado (indicado por los electrodos), en orden de predecir el movimiento del material. Así se ve previamente, que ocurre una exposición permanente en la dirección del campo eléctrico (dirección polarizada), o inicialmente polarización virgen del material cerámico térmicamente polarizado; cuando se considera un cambio de dimensiones como resultado de la influencia del campo eléctrico es muy importante mantener la dirección del campo aplicado con relación al signo original del campo polarizado. Si el signo del campo aplicado es el mismo o el del campo original, ocurre la expansión en esta dirección y ocurre una contracción en la otra dirección ortogonal, y cuando el signo del campo aplicado es negativo con respecto al campo original, la deformación opuesta toma su lugar, como lo muestra la figura 1.4.



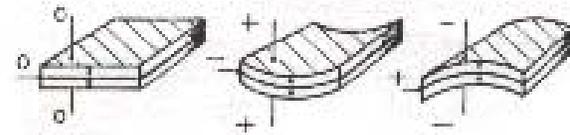
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1.4. Deformación mecánica de polos, cuando las placas son sometidas a un campo eléctrico: a) gruesos y largos, b) radiales, c) corte grueso d) curva.

I.3.7. Operaciones Resonantes y no Resonantes.

En general algunos materiales de gran tamaño y figura tienen una resonancia natural o frecuencia en la que esta espontáneamente vibrante. Donde se ponen en movimiento con una fuerza mecánica a esta frecuente resonancia. El cuerpo vibra a una gran amplitud y se encuentra a una frecuencia, esta continua vibrando hasta que una fuerza la apaga causando un movimiento suspendido. Esto solo se presenta en sólidos piezoeléctricos, pero los dos acoplamientos entre las propiedades mecánicas y eléctricas pueden ser estimuladas eléctricamente produciendo vibraciones mecánicas y muchas otras reacciones bajas, sobre cero o en resonancia. Mas desarrollos piezoeléctricos son operados bajo resonancia, pero algunas excepciones se presentan en osciladores de cuarzo para control de frecuencia, cerámicos de resonancia y transformadores piezoeléctricos para generación de altos voltajes.

I.4. Estructuras Cristalinas.

Las estructuras cristalinas que presenta el PZT de acuerdo a su composición (diagrama de fases fig 4.1) son: ortorrómbica, rombohedral, tetragonal y cúbica.^(46,47)

Los parámetros de red para cada caso son :

Cúbica $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Ortorrómbica $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Rombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

El PZT obtenido en este trabajo, corresponde a la fase tetragonal que es la que muestra propiedades piezoeléctricas y queda representada como se ve en la figura 4.1.

La fase cúbica se ilustra en la figura 1.5.

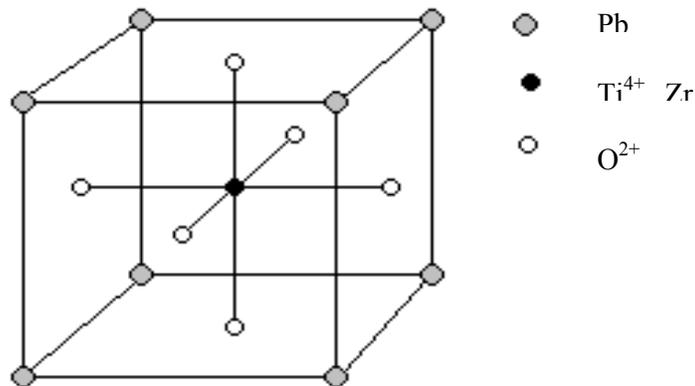


Fig. 1.5. Estructura cúbica.

I.5. Soluciones sólidas.

Las soluciones sólidas son materiales cristalinos muy conocidos.

Una solución sólida es una fase cristalina que puede tener composición variable.

Ciertas propiedades de materiales como la conductividad, y el ferromagnetismo se modifican por cambios en la composición.

Pueden ser de dos tipos:

Soluciones sólidas sustitucionales.- son aquellas en que un átomo o ión es introducido directamente, substituyendo a otro de la misma carga, en la estructura cristalina.

Las soluciones sólidas intersticiales son aquellas donde se introducen átomos o iones dentro de sitios intersticiales.

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados por Al_2O_3 y Cr_2O_3 a muy altas temperaturas, (ambas fases presentan la misma estructura) y dan como resultado la solución sólida $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$.

$$0 \leq x \leq 2$$

El otro ejemplo es el compuesto estudiado en este trabajo el PZT, el cual es una solución sólida, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

$$0 \leq x \leq 1$$

I.6. Defectos cristalinos.

Un cristal perfecto puede ser definido como un átomo el cual se encuentra en la posición correcta dentro una estructura cristalina en estado de reposo. Tales cristales perfectos pueden ser obtenidos, hipotéticamente, solo a un cero absoluto. En todas las temperaturas reales, los cristales son imperfectos. Aparte si los átomos están vibrando, se puede considerar como una forma de defecto, un número de átomos son inevitablemente puestos fuera de su sitio dentro de un cristal real. Si estas tales imperfecciones ó defectos pueden generar otra formación perfectamente regular de átomos. En algunos cristales el número de defectos presentes puede ser muy pequeño, < 1 por ciento.

Los defectos son divididos en dos grupos. El defecto estequiometrico se presenta cuando la composición dentro del cristal no ha sido cambiado, la estequiometria permanece igual, el segundo defecto es la no-estequiometria, esta se presenta consecuentemente por el cambio de composición dentro del cristal.

Los defectos estequiometricos se presentan en cristales, dejando un sitio vacío de un ión (catión o anión) representado con una X, Para evitar que nuestro cristal no tenga una estructura inestable es necesario compensar esos sitios vacíos con dos átomos sobre la superficie del cristal por cada defecto estequiometrico. Este tipo de defecto estequiometrico se presenta principalmente en el álcali como se muestra en la figura 1.6. Este igual número de aniones y cationes ayudan a lograr que nuestra estructura del cristal alcance la electro neutralidad.

Los sitios vacíos pueden ser distribuidos al azar en el cristal o puede ocurrir en pares. El número de defectos estequiometricos en un cristal es de 8 como máximo sin importar el tamaño del cristal.

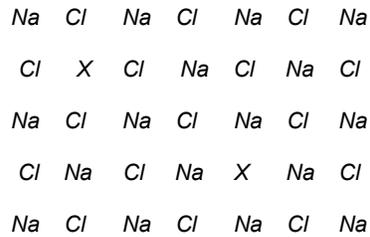


Fig. 1.6. representación de un defecto estequiometrico con sitios vacío de cationes y aniones

Frenkel define a los defectos estequiometricos como el desplazamiento de átomos dentro de un cristal dejando normalmente sitios vacíos. Un exceso de defectos estequiometricos pueden ser generados, deliberadamente, por bombardear al cristal con altas radiaciones de energía.

I.7. Métodos de Caracterización Cristalográfica.

I.7.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X se empezó a utilizar a principios de siglo (1913) y se usan en dos áreas principales:

En la identificación de un sólido cristalino y en la determinación de su estructura.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente de 1 \AA (10^{-10} m), se producen cuando partículas cargadas de alta energía, por ejemplo electrones, se aceleran a través de una diferencia de potencial aproximadamente de 30,000 V, y colisionan con la materia.

Los rayos X son utilizados en experimentos de difracción, generalmente se requiere que el haz sea monocromático, en la generación de los rayos X el haz de electrones proviene de un filamento de tungsteno calentado, es acelerado hacia un ánodo por una diferencia de potencial aproximadamente de 30 kV. Los electrones inciden sobre una capa de cobre fija en el ánodo, y estos salen del tubo por unas ventanas de berilio. La absorción de rayos X a través de un material depende del peso atómico de los elementos presentes en dicho material, el berilio con un número atómico de 4 es entonces el más adecuado para las ventanas del tubo de rayos X, en cambio el plomo absorbe casi toda la radiación X.

Para entender la difracción de rayos X por cristales, debemos considerar primero el fenómeno de difracción mas simple, que presenta cuando un haz electromagnético pasa a través de una pequeña rejilla, el patrón de difracción se presentará únicamente si el diámetro ó el tamaño de la rejilla es igual ó menos a la longitud de onda de la radiación incidente.

En una estructura cristalina, la separación entre átomos es de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m), por lo tanto para que se presente el fenómeno de difracción, deberá hacerse incidir radiación de este valor de longitud de onda, la radiación X satisface esta condición.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, pega sobre electrones de los átomos que forman el cristal, estos electrones difractan los rayos X en varias dirección, el patrón de difracción estará formado por ondas resultantes de una interferencia constructiva proveniente de los diferentes electrones.

Existen tres ecuaciones que se deben de cumplir para que se produzca la difracción:

1.- Las ecuaciones de Laue.- son tres ecuaciones vectoriales (de tres direcciones del cristal) que nos relacionan el espaciamiento entre planos con la longitud de onda del haz difractado y el ángulo de difracción.

2.- La ley de Bragg.- hace una consideración puramente geométrica de la reflexión de rayos X por planos del cristal, considera espaciamiento entre planos y el ángulo de reflexión. Esta ecuación se puede enunciar de la siguiente forma $2 d \sin \theta = n \lambda$ esta ley se satisface cuando los rayos reflectados están en fase e interfieren constructivamente, además impone una condición sobre los ángulos sobre los cuales se da la difracción.

3.- Ecuaciones de Ewald.

Existen básicamente tres técnicas de difracción de rayos X, dependiendo de:

a).-Si la muestra se encuentra en forma de monocristal, de policristal, ó si es una pieza sólida (como por ejemplo acero).

b).-La radiación utilizada: monocromática ó de longitud de onda (λ) variable.

c).-El tipo de detector que lleve el equipo; contador electrónico o película fotográfica.

Los difractómetros son diferentes para cada caso:

La técnica de difracción en donde la muestra es policristalina, se llama **Método de Polvos** y es una de las más utilizadas en química del estado sólido. En este método un haz de monocromático de rayos X se hace incidir sobre una muestra de polvos, que idealmente tienen cristales ordenados aleatoriamente, en esta muestra los planos de red están presente en cada orientación. Para cada conjunto de planos se debe satisfacer la ley de Bragg. Todos los rayos difractados se detectan por medio de una película fotográfica (método de Debye-Scherrer) ó por medio de un detector electrónico, similar a un contador Geiger, conectado a la memoria de una computadora (método de difracción).).

El método de difracción es el más usado, en éste se obtienen los gráficos llamados difractogramas, generalmente se usan para realizar una identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en el material.

Mientras la mayoría de los métodos químicos proporcionan información sobre elementos presentes en la muestra, la difracción de polvos es únicas, ya que proporciona información sobre los compuestos cristalinos presentes.

Cada compuesto cristalino tiene un patrón de difracción característico, se conocen aproximadamente los patrones de difracción de 35,000 compuestos y se va incrementando este número a razón aproximada de 2,000 por año. Toda esta información se encuentra en un disco compacto llamado Powder Difracción File.

Al analizar una muestra, se obtiene su patrón de difracción y se compara con los ya existentes, de esta manera se lleva a cabo la identificación cualitativa de la muestra.

Las dos variables que se manejan en un patrón de difracción son la posición de la reflexión, el espaciamiento d entre planos del cristal, y la intensidad; ambos pueden ser medidas con precisión. Es raro pero no es posible que dos materiales tengan el mismo patrón de difracción, esto se debe a que puede tener los mismos parámetros de celda unitaria, y por lo tanto tienen los mismos espaciamientos d , pero tienen elementos diferentes dentro de la celda, y por lo tanto generarán intensidades diferentes.

Existen dos factores que determinan el patrón de difracción:

- a) El tamaño y la forma de la celda.
- b) El número atómico de los átomos dentro de la celda.

Dos materiales pueden tener la misma estructura cristalina, y sus patrones de difracción serán diferentes; por ejemplo KF, KCl y KI todos tienen la misma estructura cúbica, sin embargo sus difractogramas son diferentes debido a que las celdas unitarias son de diferente tamaño, y por lo tanto tienen diferente " d " ó espaciamiento entre planos. Sus intensidades también serán diferentes debido que sus números atómicos son diferentes.

Para cada conjunto de planos con espaciamiento " d " característico, el ángulo que aparece en la ley de Bragg puede ser evaluado por una longitud de onda conocida. Cada conjunto de planos puede dar un haz difractado, sin embargo en la práctica la intensidad de rayos difractados por ciertos planos de la red cristalina dan cero, esto se conoce como ausencias sistemáticas, estas se presentan en celdas no primitivas ó cuando están presentes elementos de simetría espacial, tales como planos de deslizamiento y ejes tornillo.

Como ejemplo de ausencias debido a esto, es el α Fe el cual presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo, las reflexiones de los planos (100) tienen intensidad cero, esto es porque estos planos difractan el haz de rayos X, haciendo un ángulo de 180° grados y quedan fuera de la fase con los difractados por átomos situados en vértices.

La ocurrencia de ausencias sistemáticas en un caso extremo de interferencia destructiva entre rayos difractados por átomos individuales.

La técnica de difracción de rayos X en polvos es representada como líneas o picos, cada una de diferente intensidad y posición (d-espaciamiento o ángulo de Bragg, θ), figura 1.7. Para cada sustancia la posición de la línea es esencialmente estable y son características de las sustancias. La intensidad puede variar dependiendo del método de preparación o las condiciones del instrumento.

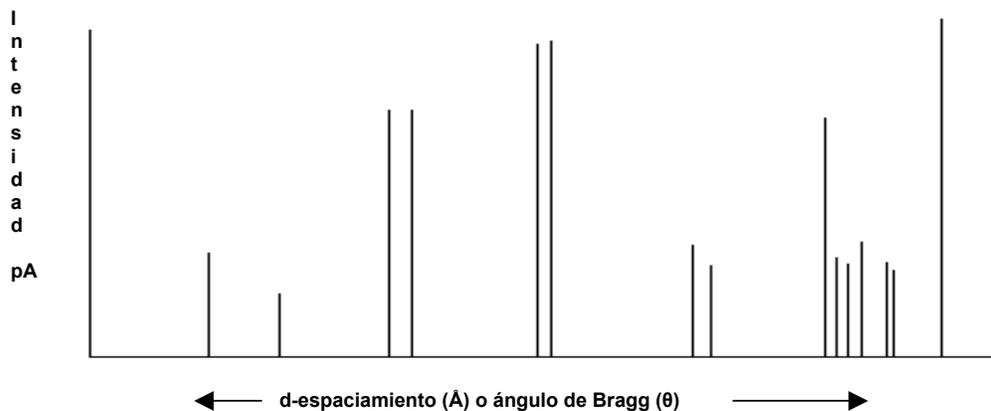


Fig. 1.7. Esquema de una muestra en polvo analizada por difracción de rayos X.

1.7.2. Análisis térmico.

El análisis térmico puede ser definido como una medida de las propiedades físicas y químicas de materiales como una función de la temperatura. Algunas veces el termino de análisis térmico es usado solo para cubrir determinadas propiedades especificas como puede ser la entalpía, capacidad calorífica, masas y coeficientes de expansión térmica.

Existen dos técnicas de análisis térmicos como es el análisis térmico gravimetrico (TGA), que automáticamente registra el cambio de peso de un ejemplo como una función de una temperatura o tiempo, y el análisis térmico diferencial (DTA), que mide la diferencia en temperaturas, ΔT , como un función de la temperatura; DTA detecta los cambios en el contenido de calor.

El análisis térmico gravimetrico es una técnica que mide el cambio de peso de una sustancia como función de la temperatura o tiempo. El resultado aparece como un registro trazado continuamente tal como se muestra en la figura1.8.

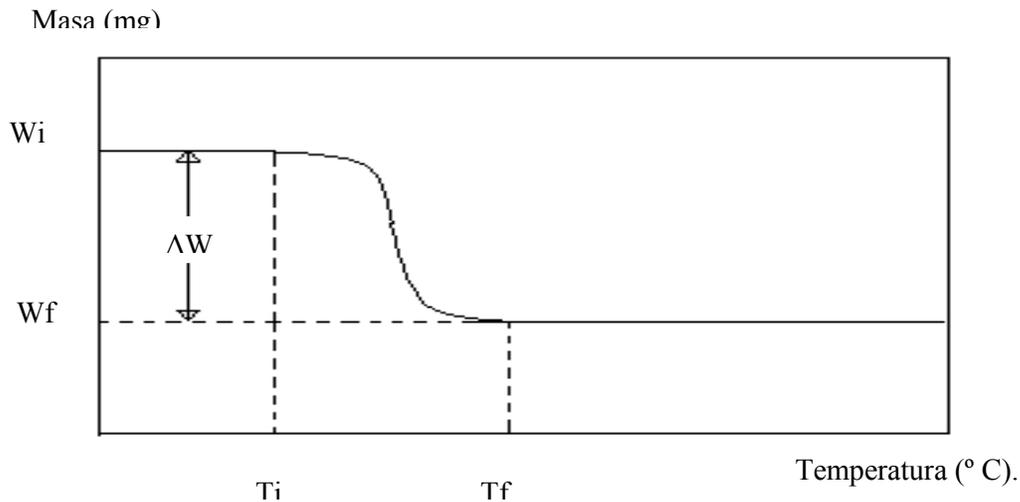


Fig. 1.8. Esquema de una análisis térmico gravimetrico.

El análisis térmico diferencial es una técnica en que la temperatura de una muestra es comparada con una material inerte durante un programa de cambios de temperatura, las temperatura de la muestra podrían ser utilizadas en algún análisis térmico como en: fusión, descomposición o cambios en la estructura del cristal.

La figura muestra los siguientes ejemplos (a) el calor a velocidad constante y a temperatura T_s , es moni-toreada continuamente con un termocouple, la temperatura se muestra como una función del tiempo., (b) La grafica es lineal hasta que ocurre un evento endotérmico temperatura critica o de fusión, esto quiere decir que el evento se ha completado. El mapa es insensitivo a pequeños efectos de calor desde que el tiempo se ha completado tal proceso. (c) se muestra dos esquemas uno es una muestra problema y el otro es una referencia en la que se compara las temperatura de uno contra otro y se utiliza una ΔT para utilizarse en otros eventos. (d) mapa de incrementos de temperatura ΔT contra temperatura T .

Generalmente el DTA es mas versátil que el TGA; TGA detecta efectos que ocurren solo en los cambios de masa, DTA solo detecta algunos efectos, pero en adición, detecta otros efectos, tales como la transición polimórfica que no afectan en los cambios de la masa. ver figura 1.9.

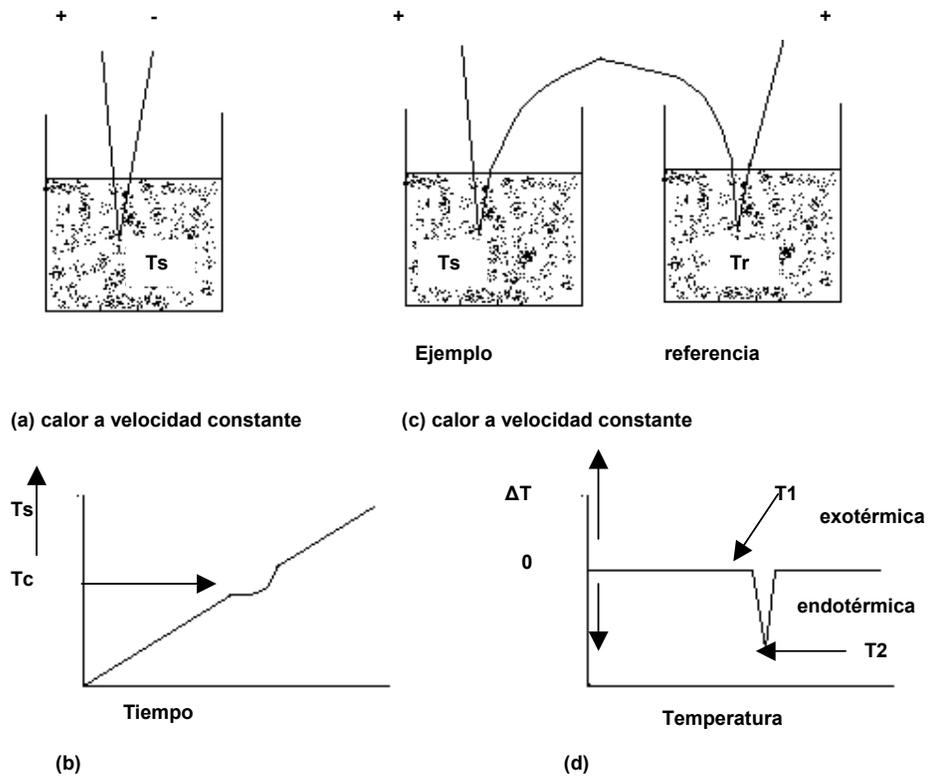


fig.1.9. Método DTA (b) muestra el comportamiento que se tiene en (a), (d) muestra el comportamiento que presenta en (c)

1.7.3. Espectroscopía de infrarrojo.

Los átomos en sólidos vibran a frecuencias aproximadamente 10^{12} a 10^{13} Hz. Los modos vibracionales implican pares ó grupos de enlaces de átomos, los cuales pueden ser excitados a estados más altos de energía por absorción de radiación de frecuencia apropiada.

En la técnica de infrarrojo, la frecuencia de la radiación incidente es variada y la cantidad de radiación absorbida ó transmitida por la muestra es obtenida experimentalmente. En la técnica de Raman, la muestra es iluminada con luz monocromática, generalmente proveniente de un laser, y se producen dos tipos de radiación emitida por la muestra: la dispersión de Rayleigh emerge con la misma energía y longitud de onda de la radiación incidente; y la dispersión de Raman la cual es menos intensa que la Rayleigh y emerge con longitudes de onda mayores ó menores que la de la radiación incidente.

Para una transición vibracional de frecuencia ν_1 , se asocia una línea de frecuencia Raman $\nu_0 + \nu_1$ esta radiación dispersa es detectada en dirección perpendicular al haz incidente.

Los espectros de infrarrojo y Raman para sólidos son complejos, con un largo número de picos, cada uno correspondiendo a una transición vibracional particular.

Una asignación completa de picos a modos vibracionales específicos es posible en materiales moleculares, y en casos favorables en sólidos no moleculares.

Los espectros de infrarrojo (IR) y Raman de un sólido particular son muy diferentes puesto que las dos técnicas están gobernadas por diferentes reglas de selección.

Estos espectros son utilizados para identificar grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas. En sólidos inorgánicos enlaces covalentes tales como grupos hidroxilos, con agua y oxi-aniones como carbonatos, nitratos, sulfatos, etc, dan picos intensos en infrarrojo (IR) y Raman.

Los sólidos inorgánicos tienden a dar espectros vibracionales característicos, estos pueden usarse para propósitos de identificación. Esto se ha hecho exitosamente para compuestos orgánicos, pero no para inorgánicos, hay pocos clasificados, tal vez porque en difracción de rayos X ya existe el Powder File Diffraction.

Espectroscopía Visible y Ultravioleta.

Transiciones de electrones entre los niveles externos son asociados con cambios de energía en el intervalo de 10^2 a 10^3 k J mol⁻¹. Estas energías corresponden a Visible "V" y ultravioleta "UV". Varios tipos de transiciones ocurren y pueden ser detectadas espectroscópicamente, así por ejemplo si tenemos dos átomos vecinos en un sólido cristalino, puede ser un anión y un catión; los niveles internos de electrones están localizados, los niveles externos pueden traslapar y formar bandas deslocalizadas de energía.

1.7.4. Microscopía Electrónica.

Es una técnica extremadamente versátil capaz de proveer información estructural sobre cristales.

Por una parte, la técnica de microscopía electrónica de barrido, que es la técnica de reflexión, complementa estudios de microscopía óptica para estudiar textura y topografía en polvos finos así como en piezas sólidas.

En cambio la microscopía electrónica de alta resolución es capaz bajo circunstancias favorables de dar información a escala atómica, proporcionando una imagen directa de la red. Resoluciones de casi 2 Å han sido alcanzadas.

Los microscopios electrónicos pueden ser de transmisión o de reflexión, para examinar muestras en transmisión, las muestras deben tener un espesor aproximadamente de 2000 Å. La preparación de la muestra es difícil, sobre todo cuando no se pueden preparar hojas delgadas, cuando la muestra es policristalina, cuesta mucho trabajo preparar la muestra.

El principal instrumento de reflexión es el SEM (scanning electronic microscopy) da una resolución de 1 µm y el microscopio de transmisión, TEM da una resolución aproximada de 0.1 µm.

Tanto el microscopio de barrido como el de transmisión proporciona un análisis elemental de la composición de la muestra, hay varios nombres para esta técnica: prueba electrónica de micro-análisis, microscopía electrónica con micro-análisis y microscopía electrónica analítica.

Cuando una muestra es colocada en el microscopio y bombardeada con electrones de muy alta energía, puede pasar varias cosas, incluyendo la generación de rayos X, éstos son característicos del espectro de emisión de los elementos presentes en la muestra.

Solamente compuestos con elementos pesados pueden ser identificados y cuantificados, para elementos ligeros hay otras técnicas alternas, como la espectroscopia Auger.

La generación de electrones de baja energía es otro proceso que ocurre cuando se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra. La energía de los electrones Auger es característica del átomo del cual es emitida.

Los componentes básicos de un microscopio de transmisión son: fuente de electrones, lentes condensadores, muestra, lentes objetivos, plano de difracción, imagen intermedia, lentes de proyección, vista del plano.

Los electrones son emitidos de un filamento de tungsteno y son acelerados a través de un voltaje de 50 a 100 kV. Su longitud de onda, λ , esta relacionada con las características del voltaje.

$$\lambda = h(2meV)^{-1/2}$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón.

A un voltaje alto, la velocidad de los electrones se incrementa y m se incrementa por efectos relativistas.

Las longitudes de onda de electrones son más pequeñas que las de rayos X usados en difracción, en electrones se tienen λ de aproximadamente 0.04 Å a 90 kV.

Hasta hoy no se ha encontrado una sustancia que pueda actuar como lente, pero afortunadamente los electrones son partículas que se pueden enfocar por medio de campos eléctricos y magnéticos y forman lo que se llama lentes electromagnéticos. Los electrones transmitidos pasan a través de una secuencia de lentes y forman una magnífica imagen del patrón de difracción sobre una pantalla fluorescente.

Esta técnica es buena, sólo tiene un inconveniente, que es una técnica destructiva.

1.8. Aplicaciones de los cerámicos Ferro-eléctricos.

Todos los materiales que tienen alguna aplicación de piezoeléctricos, ferro-eléctricos y cerámica electro-óptica son altamente dependientes del relativo soporte con que estos materiales pueden ser adoptados o utilizados en desarrollos confiables. Los materiales piezoeléctricos han tenido muchos avances en sus aplicaciones sobre todo en la ingeniería, en donde se requieren pequeños tamaños, bajos costos y alta rentabilidad atractiva para el diseño.^(26,,27)

Un cerámico piezoeléctrico puede operar como un motor o un generador dependiendo de su aplicación. Ejemplos de aplicaciones de piezoeléctricos.

1.8.1. Motores o Generadores.

Como motor depende de la composición del material y su configuración ya que es usualmente optimizada, produciendo un desplazamiento máximo con un mínimo de voltaje consumido (efecto piezoeléctrico inverso); como generador se hace la misma consideración para una producción máxima de salida de voltaje, con un mínimo de esfuerzo de salida (efecto directo).

1.8.2. Posicionadores y Relevadores Piezoeléctricos.

Placas delgadas de electrodos piezoeléctricos como posicionadores y relevadores mecánicos, son utilizadas para movimientos muy pequeños (de rangos de unas pocas de centenas de micrómetros o menos). Los diseños desarrollados de proyectos de ingeniería se basan en:

- El modo disponible de movimiento para la placa.
- Los cálculos requeridos predicen la magnitud del movimiento resultante.
- El medio por el cual tales deflexiones pequeñas son amplificadas dentro de la longitud de traslación debido al incremento de voltaje.

Las placas son operadas con un microposicionador en un modo de dc a un voltaje de 100 V, cuando el voltaje es aplicado, la placa es expandida o contraída en la dirección del espesor dependiendo de la polarización o el voltaje con respecto a la dirección polarizada del cerámico.

1.8.3. Radios y Resonadores.

Una de las más recientes aplicaciones para cerámicos piezoeléctricos son los radios o altavoz, y resonadores. Comparado con los gorgoteadores electrodinámicos, el piezó gorgoteador es entendido como un mejor proyecto debido a que tiene un mayor poder de eficiencia, es más confiable, tiene mejor respuesta transitoria y un costo competitivo. Estos rasgos de diseño lo hacen ideal para una serie de aplicaciones como podría ser en audio para alto poder, hi-fi y sistemas de audio de estéreos, inventos de audio portátiles y sistemas de sonido para automóviles, tal y como se muestra en la figura 1.10.

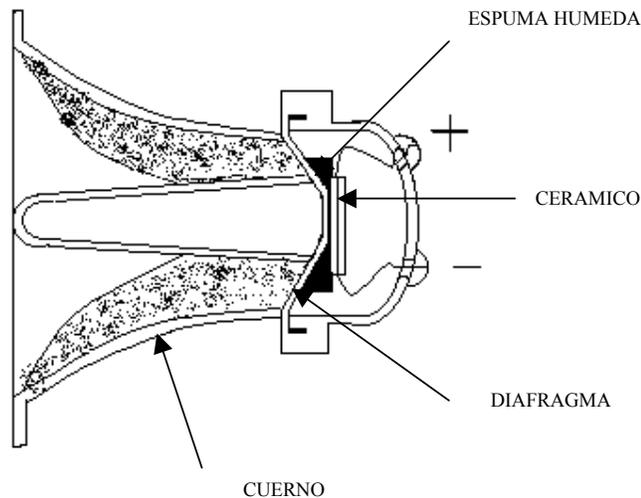


Fig. 1.10. ejemplo de una bocina (tweeter) diseñado por motorola.

1.8.4. Ignidores de Gas.

Un disco de cerámica piezoeléctrica polarizada es una mezcla compacta abastecedora de poder portátil. El impacto piezoeléctrico de ignición de gas es utilizado para varias aplicaciones, incluyendo instrumentos de gas, tales como estufas, calentadores, parrilla de patio y encendedor de cigarrillos.⁽⁴⁴⁾ (ver figura 1.11.)

Estos trabajos de ignidores se desarrollan por la aplicación de una fuerza a una propia polarización y con electrodos de cerámico cuyo electrodo es conectado a terminales con una entrada hueca de aire similar a una burbuja de chispa de los automóviles. Así, la presión, (Presión = fuerza por unidad de arrea), de la estructura sobre el cerámico produce una fuerza mecánica absorbida, el voltaje acerca del incremento del cerámico útil a un hueco de aire.

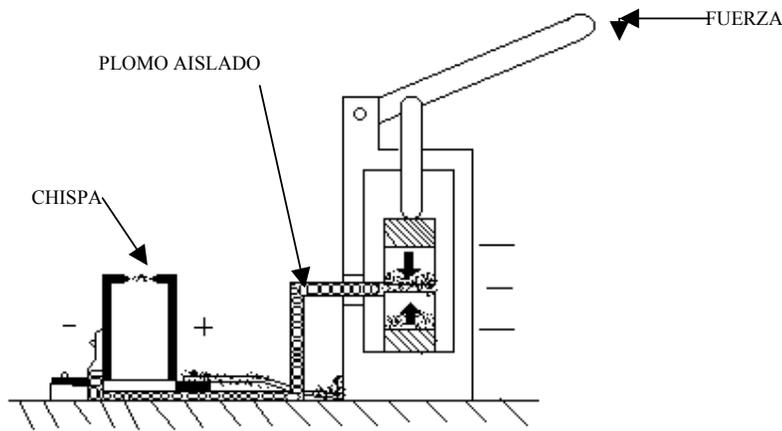


Fig. 1.11. Encendedor de chispa.

1.8.5. Vibradores Piezoeléctricos.

En el uso de vibraciones mecánicas en filtros u osciladores, la dimensión y forma del dispositivo es muy importante, también el modo de vibración y el material cerámico debe ser considerado. En los altavoces y timbres eléctricos, se usan dispositivos con resonancia baja, y como resultado se obtienen una eficiencia alta en la potencia eléctrica, tamaño compacto y vida larga.

La fuente de sonido es de cerámica piezoeléctrica y de materiales magnetostrictivos. Para la transmisión de energía sónica se utiliza comúnmente el medio líquido y se encuentra en depuradores ultrasónicos, detectores ultrasónicos, atomizadores, sonares, generadores de tonos y filtros de onda bajo el agua.

I.8.6. Matriz de punto para impresora.

Existen una gran cantidad de dispositivos de impresión que se están utilizando, como por ejemplo las impresoras con matriz de punto, en donde cada carácter esta formado por una matriz de 9 x 9 puntos. La aplicación de la cerámica piezoeléctrica es que se tiene una gran ventaja ya que se tiene una velocidad de impresión alta, consumo de energía bajo y menor ruido de impresión.⁽²⁸⁾

CAPITULO II

Las primeras técnicas de producción de películas en solución de gel PZT fueron reportadas en 1980.⁽⁵⁾ Estas rutas principalmente se basan en soluciones de metoxyetanol (MOE), acetato trihidratado, propoxido de titanio y propoxido de zirconio que fueron utilizados desde los inicios. La ruta estándar que se refiere, el polímero se forma después de una serie de reacciones llevadas a cabo bajo condiciones de reflujo y por la adición final de la mezcla de agua.⁽⁷⁾

Los polímeros de soluciones precursoras de plomo-titanio fueron propuestos a partir de $\text{PbTi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_6$, con una estructura lineal con enlaces puente de alcoxido entre alcoxido de plomo y alcoxido de titanio.

Los sistemas de PZT (Pb-Zr-Ti) son mas complejos que los del sistema PT (Pb-Ti), los resultados para el sistema de titanio son extrapolables al zirconio o a mezclas de zirconio-titanio (Zr-Ti).

Las diferencias se deben a que aumenta el tamaño del átomo de zirconio, con respecto al titanio y la habilidad de secuencia del zirconio manifestándose en un alto número de coordinación.

Las rutas del 2-metoxietanol (MOE) producen alta calidad de películas PZT, pero estas tienen una limitación ya que el espesor es usualmente menor a $0.1 \mu\text{m}$ y es depositado en sustratos de silicón. Los espesores se mantienen como resultado de un volumen reducido en la del gel amorfo a películas

cristalinas de PZT debido a las expansiones térmicas entre la película y el sustrato. Para la producción de las películas delgadas de 0.1 μm en la que se utiliza una deposición múltiple se prefiere proceder a una temperatura de 300° C.⁽⁸⁾

Para aplicar el PZT a los actuadores piezoeléctricos y sensores electromecánicos es necesario preparar películas delgadas de 10 μm .^(10,11) Las soluciones de sol-gel han sido investigadas con un mayor interés pero se ha tenido un incremento en la limitación de sustratos.

Una nueva ruta alternativa ha sido la del ácido acético utilizada como un solvente en lugar del 2-metoxietanol (MOE) , el otro principal agente remanente utilizado como aditivo es el etilenglicol en lugar del ácido acético.^(9,10,11)

Un nuevo proceso que ha sido revisado es el de sol-del 6, w, dihidroxialcano que es utilizado como acetilcetona modificado, el titanio y propoxido de zirconio son agentes presintetizados que se utilizan como se muestra $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ y $\text{Zn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ y se ha demostrado en un procedimiento estándar que es posible fabricar películas de alta calidad de 0.5 μm y películas de 10 μm que pueden ser utilizadas en técnicas de multideposición produciendo soluciones con mayor concentración.^(12,13,14)

La deposición química de vapor es un método en el que una especie molecular volátil que contiene otro metal, es transportada dentro de un aparato (reactor) que contiene un sustrato, donde la especie molecular es absorbida y reacciona depositándose como película de un material particular.

La deposición química de vapor, es un término que involucra una variedad de procesos específicos. Los procesos de soluciones de películas delgadas son muy importantes para conocer las propiedades ferro eléctricas, piro eléctricas y piezoeléctricas de las películas principalmente de plomo, zirconio, titanio (PZT) en varias memorias y proyectos electromecánicos. Las técnicas de recubrimiento con gel proveen un medio de fabricación de películas gruesas.

La base principal es recubrir un sustrato con una solución de polímero precursor que contiene como requisito un componente de metal en proporciones establecidas, la evaporación del solvente y la reacción química continua transforman al gel en una capa. Los componentes orgánicos del gel son eliminados por varios tratamientos térmicos.

Existen diferentes técnicas para depositar películas que se clasifican de acuerdo a la fase que va a ser depositada, si se encuentra en estado sólido, líquido o gas.

En estado sólido puede ser deposición de polvos sobre un sustrato ya sea directamente como pasta, de esta forma se obtienen películas gruesas, mayores de 10 μm , se requieren temperaturas altas para obtener películas densas.

Las rutas de fase líquida implican la disolución de un precursor soluble y el depósito se hace con la técnica de spin-coating para obtener una película uniforme seguida de un tratamiento térmico. Esta técnica es recomendable porque se puede controlar la microestructura y los equipos requeridos para depositar películas son mas simples, sin embargo presentan desventajas en que el solvente puede generar problemas ambientales o las películas salen contaminadas con el solvente.

Películas de varios materiales son necesarias porque pueden impartir diferentes propiedades físicas al sustrato y se puede minimizar tamaños en la industria de computación.

Técnicas para depositar películas de fase gaseosa como la depositación de vapor se usan en recubrimientos de vidrio, fabricación de fibras ópticas y celdas solares.

En la industria microelectrónica también se usan materiales como Si, SiO₂, TiN, W, GaAs los cuales se depositan con esta técnica, las temperaturas de deposición van de 500 – 1000 ° C, en la industria del vidrio grandes piezas se recubren con SnO₂, TiN y SiO₂.

II.1. Películas Delgadas.

El desarrollo de películas delgadas de óxidos ferro eléctricos es con la técnica de sol-gel.

Las películas delgadas desarrolladas con PZT se usan como piezoeléctricos y como sensores electromecánicos y las películas no deben tener espesores superiores a 10 μm.

Para películas sobre sustratos de vidrio el espesor debe ser mayor a 2.5 μm.

Las películas se depositan con la técnica de spin-coating a 2000 rpm durante 1 min.

El sustrato tiene gran influencia en la orientación de la película, películas fuertemente orientadas se forman sobre sustratos de platino sobre silicio.

Los usos tecnológicos de películas delgadas no se limitan nada más a memorias ferro eléctricas ya que tienen una gran variedad de aplicaciones que implican propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, ópticas y magnéticas, conducción iónica y superconductividad.

Sus aplicaciones son en: capacitores, varistores, sensores de gas, detectores de radiación, sensores de temperatura, transductores, electrolitos sólidos.

Todos ellos son materiales cerámicos que representan un creciente mercado comercial.

II.2. Películas Gruesas.

Las películas gruesas se caracterizan por tener espesores entre 10 y 30 μm , se han logrado obtener circuitos eléctricos que están constituidos por un alambre recubierto de plomo para obtener una excelente interconexión, estos tipos de circuitos eléctricos son utilizados en tableros, se ha logrado obtener películas delgadas o gruesas para recubrir un sustrato de cerámica. Algunos componentes discretos tales como los chips, transductores, sensores, capacitores, inductores, etc, son producidos como un circuito híbrido.⁽²⁹⁾

Las películas gruesas y delgadas se caracterizan por el método de fabricación y no por su espesor. La tecnología de las películas gruesas es descrita produciendo un conductor, dieléctrico, o resistor recubierto por una película gruesa hacia un sustrato que es calentado a una temperatura elevada y posteriormente enfriado produciendo películas de 3 a 30 μm de espesor, se pueden obtener una infinidad de combinaciones de conductores, circuitos y

resistores con películas gruesas. Algunos resistores y dieléctricos de películas gruesas son usualmente ajustados a un valor específico comenzando con uno y adicionando un componente discreto.^(30 – 34)

A. Substratos.

Las películas gruesas sobre un sustrato poseen propiedades como lo es una resistividad eléctrica, fuerza mecánica, fuerza dieléctrica, resistencia al choque térmico y una conductividad térmica. También podría tener una constante dieléctrica baja, pérdida dieléctrica y este podría ser resistente. El costo no es una propiedad física, pero puede ser útil, el costo del sustrato puede ser razonable. La expansión térmica podría ser manejada como un elemento crítico que puede aumentar el sustrato.

B) Vidrios.

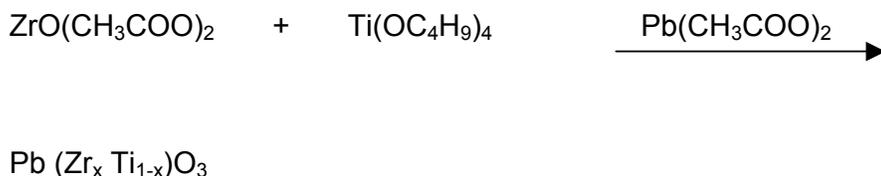
Se utilizan como sustratos de películas gruesas entintadas, los dieléctricos pueden contener ya un 100 % de vidrios, típicamente los resistores y los termistores contienen un 30 – 98 % de vidrio, y los conductores amarrados pueden usar de 2 – 10 % de vidrio. Estas son propiedades generalmente certeras que los vidrios podrían poseer. Estos podrían tener altos valores de cada una de las siguientes propiedades: resistividad eléctrica, resistencia térmica al choque, resistencia a la abrasión, fuerza mecánica. Las películas gruesas en vidrios podrían tener una baja constante dieléctrica, excepto para el uso de capacitores dieléctricos.⁽³⁵⁾

Las películas gruesas de vidrios son típicamente boro silicatos con intermediarios y modificarlos tales como el Al_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO , CdO , ZnO , BaO , y CaO .^(36, 37,38)

CAPITULO III

III.1. Síntesis del método sol gel y posterior calcinación.

El compuesto policristalino PZT, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ se preparó por el método de sol-gel partiendo de precursores alcóxidos y acetato de plomo $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, utilizando 2metoxietanol como solvente, y posterior calcinación. Se preparó una solución de isopropóxido de zirconio $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 70 % en peso (2.97 g en 10ml de solvente) y una solución de butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 75% en peso (2.7g en 10 ml de solvente). Ambas disoluciones se mezclaron, la mezcla se agito con un agitador magnético durante 20 min. Posteriormente se agregaron 5.23 g de acetato de plomo y se continuó la agitación por 30 min más, hasta disolver totalmente este último en la solución de color naranja. Al agregar 1.5 ml de agua destilada el pH de la solución toma un valor de 5.0 ± 0.5 y en estas condiciones pasa de sol a gel.^(39,40,41)



El primer tratamiento térmico del gel fue a 500°C por 3h.; el segundo fue a 600°C , posteriormente se realizan los tratamientos a las siguientes temperaturas 700 y 800°C .

III.2. El seguimiento de la reacción así como la determinación de las estructuras cristalinas se determinaron por medio de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro D5000 de marca Siemens, con radiación $\text{K}\alpha$ de Cu, y condiciones de operación de 30kV y 20 mA.

III.3. El análisis térmico diferencial se utilizó para identificar la temperatura de transición de fase, utilizando un equipo de análisis térmico gravimétrico TGA y análisis térmico diferencial DTA.

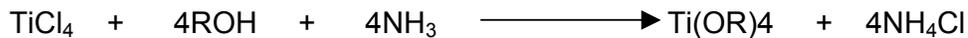
Las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 muestran los difractogramas del gel calcinado a 500, 600, 700 y 800°C por 3h.

La figura 3.5 muestra el análisis térmico diferencial del gel.

III.4. El espectro de infrarrojo (FTIR) nos permitió caracterizar el gel de PZT.

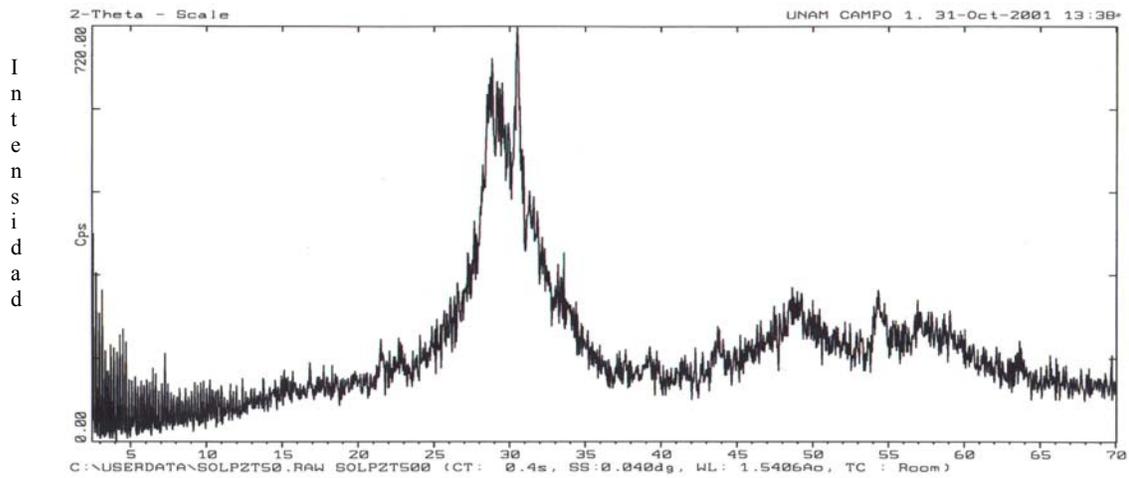
La figura 3.8. muestra el FTIR del gel.

Primero una solución de alcoxido de titanio fue preparado por el proceso químico siguiente:



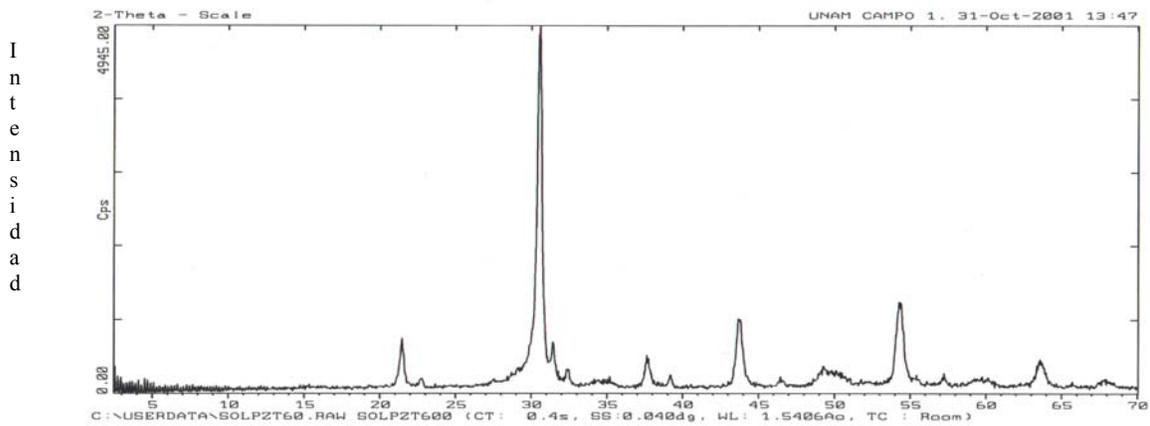
Donde R se utilizó n-propil, también un alcohol secundario se utilizó para lograr la hidrolización. Obteniendo un alcohol terciario que controlamos durante la hidrólisis de el producto $\text{Ti}(\text{OR})_4 = \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

Posteriormente ya obtenido el butoxido de titanio se procedió a realizar lo mismo que en la experimentación primera ya que lo único que se necesitaba era la solución de butoxido de titanio.



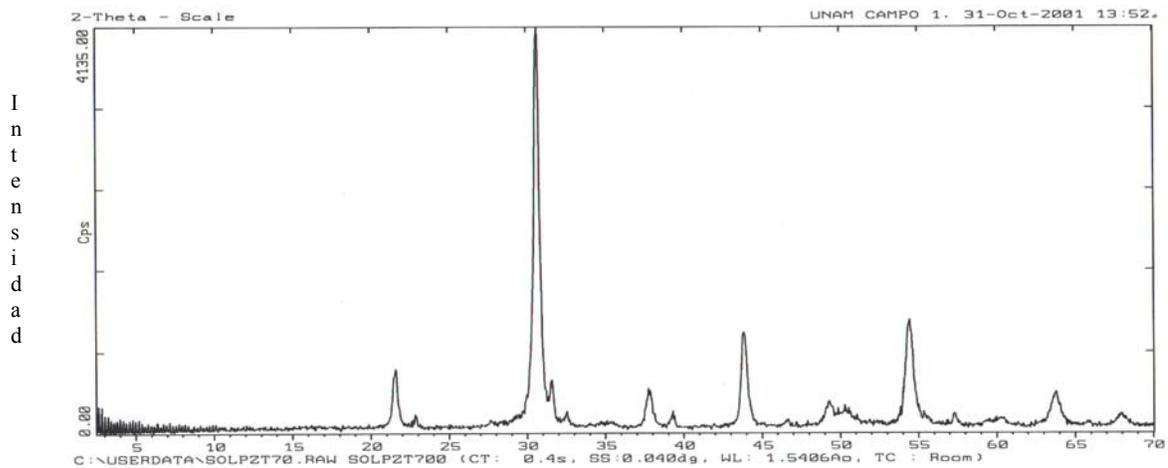
2θ (grados) = Constante de la velocidad angular

Fig.3.1 Difractograma del gel calcinado a 500°C.



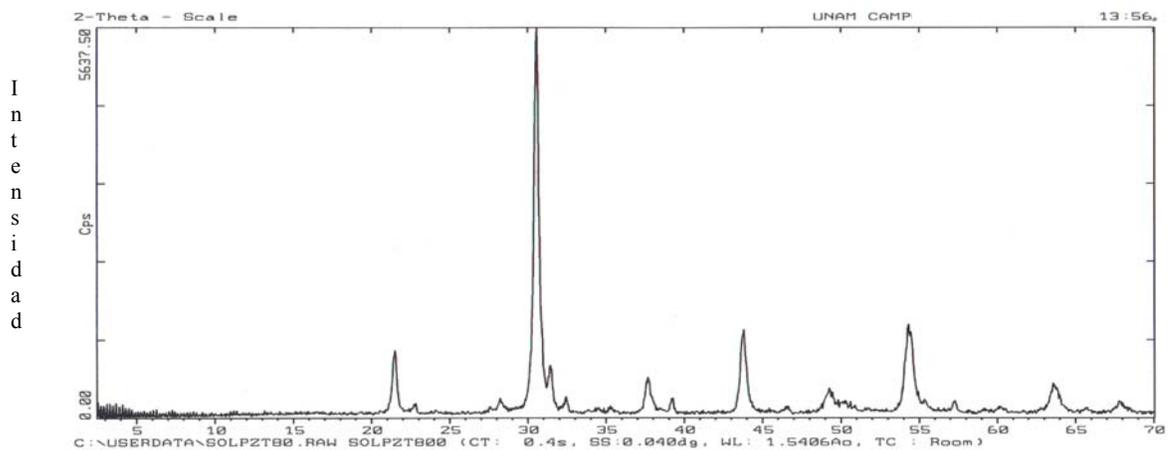
2θ (grados) = Constante de la velocidad angular

Fig. 3.2 . Difractograma de gel calcinado a 600°C.



2θ (grados) = Constante de la velocidad angular

Fig. 3.3. difractograma de gel calcinado a 700°C



2θ (grados) = Constante de la velocidad angular

Fig 3.4. Difractograma de gel calcinado a 800°C.

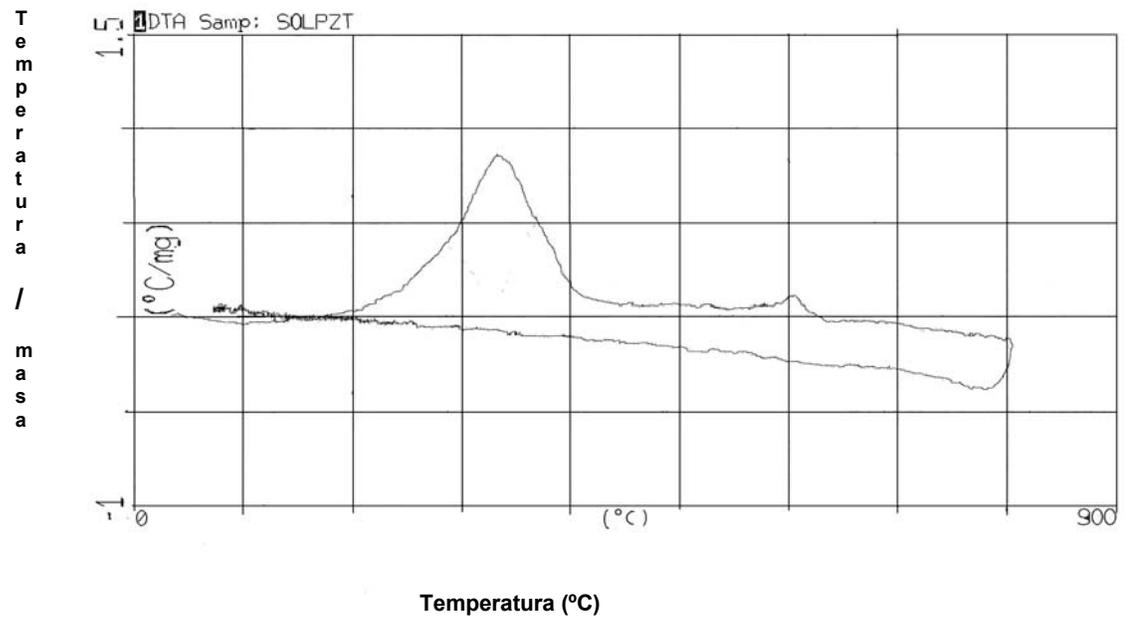
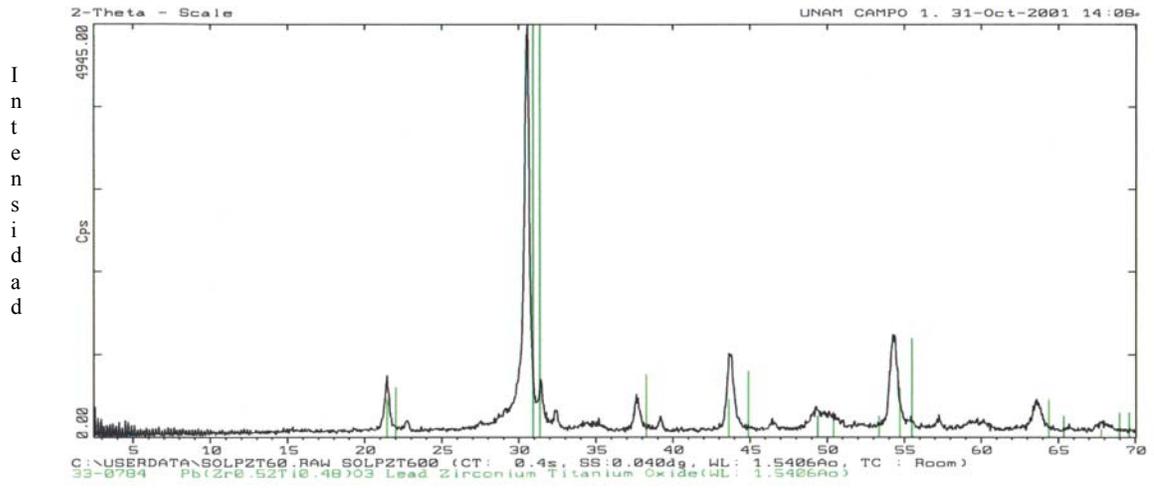
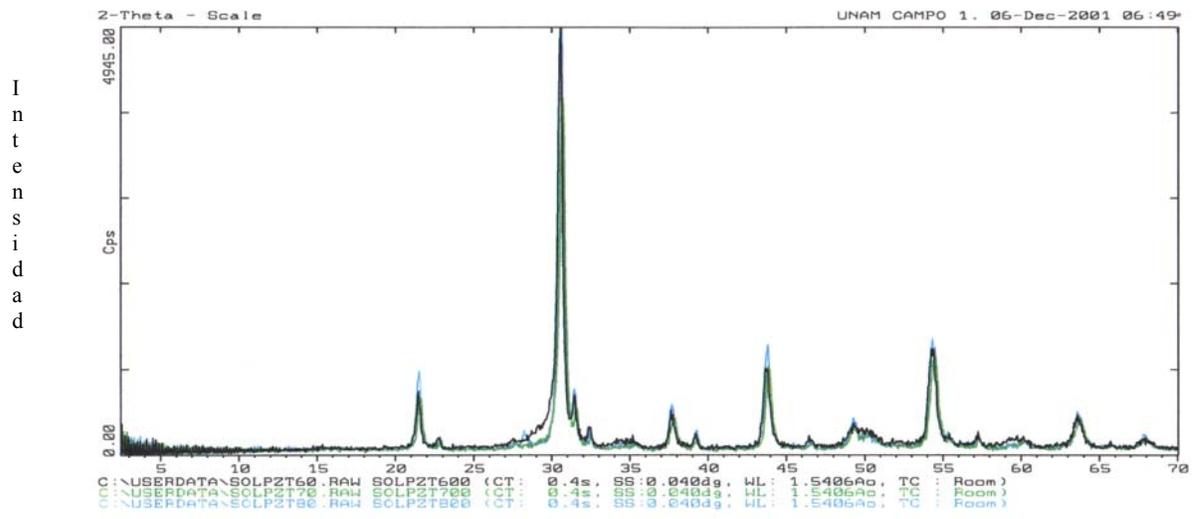


Fig. 3.5. Análisis térmico diferencial del gel.



2θ (grados) = Constante de la velocidad

Fig. 3.6 Difractograma de gel calcinado a 600°C en donde nos muestra la estequiometría.



2θ (grados) = Constante de la velocidad angular

Fig. 3.7. Difractograma que muestra los cambios que sufren al ser calcinado el gel a diferentes temperaturas.

III.4. Transformada de Fourier del espectro de infrarrojo (F.T.I.R) del Gel de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$

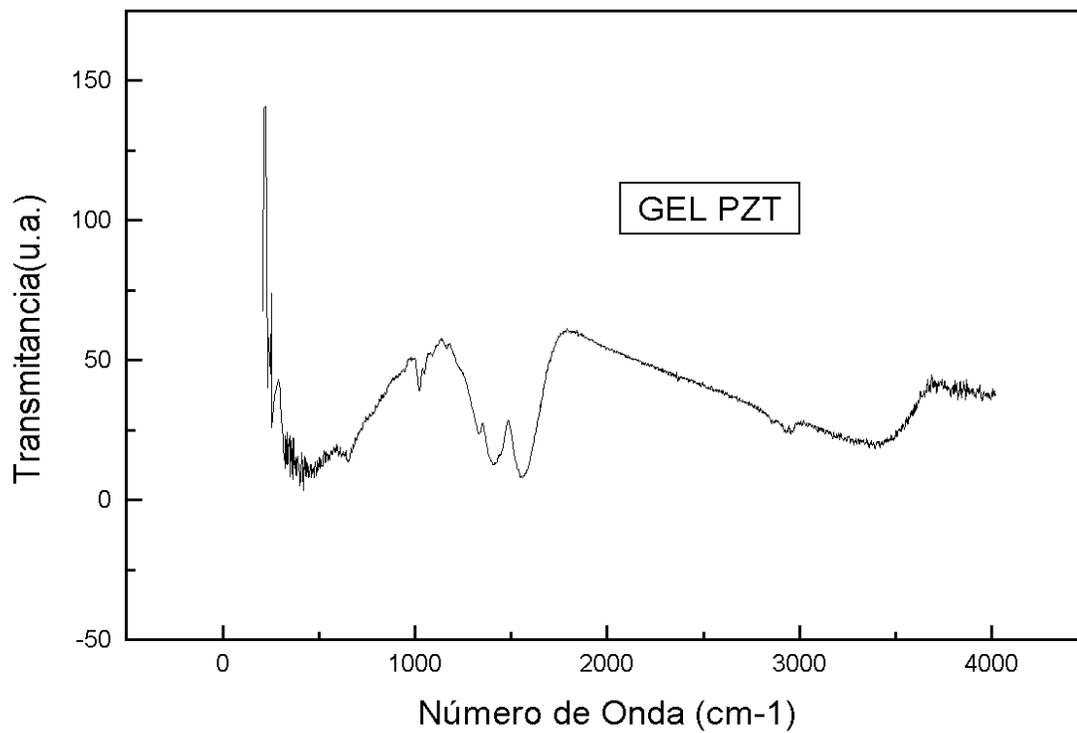


Fig. 3.8. Espectro de F.T.I.R. del gel.

III.5. Micrografía de barrido del cerámico PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$

La micrografía obtenida de nuestro cerámico PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$, es mostrada en la figura 3.9. indica la forma y aglomeración de partículas, esta micrografía fue obtenida después de haber sido calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, esta presenta forma tetraédrica.

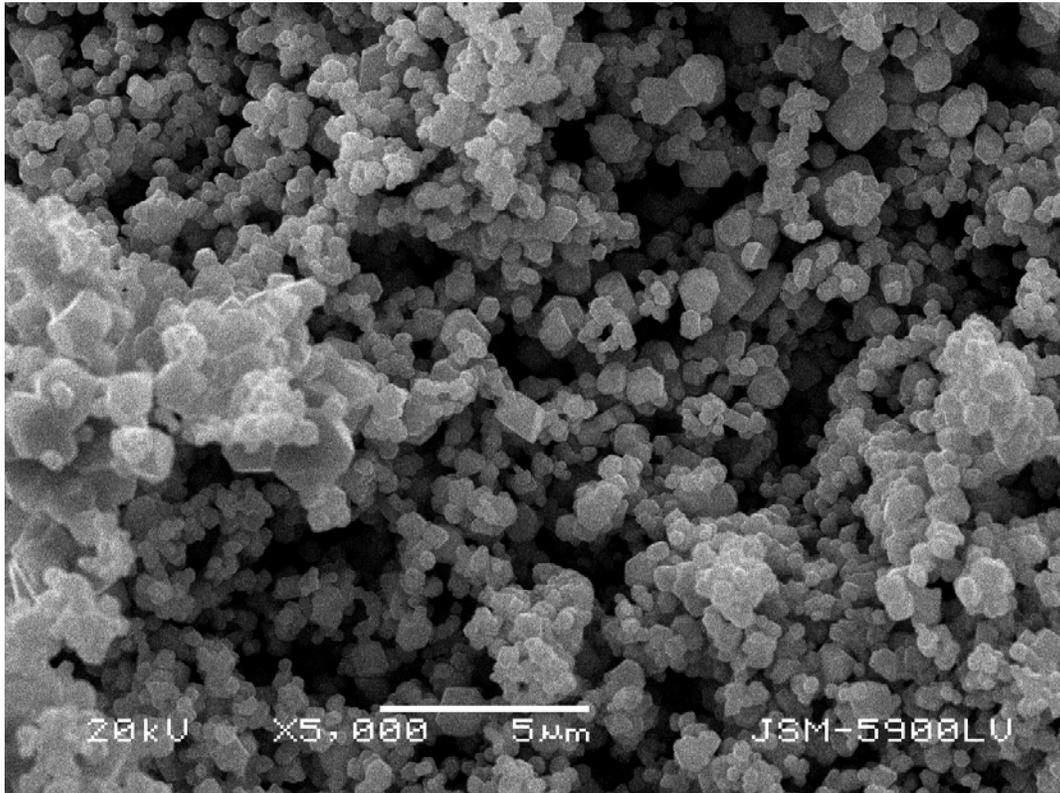


Fig. 3.9. Micrografía de barrido del PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$

CAPITULO IV

IV.1. De síntesis

La estequiometría se calculó en base al diagrama de fases que aparece en la figura 4.1, con $x = 0.52$ se cae dentro de la región de fase tetragonal, para obtener el compuesto $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$.

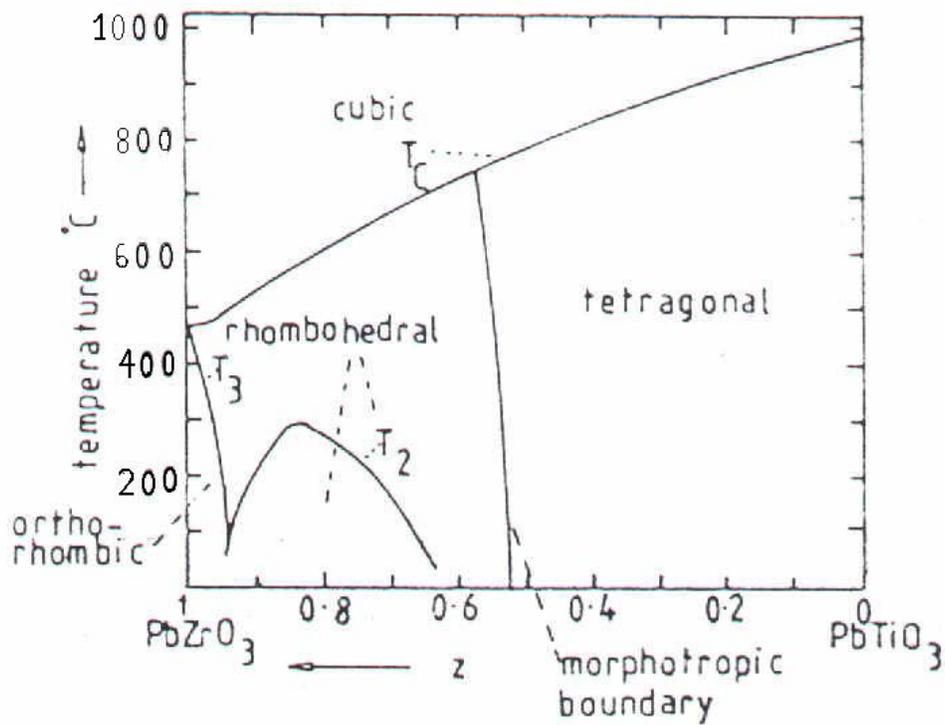


Fig. 4.1 diagrama de fase de compuesto PbZrO_3 - PbTiO_3

El análisis térmico diferencial nos indica que hay una transición de fase aproximadamente en 350 °C a esta temperatura se liberan los alcóxidos, y a 500 °C empieza a cristalizar el compuesto, pero es definitivamente a 600 °C la temperatura a la cual se forma el óxido (PZT).

IV.2. De estructuras cristalinas.

En la Figura 3.1 se aprecia que la cristalización inicia en 500 °C y la figura 3.2 muestra que es a esta temperatura a la que cristaliza el óxido, aparecen reflexiones características del PZT tetragonal, se identifica el compuesto $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$

Presenta estructura tetragonal con parámetros de red $a = b = 4.075 \text{ \AA}$, $c = 4.1420 \text{ \AA}$.

IV.3. Determinación del tamaño de partícula.

El tamaño de cristal se incrementa con la temperatura, como lo muestra la siguiente gráfica que se muestra en la Figura 4.2, estos resultados fueron obtenidos de datos de difracción de rayos X y utilizando la ecuación de Scherrer ($d = K \lambda / \beta \cos \theta$), se obtienen tamaños de partículas ubicados entre 0.5 y 1.3 μm .

d = Diámetro de la partícula.

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

β = espesor de reflexiones.

$\beta = B - b$.

B = ancho que se mide.

$b = 0.16$

$\theta = 10.9$

Temperatura (°C)	Diámetros (μm)
500	0.4
600	0.5
700	0.8
800	1.2

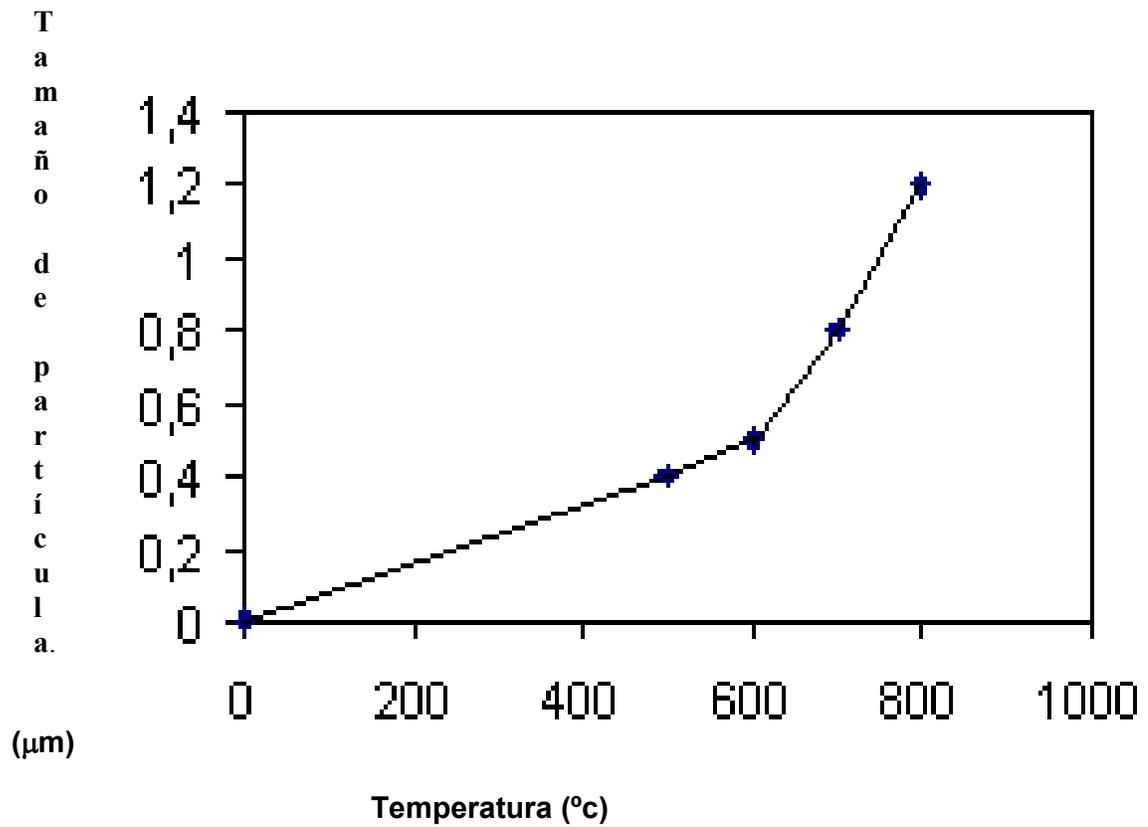


Figura 4.2. Variación del tamaño de partícula en función de la temperatura.

IV.4. Obtención de bandas del (FTIR).

La asignación de bandas de FTIR quedo de la siguiente manera; estas fueron obtenidas del libro Infrared and Raman Spectr of Inorganic and Coordination Compounds., Wiley Interscience Pub 1977 pp 233-239., Nakamoto Kazuo.

Bandas	Asignación
400	M(OH)
600	$\sqrt{(\text{COO})}$
1000	$\sqrt{(\text{CC})}$
1400	$\sqrt{(\text{CH}_3)}$
1500	$\sqrt{(\text{OH})}$
2500	$\sqrt{(\text{CH})}$
3400	$\sqrt{(\text{CH})}$

Lo que corresponde a la formación de la fase en gel dada por el sistema
 $\text{PbO} - \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

CAPITULO V

Conclusiones

V.

Se obtuvo la fase tetragonal con tamaño de cristal de 0.4 – 0.5 μm .

Las dos rutas químicas, la primera partiendo de alcoxidos y la segunda partiendo de cloruros dieron el mismo resultado, se obtuvo la fase única $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$.

Se mantiene en estructura tetragonal hasta los 800 °C, y por encima de esta temperatura se transforma en estructura cúbica.

Se puede afirmar que el método de Sol-Gel y posterior calcinación es un buen método para sintetizar el policristalino PZT, primero porque se puede controlar la estequiometría y segundo porque es un método que involucra una temperatura baja de síntesis, además de obtenerse el producto en fase única.

La técnica de difracción de rayos x (R-X) es una técnica confiable para determinar el producto de reacción.

Los geles no se determinan con la técnica de (R-X) por ser amorfos, y la técnica de infrarrojo es adecuada para caracterizarlos.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "introduction to ceramics," 2^a Edición, Edit Awiley.
- 2) Relva C, Buchanan, "Ceramic Materials for electronics, procesing, properties and applications", second edición.
- 3) Nimit Sriprang, darunee Kaewchinda, John D. Kenedy, and Steven J. Milne, "Processing and Sol Chemistry of a Triol-Based Sol-Gel Route for Preparing Lead Zirconate Titanate Thin Films," J. Am. Ceram. Soc., 83 (8) 1914-20 (2000).
- 4) Fukushima, K. Koaira, and T. Matsushita, "Preparation of Ferroelectric Thin Films by Thermal Descomposition og Organometallic Compounds," J. Mater. Sci., 19,595-98 (1984).
- 5) K. B. Budd, S. K. Dey, and D. A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrTiO₃, PZT and PLZT Thin Films," Br. Ceram. Proc., 36 , 107 (1985).
- 6) S. G. Ramamurthi and D. A. Payne, "Structural investigation of Prehydrolyzed Precursors Used in Sol-Gel Processing of Lead Titanate," J, Am. Ceram. Soc., 73,2547-51 (1990).
- 7) S. J. Milne and S. H. Pyke, "Modified Sol-Gel Process for the Production of Lead Titanate Films," J. Am. Ceram. Soc., 74, 1407-10 (1991).
- 8) G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, "Preparation of PZT Films by Sol-Gel Processing", J. Appl. Phys., 64, 2713-23 (1988).
- 9) C. K. Kwok, S. B. Desu, and D. P. Vijay, "Modifid Sol-Gel Process for Preparation of Lead Titanate Thin Films," Ferroelectr. Lett., 16, 143-56 (1993).
- 10) T. J. Boyle, D. Dimos, R. W. Schwartz, T. M. Alam, M. B. Sinclair, and C. D. Buchheit, "Aging Characteristics of a Hibrid Sol-Gel PZT Precursor Solution," Y. Mater. Res., 12, 1022-30 (1997).
- 11) N. J. Phillips, M. L. Calzada, and S. J. Milne, "sol-Gel Derived Lead Titanate Films," J. Non-cryst. Solids, 147-148, 285-90 (1992).
- 12) Y. L. Tu, M. L. Calzada, N. J. Phillips, and S. J. Milne, "Synthesis and Electrical Characterization of Thin Films of PT and PZT Made from a Diol Based Sol-Gel route," J. Am. Ceram. Soc., 79, 441-48 (1996).
- 13) Y. L. Tu and S. J. Milne, "Processing and Characterization of PZT Films up to 10 micrometros Thick," J. Mater, Res., 11, 2556-64 (1996).
- 14) B. Jaffe, W. Cook, Jr., and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramic, Academic Press, New York, 1971.

- 15) W. Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill, New York, 1946.
- 16) R. Newnham, D. Skinner, K. Klicker, A. Bhalla, B. Hardiman, and T. Gururaja, *Ferroelectrics*, 27, 49 (1980).
- 17) S. Lynn, R. Newnham, K. Klicker, K. Rottenmeyer, A. Safari, and W. Schulze, *Ferroelectrics*, 38, 955 (1981).
- 18) J. Burfoot and G. Taylor, *Polar Dielectrics and Their Applications*, University of California Press, Berkeley, 1979.
- 19) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, and R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*.
- 20) Uchino, K. *Piezoelectric/Electrostrictive Actuators*, ed Morikita Pub., Tokyo (1986).
- 21) M. Bader, *Solid State Technol./Hybrid Suppl.*, February, 51 – 55 (1989).
- 22) D. W. Hamer and J. V. Biggers, *Thick Film Hybrid Microcircuit Technology*, Wiley, New York, 1972.
- 23) C. Harper, ed., *Handbook of Thick Film Hybrid Microcircuits*, McGraw-Hill, New York, 1974.
- 24) P. J. Holmes and R. G. Loasby, *Handbook of Thick Film Technology*, Electrochemical Publications Ltd., Ayr, Scotland, 1976.
- 25) R. D. Jones, *Hybrid Circuit Design and Manufacturing*, Marcel Dekker, New York, 1982.
- 26) H. Z. Wu, R. W. Vest, and R. G. Carol, *Int. J. Hybrid Microelectron.* 7(4), 14 (1984).
- 27) P. Palanisamy, *Influences of Substrate on Microstructure Development in Thick Film Resistors*, Ph.D. Thesis, Purdue University, 1979.
- 37) S. M. Chitale and R. W. Vest, *IEEE Trans. CHMT*, 11, 604 (1988).
- 28) G. N. Howatt, R. G. Breckenridge, and J. M. Brownlow, "Fabrication of thin Ceramic Sheets for Capacitors," *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 [8] 237-42 (1947).
- 29) E. P. Hyatt, "Making Thin, Flat Ceramics – A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65 [4] 637 – 38 (1986).
- 30) C. Fiori and G. De Portu, "Tape Casting: A Technique for Preparing and Studying New Materials"; pp, 213-25 in *Novel Ceramic Processes and Applications*. Edited by R. W. Davidge. British Ceramic Society, Stoke on Trent, U.K., 1986.

- 31) T. Shrout, W. A. Schulze, and J. V. Biggers, "Electromechanical Behavior of Antiferroelectric-Ferroelectric Multilayer PZT Based Composites," *Ferroelectrics*, 29 [3 – 4] 129 – 34 (1980).
- 32) N. M. White and J. D. Turner, "Thick-Film Sensors: Past, Present, and Future," *Meas. Sci. Technol.*, 8, 1-20 (1997).
- 33) S. Gwire, H. Gomez, C. Nagreira, and L. Malatto, "Ultrasonic PZT Gas Sensor Using Thick-Film Technology"; pp 427-31 in 1997 IEEE Ultrasonics Symposium, IEEE, New York, 1997.
- 34) V. Ferrari. D. Marioli, A. Taroni. E. Ranucci. And P. Ferruti, "A Thick-Film Gravimetric Resonant Sensor for Relative Humidity"; pp. 362-68 in 10 th European Microelectronics Conference Proceedings (Copenhagen, Denmark, May 14 – 17, 1995). Edited By P. Collander, ISHM-Nordic, Naerun, Denmark, 1995.
- 35) V. S. Roth, "Classification of Perovskite and Other ABO_3 -Type Compounds," *J. Res, Natl. Bur. Stand.*, 58, 75-88 (1957).
- 36) M. Lejeune and J. P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite: $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ and $Pb(Fe_{1/2} Nb_{1/2})O_3$," *Ceram. Int.*, 8, 99-103 (1982).
- 37) J. Chen and M. P. Harmer, "Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 68 – 73 (1990).
- 38) Y. L. Tu and S. J. Milne, "Characterization of Single-Layer PZT Films Prepared from an Air-Stable Sol-Gel Route," *J. Mater Res.*, 10, 3222-31 (1995).
- 39) K. Tominaga, M. Miyajima, Y. Sakashita. H. Segawa, and M. Okada, "Preparation of c-Axis Oriented PLT Thin Films by the Metalorganic Chemical Vapor Deposition Method," *Jpn, J. Appl. Phys.*, 29 (1990).
- 40) T. Ogawa, A. Senda, and T. Kasnami, "Controlling the Crystal Orientations of Lead Titanate Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991).