



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS
Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

**“Estudio de la síntesis de estructuras
submicrométricas de PZT vía sol-gel”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. **AMAURY SUÁREZ GÓMEZ**

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA

MÉXICO, D.F.

AGOSTO, 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi joven Tomás,
de quien espero una buena pregunta algún día*

“En el libro de un sabio hay casi siempre algo de opresor que oprime; el especialista se afirma siempre en algún sitio: su celo, su seriedad, su cólera, su presunción con motivo del rincón en que está sentado tejiendo su tela, su joroba; todo especialista tiene joroba. Un libro sabio refleja siempre también un alma que se encorva; todo oficio obliga al hombre a curvarse. Recordemos a nuestros amigos de juventud después de que hubieron tomado posesión de su ciencia. ¡Ay, la ciencia es la que tomó posesión en ellos desde entonces y para siempre! [...] Todo oficio, aun admitiendo que sea una mina de oro, tiene encima de él un cielo que oprime el alma, que hace presión sobre ella hasta doblarla y aplastarla. [...] Toda especie de maestría se paga cara sobre la tierra, en la que todo se paga quizá demasiado caro.”

Friedrich W. Nietzsche, “La gaya ciencia”

Vita

“... la vida es lo que te sucede mientras andas ocupado haciendo otras cosas...”

John Lennon, “Beautiful Boy (Darling Boy)”

Irremediablemente venido al mundo el 23 de Febrero de 1975, día de San Policarpo, su primera gran fortuna fue que sus padres hicieran caso omiso del Santoral. No nació en Macondo pero no notó la diferencia hasta que vio ante sí el primer televisor. Antes de eso, cuando la lluvia lo dejaba salir de casa, jugaba a explorar los patios ajenos y a exacerbar su innata condición de gamberro. Pero era educado, decían.

Su educación se vio interrumpida a los cuatro años pues tuvo forzosamente que entrar a la escuela. Ahí, años más tarde, le fue revelado que “dedicarse a los números” [sic.] le haría un hombre de mucho éxito y fortuna. Pensó en los compases rítmicos asincopados y estudió música; pensó en la enredada numerología de las bibliotecas borgianas y estudió bibliotecología; pensó en números de serie y fechas de emisión, cancelaciones y matasellos y se dedicó a la filatelia; pensó en el ajedrez y el baseball, sus deportes favoritos, y se hizo de un respetable arsenal de partidas, análisis de partidas, juegos históricos, estadísticas y fechas... Un día vio la serie Cosmos de Carl Sagan y pensó en las matemáticas mezcladas con la física. Todavía hoy suele admitir que pensó en muchos asuntos involucrados con los números, “*hasta en los sonetos*”, dice, y cita a Quevedo. Pensó en todo, excepto en jugar a la lotería y tampoco aceptó, sostiene, la fe numismática que podía haber heredado de su hermano.

Como abandonó su pueblito del *near west* a los 15 años con destino irreversible hacia *La Capital de Todos los Cubanos*, se había propuesto que, 15 años más tarde, estaría viviendo en otro país. Por añadidura, habiendo nacido un día 23, recibió la noticia de su futura paternidad a los 32 años y 32 semanas de edad; ¡capicúa!, que se dice. A veces reniega de ambos simbolismos numerológicos y echa por tierra tan llamativas simetrías; entonces se saca a Orwell y a Asimov de debajo de la manga y habla de “*la falta de libertad de expresión y de asociación*” y de un supuesto espermatozoide que, aquella vez, “*andaba manejando una Harley*”, ¿y quién le cree? Para colmo, su papá gana todos los años la muy clandestina “bolita” cubana cuando, en fechas cercanas a su cumpleaños, juega simultáneamente el 23 acompañado de la correspondiente edad. Pero él dice que no, que lo de él son otros números.

Mientras le pasaban los años por encima, y cuando aun no se le notaban tanto, hizo lo que pudo: fingió graduarse de físico en la Universidad de la Habana y después se hizo pasar por tal en el ICIMAF, su primer y único trabajo hasta la fecha descontando aquella penosa vez en que vendió mojitos en Coyoacán y Zona Rosa (“*fueron sólo tres largos días con sus noches*”, dice siempre que este tema sale a relucir). A punto estaban de descubrirlo cuando logró volver a fingir que defendía una Maestría en Ciencias Físicas [sic.] en la misma Universidad. Por esas fechas conoció a un Don Pepe que cambiaría su vida para siempre. Y luego se supo que, en Florencia, le vieron embobecido fotografiando muchas veces a un hombre desnudo que posaba, un tal David, razón por la cual tuvo que forzar la

huida definitiva de su país hacia otras tierras donde nadie pudiera hurgar en su inquietante pasado. Cosas de “la falta de libertad de expresión y de asociación”.

Don Pepe, que nunca supo lo de David y que era español como Serrat, lo recibió en la UNAM con los brazos abiertos y le propuso hacer algo en ‘el mundo Nano’. Un par de discos quizás, pensó. Como Serrat nunca vino a grabar, ni a nada que no fueran conciertos, hubo entonces de fingir que trabajaba imbuido en ‘el Nanomundo’. Pasado un tiempo se atrevió a más y, para combatir ciertas nostalgias europeas, consiguió liarse con una linda rubia de nombre Florencia que tiene un hermano que se llama (¿adivinan?) David.

Cuando estaban esperando al hijo, y como ya sabíamos que él quería que fuera una nena, el nombre que generosamente fue filtrado a la prensa no sorprendió a nadie: Piedad. Finalmente resultó varón y dicen que por aquellos días se le vio cantando todo el tiempo una vieja canción de Rubén Blades. Hace ya más de un año que finge ser papá y, contra todos los pronósticos, no le puso Moisés al primogénito. Ese curioso hecho lanzó la alarma entre los historiadores de arte de muchos países que ahora mismo andan enfrascados en la búsqueda de lo que se supone sea una pieza invaluable: el Tomás de Miguel Ángel. “*¿Y no era más fácil, y hasta literal, asociar esto con ‘La Creación del Hombre’?*”, dijo en una entrevista cuando le refirieron el hecho.

Hasta el día en que escribo estas líneas, a petición del G2-UNAM, se le ve bien, feliz. Quiere mucho a su Flor, suele reír mejor cuando ríe Tomás y me ha confesado varias veces que disfruta indeciblemente cuando le dicen que se le parece mucho, muchísimo. Corre un vago rumor de que está a punto de fingir un doctorado (“*Oh, yes. He’s the Great Pretender...*”, cantarían *The Platters*) y yo sé que sigue imperturbable su “relación con los números”. Los años, que no pasan por gusto, le han hecho odiar profundamente las loterías. Total, si él nunca las ha jugado.

*Mauricio Pimienta
Gacetillero
...un conocido de la familia*

Agradecimientos

*“Gracias le doy a la virgen, gracias le doy al Señor,
porque entre tanto rigor y habiendo perdido tanto,
no perdí mi amor al canto ni mi voz como cantor.”*

José Hernández, “La Vuelta de Martín Fierro”

La realización de este trabajo de Tesis hubiera sido impensable sin la ayuda de muchas personas e instituciones cuyos nombres corren ahora el peligro de caer en saco roto gracias a mi mala costumbre de no usar agenda y a mi notable capacidad anti-anropológica de disociar nombres, rostros y lugares. Ruego a los olvidados consideración, perdón y conformidad, en ese orden.

Ante todo debo agradecer el apoyo económico brindado durante este tiempo por el Centro Latino-Americano de Física (CLAF) a través de la bolsa ICTP/CLAF para Doctorado Cooperativo, a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEPU-UNAM) y al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM). Sin la ayuda de estas instituciones la existencia de quien escribe estas líneas sería cosa “de otro mundo”.

A mi asesor de Tesis, Dr. José Manuel Saniger Blesa, por su mano siempre tendida y por todo lo que aprendí de él, humana y profesionalmente.

A TODOS los compañeros del sempiterno CCADET; en especial para aquellos que, aun sin conseguirlo pese a cinco años de continuos intentos, trataron de imitar mi acento.

A algunos miembros del personal científico del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) con quienes este trabajo tuvo, de diversas formas, especial vínculo: Quím. Araceli Ordóñez (e.p.d.), Dra. Letty Baños, Quím. Esteban Fregoso, Dr. Guillermo Santana, M. en C. Omar Novelo, Dra. Carmen Vázquez y M. en C. Adriana Tejada.

Se agradece además la desinteresada ayuda brindada por el M. en C. Manuel Aguilar (IF-UNAM) y el Dr. Rubén Toscano (IQ-UNAM) en algunas etapas del trabajo.

A la UNAM, por brindarme la oportunidad de cursar estos estudios aun padeciendo sus temibles giros burocráticos. Me enorgullece haber sido un miembro más de una comunidad universitaria donde el respeto a la otredad es la norma.

No puedo dejar de mencionar tampoco el bienestar implícito que genera el haber estado en contacto durante todo este tiempo con casi todos mis compañeros y colegas de Cuba. En particular, con el Dr. Francisco Calderón y la Dra. Aimé Peláiz, personas con las cuales siempre he podido contar en buenas y malas, a pesar de que el epistolario electrónico mutuo diga lo contrario. Gracias, otra vez, a TODOS por ese modo tan especial de estar.

A los amigos, siempre a los amigos. A los de la diáspora y a los que persisten, queriéndolo o no, en la insularidad cubiche. A ellos les debo no poco de lo que soy y de lo que, según veo las cosas, moriré siendo.

A todos mis familiares, de quienes nunca dejé de recibir atenciones, cariños y estímulos.

A Florencia, mi compañera en la vida, para quien esta Tesis también ha significado sacrificio; sin su solidaridad, confianza y aliento este trabajo no habría llegado a su fin.

Por último, y sin que ello tenga significado ordinal alguno, a mis padres, dos viejitos enamorados de cuya paciencia he abusado más de lo que permiten las rígidas leyes biológicas. Ellos han sido y son la verdadera compañía que nunca me ha faltado en estos años de distancia y a los cuales les agradezco el hombre que soy y el saberlos descubrir, mientras me descubro yo también, en la mirada asombrada y tierna de mi hijo.

A todos, humildemente, muchas gracias.

México, D.F. a 15 de Agosto de 2009

Resumen

El presente trabajo se enfoca en la síntesis de estructuras submicrométricas de Titanato Circonato de Plomo (53/47), uno de los materiales ferroeléctricos más ampliamente usados. La síntesis de este tipo de estructuras puede permitir la fabricación de cerámicos altamente densos para ser usados en actuadores, sensores, transductores, acelerómetros, impresoras, etc. Además, la capacidad de manipular y lograr una metodología coherente de síntesis controlando los múltiples parámetros involucrados en la misma puede permitir un mejor entendimiento de algunos procesos y fenómenos inherentes a estos sistemas de baja dimensionalidad.

De acuerdo con lo anterior, dividimos el estudio en tres partes fundamentales:

1. Determinar una ruta óptima de síntesis vía sol-gel: Gracias a este estudio pudimos concluir que, para nuestras condiciones experimentales y rutas de síntesis escogida, aquella que permite una óptima síntesis del material propuesto es la que se basa en propóxidos. En esta etapa fue determinada una cantidad molar ideal de acetilacetona para lograr la completa quelación de los alcóxidos lo cual es crucial para evitar procesos de hidrólisis en la solución y garantizar una cierta estabilidad en la misma.

2. Analizar la influencia directa de la concentración y el tiempo de envejecimiento en la estabilidad y el tamaño de las nanopartículas precursoras sintetizadas: Se pudo lograr una síntesis de nanopartículas de tamaño controlado, de distribución unimodal y relativamente estrecha, con un notable nivel de repetitividad y gran estabilidad en todos los casos. De acuerdo a nuestros resultados, las soluciones tienden a homogeneizar su tamaño pasado cierto tiempo después de sintetizadas y dicho tiempo aumenta según baja la concentración. Las evoluciones del pH detectadas en nuestro sistema no parecen influir notablemente en los comportamientos asociados al tamaño de partícula promedio. Según pasa el tiempo, la distribución de tamaños se ensancha y el diámetro promedio aumenta, evidenciando la ocurrencia de agregación, un estadio que antecede a otros procesos indeseados si se busca estabilidad. Según el modelo de Smoluchowski, los sistemas bajo estudio pueden ser descritos a través de la cinética de agregación limitada por difusión Browniana para un sistema con gelación improbable. El diámetro promedio en todos los casos estudiados estuvo en el intervalo 2-7 nanómetros lo cual es especialmente apropiado para síntesis y depósitos posteriores. Hasta donde sabemos, es el primer estudio sistemático concerniente al tamaño de nanopartículas precursoras de Titanato Circonato de Plomo (53/47) sintetizadas vía sol-gel.

3. Estudiar detalladamente la cristalización del sistema: Se hizo un estudio del proceso de cristalización de los polvos amorfos de Titanato Circonato de Plomo (53/47) obtenidos por sol-gel según se ha descrito. Los resultados arrojaron una temperatura de cristalización de 800 Celsius para obtener una fase perovskita pura y una distribución muy uniforme de tamaño de grano por debajo de los 300 nanómetros con tamaño medio de cristalita por debajo de los 15 nanómetros. Se analizó también la cristalización de algunos polvos con adiciones no estequiométricas de plomo que evidenciaron la necesidad de usar métodos alternativos para compensar el déficit de plomo durante la síntesis de arreglos granulares nanométricos de Titanato Circonato de Plomo.

A modo de resumen conclusivo, puede decirse que se logró optimizar y metodologizar una ruta de síntesis vía sol-gel para la obtención, con notable calidad morfológica final y repetitividad, de granos submicrométricos de Titanato Circonato de Plomo (53/47) que permiten ser usados en diversas aplicaciones futuras.

Abstract

The present work focuses on the synthesis of submicrometric structures of Lead Titanate Circonate (53/47), one of the most widely used ferroelectric materials. This synthesis could allow the fabrication of highly dense ceramics that can be used as sensors, actuators, transducers, accelerometers, desktop printers, etc. Besides, the ability for achieving a coherent synthesis methodology by controlling a high number of parameters may lead us to a better understanding of some processes and phenomena inherent to these low dimensional systems.

Therefore, we sectioned the current study in three main stages:

1. To determine an optimal sol-gel synthesis route: Based on this study we could conclude that, according to our experimental conditions and chosen synthesis route, an optimal formation of the desired material is attained for the propoxides-based sol-gel route. An ideal molar fraction of acetylacetonate was determined in this stage in order to achieve full chelation of the metal alcoxides that were chosen as reactants. This fact is supposed to be crucial for avoiding undesirable hydrolysis and guaranteeing certain stability in the resultant solutions.

2. To analyze the direct influence of concentration and aging time on stability and mean particle size of the already synthesized precursor solutions: It was successfully obtained a size-controlled nanoparticle dispersion, with narrow unimodal size distributions, with a high degree of repetitiveness and stability in all cases. According to our results, solutions tend to homogenize its particle size distribution some time after synthesis and that time tends to decrease as concentration increases. The measured pH vs. time evolutions in our systems do not seem to influence notably on the values of mean particle size. As solutions aged, particle size distributions were wider and featured a slightly higher mean value which is an evidence of a probable aggregation process, a generally undesired scenario prior to flocculation and sedimentation. According to the Smoluchowski model, systems under study could be described by means of a Brownian diffusion limited aggregation for non-gelling systems. Mean particle diameter was in the 2-7 nanometers range and that is an especially useful property for future applications. According to our knowledge, this is the first systematic study regarding average particle size on sol-gel precursor solutions of Lead Titanate Circonate (53/47).

3. A detailed study of the crystallization process: The evolution of the amorphous Lead Titanate Circonate (53/47) precursor powders into the final perovskite phase was thoroughly studied. Results showed a crystallization temperature of 800 Celsius at which a pure perovskite phase and a very uniform submicrometric grain size distribution were found; average grain size was less than 300 nanometers with crystallite size below 15 nanometers. The crystallization process was also analyzed for amorphous powders containing different non-stoichiometric amounts of lead excess. This last study showed the inappropriateness of this method to compensate lead losses when our main goal is to obtain submicrometric granular arrays of Lead Titanate Circonate. As it turned out, it is strongly recommended to use atmosphere control instead.

According to our criterion, the main results of this work can be summarized by highlighting the optimized methodology for sol-gel synthesis of submicrometric grain size Lead Titanate Circonate (53/47) with noticeable morphology, repetitiveness and homogeneity.

Tabla de Contenidos

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Objetivos del trabajo.....	2
1.2. Referencias	5
Capítulo 2. Generalidades.....	7
2.1. Ferroelectricidad y perovskitas.....	8
2.1. El sistema cerámico PZT.....	13
2.2. Algunos métodos de síntesis	15
2.3. Efectos de tamaño en ferroeléctricos.....	16
2.3.1. Efecto de finitud puro (Intrínseco).....	17
2.3.2. Efecto de finitud observable experimentalmente (Mixto).....	17
2.3.3. Efecto de procesamiento (Extrínseco)	18
2.4. Motivaciones.....	18
2.5. Referencias	21
Capítulo 3. Estudio de la Ruta de Síntesis de PZT vía sol-gel	25
3.1. Objetivos del Capítulo.....	25
3.2. Introducción	25
3.3. Generalidades del método sol-gel.....	26
3.3.1. Método Sol-Gel Clásico	26
3.3.2. Descomposición Metalorgánica (MOD).....	27
3.3.3. Métodos Híbridos	28
3.4. Aplicaciones al sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT).....	28
3.4.1. Síntesis de PZT con 2-MOE	29
3.4.2. Síntesis de PZT con ácido acético	30
3.4.3. Síntesis de PZT con dioles	30
3.4.4. Ruta propuesta para el sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT 53/47).....	31
3.5. Estudio de la ruta de síntesis del sol-gel de PZT 53/47.....	32
3.5.1. Descripción de la reacción.....	33
3.5.2. Breve descripción de las técnicas experimentales empleadas.....	34
3.5.3. Solución A.....	35
3.5.4. Solución B.....	37
3.5.5. Cristalización del sol-gel de PZT.....	40
3.6. Conclusiones.....	43
3.7. Referencias	45
Capítulo 4. Análisis del tamaño de partículas en dispersiones coloidales de PZT 53/47.....	49
4.1. Objetivos del Capítulo.....	49
4.2. Introducción	49
4.2.1. Potencial Zeta.....	49
4.2.2. Tamaño de Partícula	51
4.2.3. Estabilidad de la suspensión.....	51
4.2.3.1. Teoría DLVO y Estabilidad de la suspensión.....	52
4.3. Motivaciones fundamentales	53
4.4. Síntesis de las soluciones de PZT 53/47	54
4.5. Análisis del pH y del Potencial Zeta.....	56
4.6. Análisis del Tamaño de Partículas	58
4.6.1. Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	59

4.6.1.1. Teoría.....	59
4.6.1.2. Experimento.....	62
4.6.2. Modelo Clásico para la Cinética de Agregación.....	63
4.6.2.1. Modelo de Smoluchowski en la Aproximación de van Dongen-Ernst.....	64
4.6.2.2. Mecanismos de Agregación y Factores Limitantes	65
4.6.3. Resultados y Discusión.....	66
4.6.3.1. Tamaño de Partícula por DLS.....	67
4.6.3.2. Tamaño de Partícula por TEM.....	72
4.7. Conclusiones	74
4.8. Referencias	76
Capítulo 5. Estudio del proceso de cristalización de estructuras submicrométricas de PZT 53/47	79
5.1. Objetivos del Capítulo.....	79
5.2. Introducción	79
5.3. Análisis del proceso de cristalización	80
5.3.1. Procedimiento Experimental	80
5.3.2. Resultados y Discusión.....	82
5.3.2.1. $100 \leq T \leq 510$ °C.....	82
5.3.2.2. $550 \leq T \leq 900$ °C.....	86
5.3.3. Efecto de la no-estequiometría del Plomo	93
5.4. Conclusiones	99
5.5. Referencias	101
Capítulo 6. Conclusiones Generales	105
6.1. Recomendaciones.....	106
ANEXOS	107
Anexo A. Breve análisis acerca de la posibilidad de la inserción electroforética de las partículas estudiadas en matrices de alúmina porosa	109
Anexo B. “On the synthesis and crystallization process of nanocrystalline PZT powders obtained by a hybrid sol–gel alkoxides route”	115
Anexo C. “The effects of aging and concentration on some interesting Sol-gel parameters: A feasibility study for PZT nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices via electrophoresis”	125

Tabla de Ilustraciones

Figura 2.1: Perovskita cúbica ideal ABO_3	8
Figura 2.2: Fases de la estructura perovskita distorsionada: (a) Romboédrica con polarización espontánea en la dirección $\langle 111 \rangle$, (b) Ortorrómbica $\langle 110 \rangle$, (c) Tetragonal $\langle 100 \rangle$ y (d) Cúbica no polar (caso ideal).....	9
Figura 2.3: Formación de paredes de dominios de 180° . (a) Surgimiento del campo de despolarización. (b) Ilustración de cómo la formación de los dominios de 180° puede reducir la energía electrostática.	10
Figura 2.4: Rol de los dominios de 90° en la reducción de la energía de deformación.	11
Figura 2.5: Lazo de histéresis típico de un material ferroeléctrico.....	12
Figura 2.6: Comportamiento teórico de Curie-Weiss para ferroeléctricos con transiciones de primero y segundo órdenes.	13
Figura 2.7: (a) Diagrama de fases de la solución sólida $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (PZT). (b) Coeficientes piezoeléctricos de cerámicos PZT en función de la composición en la vecindad de la Frontera de Fase Morfotrópica. Tomadas de [4].	14
Figura 3.1: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en 2-MOE según Budd et al [4].	29
Figura 3.2: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en HOAc según Sayer et al [6].	30
Figura 3.3: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en dioles según Milne et al [8].	31
Figura 3.4: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT escogida para nuestro trabajo.	32
Figura 3.5: Espectros de (a) Infrarrojos y (b) Raman para los reactivos involucrados en la formación de la Solución A. Se destacan los modos activos más distintivos para cada compuesto.	35
Figura 3.6: Espectros IR de los reactivos envueltos en la formación de la Solución B siguiendo la ruta (a) de los butóxidos y (b) de los propóxidos. Se destacan los modos activos más distintivos para cada compuesto. También se muestran los espectros IR para los monocristales resultantes después de enfriar hasta T_{amb}	37
Figura 3.7: Diagrama 2-D para la estructura de los monocristales precipitados de acuerdo a las pruebas de DRX. La estructura, identificada como Tetrakis(Acetilacetato-O,O')-Circonio(IV), se reporta con sus datos cristalográficos básicos.	38
Figura 3.8: Curvas DTA y TG para los polvos secos del sol-gel de PZT 53/47 obtenidos por las rutas PZT^{Bu} y PZT^{Pr}	40
Figura 3.9: Cristalización de los polvos PZT^{Bu} y PZT^{Pr} en 3 etapas: (1) recién preparados, (2) secos a $120^\circ C$ y (3) tratados a $700^\circ C$. Los espectros IR de las etapas (1) y (2) se muestran en la Figura (a); los patrones de DRX de la etapa (2) se muestran en (b); los espectros IR y Raman para la etapa (3) se muestran en (c); los patrones de DRX de la etapa (3) se muestran en (d).	42

Figura 4.1: Representación esquemática de la doble capa y de la caída de potencial a lo largo de la misma: (a) carga superficial, (b) Capa de Stern y (c) capa difusa de iones de signo opuesto. Gráfico tomado de [2].	50
Figura 4.2: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en propóxidos escogida para nuestro trabajo.	55
Figura 4.3: Dependencias pH vs. Concentración para todas las muestras en estudio medidas para diferentes intervalos de tiempo. Los ajustes semi-log se muestran de manera ilustrativa.	56
Figura 4.4: Datos experimentales disponibles de los comportamientos Z_p vs. pH para el sistema PZT tomados de [19] y [20]. Se destacan las diferencias entre ambos reportes. De acuerdo a lo mostrado anteriormente en la Figura 4.3, nuestras partículas coloidales están cargadas positivamente aun después de 4 meses de almacenamiento.	57
Figura 4.5: Diámetros hidrodinámicos de dos partículas idénticas inmersas en medios (a) de alta fortaleza iónica y (b) de baja fortaleza iónica.	60
Figura 4.6: Diagrama general de un sistema de medición de tamaño de partícula basado en DLS. Se resaltan la zona de muestreo en la celda de medición y la óptica de 90° entre la fuente láser y el detector.	62
Figura 4.7: Distribuciones de tamaño de partícula para dos de las soluciones en estudio para cada una de las etapas descritas anteriormente cuando analizamos la evolución temporal del pH. Puede verse también la tendencia de este parámetro con la concentración y el tiempo de envejecimiento.	67
Figura 4.8: Dependencia del tamaño de partícula con el tiempo de envejecimiento para las soluciones analizadas. Se muestran los ajustes del tipo $t^{1/(1-\lambda)}$ asociados a soluciones de gelación improbable así como los valores del parámetro λ .	69
Figura 4.9: Funciones de distribución de tamaño de partícula independientes de los parámetros: se han normalizado la intensidad y el tamaño. De este modo se hace más visible el ensanchamiento en las curvas de distribución según las soluciones envejecen.	70
Figura 4.10: Funciones de distribución de tamaño de partícula para diferentes tiempos de envejecimiento en todo el intervalo de mediciones. Se muestran los ajustes log-normales hechos a cada curva en el intervalo de población mayoritaria.	71
Figura 4.11: Funciones de distribución de tamaño de partícula para diferentes tiempos de envejecimiento en el intervalo de población mayoritaria (0.4-10 nm). Se muestran con más detalle los ajustes log-normales hechos a cada curva.	71
Figura 4.12: Efectos del envejecimiento y de la concentración en el tamaño de las partículas según el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las soluciones con $C=0.35$ M (a),(b) y 0.20 M (c),(d). Se muestran soluciones envejecidas durante 30 días (a),(c) y 120 días (b),(d). Tendencias similares se registraron para el resto de las concentraciones en estudio.	73
Figura 5.1: Curvas DTA y TGA para los polvos secos del sol-gel de PZT 53/47 obtenidos por la ruta PZT ^{Pt} . Se muestran con círculos grises las temperaturas consideradas de interés para analizar en detalle el proceso de cristalización.	80
Figura 5.2: Transformaciones de fase involucradas en el proceso de cristalización según se detectan por las espectroscopías (a) Raman y (b) FT-IR. En este último caso se numeran las	

vibraciones remanentes iniciales, correspondientes al acetato y a los complejos metálicos quelados [8],[9].....	83
Figura 5.3: Evolución térmica de los polvos en estudio en el intervalo de temperaturas estudiados en esta sección: (a) patrones de difracción de Rayos X y (b) imágenes SEM en dos estadios del tratamiento. En (a) se han destacado los máximos de difracción correspondientes a la fase metaestable, altamente desordenada, Fluorita (F) y a la fase metaestable, más ordenada, Pirocloro (P). Nótese, en (b), la estructura tubular de los poros visibles para T = 510 °C.....	84
Figura 5.4: Espectros vibracionales (a) Raman y (b) FT-IR para los polvos en la fase final de la cristalización.....	86
Figura 5.5: Espectros Raman (Anti-Stokes) para temperaturas superiores a los 550 °C. Se observan con más detalle las transformaciones asociadas a la cristalización final del material.	88
Figura 5.6: Cristalización del sistema PZT 53/47 en las etapas finales del proceso: (a) Patrones de difracción de Rayos X, (b) difractogramas ampliados en la zona de mayor población de fase Pyr y (c) visualización de la estructura obtenida para T = 800 °C modelada en MS Modeling v.3.2.0.0, Accelrys Software, Inc.....	89
Figura 5.7: Tamaño medio de cristalita de los polvos en estudio para cada línea espectral y para cada temperatura. (a) A manera de ilustración se muestran los ajustes lorentzianos a los perfiles de una de las reflexiones y la determinación del parámetro $\beta(2\theta)$. (b) Evolución del tamaño de cristalita durante el proceso de cristalización de los polvos.	90
Figura 5.8: Evolución morfológica de los polvos en estudio según son tratados a diferentes temperaturas. Nótese el cambio de magnificación de (b) a (c) y el pequeño tamaño de grano obtenido con notable grado de cristalinidad.	92
Figura 5.9: Imágenes SEM obtenidas para los arreglos granulares del material estudiado tratado a temperaturas superiores a la de cristalización. En (a) se puede apreciar la coalescencia granular, resultante en el crecimiento de grano que se aprecia en (b).	93
Figura 5.10: Patrones de difracción de Rayos X para la muestra PZT1 tratada a las temperaturas en estudio y durante el mismo tiempo. En (a) y (b) se muestran las imágenes SEM para los mismos polvos vistos anteriormente. Lamentablemente, no poseemos imágenes para la muestra PZT1 - 850 °C / 1 hrs.....	95
Figura 5.11: Patrones de difracción de Rayos X para la muestra PZT2 tratada a las temperaturas en estudio y durante el mismo tiempo. En (a), (b) y (c) se muestran las imágenes SEM para los mismos polvos vistos anteriormente.	96
Figura 5.12: Patrones de difracción de Rayos X para la muestra PZT5 tratada a las temperaturas en estudio y durante el mismo tiempo. En (a), (b) y (c) se muestran las imágenes SEM para los mismos polvos vistos anteriormente.	97

Capítulo 1. Introducción

“...dos observaciones: hacer una tesis significa divertirse y la tesis es como el cerdo, en ella todo tiene provecho.”

Umberto Eco, “Cómo se hace una tesis”

En la pasada década, los esfuerzos investigativos en la nanociencia y la nanotecnología han experimentado un crecimiento explosivo en todo el mundo. Mientras que el entendimiento acerca de “cómo suceden las cosas” en la nanoescala aún carece de la sólida madurez requerida, el tremendo potencial del mundo ‘nano’ está revolucionando las maneras en que la materia es fabricada, sintetizada y procesada. La profecía de Richard Feynman en su conferencia *“There’s plenty of room at the bottom”* (1959) [1] se ha hecho realidad en los últimos años con el advenimiento de técnicas experimentales e instrumentos que nos han permitido explorar el mundo y diseñarlo en la nanoescala: “Los principios de la física, según mi modo de ver, no dicen nada en contra de la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo. No es un intento de violar ley alguna; es algo, en principio, que se puede hacer; pero en la práctica no se ha hecho porque somos demasiado grandes.” [op. cit.]

El reciente auge en el interés por los sistemas nanoestructurados es validado por los interesantes efectos que vienen aparejados con la reducción del tamaño crítico; novedosas propiedades (catalíticas, magnéticas, ferroeléctricas, mecánicas, ópticas y electrónicas) suelen aparecer cuando reducimos las dimensiones de un cristal infinito y periódico a las de un número relativamente pequeño de átomos. De esta forma los materiales nanoestructurados o nanomateriales son quizás el único subcampo de las nanociencias que ha pasado de ‘ciencia fundamental’ a ‘aplicaciones tangibles’, convirtiéndose en tecnología [2].

Los sistemas ferroeléctricos de baja dimensionalidad han ganado el interés de la comunidad científica por la versatilidad de sus posibles aplicaciones. Los materiales ferroeléctricos, además de poseer una elevada constante dieléctrica, exhiben fenomenologías interesantes, e.g. ferroelectricidad (polarización dependiente del campo eléctrico aplicado), piezoelectricidad (polarización dependiente de la tensión/deformación aplicada), efectos electroópticos (birrefringencia óptica dependiente del campo eléctrico aplicado), etc. Los esfuerzos investigativos más notables persiguen la aplicación de estos materiales en memorias para computadoras (no volátiles, NVRAMs, y dinámicas, DRAMs), capacitores de

tunelaje para aplicaciones en microondas de altas frecuencias, detectores de infrarrojos, sistemas microelectromecánicos (MEMs) y moduladores electroópticos.

Así, los sistemas PZT (titanato circonato de plomo) y SBT (tantalato de estroncio bismuto) son atractivos para memorias; el STO (titanato de estroncio) y el BST (titanato de bario estroncio) son candidatos notables para aplicaciones de microondas. El BST se considera atractivo también para DRAMs y detectores de infrarrojos junto al PT (titanato de plomo) dopado con lantano y calcio. Por otra parte, los sistemas SBN (niobato de bario estroncio) y KTN (tantalato niobato de potasio) se muestran como materiales efectivos en una variedad de dispositivos piroeléctricos y electroópticos [3].

Por otra parte, estos sistemas de baja dimensionalidad, en arreglos geométricos adecuados, son promisorios para nanosensores de usos múltiples en la micro robótica y en futuras técnicas médicas que requieran de un monitoreo in situ, en tiempo real y no destructivo dentro del cuerpo humano con altos valores de sensibilidad [4]-[6].

1.1. Objetivos del trabajo

Este trabajo de tesis se enfoca en la síntesis de estructuras submicrométricas de PZT, uno de los materiales ferroeléctricos más ampliamente usados, incluso en aplicaciones RAMs, pero que se encuentra más comúnmente en forma de electrocerámico. A primera vista, la síntesis de este tipo de estructuras puede permitir la fabricación de cerámicos altamente densos para ser usados en actuadores, sensores, transductores, acelerómetros, impresoras, etc. Más allá de este nivel de aplicabilidad, que no debe despreciarse, la capacidad de manipular y lograr una metodología coherente de síntesis controlando los múltiples parámetros involucrados en la misma puede permitir un mejor entendimiento de algunos procesos y/o fenómenos inherentes a estos sistemas de baja dimensionalidad. Esto último, que puede resumirse en el llamado método “de abajo hacia arriba” (*bottom-up method*), puede también expandir la aplicabilidad del material.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo general de esta tesis es optimizar un método de síntesis vía sol-gel para la obtención de granos submicrométricos (cientos de nanómetros) de PZT con el propósito de ser usados para el diseño y preparación de estructuras

piezoeléctricas de baja dimensionalidad. Descontando esta breve introducción, el trabajo se presenta en cuatro capítulos, cada uno con sus respectivas referencias:

- Capítulo 2. Se hace una introducción a los materiales ferroeléctricos con un particular enfoque en el sistema cerámico PZT. Se hace un breve bosquejo de los diversos métodos de síntesis y, al final del capítulo, se describen someramente algunos efectos de tamaño relacionados específicamente con los materiales ferroeléctricos.
- Capítulo 3. Se detallan algunas rutas químicas vía sol-gel para la síntesis de PZT y se describe la escogida por nosotros para este trabajo. Después se hace un estudio de dicha ruta atendiendo a la naturaleza de los reactivos involucrados con el objetivo principal de obtener una mejor cristalización del material deseado. Para esto se analiza cada una de las reacciones intermedias propuestas en la ruta de síntesis. Finalmente, se llega a una ruta óptima de síntesis atendiendo a nuestras condiciones experimentales y a la naturaleza de los reactivos elegidos.
- Capítulo 4. Se analiza la influencia directa de algunas variables experimentales (concentración, pH, potencial zeta, tiempo de envejecimiento) en el tamaño de las nanopartículas precursoras de PZT sintetizadas según se determinó en el Capítulo 2. Este capítulo contiene el principal aporte del trabajo pues estudios de este tipo no se encuentran reportados en la literatura para sistemas coloidales análogos. Es en este capítulo que se hace más evidente la “manipulación” de los mecanismos de reacción de que se hablaba anteriormente.
- Capítulo 5. Se estudia detalladamente la cristalización del sistema hasta obtener el PZT deseado. Además de esto, se valora la influencia del exceso de plomo añadido en la temperatura óptima de síntesis, en la morfología y en la estabilidad de las fases intermedias.
- Finalmente se muestran las conclusiones del trabajo, recapitulando los principales resultados obtenidos y se hacen explícitas algunas sugerencias para futuros proyectos investigativos.
- La tesis incluye, al final del documento, un conjunto de anexos que contienen las publicaciones que han resultado de este trabajo de investigación así como un análisis relacionado con la posible inserción electroforética en matrices porosas de las

nanopartículas estudiadas en el Capítulo 4. Esto lo hemos considerado un tema de importancia aunque sin formar parte del cuerpo central del trabajo.

1.2. Referencias

- [1] Feynman R.P., “There’s plenty of room at the bottom. An invitation to enter a new field of Physics”, Engineering and Science, California Institute of Technology, February 1960
- [2] Rosei F., “Nanostructured surfaces: challenges and frontiers in nanotechnology”, J. Phys. Condens. Mat. **16** S1373-S1436 (2004)
- [3] Majumder S.B., Bhaskar S., and Katiyar R.S., “Critical issues in sol-gel derived ferroelectric thin films: A review”, Ferroelectrics **42** 245-292 (2002)
- [4] Pan Z.W., Dai Z.R., and Wang Z.L., “Nanobelts of semiconducting oxides”, Science **291** 1947-1949 (2001)
- [5] “Nanosprings: Helical Piezoelectric Nanostructures Could Be Actuators & Transducers In Future Nanosystems”, Georgia Tech Research News, October 17, 2003
- [6] Seal S., and Baraton M.I., eds. “Toward applications of ceramic nanostructures”, MRS Bull., January 2004

Capítulo 2. Generalidades

Los materiales piezoeléctricos han tenido, en las más de 12 décadas que datan desde su descubrimiento, una evolución notable que los han llevado a figurar en innumerables aplicaciones prácticas. Este fenómeno fue descubierto por los hermanos Curie en 1880. Ellos encontraron que, en ciertos materiales como la cinc blenda, la turmalina, el azúcar de caña, el topacio y el cuarzo, las tensiones mecánicas estaban acompañadas por la producción de cargas eléctricas superficiales (piezoelectricidad directa). Al año siguiente, Lippmann, a partir de consideraciones termodinámicas, predijo el efecto inverso: un voltaje impuesto produce deformaciones mecánicas (piezoelectricidad inversa). El efecto permaneció siendo una curiosidad hasta la década del 20 del siglo pasado cuando el cuarzo comenzó a ser utilizado en la construcción de resonadores para la estabilización de osciladores.

La piezoelectricidad tiene su origen en la carencia de un centro de simetría en ciertas estructuras cristalinas. Así, de los 32 grupos puntuales, 21 son no-centrosimétricos y, de estos, 20 son piezoeléctricos. La única excepción es la clase cúbica 432 que, a pesar de que carece de centro de simetría, contiene otros elementos de simetría que anulan la actividad piezoeléctrica. De las 20 clases piezoeléctricas, 10 poseen un único eje polar (o momento dipolo) y exhiben piroelectricidad. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los cristales ferroeléctricos. Con el término ‘ferroeléctrico’ se nombra a aquellos cristales polares capaces de variar su polarización espontánea a lo largo del eje polar, usualmente en respuesta a un campo eléctrico aplicado. El nombre es derivado por la analogía con el ferromagnetismo pero en el caso magnético los átomos poseen momento magnético por sí mismos mientras que, en el caso eléctrico, el momento eléctrico permanente es una propiedad de la posición atómica dentro de las celdas unitarias de la estructura. De esta forma, un cristal ferroeléctrico es un piroeléctrico con polarización reversible, todo ferroeléctrico es piroeléctrico (lo inverso, sin embargo, no es cierto) [1],[2].

Históricamente el titanato de bario, $BaTiO_3$, fue el primer material piezoeléctrico cerámico y a partir de su descubrimiento se ha desarrollado un considerable número de estudios sobre nuevos materiales cerámicos ferroeléctricos. Importantes descubrimientos asociados a este material han marcado un hito desde el punto de vista científico, tecnológico

e industrial: el descubrimiento del coeficiente positivo de temperatura de la resistencia eléctrica (PTCR) en el titanato de bario, el desarrollo de nuevos materiales piezoeléctricos basados en titanato-circonato de plomo en solución sólida y titanatos de plomo modificados, el desarrollo de materiales cerámicos electroópticos y el desarrollo de materiales cerámicos relajadores basados en niobato de magnesio y plomo, por sólo mencionar algunos. En todos estos sistemas existe una analogía estructural entre muchos de ellos pues la red cristalina tipo perovskita, típica del titanato de bario, es común para un gran número de composiciones que, por sí solas o formando soluciones sólidas, dan lugar a una extensa variedad de materiales cerámicos con características ferroeléctricas.

2.1. *Ferroelectricidad y perovskitas*

Como se mencionó anteriormente, los materiales ferroeléctricos son materiales no centrosimétricos que poseen una polarización espontánea reorientable por la acción de un campo eléctrico apropiado. De esta forma quedan englobadas las propiedades fundamentales de estos materiales: ferroelectricidad, piroelectricidad y piezoelectricidad.

Los ferroeléctricos con estructura perovskita ABO_3 constituyen la clase más importante de materiales ferroeléctricos para aplicaciones tecnológicas. La estructura perovskita ideal se muestra en la Figura 2.1 y es descrita usualmente como una celda cúbica con los cationes A en las esquinas, el catión B en el centro del cubo y los aniones O^{2-} en el centro de las 6 caras.

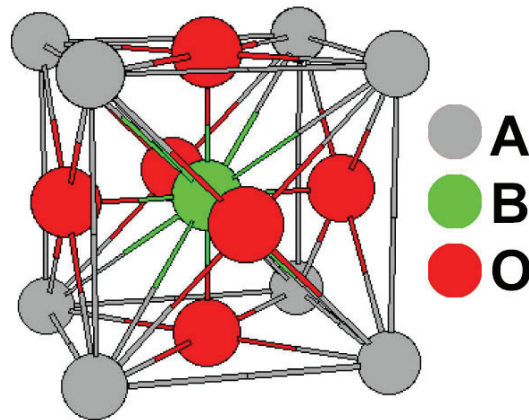


Figura 2.1: Perovskita cúbica ideal ABO_3 .

En esta estructura ideal el catión A está coordinado con 12 aniones O^{2-} formando un poliedro de coordinación AO_{12} con empaquetamiento cerrado. Por tanto, el catión A debe tener un radio iónico grande para que esta coordinación tenga lugar y, consecuentemente, las 12 distancias de enlace A-O son grandes y los mismos son relativamente débiles. El catión B, por su parte, está coordinado octaédricamente con 6 O^{2-} muy cercanos. La fuerza de estos enlaces le proporciona al octaedro BO_6 una rigidez que persiste en muchos casos, aún cuando la estructura perovskita se encuentre distorsionada.

En el caso ideal de la Figura 2.1 se puede estimar, por simples razonamientos geométricos, que (1) el doble de la distancia B-O ($2r_{B-O}$) debe ser igual al parámetro de la celda (a) y que (2) el doble de la distancia A-O ($2r_{A-O}$) debe ser igual a la diagonal de una de las caras ($a\sqrt{2}$). Se define entonces el factor de tolerancia t_f como:

$$t_f = \frac{\sqrt{2}r_{A-O}}{2r_{B-O}} \quad (1)$$

Este factor de tolerancia puede ser (1) igual a 1 en el caso ideal, (2) mayor que 1 cuando el sitio B es ocupado por un ión demasiado pequeño ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$) o (3) menor que 1 cuando el sitio A es ocupado por un ión pequeño ($PbZrO_3$). En el caso (2) el ión del sitio B tiende a desplazarse hacia uno de los oxígenos de las caras implicando un orden efectivo de enlace ~ 5 . Para compensar esto, la celda unitaria se contrae en el plano perpendicular al desplazamiento creando una distorsión tetragonal [ver Figura 2.2(c)]. En el caso (3) el octaedro de oxígenos tiende a inclinarse hacia las esquinas, creando una distorsión romboédrica [ver Figura 2.2(a)], o hacia los bordes, en configuración ortorrómbica [ver Figura 2.2(b)].

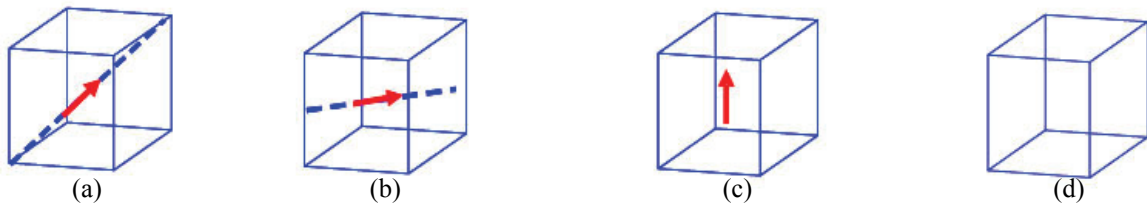


Figura 2.2: Fases de la estructura perovskita distorsionada: (a) Romboédrica con polarización espontánea en la dirección $\langle 111 \rangle$, (b) Ortorrómbica $\langle 110 \rangle$, (c) Tetragonal $\langle 100 \rangle$ y (d) Cúbica no polar (caso ideal).

En cada caso, el cambio de simetría garantiza la extinción del centro de simetría existente en la estructura cúbica ideal y, por tanto, la existencia de un momento dipolar

permanente a nivel de celda elemental. Como puede apreciarse, para la distorsión tetragonal hay 6 direcciones $\langle 100 \rangle$ de polarización cristalográficamente equivalentes mientras que para la romboédrica hay 8 direcciones $\langle 111 \rangle$.

Las celdas unitarias adyacentes de la perovskita distorsionada tienden a polarizarse en la misma dirección aunque, inevitablemente, las condiciones de contorno eléctricas y mecánicas limitan el volumen en el que puede existir una única dirección de polarización. Como resultado de esto, surgen en el material regiones de polarización uniforme llamadas dominios que están separadas por paredes.

Una de las limitantes más notables para la extensión *ad infinitum* del volumen ferroeléctrico con una única dirección de polarización es el campo de despolarización. La red periódica con todos los dipolos permanentes alineados en la misma dirección experimenta una discontinuidad en la superficie del material (efecto de superficie) o en una interfaz (efecto de frontera de grano) y, debido a la no compensación de las cargas en estas superficies (efecto de carga superficial), surge un campo eléctrico opuesto a la dirección de los dipolos [ver Figura 2.3(a)]. Además, la energía asociada a este campo de despolarización aumenta con el tamaño del dominio lo cual implica que, para un volumen ferroeléctrico determinado, el dominio puede dividirse en dos nuevos dominios con direcciones de polarización diferentes para minimizar la energía asociada a este campo de despolarización y ganar en estabilidad.

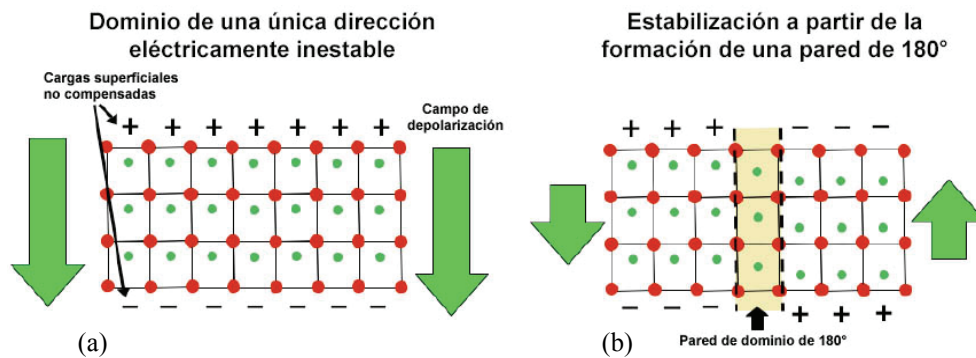


Figura 2.3: Formación de paredes de dominios de 180°. (a) Surgimiento del campo de despolarización. (b) Ilustración de cómo la formación de los dominios de 180° puede reducir la energía electrostática.

Las paredes de dominios se clasifican típicamente por la diferencia angular entre las direcciones de polarización espontánea de los dos dominios que separan. Además de las

paredes de dominios de 180° , la perovskita tetragonal posee paredes de 90° mientras que la romboédrica puede tener paredes de 71° y de 109° ¹. En la figura anterior, así como en la Figura 2.4, puede verse que las paredes de 180° reducen la energía electrostática asociada al campo de despolarización mientras que las otras paredes de dominios pueden reducir también las energías electrostática y elástica; son ferroeléctricas y, a la vez, ferroelásticas. Debido a esta última propiedad, el movimiento de estas paredes de dominios contribuye a la respuesta piezoeléctrica del ferroeléctrico (el movimiento de las paredes de 180° no contribuye a esta respuesta).

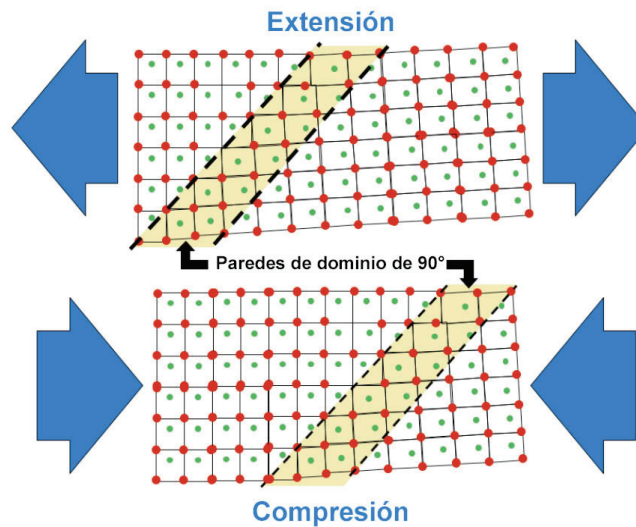


Figura 2.4: Rol de los dominios de 90° en la reducción de la energía de deformación.

Los múltiples dominios de los que consta un cristal ferroeléctrico pueden invertir su dirección de polarización al ser sometidos a la aplicación de un campo eléctrico suficientemente alto. Esta propiedad es conocida como *inversión de polarización* o *inversión de dominios* y es la prueba irrefutable de la existencia de ferroelectricidad en un material. La observación de los lazos de histéresis, comportamiento de la polarización (P) en función del campo eléctrico aplicado (E), evidencia esta naturaleza dinámica y anisótropa de los dominios ferroeléctricos. La Figura 2.5 ilustra algunas generalidades de un típico lazo de histéresis.

¹ Se obvia discutir la estructura de dominios en sistemas ortorrómbicos puesto que, como será visto más adelante, en el sistema cerámico de interés (PZT) esta simetría cristalina implica antiferroelectricidad.

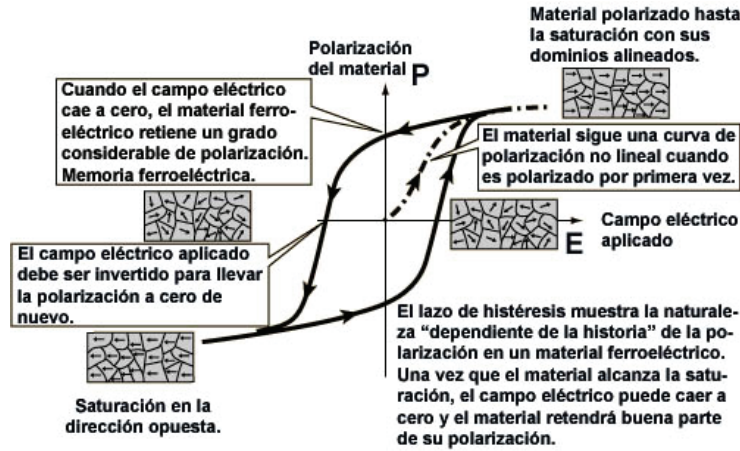


Figura 2.5: Lazo de histéresis típico de un material ferroeléctrico.

El estado ferroeléctrico, análogamente al estado ferromagnético, existe usualmente por debajo de cierta temperatura crítica llamada temperatura de Curie o punto de Curie (T_c). Por encima de este punto el material puede pertenecer a una clase que no sea piroeléctrica ni piezoeléctrica. Enfriando a través del punto de Curie el cristal experimenta una transición de fase (que puede ser de primer o de segundo orden) donde los átomos de la estructura se desplazan ligeramente de sus posiciones y el cristal cambia ligeramente su simetría usualmente desde una forma no polar (perovskita cúbica ideal) a la simetría de una clase piroeléctrica (perovskita distorsionada) [1]-[4].

Cuando la temperatura está en el entorno del punto de Curie las propiedades termodinámicas (polarización espontánea, volumen específico, entropía) muestran anomalías y la estructura del cristal cambia. Por ejemplo, la constante dieléctrica (ϵ) en la mayoría de los cristales ferroeléctricos tiene un valor muy alto cerca del punto de Curie, fenómeno conocido como anomalía dieléctrica. Por encima del punto de Curie la permitividad dieléctrica decrece con la temperatura de acuerdo a la Ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \approx \frac{C}{T - T_0} \quad (2)$$

donde C es la constante de Curie-Weiss y T_0 es la temperatura de Curie-Weiss. T_0 puede ser distinto del punto de Curie T_C . En el caso de una transición de primer orden, $T_0 < T_C$, mientras que para una de segundo orden $T_0 = T_C$, ver Figura 2.6.

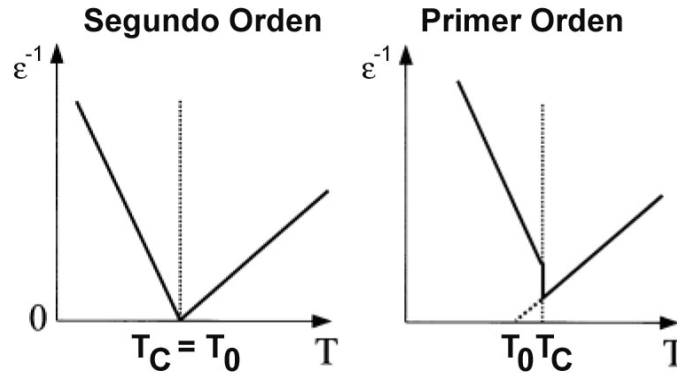


Figura 2.6: Comportamiento teórico de Curie-Weiss para ferroeléctricos con transiciones de primero y segundo órdenes.

Las transiciones de fase antes descritas ocurren muy frecuentemente pero algunas veces no describen apropiadamente el comportamiento del material. En rigor, describen cabalmente el comportamiento de los sistemas ferroeléctricos propios; aquellos en los que el parámetro de orden es la polarización espontánea (P_s). Otros cristales, sin embargo, experimentan transiciones de fase alternativas conectadas con la ferroelectricidad mientras que macroscópicamente exhiben propiedades cualitativamente diferentes. Otros, por su parte, aparentan no experimentar un cambio de fase a la vez que exhiben características típicas de un ferroeléctrico. Estos ferroeléctricos ‘raros’ pertenecen a las familias de los ferroeléctricos impropios o pseudopropios y a la de los llamados ferroeléctricos inusuales [5].

2.1. El sistema cerámico PZT

Uno de los sistemas ferroeléctricos más estudiados es la solución sólida de un ferroeléctrico de elevada T_C [titanato de plomo (PbTiO_3)] y de un antiferroeléctrico [circonato de plomo (PbZrO_3)], abreviada como $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ o simplemente PZT. El diagrama de fases para este sistema se muestra en la Figura 2.7(a).

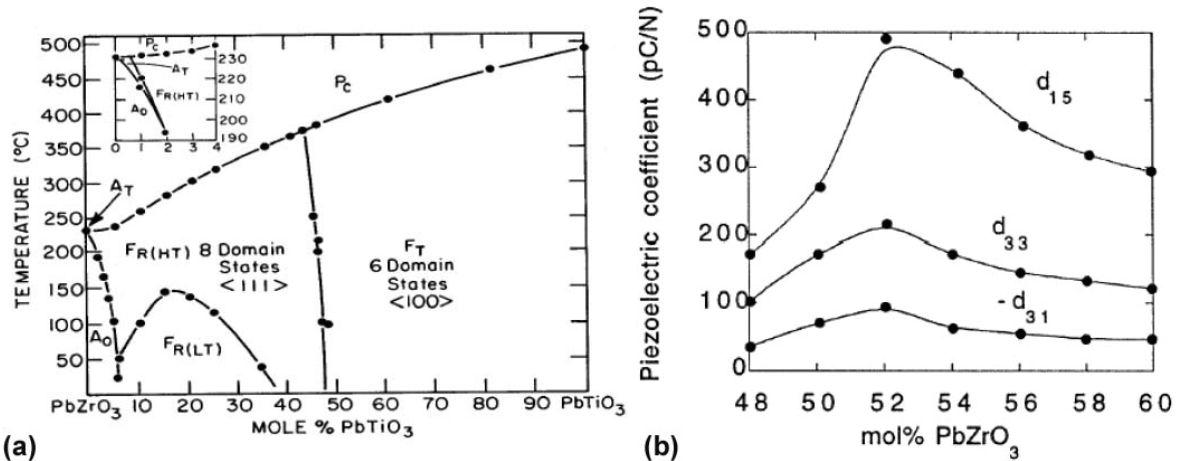


Figura 2.7: (a) Diagrama de fases de la solución sólida PbTiO₃-PbZrO₃ (PZT). (b) Coeficientes piezoeléctricos de cerámicos PZT en función de la composición en la vecindad de la Frontera de Fase Morfotrópica. Tomadas de [4].

Esta solución exhibe fases ferroeléctricas, antiferroeléctricas y paraeléctricas con diversas simetrías: tetragonal, romboédrica, ortorrómbica y cúbica. Las propiedades ferroeléctricas por debajo de T_C dependen de la razón Zr/Ti. Por encima de T_C , en el estado paraeléctrico, los átomos de Zr/Ti están en el centro de la celda unitaria cúbica independientemente de la composición. El intervalo de temperaturas de Curie varía desde 230 °C hasta 490 °C dependiendo de la composición.

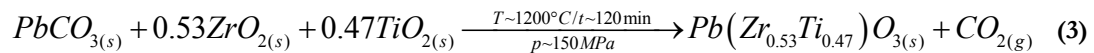
Para altas concentraciones de Ti, la fase ferroeléctrica es tetragonal mientras que para altas concentraciones de Zr es romboédrica. La frontera entre ambas fases, aproximadamente descrita por $0.52\text{PbZrO}_3\text{-}0.48\text{PbTiO}_3$ a temperatura ambiente, es conocida como Frontera de Fase Morfotrópica (FFM o MPB, por sus siglas en inglés) y en ella se manifiesta el abrupto cambio estructural entre las fases. En este entorno se registran valores elevados de la constante dieléctrica y de las propiedades piezoeléctricas. Esta peculiaridad puede explicarse de forma sencilla atendiendo a la coexistencia de 2 fases (R+T) que implican 14 (8^R+6^T) direcciones posibles de orientación de los dominios. Bajo estas condiciones debe esperarse una mayor polarización remanente y mejores coeficientes piezoeléctricos, como ha sido comprobado (Figura 2.7(b)). Otras interpretaciones más complejas de este fenómeno han sido propuestas por diversos estudios [6] pero no serán expuestas aquí. Por estas razones, el material escogido para desarrollar nuestro trabajo es precisamente el sistema cerámico PZT en el entorno de su frontera morfotrópica ($x = 0.47$).

Cabe añadir que, para temperaturas inferiores a la ambiente, se ha detectado la existencia de una fase ferroeléctrica con simetría monoclínica en la FFM [7] pero tampoco discutiremos este interesante aspecto pues el intervalo de temperaturas de trabajo en nuestro estudio será $T > T_{amb}$.

2.2. Algunos métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de materiales cerámicos ferroeléctricos pueden dividirse de forma general en dos grandes grupos: la ruta cerámica convencional o método de polvos y las rutas químicas.

En el método de polvos los materiales de partida suelen ser óxidos y carbonatos de las especies involucradas que son puestos a reaccionar a determinadas condiciones de presión y temperatura, que suelen ser altas. Para que la reacción química ocurra en el estado sólido y para lograr una aceptable homogeneidad en el material resultante es necesario triturar muy bien los polvos de partida y compactarlos para aumentar así las superficies de contacto intergranulares, favoreciendo la futura reacción. Aún así, la completitud de la reacción se alcanza a altas temperaturas, muchas veces por encima de los 1500 °C. A manera de ejemplo se muestra, de forma muy simplificada, una de las reacciones de este tipo que más frecuentemente se emplea para la síntesis de PZT 53/47:



Las rutas químicas suelen ser más complejas desde el punto de vista de las reacciones involucradas; en el método de sol-gel, por ejemplo, comúnmente se parte de acetatos y alcóxidos en presencia de ácidos orgánicos o de β -dicetonas, logrando así una solución que puede ser más o menos estable con la composición deseada. Las reacciones intermedias no suelen ser simples pero se tiene la gran ventaja de que las temperaturas de síntesis son a menudo mucho menores que en el método de polvos y la mezcla de los reactivos es molecular; de esta forma, la homogeneidad del compuesto final suele ser superior al método de polvos. Además, la introducción de elementos dopantes para la modificación de algunas propiedades se facilita a través de las rutas químicas.

Estas características las hacen ideales para obtener materiales ferroeléctricos de baja dimensionalidad con parámetros estructurales controlados a nivel molecular. Otra ventaja no

menos importante de estas técnicas es su compatibilidad con las técnicas fotolitográficas estándares, lo cual permite una integración más fácil en sistemas multipelículas con elementos semiconductores para aplicaciones específicas. En particular, el método de síntesis por sol-gel es el escogido por nosotros debido a su universalidad y capacidad de repetitividad en diversas condiciones experimentales [8],[9]. Reacciones típicas vinculadas a este método serán mostradas más adelante.

La aplicación de este método en la obtención de materiales ferroeléctricos ha evolucionado históricamente desde mediados de la década del 80 del pasado siglo, pasando del llamado “sol-gel puro” [9],[10] a los métodos híbridos alternativos [9],[11]-[13] que son los más usados en la actualidad y de los cuales la ruta modificada con ácido acético, acetilacetona y 2-metoxietanol [14]-[18] ha sido la escogida por nosotros pues, a pesar de su aparente complejidad, es la que permite mejor control de muchas variables decisivas para futuras aplicaciones como son la tensión superficial del sol, el pH, el tamaño de las partículas amorfas en el coloide y la velocidad de hidrólisis.

2.3. Efectos de tamaño en ferroeléctricos

Cuando se reducen las dimensiones de un cristal ferroeléctrico se manifiestan algunos efectos de tamaño; por ejemplo: disminuyen la temperatura de transición y la polarización espontánea mientras que aumenta el campo coercitivo a medida que las dimensiones físicas de la estructura ferroeléctrica disminuyen.

Los efectos de tamaño en los materiales ferroeléctricos toman dos formas: los intrínsecos y los extrínsecos. Los efectos intrínsecos están relacionados con cambios en la polarización atómica a pequeñas escalas mientras que los extrínsecos están vinculados a la influencia externa de ciertas condicionantes físicas y químicas en la estructura ferroeléctrica. En general se aceptan tres categorías para describir y entender el cuadro físico asociado a los efectos de tamaño en ferroeléctricos. En aras de la brevedad, nos limitaremos a una descripción meramente cualitativa de cada una de ellas.

2.3.1. Efecto de finitud puro (Intrínseco)

Este efecto está asociado a cambios en las propiedades del material que son debidos, exclusivamente, a la reducción de escala y solamente puede ser tratado de manera teórica y/o computacional.

El modelo más completo para describir estos efectos partiría de un modelo mecánico-cuántico describiendo las interacciones atómicas para llegar a una relación fenomenológica, o quizás dos: una para comportamientos dieléctricos estáticos y otra para comportamientos dieléctricos dinámicos. Estas relaciones serían corregidas tomando en cuenta algunas características particulares del sistema en estudio y esto al final permitiría obtener ecuaciones “definitivas”, listas para ponerse a prueba en el experimento. Lo antes descrito constituye la esencia de los cálculos *ab initio* en materiales.

Pese a los enormes avances en materia computacional y a las diferentes rutas de cálculo usadas para describir los problemas asociados a la finitud del material en la nanoescala, la explicación del fenómeno tiende a ser incompleta y fragmentaria. Debido a esto, los efectos de finitud son generalmente tratados de dos maneras: explicaciones y modelos. Las explicaciones proveen un entendimiento fundamental de los efectos de finitud mientras que los modelos intentan describir matemáticamente estos efectos sin brindar explicaciones físicas.

2.3.2. Efecto de finitud observable experimentalmente (Mixto)

Este efecto, como se puede inferir, se asocia a los efectos de finitud medibles. Por tanto, incorpora los efectos de finitud puros (descritos anteriormente) junto a los efectos inherentes a la complejidad de los sistemas reales o, expresándolo en términos matemáticos, las condiciones de frontera.

En los ferroeléctricos, algunos de los efectos más importantes de este tipo son los campos de despolarización en el material, las deformaciones/tensiones, el material usado como electrodo y la estructura de dominios.

2.3.3. Efecto de procesamiento (Extrínseco)

Este efecto toma en cuenta las limitaciones tecnológicas inherentes a los diferentes métodos de síntesis y procesamiento. Estas imperfecciones vienen dadas principalmente por la inevitable falta de homogeneidad en el tamaño de los cristales sintetizados, en la composición química a nivel local, en ligeras variaciones de la textura cristalográfica o en la aparición, sobre todo a muy bajas escalas de trabajo, de contaminación interfacial.

2.4. Motivaciones

Los estudios experimentales de los efectos de tamaño en cerámicos volumétricos han sido, en general, difíciles de hacer. No sólo existe la influencia colateral de factores como los campos de despolarización y tensiones, sino que muchas veces los efectos de tamaño se solapan con algunos errores experimentales como pueden ser, por ejemplo, ligeras desviaciones de la composición deseada. No obstante, deben destacarse los meticulosos trabajos de McCauley et al. [19] y de Frey et al. [20] que han estado encaminados principalmente en analizar los efectos de tamaño en las transiciones de fase ferro-para en diversos sistemas.

En los estudios relacionados con partículas se tiene la ventaja de que los campos de tensiones son menos complejos y hay mejor control de la composición y de la homogeneidad que en el caso volumétrico. Sin embargo, realizar mediciones eléctricas en partículas implica cierta dificultad. Como buenos ejemplos de trabajos en este campo vale citar los estudios realizados por Zhang et al. [21] y Park et al [22].

Han sido las películas delgadas los sistemas donde con más facilidad se han podido determinar los efectos de tamaño en las respuestas dieléctrica y piezoeléctrica de muchos sistemas ferroeléctricos. En estos sistemas, debido al predominante crecimiento columnar de los granos, se suele hablar indistintamente de “efectos de espesor” y de “efectos de tamaño”. Para este caso, la existencia de una distribución biaxial de tensiones altera la estructura de dominios y la presencia de electrodos se convierte en una condición de frontera a tener en cuenta para analizar los resultados experimentales, especialmente los coeficientes piezoeléctricos. Algunos de los resultados más importantes en este tema aparecen compendiados en [23].

Pese a que el objetivo definitivo de la mayor parte de estos trabajos es llegar a estimar con cierta fiabilidad el límite ferroeléctrico², muchos resultados colaterales han salido a la luz. De entre ellos, citaremos solamente algunos que sirven de motivación para este trabajo:

- i) Pese a que por métodos mecánicos de molienda se pueden lograr tamaños inferiores a 1 μm [25]-[27], la posible contaminación interfacial y la posterior manipulación de los polvos suele ser una desventaja que las rutas químicas no poseen. Estas son esenciales si se desea una distribución uniforme y homogénea de tamaño de partícula.
- ii) La permitividad a temperatura ambiente aumenta en la medida que el tamaño de grano disminuye. Más aún, la respuesta dieléctrica tiende a ser independiente de la temperatura [23],[28]-[30]. Al seguir disminuyendo el tamaño, al pasar por cierto tamaño crítico, la permitividad presenta una marcada caída [23],[31].
- iii) La temperatura de transición y la polarización espontánea disminuyen con el tamaño de grano. También aumenta el campo coercitivo, como se dijo antes [23].

A pesar de que muchos de estos efectos han sido explicados sólo parcialmente y para sistemas específicos [31], se suele aceptar el rol preponderante de la relación “estructura de dominios-tamaño de grano” en cada uno de ellos. Del mismo modo, la llamada “dimensión crítica” (aquella a partir de la cual comienza a ser notable la influencia del tamaño de grano en las propiedades ferroeléctricas) varía de un sistema a otro dependiendo de la composición y de las condiciones de procesamiento. En general, para los sistemas ferroeléctricos más estudiados, este tamaño crítico es cercano a 1 μm .

El control sobre el tamaño y la morfología de las estructuras ferroeléctricas de baja dimensionalidad es importante desde el punto de vista de aplicaciones tradicionales, para aplicaciones emergentes así como para estudios fundamentales. Muchos de los atributos deseables relacionados con la fabricación y futura aplicación práctica de electrocerámicos volumétricos (alta cristalinidad, número mínimo de defectos, poca aglomeración, alta densidad, etc.) son igualmente apreciados en cualquier escala de trabajo [23],[29].

² Por ‘límite ferroeléctrico’ entendemos aquí al menor tamaño que pueda tener una estructura ferroeléctrica. Para un análisis interesante de este límite ver [24].

Así, como mencionamos anteriormente, el objetivo general de esta tesis es optimizar un método de síntesis vía sol-gel para la obtención de granos submicrométricos (cientos de nanómetros) de PZT con el propósito de ser usados para el diseño y preparación de estructuras piezoeléctricas de baja dimensionalidad. Para ello serán analizados diversos parámetros físico-químicos que no siempre son tomados en cuenta y cuyo estudio conjunto constituye una de las novedades del trabajo. Otro aspecto a destacar del trabajo radica en la gran flexibilidad en el diseño de la reacción y en el control sobre algunas características morfológicas del material final que un estudio como este permite.

2.5. Referencias

- [1] Ballato A., "Piezoelectricity: Old Effect, New Thrusts", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, **42**(5) 916-926 (1995)
- [2] Ballato A., "Piezoelectricity: History and New Thrusts", Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium 575-583 (1996)
- [3] Xu Y., "Ferroelectric Materials and Their Applications" (Elsevier Science Publishers, 1991)
- [4] Jaffe B., and Cook W., "Piezoelectric Ceramics" (Academic Press, London-New York, 1971)
- [5] "Draft 16 of A Working Document for a Proposed Standard to be entitled: IEEE Standard Definitions of Terms Associated with Ferroelectric and Related Materials", IEEE T. Ultrason. Ferr. **50**(12) 1613-1646 (2003)
- [6] Mishra S.K., Pandey D. and Singh A.P., "Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics", Appl. Phys. Lett. **69**(12) 1707-1709 (1996)
- [7] Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E. and Park S.E., "A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution", Appl. Phys. Lett. **74**(14) 2059-2061 (1999)
- [8] Majumder S.B., Bhaskar S., and Katiyar R.S., "Critical issues in sol-gel derived ferroelectric thin films: A review", Ferroelectrics **42** 245-292 (2002)
- [9] Schwartz R.W., "Chemical solution deposition of perovskite thin films", Chem. Mater. **9** 2325-2340 (1997)
- [10] Budd K.D., Dey S.K., and Payne D.A., "Sol-gel Processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 , PZT, and PLZT Thin Films", Brit. Ceram. Soc. Proc. **36** 107-121 (1985)
- [11] Tuttle B.A., and Schwartz R.W., "Solution deposition of ferroelectric thin films", MRS Bull., June 1996, 49-54
- [12] Yi G., Wu Z., and Sayer M., "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by sol-gel processing: Electrical, optical and electro-optic properties", J. Appl. Phys. **64**(5) 2717-2724 (1988)

- [13] Wright J.S., and Francis L.F., “Effect of solution processing on PZT thin films prepared by a Hybrid MOD solution deposition route”, *J. Electroceram.* **3**(3) 261-268 (1999)
- [14] Phillips N.J., Calzada M.L., and Milne S.J., “Sol-gel derived lead titanate films”, *J. Non-Cryst. Solids* **147&148** 285-290 (1992)
- [15] Tu Y.L., and Milne S.J., “A study of the effects of process variables on the properties of PZT films produced by a single-layer sol-gel technique”, *J. Mater. Sci.* **30** 2507-2516 (1995)
- [16] Arscott S., Kurchania R., Miles R.E., and Milne S.J., “Lead zirconate titanate thin films on GaAs substrates”, *J. Mater. Sci.* **32** 6129-6133 (1997)
- [17] Kurchania R., and Milne S.J., “Synthesis of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ films using a diol based sol-gel route”, *J. Mater. Sci.* **33** 659-667 (1998)
- [18] Kurchania R., and Milne S.J., “Effect of niobium modifications to PZT (53/47) thin films made by a sol-gel route”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **28** 143-150 (2003)
- [19] McCauley D., Newnham R.E., and Randall C.A., “Intrinsic size effects in a barium titanate glass-ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**(4) 979-987 (1998)
- [20] Frey M.H., Xu Z., Han P., and Payne D.A., “The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics”, *Ferroelectrics* **206**(1) 337-353 (1998)
- [21] Zhang L., Zhong W.L., Wang C.L., Zhang P.L., and Wang Y.G., “Finite-size effects in ferroelectric solid solution Ba_xSr_{1-x}TiO₃”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** 546-551 (1999)
- [22] Park Y., Knowles K.M., and Cho K., “Particle-size effect on the ferroelectric phase transition in PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃ ceramics”, *J. Appl. Phys.* **83**(11) 5702-5708 (1998)
- [23] Desu S.B., Ramesh R., Tuttle B.A., Jones R.E., and Yoo I.K. (eds.), “Ferroelectric Thin Films V (MRS Symposium Proceedings Series Vol. 433)” (San Francisco, CA, 1996)
- [24] Rüdiger A., and Waser R., “Size effects in nanoscale ferroelectrics”, *J. Alloy. Compd.* **449** 2-6 (2008)
- [25] Železný V., Chvostová D., Szafraniak I., Alexe M., and Hesse D., “Characterization of PZT nanostructures by infrared spectroscopy”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 4321-4323 (2007)

- [26] Linardos S., Zhang Q., and Alcock J.R., “An investigation of the parameters effecting the agglomerate size of a PZT ceramic powder prepared with a sol–gel technique”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 231-235 (2007)
- [27] Jiao Z., Wan X., Guo H., Wang J., Zhao B., and Wu M., “The charge storage characteristics of PZT nanocrystal thin film”, *Ultramicroscopy* **108** 1371-1373 (2008)
- [28] Kima Y., Cho Y., Hong S., Bühlmann S., Park H., Min D.K., Kim S.H., and No K., “Correlation between grain size and domain size distributions in ferroelectric media for probe storage applications”, *Appl. Phys. Lett.* **89** 162907 (2006)
- [29] Gajbhiye N.S., Sanjay, and Venkataramani P.S., “Fabrication of PZT materials from nanostructured powders”, *Prog. Cryst. Growth Ch.* **44**(3) 127-131 (2002)
- [30] Torah R.N., Beeby S.P., and White N.M., “Improving the piezoelectric properties of thick-film PZT: the influence of paste composition, powder milling process and electrode material”, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **110** 378-384 (2004)
- [31] Ren S.B., Lu C.J., Liu J.S., Shen H.M., and Wang Y.N., “Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO_3 thin film”, *Phys. Rev. B* **54**(20) 14337-14340 (1996)

Capítulo 3. Estudio de la Ruta de Síntesis de PZT vía sol-gel

3.1. Objetivos del Capítulo

El objetivo fundamental de este capítulo es optimizar una ruta de síntesis de PZT vía sol-gel previamente elegida y estudiar el transcurso de la misma para dos tipos de alcóxidos (butóxidos y propóxidos) tomando en cuenta el grado de cristalinidad final del material. Este estudio, además, comprende un análisis de los reactivos iniciales, productos intermedios y polvos de PZT finales usando diversas técnicas espectroscópicas, calorimétricas y de difracción de rayos X.

3.2. Introducción

El procesamiento de materiales cerámicos por el método sol-gel tuvo sus primeros resultados a mediados del siglo XIX en los trabajos de Ebelman y Graham con geles de sílice. Desde entonces a la fecha han sido muchos los estudios dedicados a la fenomenología y al análisis cuantitativo de este proceso en aras de entender y predecir la evolución de las reacciones químicas involucradas desde un punto de vista físico-químico.

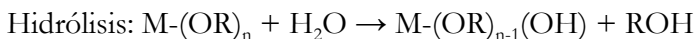
La tecnología sol-gel es un método gracias al cual pueden obtenerse nanopartículas de diversos compuestos inorgánicos en una suspensión coloidal. Las ventajas apreciables de este método radican fundamentalmente en el excelente control de la estequiometría del sistema y del tamaño de las nanopartículas obtenidas regularmente (1–100 nm de diámetro). Todo este control de parámetros a escala molecular y la gran versatilidad del método conspiran a su vez con lo robusto y repetitivo del mismo. Los recientes trabajos de Schwartz [1],[2] en películas delgadas dan cuenta de la influencia de un enorme número de parámetros a lo largo del proceso. El proceso de sol-gel puede modificarse, por ejemplo, a través de cambios en la química de la solución y en las técnicas de estabilización para variar así la morfología de las nanopartículas en suspensión. Las enormes posibilidades de modificación de este método debido al gran número de variables involucradas y a la complejidad de las reacciones intermedias hacen imposible un análisis detallado en este contexto [3]. Debido a

esto, nos ceñiremos a la discusión de algunas generalidades del método relacionadas con la obtención del sistema PZT vía sol-gel.

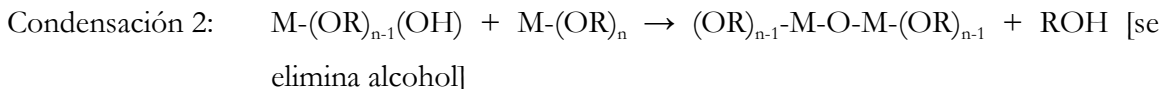
3.3. Generalidades del método sol-gel

3.3.1. Método Sol-Gel Clásico

En un método de sol-gel clásico suelen usarse comúnmente como precursores a los alcóxidos de los metales deseados en el compuesto final. Los alcóxidos metálicos $(M-OR)_n$ ³ (sales de los metales con los alcoholes) tienden a formar cadenas poliméricas en presencia de agua debido a la naturaleza iónica de los enlaces Metal-Oxígeno (M-O). Este efecto es mucho más notable en alcóxidos de metales de transición de baja electronegatividad enlazados a grupos alcóxidos muy electronegativos. Estos alcóxidos son disueltos en un mismo solvente y las estructuras precursoras pueden ser ‘diseñadas’ a través del control de la hidrólisis, el intercambio de alcohol y las reacciones de condensación. En la reacción de hidrólisis el agua reemplaza a un ligando con un grupo hidroxilo de alta reactividad:



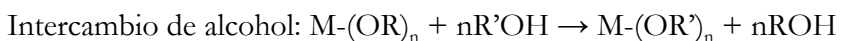
El grupo hidroxilo reaccionará después con otro grupo hidroxilo o con un ligando del alcóxido produciendo así la reacción de condensación formando enlaces del tipo M-O-M.



La gran reactividad de los alcóxidos metálicos se puede reducir a voluntad de varias maneras: (1) aumentando el tamaño de la cadena alquílica, (2) adicionando especies polares a la cadena orgánica o (3) reemplazando la cadena alquílica con un ligando modificante. El

³ Para referirnos a los alcóxidos metálicos usaremos la notación convencional $M-(OR)_n$ donde M designa al catión metálico, O es el oxígeno, n es el grado de oxidación del metal y R es un grupo, o cadena, alquilo de cualquier longitud.

solvente polar usado, en nuestro caso es el 2-metoxietanol (2-MOE o $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), puede crear sitios polares adicionales que le aportan estabilidad a la solución. Los solventes orgánicos polares capaces de aportar ligandos que estabilicen los cationes metálicos en una solución son llamados agentes quelantes. Cuando se usa el 2-MOE, este proceso de quelación resulta en la formación de un metoxietóxido metálico menos susceptible a la hidrólisis. Dicha formación ocurre a través de una reacción de intercambio de alcohol como la que se muestra abajo.



Otros agentes quelantes son el ácido acético (un ácido carboxílico con fórmula general CH_3COOH , usualmente referido como HOAc) y la 2,4-pentanediona (una β -dicetona de fórmula general $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, usualmente referida como acetilacetona o AcacH).

Las reacciones de condensación-intercambio vistas antes generan el gel: una red tridimensional del tipo M-O-M con poros donde se acumulan los solventes. Controlando estos procesos a través de técnicas experimentales de reflujo, destilación y adiciones apropiadas de agua y/o agentes quelantes se puede regular la oligomerización del precursor y obtener soluciones muy estables.

3.3.2. Descomposición Metalorgánica (MOD)

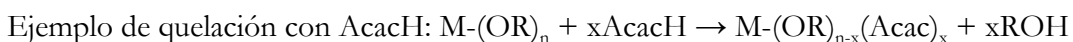
Los precursores usados en este método suelen ser carboxilatos de las especies y, en casos especiales, nitratos. Los carboxilatos son sales de un catión metálico con un anión de algún ácido carboxílico (ácido acético, por ejemplo) y, por lo general, son solubles en su ácido de origen. Si la cadena orgánica es corta, podrá disolverse también en solventes polares como el agua. Esta disolución en agua, vale aclarar, sólo implica ‘disociación’ a diferencia de la ‘polimerización’ que exhiben los alcóxidos metálicos cuando se les hidroliza.

Estos compuestos se disuelven estequiométricamente en un solvente no polar cualquiera, i.e. xileno, y la solución final será simplemente una mezcla hidrofóbica de las especies iniciales. Este método carece de versatilidad debido a la poca reactividad de los compuestos involucrados y, por ende, al poco control sobre las características finales del material a obtener.

3.3.3. Métodos Híbridos

Entre las vías de obtención ‘puras’ por sol-gel y MOD podemos encontrar una abrumadora cantidad de posibilidades de síntesis. Estos métodos, llamados híbridos, suelen ser los más comunes en la práctica, sobre todo atendiendo a la tendencia actual de sintetizar materiales cada vez más complejos. Muchas veces sucede que algunos de los precursores reaccionan siguiendo la vía del sol-gel y otros lo hacen como MOD puro. Esta tendencia viene dada *ab initio* por la reactividad de los precursores que, intrínsecamente, se relaciona con la polaridad del enlace metal-ligando, el número de coordinación del metal central en relación con el número de enlaces metal-ligando y las propiedades estéricas de los ligandos enlazados con el metal central.

El método MOD, comparado con el sol-gel, es insensible al agua debido al uso de carboxilatos ya explicado. Sin embargo, no todos los metales están disponibles químicamente en forma de carboxilatos. En estos casos se deben usar los altamente reactivos alcóxidos junto a los hidrofóbicos carboxilatos en la misma solución precursora. Para esto los alcóxidos, a diferencia del método sol-gel clásico, se hacen reaccionar con algún agente quelante antes de ser disueltos en el medio elegido.



Esta quelación previa reduce la posibilidad de hidrólisis y permite que la solución sea manipulada en aire durante un tiempo considerable. Como puede verse, las reacciones químicas involucradas son más complejas que en el método sol-gel tradicional aunque la evolución hacia la red 3-D de enlaces M-O-M pasa por las mismas reacciones de hidrólisis y condensación que ya fueron discutidas.

3.4. Aplicaciones al sistema $Pb(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)

Tal vez uno de los ejemplos que mejor describa este tipo de métodos híbridos sea, precisamente, el de la síntesis del sistema PZT. La disponibilidad química de los precursores

ha determinado que regularmente se usen carboxilatos (vía MOD) para generar al sitio A de la estructura perovskita y alcóxidos (vía sol-gel pura) para generar los sitios B.

Históricamente, las vías de fabricación de PZT por CSD pueden ser divididas en tres variantes fundamentales: (1) la ruta del 2-metoxietanol (2-MOE), (2) la ruta del ácido acético y (3) la ruta de los dioles. En esta sección se ofrecen las características fundamentales de estas vías de obtención y más adelante, ajustándonos a nuestro método, haremos el estudio detallado de los subproductos y reacciones intermedias involucradas.

3.4.1. Síntesis de PZT con 2-MOE

Esta ruta de obtención fue desarrollada en 1985 por Budd et al [4] para obtener PbTiO_3 , PbZrO_3 y PZT con buenas propiedades. El diagrama de flujo para el proceso original se ilustra en la Figura 3.1.

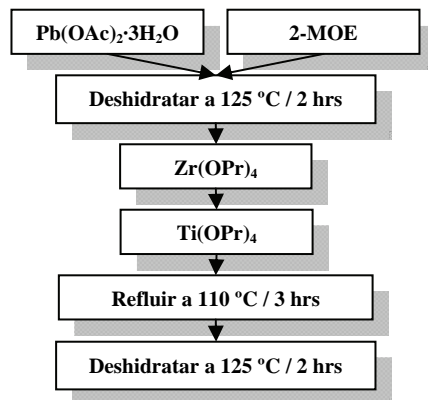


Figura 3.1: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en 2-MOE según Budd et al [4].

En este método se disuelve primero el carboxilato en un medio polar (2-MOE) que hace las veces de agente quelante cuando se incorporan los alcóxidos. El control de la hidrólisis/condensación y de la viscosidad se logra añadiendo agua al final del proceso variando así la razón molar 2-MOE:agua según se requiera.

Entre las modificaciones a este método la más reportada ha sido la que sustituye el acetato de plomo por nitrato de plomo [5]. En esta variante, al involucrar menor contenido de carbono, se logra reducir aun más la temperatura de cristalización.

3.4.2. Síntesis de PZT con ácido acético

Esta vía de obtención fue desarrollada en la Queen's University, Inglaterra, en 1988 [6] y ha sido modificada por muchos investigadores a lo largo de los años. La base de este método radica, como en el anterior, en la propiedad ya mencionada del ácido acético de ser un agente quelante; en este caso se favorece la formación de alcoxoacetilatos metálicos estables [7]. El diagrama de flujo de la solución original, que sólo usa propóxidos, se muestra en la Figura 3.2.

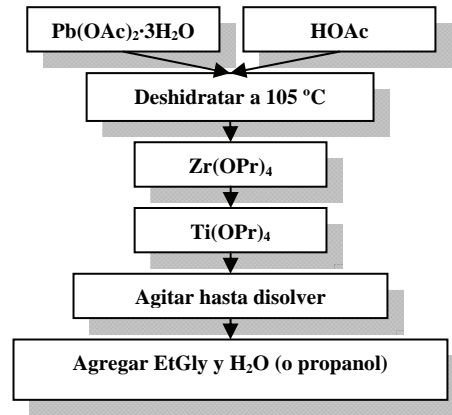


Figura 3.2: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en HOAc según Sayer et al [6].

La adición final de 1,2-etanodiol (un diol de fórmula general HOCH₂CH₂OH, comúnmente referido como Etilglicol o EtGly) mejora el secado de las futuras películas depositadas y evita la aparición de grietas en las mismas. El uso del agua, o de propanol, persigue estabilizar la solución y controlar la hidrólisis.

En este método es importante el orden en que son añadidos los reactivos pues los alcóxidos de titanio hidrolizan muy rápidamente en presencia del ácido acético resultando en indeseadas cadenas condensadas de acetilatos de polititanil. Por esta razón los autores indican añadir primero el alcóxido de circonio a la solución acética.

3.4.3. Síntesis de PZT con dioles

El uso de dioles para la síntesis de PZT vía sol-gel tiene su primer antecedente en el trabajo del grupo de Milne et al, Universidad de Leeds, [8] enfocado en la obtención de PbTiO₃. Posteriormente el método fue modificado por el mismo grupo para sintetizar PZT

cerca de la frontera de fase morfotrópica [9]-[11]. El diagrama de flujo de esta modificación se muestra en la Figura 3.3.

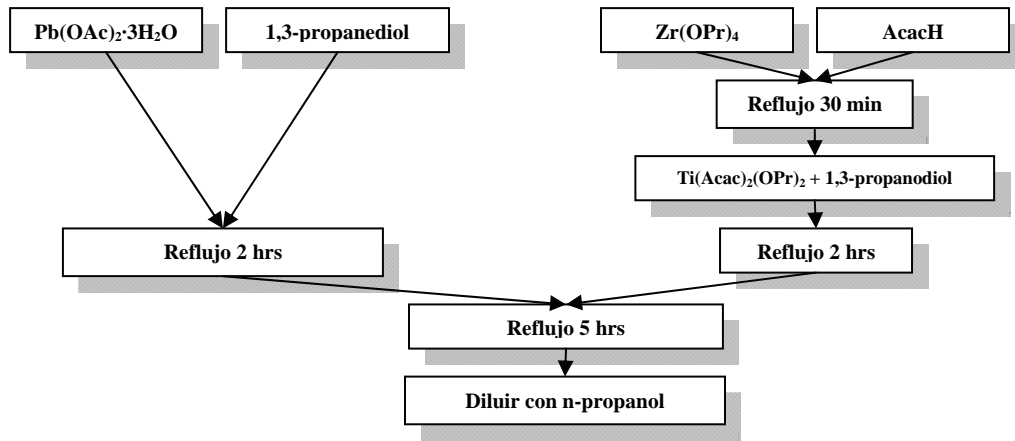


Figura 3.3: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en dioles según Milne et al [8].

En este método los autores usaron titanio di-isopropóxido bis(acetilacetato) (de fórmula general $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, comúnmente referido como $\text{Ti}(\text{Acac})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$) en vez del $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ buscando mejor afinidad entre las especies de la solución. Cada precursor es disuelto y estabilizado independientemente y después son puestos a reaccionar para formar el sistema de interés. Otra novedad es que se usa el 1,3-propanodiol desde antes de la reacción final lo cual resultó en películas más compactas y con estequiometría más controlada. Siguiendo las rutas convencionales, el AcacH es usado como agente quelante y la hidrólisis se regula añadiendo n-propanol.

3.4.4. Ruta propuesta para el sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT 53/47)

En nuestro caso hemos decidido utilizar una variante híbrida del método de sol-gel ilustrada en el diagrama de flujo de la Figura 3.4.

Como puede verse, las soluciones correspondientes a los sitios A y B de la perovskita son sintetizadas independientemente y después mezcladas en presencia del 2-MOE. La síntesis de la Solución A sigue una ‘ruta ácido acético’ (ver página 30) mientras que la de la Solución B se asemeja bastante a la ‘ruta de los dioles’ (ver página 30). La mezcla de ambas soluciones en presencia de 2-MOE puede sugerir similitudes con la ‘ruta del 2-MOE’ (ver página 29).

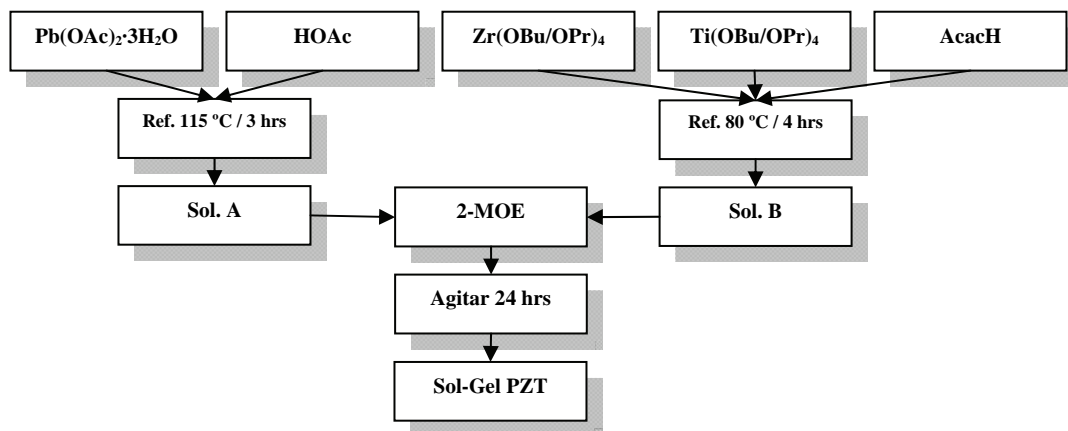


Figura 3.4: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT escogida para nuestro trabajo.

Mas allá de las similitudes, este híbrido de híbridos permite (1) una disolución total del acetato de plomo en el ácido acético, (2) la quelación total de los alcóxidos de los metales de transición en presencia del AcacH y del 2-MOE (en caso de que no se hubiera completado la reacción inicial con el AcacH) y (3) la formación de una solución quelada muy estable y poco sensible a la hidrólisis incluso después de meses de almacenamiento. Visto en términos generales, el HOAc juega el papel de solvente, el AcacH es un estabilizador y el 2-MOE es, a la vez, estabilizador y solvente.

Esta ruta de obtención ha sido usada con frecuencia en los trabajos de Es-Souni et al. [12]-[14] y de otros investigadores [15] con excelentes resultados para el sistema PZT en diversos puntos del diagrama de fases e incluso en presencia de dopantes [1].

3.5. Estudio de la ruta de síntesis del sol-gel de PZT 53/47

Abundan en la literatura diversos reportes donde, indistintamente, se propone usar butóxidos y propóxidos como materiales de partida para obtener mejores cerámicos. Esto, que a primera vista puede resultar contradictorio, no es más que el resultado de los múltiples factores que influyen en una ruta química como el sol-gel: tipo de reactivos, manipulación de los mismos, tratamientos previos y, en algunos casos, orden en que son mezclados. Tomando en cuenta este hecho, decidimos proponer dos rutas distintas de obtención para determinar, en nuestras condiciones experimentales, cual es la idónea para obtener mejores materiales. De esta forma, se usan butóxidos y propóxidos de los iones metálicos que ocupan los sitios B de la estructura perovskita y se analiza cual de las dos rutas es más

factible para obtener una mejor cristalización del material. La síntesis de los geles de PZT por la ruta de butóxidos (PZT^{Bu}) y/o propóxidos (PZT^{Pr}) ya fue mostrada antes, de manera esquemática, en el diagrama de flujo de la Figura 3.4.

3.5.1. Descripción de la reacción

Los reactivos iniciales para la solución de PZT fueron: (1) acetato de plomo (II) trihidratado ($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt Baker, Inc., pureza: 99.8 %), (2) ácido acético glacial (HOAc, Mallinckrodt Baker, Inc., 99.7 %), (3) acetilacetona (AcacH, Sigma-Aldrich Co., 99%) y (4) 2-metoxietanol (2-MOE, Mallinckrodt Baker, Inc., 100%). Los precursores para generar los sitios B de la estructura perovskita fueron: (5) butóxido de circonio (IV) ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, Strem Chemicals, Inc., 80 wt. % en 1-butanol), (6) isopropóxido de circonio (IV) ($\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Sigma-Aldrich Co., 70 wt. % en 1-propanol), (7) butóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, Sigma-Aldrich Co., 97%) y (8) isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Sigma-Aldrich Co., 97%).

El acetato de plomo fue disuelto en ácido acético en proporción molar 1:3 mientras se agitaba en un sistema de reflujo durante 3 horas a 115 °C. Después de este paso se obtenía una solución densa y transparente a la cual, como vimos, llamaremos Solución A. De manera separada, los alcóxidos de circonio y titanio se mezclaron en proporciones adecuadas y se mezclaron con acetilacetona en proporción molar 1:2. Esta mezcla se puso a reflujo a 90 °C durante 4 horas hasta formar una solución de color amarillo a la cual designaremos como Solución B. Una parte de esta solución fue separada y, al poco tiempo de alcanzar la temperatura ambiente, se verificó la rápida formación de pequeños cristales aciculares. Esta solución fue filtrada y se seleccionaron algunos cristales para posteriores análisis de RX de monocristales.

Las soluciones A y B fueron mezcladas luego en presencia de cantidades apropiadas de 2-MOE y se obtuvo una solución final de color amarillo claro después de agitar la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. La concentración final de PZT en el sol fue de 0.4 M con $\text{pH} \sim 4.4$; la tensión superficial (σ) fue también estabilizada en el intervalo 24.73-29.34 mN/m.

Las dispersiones coloidales fueron sometidas a tratamientos térmicos idénticos y la cristalización posterior se estudió en sus estadios inicial y final. Para este estudio se analizaron paso a paso las diversas reacciones involucradas mediante diversas técnicas experimentales: espectroscopías IR (FT-IR) y Raman, Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de Gravimetría (TGA) y Difracción de Rayos X (XRD) en cámaras de polvos y de monocristales.

3.5.2. Breve descripción de las técnicas experimentales empleadas

La caracterización Raman se hizo en un espectrómetro dispersivo Almega XR equipado con un microscopio Olympus (BX51). Se usó un objetivo Olympus x10 (N.A. = 0.25) para enfocar el láser en la muestra (con un haz de diámetro $\sim 5 \mu\text{m}$) y para recolectar la luz dispersada en una configuración de 180° *backscattering*. La luz dispersada es detectada por un detector CCD enfriado termoelectricamente a -50°C . El espectrómetro usó una rejilla de 675 líneas/mm para resolver la radiación dispersada y un filtro tipo *notch* para bloquear la componente Rayleigh. La apertura del monocromador era de $25 \mu\text{m}$. Los espectros Raman fueron obtenidos en 25 s con una resolución $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ en el intervalo $100\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$. La fuente de excitación usada fue un láser Nd:YVO₄ (doblado en frecuencia) de 532 nm de longitud de onda y la potencia incidente en la muestra era $\sim 8 \text{ mW}$.

El análisis de FT-IR fue hecho en un equipo Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR en modo de transmisión con una resolución $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ en el intervalo $400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$. La fuente de excitación fue la luz de un láser Helio-Neón incidente en un blanco compacto de KBr que contenía $\sim 0.5 \%$ en peso de la muestra en estudio.

Para los análisis termo-gravimétricos/calorimétricos que se presentan, usamos un analizador termogravimétrico de alta resolución TA Instruments (Hi-ResTM) TGA 2950 en modo dinámico. Las mediciones de análisis térmico diferencial (DTA) fueron hechas en un modelo TA Instruments MDSC-2910 usando una celda DTA 1600. Las razones de calentamiento fueron mantenidas a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde una temperatura inicial de 100°C (estabilizada previamente durante 5 min) hasta una temperatura final de 800°C en atmósfera de aire.

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un intervalo de $20^\circ\text{-}60^\circ$ en 2θ en un difractómetro Bruker D8 Advance filtrando previamente la radiación $\text{CuK}\alpha$.

Por su parte, la caracterización por rayos X de los monocristales obtenidos fue realizada en un difractómetro Bruker SMART APEX para especímenes monocristalinos previamente seleccionados. La radiación empleada fue Mo ($K_{\alpha} = 0.70173 \text{ \AA}$) con un potencial de 50 kV y una corriente de 30 mA) y filtrada con un monocromador de grafito en modo paralelo (colimador de 175 mm con hendiduras de 0.5 mm). La estructura bajo estudio fue determinada a partir de 77 coincidencias con estructuras previamente reportadas en la base de datos Cambridge Structural Database ver. 5.26 usando el programa Conquest.

3.5.3. Solución A

La Figura 3.5 muestra los espectros (a) IR y (b) Raman de los reactivos y de la solución obtenida (Solución A). Una característica común entre estos espectros, debida a la naturaleza orgánica de los ligandos, son las bandas en el intervalo $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los modos normales de flexión de los grupos CH_2 y CH_3 [16].

El ácido acético glacial muestra sus bandas características en 619 (RA: Raman activo), 889-893 (RA, IRA: Infrarrojo activo), 1294 (IRA), 1410 (IRA), 1668 (RA), 1716 (IRA) y 1757 cm^{-1} (IRA) correspondientes a las vibraciones $\tau(\text{C-C=O})$, $\nu(\text{C-C})$, $\delta_s(\text{CH}_3)$, $\delta_A(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=O})_{\text{dímero}}$ y $\nu(\text{C=O})_{\text{monómero}}$, respectivamente [17],[18]. El claro desdoblamiento detectado para los modos $\nu(\text{C=O})_{\text{dímero}}$ y $\nu(\text{C=O})_{\text{monómero}}$ evidencia la presencia de alguna pequeña cantidad de agua en el medio ácido que, para los fines de nuestro estudio, no será tomada en cuenta.

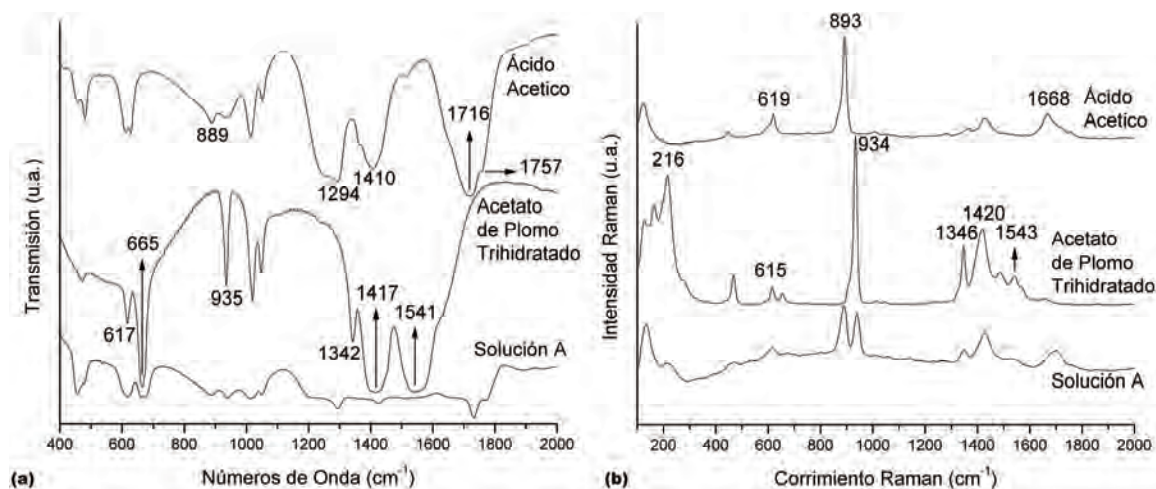


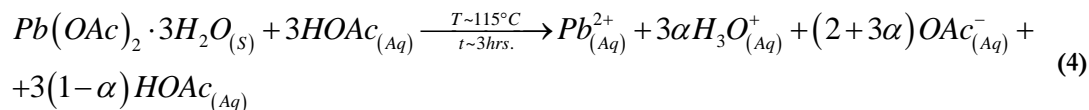
Figura 3.5: Espectros de (a) Infrarrojos y (b) Raman para los reactivos involucrados en la formación de la Solución A. Se destacan los modos activos más distintivos para cada compuesto.

El acetato de plomo, por su parte, también muestra sus modos vibracionales característicos en 216 (RA), 615-617 (RA, IRA), 665 (IRA), 934-935 (RA, IRA), 1342-1346 (RA, IRA), 1417-1420 (RA, IRA) y 1541-1543 cm^{-1} (RA, IRA) relacionados con las vibraciones $\nu(\text{Pb-O})$, $\rho(\text{COO})$, $\delta_s(\text{COO})$, $\nu_s(\text{C-C})$, $\delta_s(\text{CH}_3)$, $\nu_s(\text{C-O})$ y $\nu_A(\text{C=O})$, en ese orden [19].

Es bien conocido que el ligando acetato puede complejar a un ión metálico de tres maneras diferentes: monodentado, bidentado quelante y mediante puentes; desafortunadamente, ninguna de estas configuraciones puede ser identificada únicamente mediante consideraciones de simetría. Tradicionalmente, estos distintos tipos de enlace han sido identificados por la diferencia entre las vibraciones $\nu_s(\text{O=C=O})$ y $\nu_A(\text{O=C=O})$. En nuestro caso, esta diferencia es de 122 cm^{-1} indicando una coordinación bidentada quelante para el complejo acetato-metal lo cual ha sido ampliamente aceptado para el caso del acetato de plomo (II) a pesar de que el criterio basado en $\Delta\nu$ ha guiado a algunos investigadores a conclusiones erróneas [17],[18].

Los espectros vibracionales de la Solución A evidencian la disolución esperada del acetato de plomo en el ácido acético: no aparecen nuevos modos y se ve una notable superposición de bandas. Se observa, no obstante, algún corrimiento de los modos debido a la superposición y es notable el debilitamiento de la vibración Pb-O del acetato de plomo a 216 cm^{-1} cuando se disuelve. Es de lamentar la inevitable fluorescencia en los espectros Raman lo cual nos impidió realizar un análisis más profundo y apropiado.

De manera explícita, y en un simple intento por ilustrar lo ocurrido hasta aquí, pudiera escribirse la siguiente ecuación química:



donde α es el grado de disociación del HOAc en las condiciones de reacción y donde hemos asumido que las pérdidas de H_2O y de HOAc por evaporación durante el proceso son despreciables.

3.5.4. Solución B

Los espectros FT-IR correspondientes a los precursores de la Solución B (butóxidos/propóxidos) se muestran en la Figura 3.6. Un análisis Raman de estos compuestos fue imposible debido, otra vez, a la notable fluorescencia exhibida para nuestra longitud de onda de trabajo (532 nm).

El butóxido de titanio muestra bandas pronunciadas en 1377-1464 cm^{-1} correspondientes, respectivamente, a la elongación y a la flexión de los grupos alifáticos CH_3 ; las 3 bandas por debajo de 1126 cm^{-1} corresponden a las vibraciones Ti-O-C de los grupos butoxi- enlazados al titanio. El propóxido de titanio muestra las mismas características salvo la banda distintiva en 1011 cm^{-1} para la vibración Ti-O-C del propóxido [20].

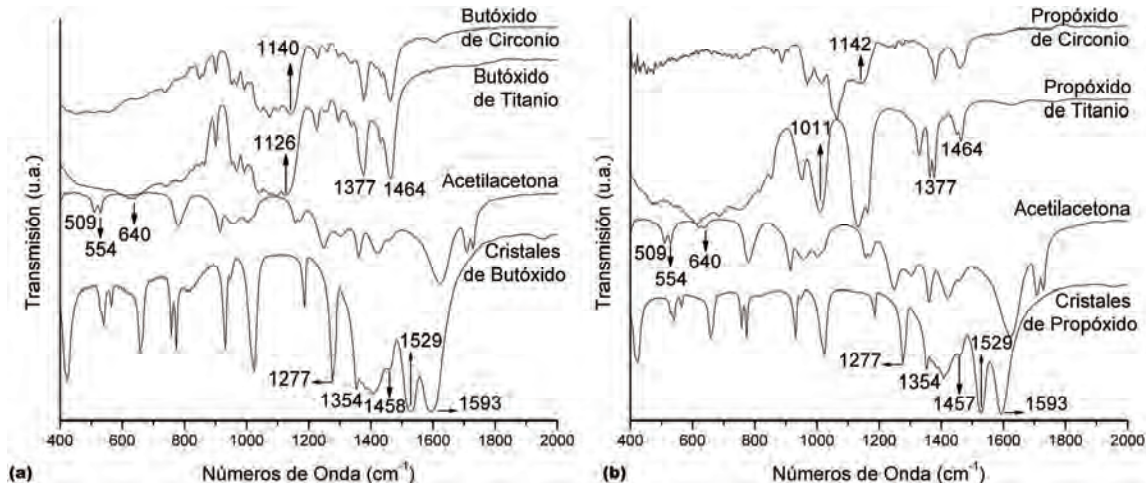


Figura 3.6: Espectros IR de los reactivos envueltos en la formación de la Solución B siguiendo la ruta (a) de los butóxidos y (b) de los propóxidos. Se destacan los modos activos más distintivos para cada compuesto. También se muestran los espectros IR para los monocristales resultantes después de enfriar hasta T_{amb} .

Un comportamiento similar se observa para los butóxidos de circonio con las vibraciones Zr-O-C localizadas por debajo de 1140 cm^{-1} [butóxido de circonio en n-butanol, Figura 3.6(a)] y a 1142 cm^{-1} [propóxido de circonio en 1-propanol, Figura 3.6(b)] [20].

El espectro del acetilacetona muestra los principales atributos de su configuración más probable en zig-zag: débiles vibraciones IR activas en las bajas frecuencias. Los modos a 509, 554 y 640 cm^{-1} corresponden a las deformaciones Δ_{Anillo} (en el plano), Γ_{Anillo} (fuera del plano) y $\Delta_{\text{Anillo}} + \rho(\text{CH}_3)$, respectivamente [21]. Se observan también las vibraciones a 1600 cm^{-1} correspondientes al grupo carboxilo.

Cuando ocurrió la reacción, algunos cristales precipitaron poco después de alcanzada la temperatura ambiente. Los espectros IR de estos cristales también se muestran en la Figura 3.6. Puede apreciarse que ambos espectros aparentan corresponder al mismo compuesto. A diferencia de la Solución A, se verifica en este paso una reacción por el desplazamiento o corrimiento de bandas asociadas a los reactivos. La reacción en este paso es una quelación total de los alcóxidos por parte de la acetilacetona [7] que fue verificada cuando se realizó DRX a los monocristales obtenidos. Una descripción muy detallada del procedimiento seguido para hacer esta caracterización puede encontrarse en [22].

La estructura encontrada para estos cristales, tetrakis(Acetilacetato-O,O')-circonio(IV), o $Zr(Acac)_4$, [23], se muestra esquemáticamente en la Figura 3.7. De acuerdo a estos resultados, las bandas localizadas en 1280, 1370-1440 y 1530-1595 cm^{-1} del espectro IR de los monocristales mostrado en la Figura 3.6 pueden asignarse a los modos vibracionales $\nu(C-CH_3:Acac)$, $\delta(CH_3:Acac)$ y $\nu(C-C) + \nu(C-O:Acac)$, respectivamente [24].

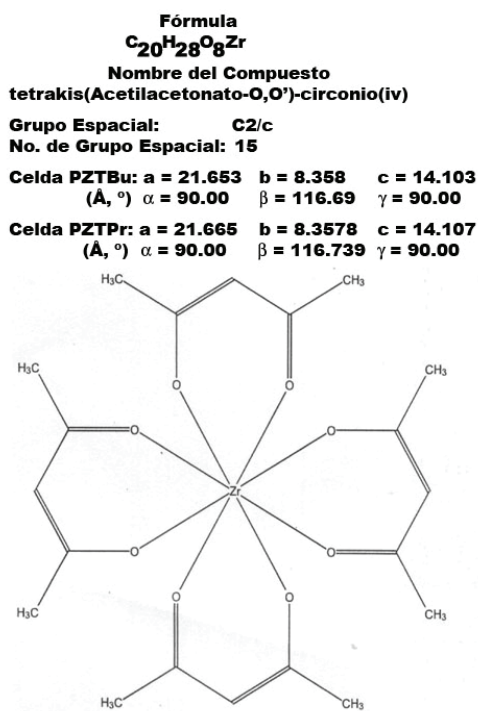
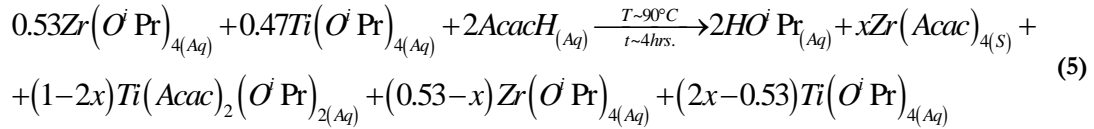


Figura 3.7: Diagrama 2-D para la estructura de los monocristales precipitados de acuerdo a las pruebas de DRX. La estructura, identificada como Tetrakis(Acetilacetato-O,O')-Circonio(IV), se reporta con sus datos cristalográficos básicos.

Dada la imposibilidad de aislarlo debido a su alta solubilidad en alcoholes, para el caso del titanio se espera haya pasado algo parecido, sólo que en este caso la máxima quelación del átomo se lograría satisfaciendo su máximo número de coordinación, que es 6. Luego, podemos suponer un complejo metalorgánico del tipo $Ti(Acac)_2(OPr/OBu)_2$, más aún sabiendo que este resultado también ha sido reportado como el más probable dadas las condiciones (temperatura y tiempo de agitación) de la reacción propuesta [17],[20].

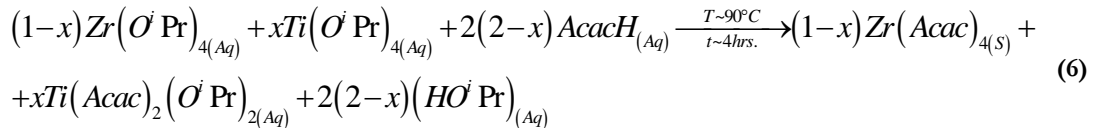
Por tanto, la quelación resultante y la formación de un cluster de oxígenos alrededor de los iones metálicos con número máximo de coordinación, traen como resultado un complejo orgánico poco hidrolizable y muy estable. Luego, la Solución B puede considerarse como los complejos quelados de ambos metales mezclados con los respectivos alcoholes (butanol o propanol, según sea el caso).

De acuerdo a esto, y como hicimos para el caso de la Solución A, pudiera escribirse la siguiente ecuación química para la Solución B (ruta basada en propóxidos):



donde hemos supuesto que el 100% del AcacH reacciona con los alcóxidos formando los compuestos quelados y donde hemos despreciado la evaporación de cierta cantidad de HO^iPr durante el proceso.

Analizando la ecuación química anterior salta a la vista que la cantidad usada de AcacH no es suficiente para lograr la completa quelación de todos los alcóxidos involucrados. Más aún, no carece de rigor asumir que pudiera escogerse una cantidad ideal de AcacH para quelar completamente a todos los alcóxidos y, de paso, formular una ecuación química 'universal' para sintetizar PZT en cualquier punto del diagrama de fases:



Para el caso que nos ocupa ($x = 0.47$) la cantidad molar ideal de AcacH sería 3.06. Esto último es un resultado importante del trabajo pues, idealmente, una solución sintetizada con estas proporciones molares debe presentar máxima estabilidad ante posibles hidrólisis y los agregados moleculares obtenidos deben ser los agregados más pequeños sintetizables por

esta ruta lo cual, a primera vista, proveería de gran versatilidad a las soluciones en cuanto a usos posibles en la obtención de nanosistemas de diversa naturaleza.

3.5.5. Cristalización del sol-gel de PZT

Después de mezcladas ambas soluciones en presencia del 2-MOE durante 24 horas, los productos finales se secaron a 100 °C y posteriormente se registró la descomposición térmica de ambos a través de análisis TGA y DTA, ver Figura 3.8.

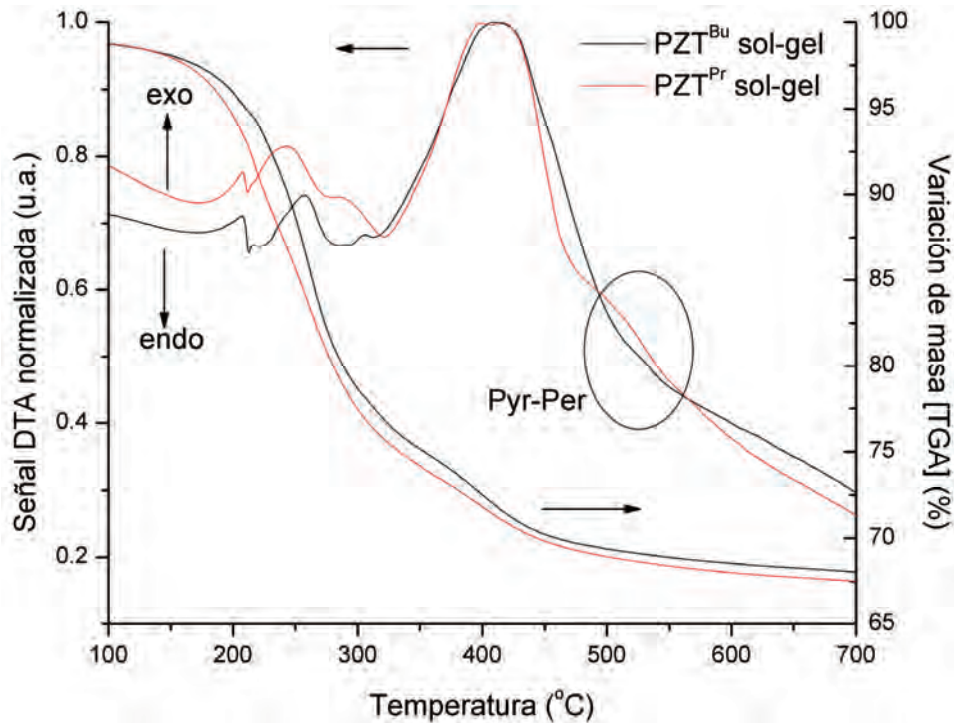


Figura 3.8: Curvas DTA y TG para los polvos secos del sol-gel de PZT 53/47 obtenidos por las rutas PZT^{Bu} y PZT^{Pr}.

Como puede verse, se registran pérdidas de masa del 31 y 32 % para los polvos de PZT^{Bu} y PZT^{Pr}, respectivamente, en el intervalo 100-700 °C. De acuerdo a las curvas DTA, la descomposición térmica ocurre en 3 pasos:

(1) Una primera reacción endotérmica hasta un poco por debajo de los 200 °C con pérdidas de masa de 3 (PZT^{Bu}) y 4 % (PZT^{Pr}) debidas a la evaporación de agua y solventes orgánicos residuales.

(2) Pérdidas subsecuentes de masa de 19 % para ambos precursores hasta 320 °C acompañadas de algunos picos exotérmicos correspondientes, fundamentalmente, a la descomposición de los grupos acetato y a la eliminación del CO₂ cuando se oxidan las especies orgánicas. Esta variedad de pasos exotérmicos han sido reportados anteriormente para la ruta de síntesis de PZT basada en acetilacetona y han sido identificados con los productos de la descomposición de los grupos acetato [24],[26].

(3) Calentando hasta 700 °C, se registran pérdidas de masa de 9 % acompañadas de un fuerte pico exotérmico a 417 °C asociado con la descomposición de las especies carbonatadas. Calentando más, se observan ligeras transformaciones en el entorno de los 500 °C (ver región oval de la Figura 3.8) sin pérdida significativa de masa que pueden estar ligadas a la transformación de fase pirocloro/perovskita y que es más visible para los polvos sintetizados por la ruta PZT^{Pr}.

Los estados iniciales y finales del sistema obtenido fueron analizados por XRD, Raman y FT-IR, como se ve en la Figura 3.9:

Los espectros IR, Figura 3.9(a), revelan una notable pérdida de orgánicos cuando se seca el sol-gel a 120 °C; las bandas en el intervalo 1400-1600 cm⁻¹ pueden asociarse a los enlaces C-O/C=O remanentes del ligando acetato [16],[17]. Esto es confirmado por los resultados de XRD, Figura 3.9(b), en los que se destacan los picos correspondientes al acetato de plomo.

Calentando hasta 700 °C, todas las bandas asociadas a especies carbonatadas desaparecen y se obtiene la cristalinidad deseada como puede verse en los espectros IR y Raman de la Figura 3.9(c). Estos espectros muestran todas las bandas típicas del espectro vibracional del sistema PZT sin la presencia de otros modos perceptibles ajenos al material [27]-[29]. Los espectros de XRD en la Figura 3.9(d), sin embargo, revelan una cristalización más completa para el sol-gel PZT^{Pr}; el patrón de difracción del PZT^{Bu} muestra la minoritaria pero indeseada fase pirocloro (Pyr: Pb₂(Zr_{1-x}Ti_x)₂O_{7-y}) cerca de 29° y una mezcla de fases tetragonal/romboédrica (R+T) como se muestra en la Figura 3.9(d). Los polvos obtenidos según la ruta PZT^{Pr}, por otra parte, muestra una única fase aparente con simetría romboédrica (R) y no se distingue ningún indicio de fase pirocloro.

Esta mejor cristalización a 700 °C para la ruta PZT^{Pr} puede explicarse en términos de la menor cantidad de especies carbonatadas y la mayor reactividad de los isopropóxidos lo cual

implica menores temperaturas para lograr extraer completamente los residuos orgánicos presentes en el material.

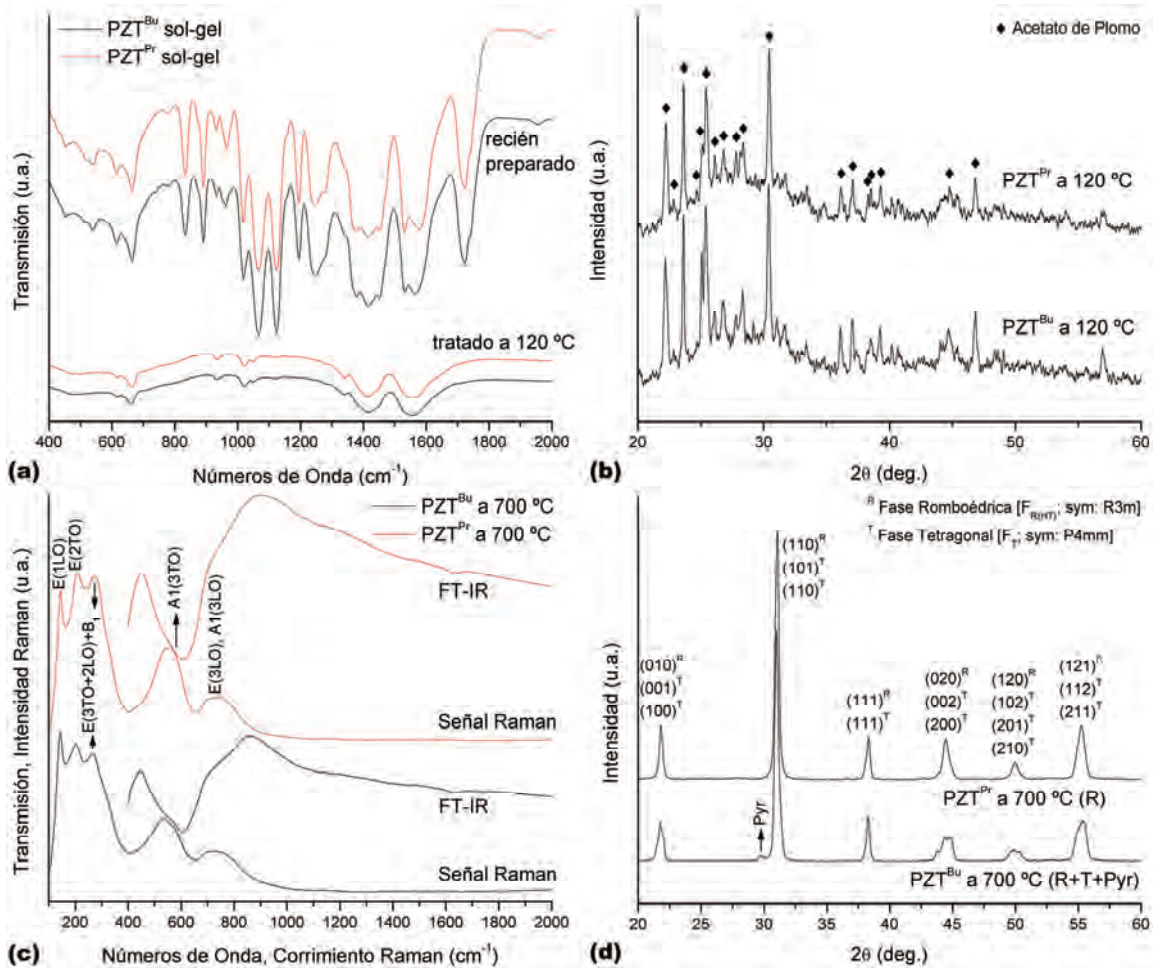


Figura 3.9: Cristalización de los polvos PZT^{Bu} y PZT^{Pr} en 3 etapas: (1) recién preparados, (2) secos a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (3) tratados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los espectros IR de las etapas (1) y (2) se muestran en la Figura (a); los patrones de DRX de la etapa (2) se muestran en (b); los espectros IR y Raman para la etapa (3) se muestran en (c); los patrones de DRX de la etapa (3) se muestran en (d).

Además, la aparición y estabilidad de la fase pirocloro en la muestra PZT^{Bu} puede atribuirse a la razón de calentamiento usada en este análisis. Bien conocida como una fase intermedia metaestable previa a la perovskita, la fase pirocloro ha probado convertirse en estable cuando se sintetiza a bajas temperaturas o cuando no se calienta lo suficientemente rápido [30] implicando por tanto un retardo en la aparición de la perovskita. En estos casos, se recomienda usar temperaturas de síntesis más elevadas para obtener una cristalización total.

Como se vio en la Figura 3.8, la transición Pyr-Per es menos pronunciada en la ruta PZT^{Bu} indicando algún tipo de estabilización para esta fase. La formación de pirocloro implica una desviación de la razón Zr/Ti apropiada en la red de PZT y esto posibilita, entre otras cosas, la existencia de una fase mixta R+T. En este caso es recomendable usar una razón de calentamiento más alta.

3.6. Conclusiones

Una de las conclusiones más importantes de lo investigado hasta este punto es que, para nuestras condiciones experimentales y rutas de síntesis escogida, aquella que permite una óptima síntesis del material propuesto es la ruta basada en propóxidos. Esto es debido, básicamente, a su mayor reactividad dada la menor cantidad de átomos de carbono presentes en la reacción. El uso de butóxidos implicaría mayores razones de calentamiento y temperaturas de síntesis más altas.

Otra conclusión relevante de este trabajo es que fue verificada la completa quelación de una fracción de los alcóxidos puestos a reaccionar con AcacH a través de pruebas de DRX de monocristales sintetizados como productos intermedios y posteriormente aislados. Trabajos anteriores [20],[31] reportan distintos tipos de quelación para los mismos reactivos en diversas condiciones de trabajo. Esto nos permitirá, en lo que sigue, escoger una cantidad molar óptima de AcacH para quelar completamente a todos los alcóxidos involucrados lo cual consideramos crucial para evitar procesos de hidrólisis en la solución y garantizar una cierta estabilidad que permita almacenar la solución para usos futuros.

Dicha cantidad molar ideal, que permitiría que todos los ligandos $[\text{Acac}]^{-1}$ se coordinaran con los cationes metálicos hasta alcanzar el máximo número de coordinación de cada uno, vendría dada por la relación $x_{\text{AcacH}} = 2(2 - x_{\text{Ti}}) = 2(1 + x_{\text{Zr}})$, donde x_{Zr} y x_{Ti} son, respectivamente, las fracciones molares de circonio y titanio en la razón Zr/Ti propuesta para la síntesis de PZT. Con esta formulación asumimos que se pueden obtener soluciones precursoras de PZT en cualquier punto del diagrama de fases con la más alta estabilidad posible. Para este trabajo $x_{\text{AcacH}} = 0.306$ si $\text{Zr/Ti} = 53/47$. Este resultado no aparece reportado en la literatura especializada.

Así mismo, se caracterizaron los reactivos e intermedios y la evolución térmica del polvo amorfo inicial hasta convertirse en perovskita cristalina. Más adelante, en el Capítulo 5, se tratará la cristalización del sistema cerámico con mucho más detalle que lo discutido aquí.

El trabajo expuesto en este capítulo ha sido publicado en [22].

3.7. Referencias

- [1] Schwartz R.W., "Chemical solution deposition of perovskite thin films", *Chem. Mater.* **9** 2325-2340 (1997)
- [2] Tuttle B.A., and Schwartz R.W., "Solution deposition of ferroelectric thin films", *Mater. Res. Bull.* **21**(6) 49-54 (1996)
- [3] Brinker C.J. and Scherer G.W., "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Inc. 1990
- [4] Budd K.D., Dey S.K. and Payne D.A., "Sol-Gel Processing of PbTiO_3 - PbZrO_3 and PLZT Thin Films", *Brit. Cer. Soc. Proc.* **36** 107-121 (1985)
- [5] Chivukula V., Emesh I., MacDonald J.D. and Sayer M., "Sol-Gel Precursor and Method for Formation of Ferroelectric Materials for Integrated Circuits, and Ferroelectric Thin Films Fabricated Therewith", US Patent Application Serial No. 08/685443, archivada 25 de Julio, 1996
- [6] Yi G., Wu Z. and Sayer M., "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films by Sol-Gel Processing: Electrical, Optical, and Electro-optic Properties", *J. Appl. Phys.* **64**(5) 2717-2724 (1988)
- [7] Livage J., Henry M. and Sanchez C., "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Prog. Solid St. Chem.* **18** 259-341 (1988)
- [8] Phillips N.J., Calzada M.L. and Milne S.J., "Sol-gel derived lead titanate films", *J. Non-Cryst. Solids* **147-148** 285-290 (1992)
- [9] Calzada M.L. and Milne S.J., "Lead zirconate titanate films from a diol-based sol-gel method", *J. Mater. Sci. Lett.* **12**(15) 1221-1223 (1993)
- [10] Tu Y.L. and Milne S.J., "A study of the effects of process variables on the properties of PZT films produced by a single-layer sol-gel technique", *J. Mater. Sci.* **30** 2507-2516 (1995)
- [11] Arscott S., Kurchania R., Miles R.E. and Milne S.J., "Lead zirconate titanate thin films on GaAs substrates", *J. Mater. Sci.* **32** 6129-6133 (1997)
- [12] Es-Souni M., Abed M., Piorra A., Malinowski S. and Zaporojtchenko V., "Microstructure and properties of sol-gel processed $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x/4}\text{O}_3$ thin films. The effects of lanthanum content and bottom electrodes", *Thin Solid Films* **389** 99-107 (2001)

- [13] Es-Souni M., Abed M., Solterbeck C.-H. and Piorra A., “Crystallization kinetics and dielectric properties of solution deposited La doped PZT thin films”, *Mat. Sci. Eng. B* **94** 229-236 (2002)
- [14] Iakovlev S., Solterbeck C.-H., Es-Souni M. and Zaporojtchenko V., “Rare-earth ions doping effects on the optical properties of sol-gel fabricated PbTiO₃ thin films”, *Thin Solid Films* **446** 50–53 (2004)
- [15] Wang G.S., Remiens D. and Soyer C., “Combined annealing temperature and thickness effects on properties of PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ films on LaNiO₃/Si substrate by sol-gel process”, *J. Cryst. Growth* **293** 370–375 (2006)
- [16] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, John Wiley & Sons, 1997
- [17] Doeuff S., Henry M., Sanchez C. and Livage J., “Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid”, *J. Non-Cryst. Solids* **89** 206-216 (1987)
- [18] Lewandowski H., Koglin E. and Meier R.J., “Computational study of the infrared spectrum of acetic acid, its cyclic dimer, and its methyl ester”, *Vib. Spectrosc.* **39** 15-22 (2005)
- [19] Yang M.M., Crerar D.A. and Irish D.E., “A Raman spectroscopic study of lead and zinc acetate complexes in hydrothermal solutions”, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **53** 319-326 (1989)
- [20] Sedlar M. and Sayer M., “Reactivity of titanium isopropoxide, zirconium propoxide and niobium ethoxide in the system of 2-Methoxyethanol, 2,4-Pentanedione and water”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **5** 27-40 (1995)
- [21] Tayyari F. and Milani-nejad F., “Vibrational assignment of acetylacetone”, *Spectrochim. Acta A* **56** 2679-2691 (2000)
- [22] Suárez-Gómez A., Sato-Berrú R., Toscano R.A., Saniger-Blesa J.M. and Calderón-Piñar F., “On the synthesis and crystallization process of nanocrystalline PZT powders obtained by a hybrid sol-gel alkoxides route”, *J. Alloys Compd.* **450** 380-386 (2008)
- [23] Hoard J.L. and Silverton J.V., “Stereochemistry of Discrete Eight-Coordination: I. Basic Analysis”, *Inorg. Chem.* **2** (2) 235-242 (1963)

- [24] Schwartz R.W., Voigt J.A., Boyle T.J., Christenson T.A. and Buchheit C.D., “Control of Thin Film Processing Behavior Through Precursor Structural Modifications”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **16** (5) 1045-1056 (1995)
- [25] Malic B., Kosec M., Arcon I. and Kodre A., “Homogeneity issues in chemical solution deposition of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2241-2246 (2005)
- [26] Caruso R., de Sanctis O., Frattini A., Steren C. and Gil R., “Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT thin films”, *Surf. Coat. Technol.* **122** 44–50 (1999)
- [27] Meng J.F., Katiyar R.S., Zou G.T. and Wang X.H., “Raman Phonon Modes and Ferroelectric Phase Transitions in Nanocrystalline Lead Zirconate Titanate”, *Phys. Status Solidi A* **164** 851-862 (1997)
- [28] Burns G. and Scott B.A., “Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the PbTi_{1-x}Zr_xO₃ System”, *Phys. Rev. Lett.* **25**(17) 1191-1194 (1970)
- [29] Petzelt J. and Ostapchuk T., “Infrared and Raman spectroscopy of some ferroelectric perovskite films and ceramics”, *J. Optoelectron. Adv. M.* **5**(3) 725-733 (2003)
- [30] Brooks K.G., Reaney I.M., Klissurska R., Huang Y., Bursill L. and Setter N., “Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates”, *J. Mater. Res.* **9**(10) 2540-2553 (1994)
- [31] Léaustic A., Babonneau F. and Livage J., “Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of Titanium alkoxides Ti(OR)₄ (OR=OPrⁱ, OEt) modified by Acetylacetone. 1. Study of the alkoxide modification”, *Chem. Mater.* **1** 240-247 (1989)

Capítulo 4. Análisis del tamaño de partículas en dispersiones coloidales de PZT 53/47

4.1. Objetivos del Capítulo

El objetivo fundamental de este capítulo es analizar la influencia directa de diversos factores que afectan algunas propiedades útiles de las soluciones coloidales. Fundamentalmente, el estudio está encaminado a determinar la interrelación de algunas variables experimentales (concentración, pH, potencial zeta, tiempo de envejecimiento) y su posible influencia en el tamaño de las nanopartículas precursoras de PZT sintetizadas según la ruta establecida en el Capítulo anterior. De acuerdo a lo reportado con anterioridad por otros investigadores, estos parámetros resultan cruciales cuando se pretende sintetizar materiales usando dispersiones coloidales como precursoras.

4.2. Introducción

El análisis de las suspensiones coloidales suele considerar todo un número de fenómenos asociados a la naturaleza físico-química de las partículas suspendidas y del medio líquido no-acuoso. Sin embargo, cuando esas partículas suspendidas son complejos poliméricos con cadenas organometálicas queladas resultantes de una reacción química de cierta complejidad, como es nuestro caso, la estimación *a priori* de ciertas características intrínsecas de la solución se hace más difícil. No obstante, independientemente del tipo de tratamiento o procesamiento a que vaya a ser sometida (síntesis de polvos, películas delgadas o nanoestructuras), existen algunos parámetros cuyo control es casi obligatorio si se desean alcanzar dimensiones submicrométricas en la estructura granular del sistema final.

4.2.1. Potencial Zeta

De acuerdo a la Teoría de la Capa Difusa (DLT), ver Figura 4.1, para un electrolito simple [1], es bien conocido que cada partícula coloidal esférica cargada genera un potencial ϕ dado por:

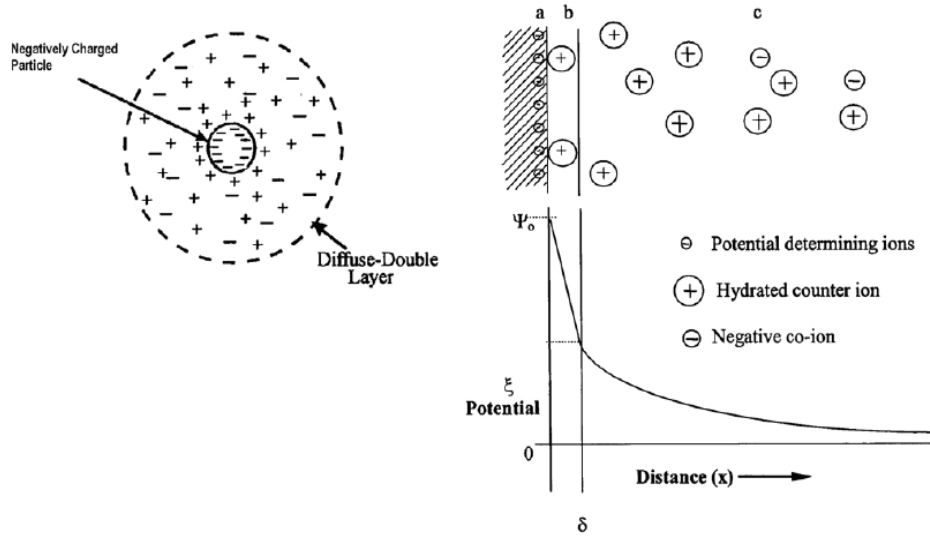


Figura 4.1: Representación esquemática de la doble capa y de la caída de potencial a lo largo de la misma: (a) carga superficial, (b) Capa de Stern y (c) capa difusa de iones de signo opuesto. Gráfico tomado de [2].

$$\phi \sim C \exp(-\kappa x) \sim C \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (7)$$

siendo:

$$\kappa^2 = \left(\frac{1}{\lambda_D}\right)^2 = \frac{2e^2 n_0}{\epsilon_M kT}, \quad (8)$$

donde e , n_0 , ϵ_M , k y T son la carga del electrón, la concentración de iones en la disolución, la permitividad de la solución, la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta, respectivamente. λ_D es conocida como la longitud de apantallamiento o longitud de Debye y la caída de potencial en la nube de carga para una distancia igual a λ_D es conocida como Potencial Zeta (Z_p) y está dado, para potenciales débiles, por la siguiente expresión:

$$Z_p = \frac{q_0}{\kappa \epsilon_M} \quad (9)$$

donde q_0 es la densidad de carga superficial de la partícula.

Como puede verse, esta magnitud es muy importante cuando se desea estabilizar la suspensión pues determina la intensidad de la interacción repulsiva entre partículas, entre otros factores. Esta interacción, debida a fuerzas de tipo electrostático y de van der Waals, requiere mayor preponderancia de fuerzas repulsivas para evitar aglomeraciones indeseadas.

El control del Potencial Zeta se realiza comúnmente añadiendo “fuentes de cargas” (ácidos, bases y polielectrolitos) a la suspensión. Luego, existe una gran variedad de aditivos que afectan la magnitud de la carga y su polaridad. Estos aditivos actúan a través de diferentes mecanismos y el principal criterio para su elección depende del tipo de procesamiento al que vaya a ser sometida la dispersión (deposición electroforética, simple inmersión de un substrato, ‘spinning’, entre otras) [2].

4.2.2. Tamaño de Partícula

En general, el tamaño de partícula en el coloide determina algunas características finales del material preparado a partir del mismo (densidad, tendencia a desarrollar grietas, homogeneidad estequiométrica y morfológica, entre otras). Esta interrelación puede ser generalizada, con muy poco margen de error, como “a menores tamaños de partículas, mejores características finales de los sistemas sintetizados”.

Por otra parte, si las partículas son lo suficientemente grandes, tenderán a sedimentarse debido a la gravedad, algo indeseado en la mayoría de los casos. Es importante, por tanto, que las partículas sean muy pequeñas y que, además, estén distribuidas uniformemente y de manera estable.

4.2.3. Estabilidad de la suspensión

La estabilidad de una suspensión suele caracterizarse por la razón de sedimentación y por la ocurrencia (o la no ocurrencia) de floculación. Las suspensiones estables no muestran tendencia a flocular y se sedimentan muy lentamente (a veces después de muchos meses).

Las partículas coloidales relativamente pequeñas (1 μm o menos) tienden, en general, a permanecer en la suspensión por períodos largos de tiempo ayudadas, sobre todo, por el movimiento browniano. Las partículas más grandes, sin embargo, requieren de continua agitación hidrodinámica para permanecer suspendidas. Esta relación entre tamaño de partícula y estabilidad de la suspensión es clave para el entendimiento de las muchas variaciones experimentales que suelen reportarse en la literatura especializada para una misma ruta de síntesis. Los numerosos esfuerzos investigativos han dejado claro que, pese a que la estabilidad es la propiedad más importante de una suspensión, es un parámetro

esencialmente empírico, no muy íntimamente relacionado con parámetros fundamentales de la solución [2].

4.2.3.1. Teoría DLVO y Estabilidad de la suspensión

Pese a lo dicho antes, un estimado cuantitativo de la relación existente entre la estabilidad de la suspensión en términos de las fuerzas entre partículas y las energías de interacción puede deducirse gracias a la teoría DLVO establecida por Derjaguin y Landau [3] y Verwey y Overbeek [4]. En esta teoría se asume un líquido estacionario y en el que las colisiones entre partículas ocurren debidas al movimiento browniano; también se asume que el efecto de las fuerzas existentes es aditivo. Pese al reducido planteamiento del problema, este modelo ha probado ser efectivo para predecir algunas características básicas de la estabilidad de coloides.

Así, asumiendo que la estabilidad de un sistema coloidal está determinada por la energía total de interacción y que ésta, a su vez, viene dada por la suma de las fuerzas eléctricas repulsivas de la doble capa (V_R) y las atractivas de van der Waals (V_A):

$$V_{TOTAL} = V_R + V_A \quad (10)$$

La fuerza repulsiva electrostática (V_R) puede expresarse como [5]:

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_\delta}{2} \ln [1 + \exp(-\kappa D)] \quad (11)$$

donde ε es la constante dieléctrica del líquido, a es el radio de la partícula, ψ_δ es el potencial de la superficie (comúnmente representado por el Potencial Zeta de la partícula), κ es el inverso de la longitud de Debye y D es la distancia de separación entre dos partículas interactuantes.

La energía atractiva de van der Waals (V_A) puede representarse por [5]:

$$V_A = -\frac{aA_{131}}{2D} f(P) \quad (12)$$

donde A_{131} es la constante de Hamaker⁴ para el medio 1, del cual están compuestas las partículas que se encuentran separadas en un medio líquido 3, dada por:

⁴ La constante de Hamaker es una constante de fuerza usada para describir las fuerzas del tipo van der Waals y calcular de forma precisa la magnitud de la misma requiere un conocimiento riguroso de las propiedades dieléctricas y ópticas de los medios involucrados en todo el intervalo de frecuencias del espectro electromagnético. En general, en dependencia del tipo de conectividad entre los medios, se trabaja con

$$A_{131} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 \quad (13)$$

donde A_{11} y A_{33} son las interacciones en el vacío de 1 y 3, respectivamente. Todo lo anterior implica que la interacción del tipo van der Waals entre materiales similares en un líquido es siempre de naturaleza atractiva ($A_{131} > 0$), lo cual no siempre sería cierto en sistemas con dos fases dispersas. Más aún, se puede aseverar que la estabilidad de una dispersión coloidal recaerá en el término repulsivo visto antes.

El término $f(P)$ que aparece en (12) es el llamado factor de retardo que toma en cuenta la naturaleza electromagnética de las fuerzas de van der Waals. Schenkel y Kitchener [6], basados en la teoría macroscópica de Lifshitz [7], propusieron una expresión bastante simple para computar este efecto. En esta aproximación, este término viene dado por:

$$f(P) = \frac{1}{1 + 1.77P}, \quad \text{para } P \leq 0.5 \quad (14)$$

$$f(P) = \frac{2.45}{5P} - \frac{2.17}{15P^2} + \frac{0.59}{35P^3}, \quad \text{para } P > 0.5 \quad (15)$$

con $P = \frac{\pi D}{\lambda_L}$, donde λ_L es la longitud de onda de London (típicamente del orden de los 100 nm).

Toda esta teoría, expuesta hasta aquí en su formulación más simple, permite apreciar claramente los muchos factores que influyen en la estabilidad de una solución. De hecho, algunos de ellos son de difícil control experimental en un gran número de casos [8].

4.3. Motivaciones fundamentales

En el ámbito de la síntesis de nanoestructuras piezoeléctricas, o de sistemas de baja dimensionalidad en general, es de vital importancia el control del tamaño de grano final. Son deseables una estequiometría real lo más cercana posible a la deseada, una alta homogeneidad local para evadir algunas imperfecciones estructurales y una distribución uniforme de tamaño de granos lo más pequeños que sea posible.

constantes efectivas de Hamaker. En el caso que se ilustra se supone que las partículas interactuantes son idénticas (medio 1) y están rodeadas de un medio 3.

Si bien es cierto que abundan los trabajos donde, por diversas vías, se sintetizan granos pequeños, prometedores para diversas aplicaciones, no se presta especial atención a la solución precursora y a algunos parámetros que la caracterizan. No es raro entonces que, para sistemas o rutas químicas similares, se reporten algunas veces resultados diversos y hasta contradictorios en no pocos casos. Otras veces se llega exitosamente a la síntesis de sistemas de baja dimensionalidad pero se dificulta la aplicabilidad de dichos sistemas debido, entre otros factores, a la pobre homogeneidad en la distribución del tamaño de los granos que implica pobre acople electromecánico, más disipación, etc. Las recomendaciones fundamentales para la síntesis y el manejo de las soluciones precursoras, i.e.: el uso de soluciones frescas, recién preparadas, o la síntesis de dispersiones coloidales a muy bajas concentraciones, han sido hechas sin mayores explicaciones y sin algún tipo de estudio sistemático reportado. Esto presumiblemente implicaría mejores densidades en el material final y es este parámetro uno de los más importantes cuando se piensa en explotar el efecto piezoeléctrico en muchas aplicaciones prácticas. No obstante, consideramos que antes de sintetizar nuestros materiales se impone hacer un estudio sistemático de algunos de los parámetros que, según se conoce, más afectan la estabilidad de las dispersiones coloidales y su aplicabilidad posterior, i.e.: concentración y tiempo de envejecimiento. Estos parámetros, a su vez, fijan otros no menos importantes: pH, Potencial Zeta, tensión superficial y el tamaño de partícula [9]-[16].

A continuación iniciaremos el estudio propuesto: dada la ruta de síntesis por sol-gel previamente escogida y optimizada, verificar cuánto pudieran influir la concentración y el tiempo de envejecimiento en los parámetros antes mencionados, poniendo especial énfasis en el tamaño de partícula.

4.4. Síntesis de las soluciones de PZT 53/47

La ruta de síntesis escogida, que ya fue detallada en el capítulo anterior, se muestra en la Figura 4.2. Los reactivos iniciales para la solución de PZT fueron: (1) acetato de plomo (II) trihidratado ($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt Baker, Inc., pureza: 99.8 %), (2) ácido acético glacial (HOAc, Mallinckrodt Baker, Inc., 99.7 %), (3) propóxido de circonio (IV) ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$, Sigma-Aldrich Co., 70 wt. % en 1-propanol), (4) propóxido de titanio (IV)

(Ti(OPr)₄, Sigma-Aldrich Co., 97%), (5) acetilacetona (AcacH, Sigma-Aldrich Co., 99%) y (6) 2-metoxietanol (2-MOE, Mallinckrodt Baker, Inc., 100%).

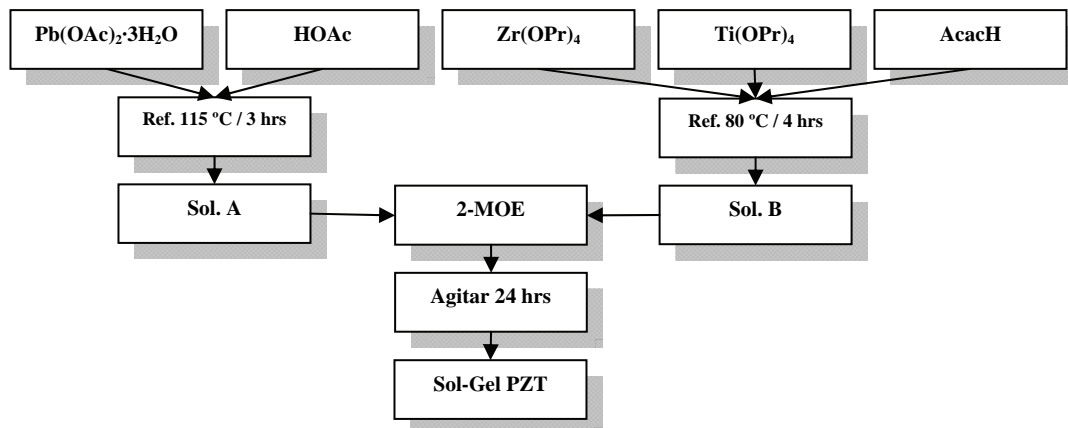


Figura 4.2: Diagrama de flujo para la ruta de síntesis de PZT basada en propóxidos escogida para nuestro trabajo.

El acetato de plomo fue disuelto en ácido acético en proporción molar 1:3 mientras se agitaba en un sistema de reflujo durante 3 horas a 115 °C. Después de este paso se obtenía una solución densa y transparente a la cual, como vimos, llamamos Solución A. De manera separada, los alcóxidos de circonio y titanio se mezclaron con acetilacetona en la proporción adecuada según discutimos en el capítulo anterior ($Zr/Ti:AcacH = 1:3.06$); en este paso, como también vimos, el poder quelante (acomplejante) del AcacH permite evitar la rápida hidrólisis de los reactivos. Esta mezcla se sometió a reflujo a 90 °C durante 4 horas hasta formar una solución de color amarillo a la cual designamos como Solución B. En este paso se forman los dos complejos quelados $[Zr(Acac)_4]$ y $Ti(OPr)_2(Acac)_2$ y sus respectivos alcoholes residuales. En ambos complejos, el átomo central adquiere su máximo número de coordinación y, por tanto, estas son las configuraciones más estables para cada metal.

Las soluciones A y B fueron mezcladas luego en presencia de cantidades apropiadas de 2-MOE y se obtuvo una solución final de color amarillo claro después de agitar la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. En este paso, el complejo de plomo previamente disuelto puede reaccionar con el 2-MOE para formar un complejo muy estable de acetato-metoxietóxido de plomo [17],[18] que, junto a los complejos metálicos de Ti y Zr previamente quelados, convierten la solución final en un sol hidrofóbico, poco hidrolizable y muy estable incluso después de estar almacenado durante 3-4 meses, sin evidencias visibles de sedimentación de partículas.

Para los objetivos de estudio de este capítulo, la concentración de PZT en el sol se varió entre 0.37-0.05 M y cada una de estas soluciones fue estudiada para diversos tiempos de almacenamiento (de 0 a 125 días) tomando en cuentas los parámetros mencionados anteriormente.

4.5. Análisis del pH y del Potencial Zeta

El análisis de la acidez/basicidad de las soluciones muestra claramente una dependencia con la concentración y con el tiempo de envejecimiento según se observa en la Figura 4.3. En dicha figura se muestran también los ajustes semi-log de las curvas pH vs. Concentración.

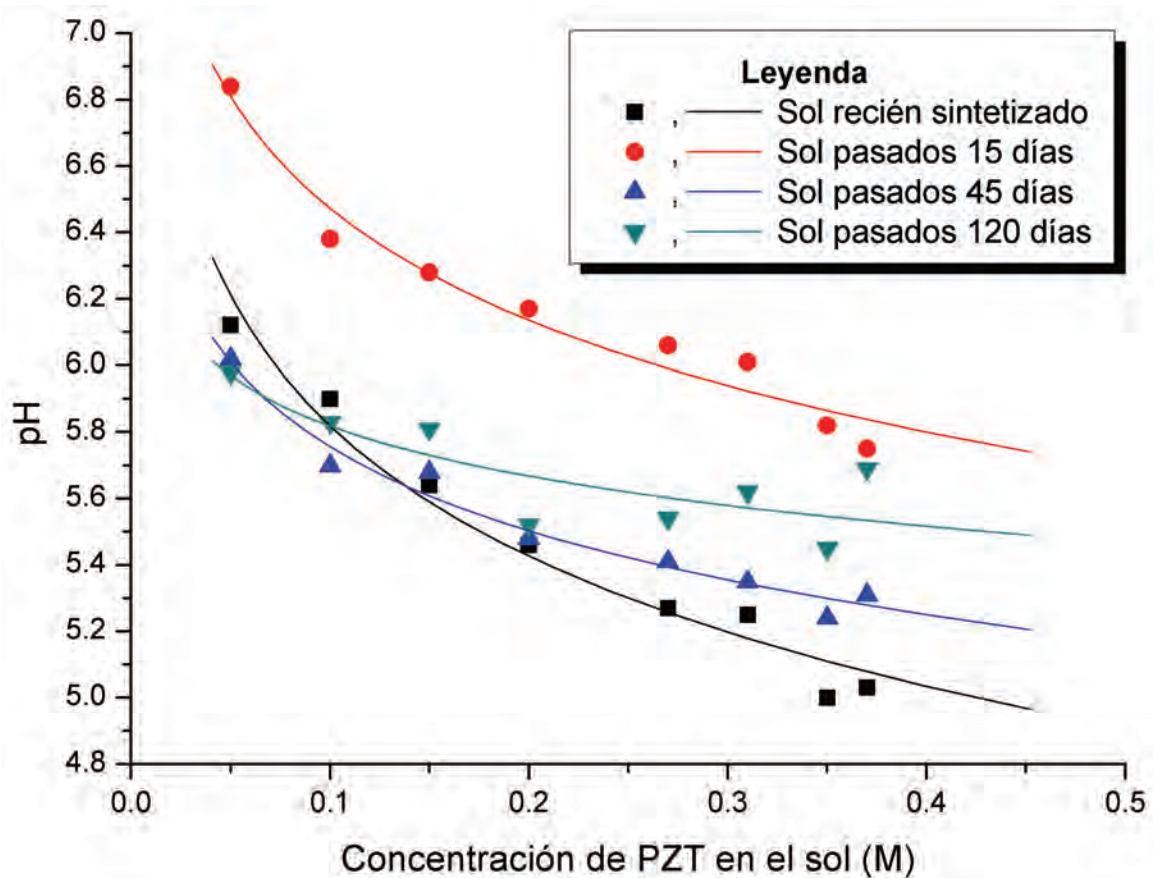


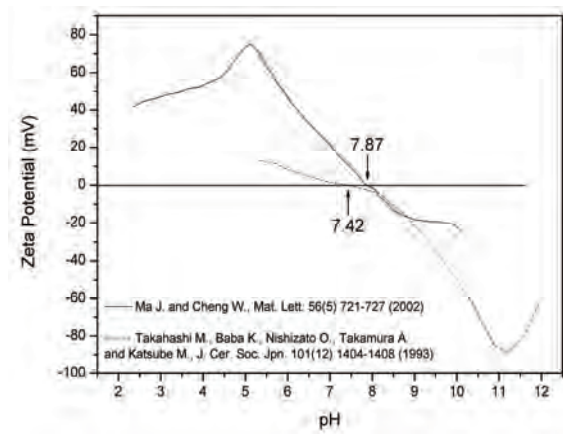
Figura 4.3: Dependencias pH vs. Concentración para todas las muestras en estudio medidas para diferentes intervalos de tiempo. Los ajustes semi-log se muestran de manera ilustrativa.

Como tendencia general, al analizar la dependencia del pH con el tiempo de envejecimiento, las soluciones atraviesan por 3 etapas bien diferenciadas: (i) el pH aumenta

notablemente en los primeros días después de los cuales (ii) disminuye hasta valores cercanos a los iniciales. En este momento, (iii) el pH comienza a aumentar de nuevo pero con una velocidad de aumento menor a la que fue registrada en el paso (i)-(ii).

Llegado este punto debemos destacar que, de acuerdo a los datos disponibles para el sistema PZT en forma de dispersión coloidal [19],[20] (ver Figura 4.4), los valores de pH reportados en la Figura 4.3 se encuentran bien por debajo de los puntos isoeléctricos más comúnmente aceptados en la literatura para el sistema PZT y, desde luego, las partículas coloidales en todas nuestras soluciones bajo estudio se encuentran cargadas positivamente. A pesar de que la figura destaca notables diferencias entre ambos reportes, un análisis comparativo de los mismos no forma parte de los objetivos de este trabajo.

Figura 4.4: Datos experimentales disponibles de los comportamientos Z_p vs. pH para el sistema PZT tomados de [19] y [20]. Se destacan las diferencias entre ambos reportes. De acuerdo a lo mostrado anteriormente en la **Figura 4.3**, nuestras partículas coloidales están cargadas positivamente aun después de 4 meses de almacenamiento.



En nuestra opinión, para explicar el comportamiento pH vs. tiempo de envejecimiento antes descrito, es necesario tomar en cuenta la coexistencia de diferentes procesos competitivos que ocurren justo a partir del momento en que concluye la síntesis de las soluciones. De esta forma, una satisfactoria descripción cualitativa puede hacerse como sigue [17]:

Paso (i)-(ii): Los acetatos remanentes se evaporan en forma de HOAc durante los primeros días implicando un decremento en la acidez de las soluciones. En este punto, Paso (ii)-(iii), las partículas se encuentran cargadas menos positivamente que antes y pueden tender a agregarse vía reacciones de condensación que daría lugar a la formación de pequeñas porciones de alcohol (1-propanol) lo que explicaría la evolución hacia un medio más ácido como se ve en la Figura 4.3.

El número promedio de polianiones por cada cadena de agregados debe estar limitado, sin embargo, por la alta estabilidad química de los complejos metálicos quelados y, según nuestra opinión, es ésta la causa fundamental de que dicha agregación no implique polimerización y/o gelación como ha sido reportado previamente para soluciones mucho más hidrofílicas [17]. Posteriormente, Paso (iii)-(iv), es posible que los alcoholes residuales se evaporen a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta permitiendo así que el pH aumente lentamente, como puede apreciarse en en la Figura 4.3 para las soluciones más añejadas.

Sin embargo, en este escenario no se espera la ocurrencia de gelación puesto que la misma es inhibida por algunas características de las soluciones que ya fueron descritas antes. A saber: (a) la quelación completa de los complejos metálicos, (b) las cortas longitudes esperadas de las cadenas poliméricas formadas y, desde luego, (c) la pobre cantidad de alcohol que puede formarse después. Pasados 4 meses de almacenamiento de estas soluciones no se registraron cambios notables en los valores de pH y, más aún, después de 1 año de sintetizadas siguieron mostrando estabilidad sin rastro alguno de sedimentación o precipitación de partículas o agregados.

4.6. Análisis del Tamaño de Partículas

Las mediciones de tamaño de partícula fueron realizadas mediante las técnicas de Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Gracias a ambas técnicas se analizaron dos efectos influyentes en el tamaño de las partículas: envejecimiento del sol y concentración.

En el caso de la primera técnica, se almacenó aproximadamente 1.5 ml de las muestras recién sintetizadas en celdas de poliestireno tipo DTS0012, según la clasificación de Malvern Instruments Ltd., que eran introducidas en un Zetasizer Nano ZS90 del mismo fabricante cada cierto tiempo (los estudios barrieron desde el día posterior a la síntesis hasta los 125 días de envejecimiento). Este equipo cuenta con un láser de HeNe ($\lambda = 633\text{nm}$) y, como detector, un fotodiodo de avalancha con eficiencia cuántica mayor que el 50% para la longitud de onda de trabajo. Fue necesario también proporcionarle al software del fabricante algunas características del solvente 2-MOE, necesarias para el posterior procesamiento de la luz dispersada y la estimación del tamaño de partícula. Estos parámetros, extraídos de [21],

fueron viscosidad (~ 1.5410 cP), constante dieléctrica (~ 16.9) e índice de refracción (~ 1.33).

Para hacer los análisis de microscopía se depositaron sobre rejillas de cobre algunas gotas de cada una de las soluciones en estudio. Las gotas evaporadas fueron observadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) usando un microscopio JEOL JEM-1200 EX.

Consideramos apropiado hacer ahora una breve descripción de la técnica de medición de tamaño de partícula por DLS, teoría y experimento, antes de mostrar y analizar los resultados obtenidos.

Acto seguido, expondremos brevemente la teoría clásica que describe la cinética de la agregación en dispersiones coloidales pues será de gran importancia para el análisis de los resultados experimentales obtenidos por DLS que haremos más adelante.

4.6.1. Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La Dispersión Dinámica de Luz (o DLS, del inglés *Dynamic Light Scattering*) es uno de los métodos más usados para determinar tamaño de partículas: un haz de luz monocromática incide en una solución que contiene partículas; cuando la luz incide sobre una de estas partículas (que se consideran en movimiento), cambia la longitud de onda del haz incidente (Corrimiento Doppler) y la magnitud de este corrimiento permite computar más tarde el tamaño de la partícula.

4.6.1.1. Teoría

La teoría que subyace tras este experimento contiene dos supuestos fundamentales: (1) las partículas se mueven solamente debido al movimiento browniano y (2) las partículas son consideradas esferas. Dada la primera suposición, se puede conocer la función de densidad de la probabilidad de encontrar la partícula en un radio r pasado un tiempo t mediante la fórmula:

$$P(r, t | 0, 0) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (16)$$

donde D el coeficiente de difusión. La segunda suposición permite usar la fórmula de Stokes-Einstein para el coeficiente de difusión:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (17)$$

donde d es el diámetro promedio de las partículas, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del solvente.

Es conveniente aclarar que el diámetro d está referido al diámetro hidrodinámico, es decir que el diámetro que podrá determinarse es el de una ‘partícula esférica ideal’ que tiene el mismo coeficiente de difusión que la ‘partícula real’. Esta aclaración no es ociosa puesto que, como vimos antes (Epígrafe 4.2.1: “Potencial Zeta”, p. 49), la existencia de una capa doble alrededor de la partícula puede interferir en el resultado de la medición. La Figura 4.5 muestra claramente esto: en ambos casos mostrados el diámetro reportado diferirá del real dependiendo de la fortaleza iónica del medio involucrado⁵.

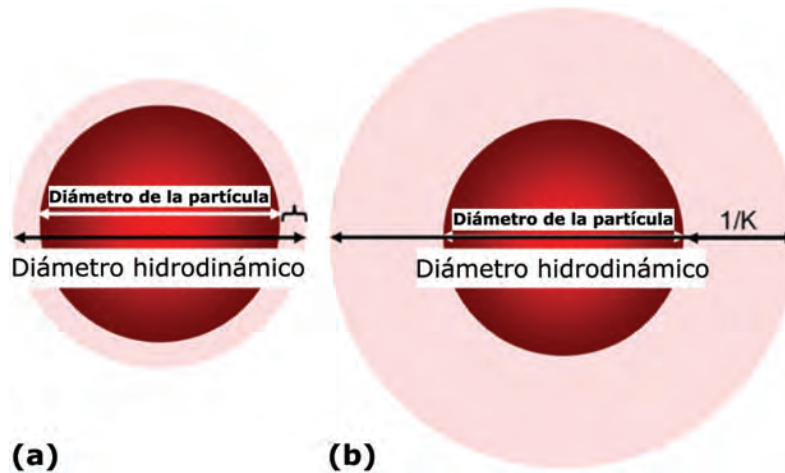


Figura 4.5: Diámetros hidrodinámicos de dos partículas idénticas inmersas en medios (a) de alta fortaleza iónica y (b) de baja fortaleza iónica.

Por otra parte, si tomamos en cuenta la aproximación de Rayleigh para tratar la dispersión de la luz y asumimos partículas unas 10 veces más pequeñas que la longitud de onda incidente (por ejemplo, $\lambda_{He-Ne} \sim 600$ nm, luego $d \sim 60$ nm), entonces tendremos una

⁵ Hecha esta aclaración hacemos notar que de aquí en lo adelante hablaremos de tamaño de partícula en lugar de diámetro hidrodinámico aunque lo que verdaderamente se mide es esto último. La literatura especializada raras veces hace esta distinción.

dispersión presumiblemente isotrópica y con una intensidad resultante dada, para una única partícula, por:

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (18)$$

donde θ es el ángulo de dispersión, R es la distancia del detector hasta la partícula dispersora, λ es la longitud de onda incidente, n es el índice de refracción de la partícula y d es su diámetro.

En casos en que se traten sistemas dispersivos compuestos por varias partículas en movimiento, la intensidad de la luz dispersada fluctuará en el tiempo con interferencias constructivas y destructivas según el aporte de cada partícula del medio resultando en un patrón complejo comúnmente llamado ‘patrón moteado’ o ‘patrón Speckle’.

Para derivar información útil relativa a las partículas del medio a partir de la medición de este patrón de dispersión, se autocorrelaciona la intensidad medida en el experimento durante un tiempo dado mediante la función de correlación que, para sistemas monodispersos, toma su forma más simple:

$$G(\tau) = A [1 + B \exp(-2\Gamma \tau)] \quad (19)$$

donde A es la línea base de la función de correlación, B es el intercepto de la misma, y Γ viene dado por $\Gamma = Dq^2$ donde D es el coeficiente de difusión y q es el factor de dispersión expresado como:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (20)$$

donde n es el índice de refracción de la solución, λ_0 es la longitud de onda del láser y θ es el ángulo de dispersión.

A partir del conocimiento de todos los parámetros anteriores es posible determinar el coeficiente de difusión D y, usando la ecuación (17), podrá calcularse el tamaño promedio de las partículas.

4.6.1.2. Experimento

La Figura 4.6 muestra un esquema muy simplificado de un sistema de medición de tamaño de partícula por DLS. Aunque el equipo usado en nuestras mediciones es un Zetasizer Nano ZS90 de Malvern Instruments Ltd., su funcionamiento es básicamente igual al de otros sistemas DLS existentes y, por tanto, la descripción que haremos no carecerá de generalidad.

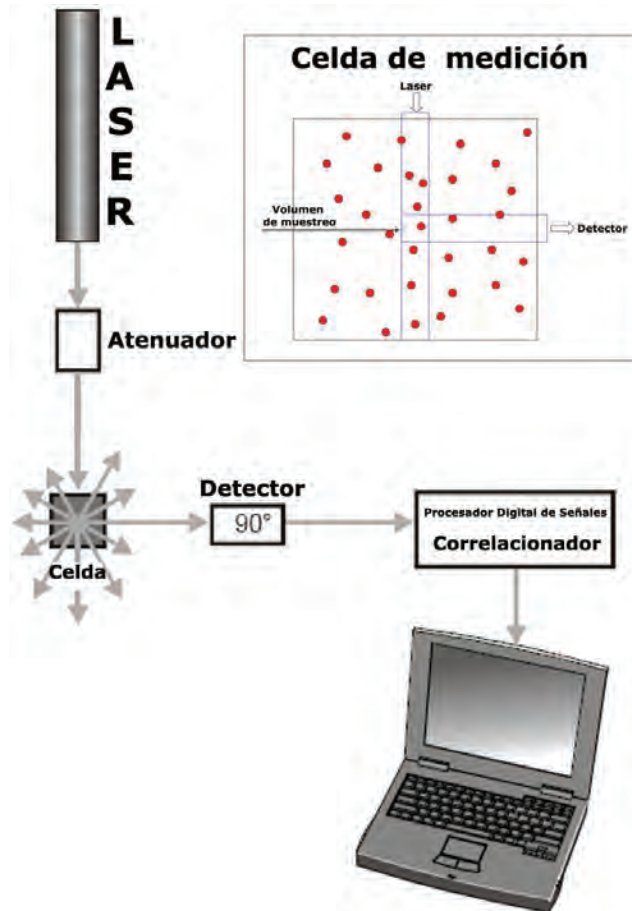


Figura 4.6: Diagrama general de un sistema de medición de tamaño de partícula basado en DLS. Se resaltan la zona de muestreo en la celda de medición y la óptica de 90° entre la fuente láser y el detector.

Se usa una fuente de luz láser para iluminar las partículas dispersas en una solución contenida en una celda. La mayor parte de la luz atraviesa la muestra pero alguna parte de ella es dispersada por las partículas y medida gracias a un detector. Como una partícula dispersa luz en todas las direcciones es posible, en teoría, colocar este detector en cualquier posición para medir esta dispersión. En el modelo usado en nuestras mediciones, el detector está colocado a 90° de la fuente de luz láser, según se ilustra en la Figura 4.6.

Para que este detector pueda funcionar óptimamente, la intensidad de la luz dispersada debe estar en un intervalo determinado; con este objetivo se coloca un atenuador para reducir la intensidad de la luz láser y, por tanto, reducir también la intensidad de la luz dispersada. La señal dispersada medida por el detector es luego pasada a un panel de procesamiento digital de señales llamado ‘correlacionador’. Este correlacionador compara las intensidades dispersadas en intervalos de tiempo sucesivos y determina una razón de cambio para dicha intensidad. La información luego pasa a una computadora donde un software proporcionado por el fabricante analiza dichos datos y deriva toda la información relacionada con el tamaño.

En relación con esta información debe decirse que necesita ser sometida a un procesamiento posterior. El software devuelve al final de la medición un conjunto de datos que reproducen un histograma: el intervalo de medición (0.4-10000 nm) dividido en 70 clases en progresión logarítmica junto con el aporte porcentual de cada clase a la señal dispersada medida en el detector. Esto obliga a someter los histogramas finales al ajuste según determinadas funciones de distribución que, en nuestro caso, estará basado en una simple función de distribución log-normal unimodal dada por:

$$f_{\ln}(x, \beta_i) = \beta_0 + \frac{\beta_1}{\sqrt{\pi}\beta_2} \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{1}{2\beta_2^2} \ln\left(\frac{x}{\beta_3}\right)^2\right] \quad (21)$$

donde las β_i son parámetros de ajuste. Con esta función ajustamos en cada caso el pico más representativo de nuestras mediciones, obteniéndose una discrepancia aceptable del 7% con respecto a los valores medios reportados por el equipo de medición que, dicho sea de paso, son los usados en nuestros análisis.

4.6.2. Modelo Clásico para la Cinética de Agregación

Diversos modelos han sido propuestos para modelar los procesos de agregación en dispersiones coloidales y así predecir sus comportamientos cinéticos y las dimensiones geométricas fractales de los clusters resultantes de este fenómeno. El modelo más conocido y extendido de todos, el de Smoluchowski, será expuesto en lo que sigue [17].

4.6.2.1. Modelo de Smoluchowski en la Aproximación de van Dongen-Ernst

El modelo de Smoluchowski describe la razón de cambio del número de clusters, n_s , de tamaño s con el tiempo, t , durante un proceso cualquiera de agregación:

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} K(i, j) n_i n_j - n_s \sum_{j=1}^{\infty} K(s, j) n_j \quad (22)$$

El kernel de coagulación, $K(i, j)$, es el coeficiente de la razón de agregación de un cluster de tamaño i con otro de tamaño j . El primer término en la ecuación anterior representa la razón de creación de clusters de tamaño s gracias a la agregación de dos clusters más pequeños. Por su parte, el segundo término representa la razón de extinción de los clusters de tamaño s debida a posterior agregación. Analizando esta descripción, salta a la vista que solamente se están considerando colisiones aleatorias entre dos clusters, una suposición que en general no es válida pero que sirve como primera aproximación al problema tratado.

Otra aproximación de este modelo radica en la formulación del kernel de coagulación que, al depender solamente de i y j , no toma en cuenta la diversidad de estructuras que pueden estar presentes en un cluster de un tamaño dado. Así, al reemplazar la complejidad de las estructuras reales por promedios, esta teoría constituye un análisis de campo medio. Una aproximación más realista a este kernel consiste en proponerlo como una función homogénea de i y j de manera que:

$$K(ai, aj) = a^\lambda K(i, j) = a^\lambda K(j, i) \quad (23)$$

donde λ es una constante. En el caso de colisiones de clusters de tamaños muy desiguales ($j \gg i$) se cumple la relación de van Dongen-Ernst:

$$K(i, j) \approx i^\mu j^\nu, \text{ donde } \lambda = \mu + \nu \quad (24)$$

Assumiendo que la probabilidad de choque entre dos clusters del tipo j no puede crecer más rápido que sus volúmenes, se puede establecer un valor máximo para $K(i, j) \sim j^2$ lo que implicaría $\lambda \leq 2$ y $\nu \leq 1$. Analizando los valores posibles para μ , se pueden establecer tres clases de comportamientos para la agregación (formación de clusters cada vez mayores) en una dispersión coloidal cualquiera:

- I. $\mu > 0$: proceso dominado por colisiones entre clusters grandes.
- II. $\mu = 0$: proceso dominado por colisiones equiprobables entre clusters grandes y entre clusters grandes y chicos.

III. $\mu < 0$: proceso dominado por colisiones entre clusters grandes y chicos.

Tomando en cuenta (22) se puede escribir la razón de cambio de masa de los clusters con tamaños inferiores a s de la siguiente forma:

$$\frac{dM_s}{dt} = \sum_{j=1}^s j \frac{dn_j}{dt} = - \sum_{i=1}^s \sum_{j=s-i+1}^{\infty} iK(i, j)n_i n_j \quad (25)$$

En un probable límite que considera la gelación completa de la solución se deberá cumplir que $dM_{\infty}/dt > 0$ mientras que la masa total M , dada por $\sum_{s=1}^{\infty} sn_s$, debe ser constante. Se puede demostrar, en la aproximación de van Dongen-Ernst, que la gelación será improbable si n_s decrece más rápidamente que $s^{-\tau}$ si $s \rightarrow \infty$. Así, para garantizar la convergencia de la serie en (25) se debe cumplir que $\tau > (\lambda + 3)/2$ y, para garantizar la finitud de la masa total M , se debe cumplir que $\tau > 2$. Esto nos lleva a que $\lambda > 1$ para sistemas con alta probabilidad de gelar y $\lambda \leq 1$ para sistemas con baja probabilidad de gelar.

Desde el punto de vista cinético, en este último tipo de sistemas el tamaño medio de los clusters (tamaño medio de partícula) $\langle d \rangle$ crecería con el tiempo según $t^{1/(1-\lambda)}$ mientras que para un sistema que gela se esperaría un tamaño promedio infinito para un tiempo de gelación t_{gel} de modo que $\langle d \rangle \sim (t - t_{gel})^{-(\lambda-1)/2}$.

Haciendo uso de estas relaciones puede estimarse la probabilidad de esperar gelación en un sistema coloidal dado con sólo analizar la evolución temporal del tamaño medio de partícula.

4.6.2.2. Mecanismos de Agregación y Factores Limitantes

Llegados a este punto, conviene distinguir dos de los tipos más importantes de mecanismos de agregación; la *agregación monómero-clúster* en la cual, como indica el nombre, los monómeros se agregan con clústers y la *agregación clúster-clúster*, en la que todos los clústeres y monómeros chocan y se difunden. En este último caso, si los clústeres interactuantes permanecen unidos, la razón de agregación está determinada por la cinética del transporte de materia a través del punto de unión de los clústeres, ubicado en la periferia de los mismos. Este proceso es conocido como *agregación limitada por difusión*.

En muchos casos, la probabilidad de unión entre dos o más clústeres es muy baja por lo que pueden ocurrir varias colisiones entre ellos antes de quedarse unidos. Este proceso, conocido como *agregación limitada por reacción*, permite que los clústeres se interpenetren más y favorece la formación de nuevos clústeres más compactos.

Analicemos ahora la agregación limitada por difusión a la luz del modelo de Smoluchowski; consideremos la forma del kernel de agregación para partículas que experimentan difusión Browniana, donde el coeficiente de difusión de la partícula de masa i es D_i . Desde el marco de referencia de la partícula i , el coeficiente de difusión de la partícula j es $(D_i + D_j)$ y tomemos en cuenta también que un choque entre ambas sólo puede ocurrir cuando el centro de j se encuentra en una esfera de radio $(r_i + r_j)$ alrededor de i . Luego:

$$K(i, j) = (D_i + D_j)(r_i + r_j) \quad (26)$$

Para la difusión Browniana, la ecuación de Stokes-Einstein, Ec. (17), predice que $D_i \propto 1/r_i$; por otra parte, para una partícula esférica ordinaria se tiene que $r_i \propto i^{1/3}$ pero para un clúster esférico de dimensión fractal d_f se tiene que $r_i \propto i^{1/d_f}$. Luego:

$$K(i, j) \sim (i^{-1/d_f} + j^{-1/d_f})(i^{1/d_f} + j^{1/d_f}) \quad (27)$$

que se reduce a $K(i, j) \sim (j/i)^{1/d_f}$ cuando $j \gg i$. De aquí, $\mu = -1/d_f$, $\nu = 1/d_f$ y $\lambda = 0$ lo cual indica que la agregación limitada por difusión implica un proceso de gelación improbable de la clase III antes descrita.

Del mismo modo, y para diversos escenarios, puede seguirse el razonamiento anterior y así predecir de forma simple, ayudados por los valores de los coeficientes μ , ν y λ , la cinética de agregación asociada y la gelación probable o no del sistema coloidal bajo estudio.

Para los objetivos que se persiguen en este capítulo consideramos suficiente la introducción teórica hasta aquí brindada. Para más información puede consultarse la Ref. [17].

4.6.3. Resultados y Discusión

4.6.3.1. Tamaño de Partícula por DLS

La Figura 4.7 muestra los resultados obtenidos para la distribución de tamaño de partícula para dos concentraciones en los estadios mostrados en la Figura 4.3; además, se muestran tal y como son reportadas las distribuciones de tamaño de partícula en el software de medición (Malvern Nano DTS). Si bien antes habíamos discutido las distintas etapas por las que atraviesa la evolución temporal del pH en nuestras soluciones, consistiendo en aumentos y disminuciones involucrando la coexistencia de diferentes procesos, no se puede decir lo mismo del tamaño de partícula.

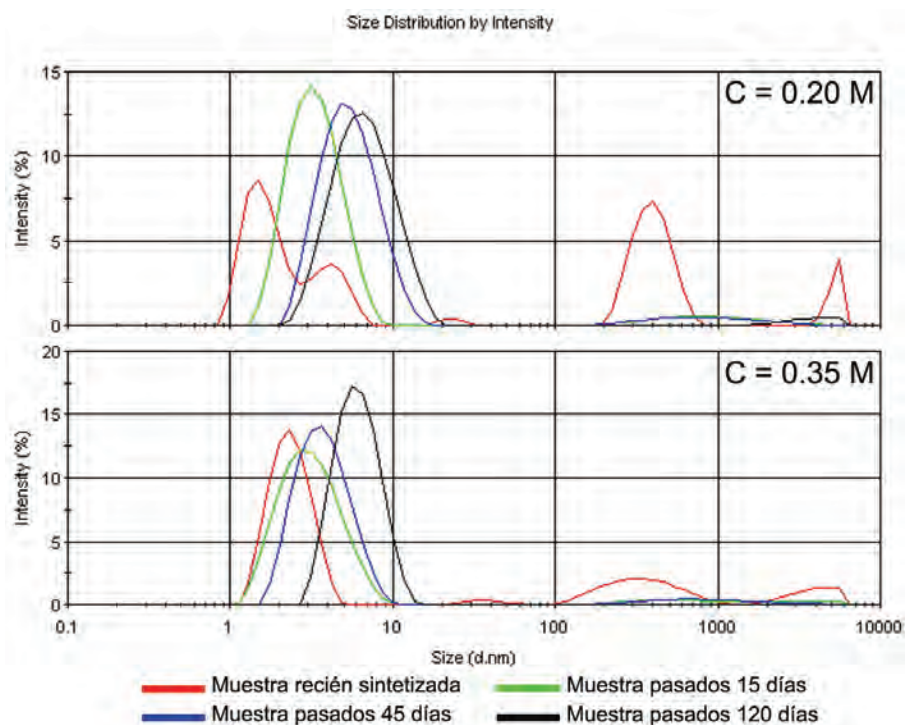


Figura 4.7: Distribuciones de tamaño de partícula para dos de las soluciones en estudio para cada una de las etapas descritas anteriormente cuando analizamos la evolución temporal del pH. Puede verse también la tendencia de este parámetro con la concentración y el tiempo de envejecimiento.

Las soluciones recién sintetizadas presentan una distribución multimodal con partículas que suelen rebasar incluso el micrómetro y a medida que pasa el tiempo dicha distribución tiende a hacerse unimodal, con un valor más probable siempre inferior a los 10 nm. Esto es un hallazgo de este trabajo, inesperado e importante, que contradice en cierta medida la recomendación hecha en algunos trabajos acerca de la importancia de usar soluciones recién

sintetizadas para diversas aplicaciones (deposición electroforética (EPD) de películas delgadas o de nanoestructuras, por ejemplo).

El origen del comportamiento mostrado en la Figura 4.7 puede, en principio, explicarse recordando lo que se comentó acerca de la Solución B en el Epígrafe 3.5.4 (p. 37), en la que se observó la cristalización del compuesto tetrakis(Acetilacetato-O,O')-circonio(IV), o $Zr(Acac)_4$, formando cristales aciculares cuando la disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente. Dicha cristalización no ocurre después de mezclar las Soluciones A y B, lo que puede atribuirse a la mayor acidez de la solución mezcla, a la posible solubilidad del $Zr(Acac)_4$ en el 2-Metoxietanol, a la dilución por efecto de la mezcla de las soluciones A y B, o a un efecto combinado de estos factores. En este contexto, resulta plausible plantear como hipótesis que al momento de mezclar las soluciones A y B la primera de ellas (A) contenga acetato de plomo disuelto en un medio acético mientras que la llamada Solución B sea en realidad una dispersión que contiene el compuesto $Ti(Acac)_2(OPr)_2$ probablemente a nivel molecular y agregados submicrométricos de $Zr(Acac)_4$ que no alcanzaron a precipitar y que experimentan una lenta redisolución al mezclarse con la solución ácida de acetato de plomo (Solución A). Veinticuatro horas después de agitar ininterrumpidamente la mezcla, los agregados de $Zr(Acac)_4$ tienen aún un tamaño de entre 100 y 1000 nm, y solamente después de un largo proceso de evolución, alrededor de quince días, tales agregados alcanzan un tamaño por debajo de los 10 nm.

Comparando la Figura 4.3 con la Figura 4.7, llama la atención que durante los primeros 15 días la acidez del medio favorece la disminución del tamaño de partícula a la vez que van desapareciendo las especies más ácidas producto de la evaporación. A partir de este momento, el tamaño de las partículas no aparenta seguir la correlación esperada con los valores de pH hasta el punto en que las oscilaciones en los valores de pH no se ven reflejados en oscilaciones en los tamaños medidos. Pese a que una de las causas probables de este comportamiento puede ser la corta longitud de las cadenas oligoméricas en la solución y la poca sensibilidad al entorno iónico que deben experimentar los complejos metálicos totalmente quelados, otra explicación puede venir dada por la irreversibilidad de la formación de estas cadenas en ausencia de un ácido fuerte que sea capaz de romper los enlaces o coordinaciones, según sea el caso.

Otro acercamiento al problema puede hacerse según la visión cinética del proceso descrita con anterioridad. La Figura 4.8 muestra los resultados obtenidos de tamaño medio

de partícula para todos los tiempos de envejecimiento estudiados. Aclaremos aquí que los diámetros reportados son los de la solución mayoritariamente unimodal, sin tomar en consideración (para el caso $C = 0.2 \text{ M}$) los primeros días en que la muestra presentaba más de un pico en el intervalo 0.4-10 nm.

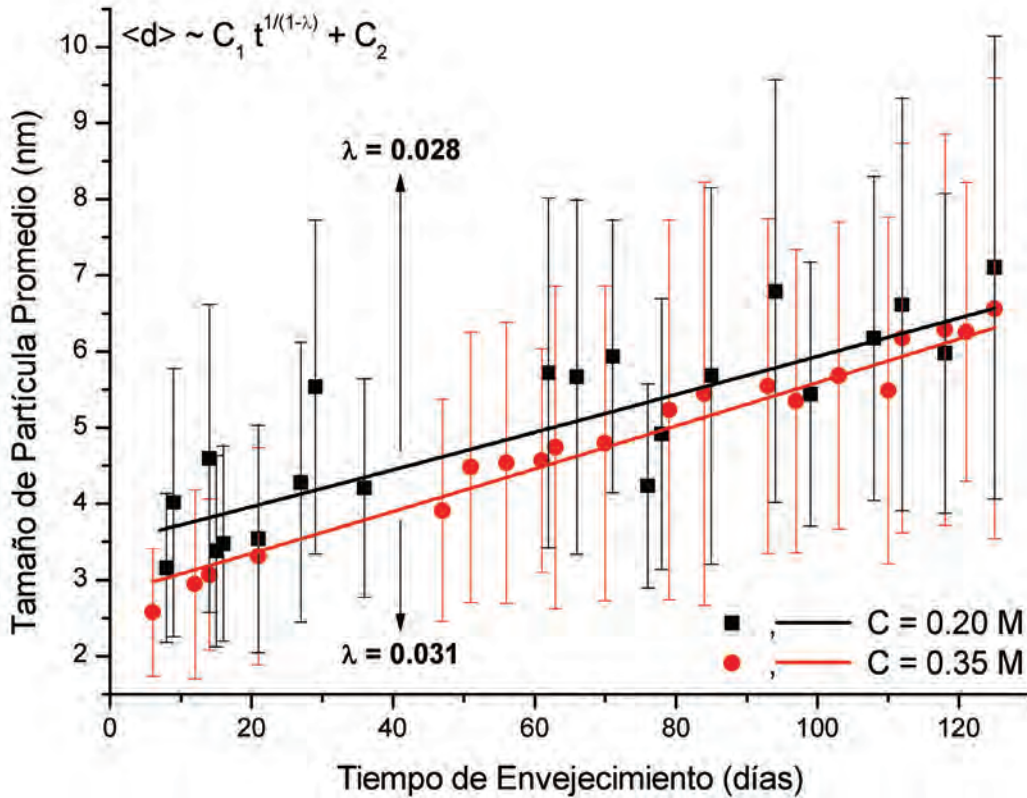


Figura 4.8: Dependencia del tamaño de partícula con el tiempo de envejecimiento para las soluciones analizadas. Se muestran los ajustes del tipo $t^{1/(1-\lambda)}$ asociados a soluciones de gelación improbable así como los valores del parámetro λ .

Como se ve, para la concentración más baja hay una notable dispersión de los valores experimentales debido, fundamentalmente, a que la misma fue la concentración más baja con la que se obtuvieron resultados confiables, de cierta repetitividad, en las mediciones. Lamentablemente, concentraciones más bajas no pudieron ser estudiadas dadas las restricciones del equipo de medición. Para 0.35 M se observa mucha menos dispersión y, como vimos antes, lo que se manifiesta como tendencia general es que la partícula tiende a aumentar de tamaño (de diámetro hidrodinámico) según envejece la solución registrándose menores tamaños para soluciones más ácidas.

Las curvas que se muestran son ajustes del tipo $\langle d \rangle = C_1 t^{1/(1-\lambda)} + C_2$ que, como vimos antes, pueden describir la cinética de agregación para un sistema con gelación improbable. Para corroborar esto, en la figura se muestran los valores de λ obtenidos verificándose la relación $\lambda < 1$. Más aún, los pequeños valores de λ podrían interpretarse como indicadores de un proceso de agregación limitada por difusión Browniana en el que predominan las colisiones entre clústeres grandes con clústeres más chicos. La diferencia de tamaño entre clústeres puede ser estimada a su vez como proporcional a la desviación estándar del valor más probable para cada una de las funciones de distribución asociadas (las cotas de error que se muestran en la Figura 4.8) que, como se ve, tiende a aumentar con el tiempo de envejecimiento. La Figura 4.9 también ilustra este hecho de forma más clara. En ella se muestra lo que sería una primera aparametrización de las curvas de distribución: intensidades normalizadas vs. diámetro adimensional.

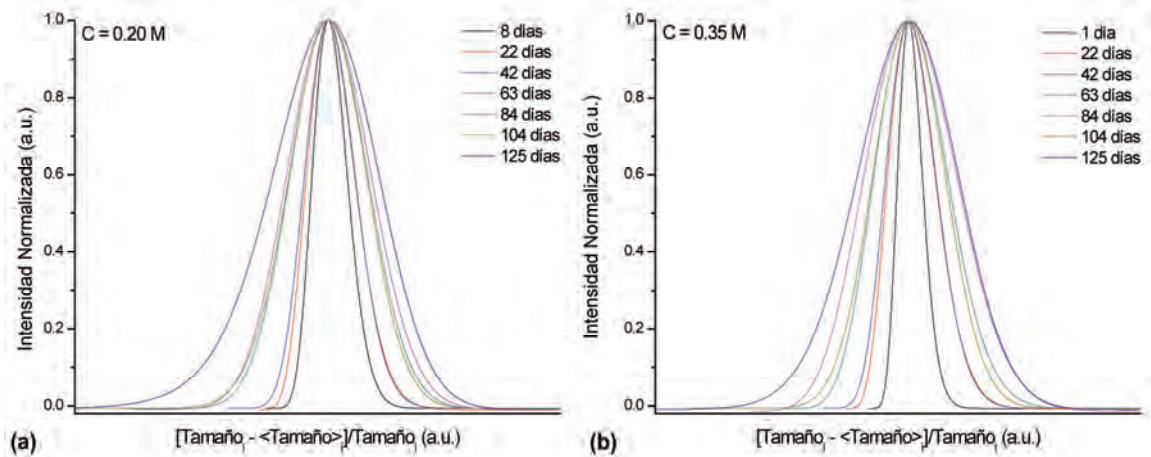


Figura 4.9: Funciones de distribución de tamaño de partícula independientes de los parámetros: se han normalizado la intensidad y el tamaño. De este modo se hace más visible el ensanchamiento en las curvas de distribución según las soluciones envejecen.

En todos los casos estudiados, como se ve en la Figura 4.9, estamos registrando un crecimiento de partícula acompañado de un ensanchamiento de la distribución asociado procesos de crecimiento por agregación limitada por difusión. Aunque éste es un proceso reversible gracias al control de la basicidad/acidez del medio, no es algo recomendable cuando se analiza la estabilidad de las soluciones coloidales. En pocas palabras, las partículas crecen lentamente pero cada vez hay partículas más grandes (las situadas en la cola derecha de la función de distribución). Alcanzado cierto límite ($t \rightarrow \infty$), algunas de ellas podrían precipitar y es este un factor adverso crítico, al cual siempre es preciso evadir.

La Figura 4.10 muestra más explícitamente la tendencia de envejecimiento de las soluciones para algunos tiempos. Se muestra también el ajuste log-normal del cual se habló antes para el intervalo 0.4-10 nm. En ella se ve más claro que la solución menos concentrada sigue mostrando pequeñas poblaciones de partículas más grandes para casi todos los tiempos en estudio corroborando la relación acidez/diámetro hidrodinámico ya explicada.

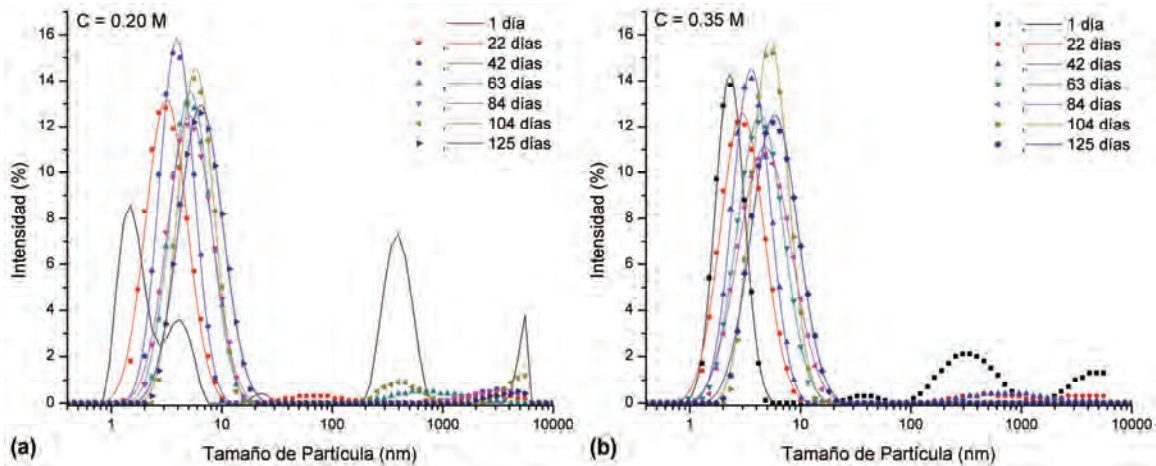


Figura 4.10: Funciones de distribución de tamaño de partícula para diferentes tiempos de envejecimiento en todo el intervalo de mediciones. Se muestran los ajustes log-normales hechos a cada curva en el intervalo de población mayoritaria.

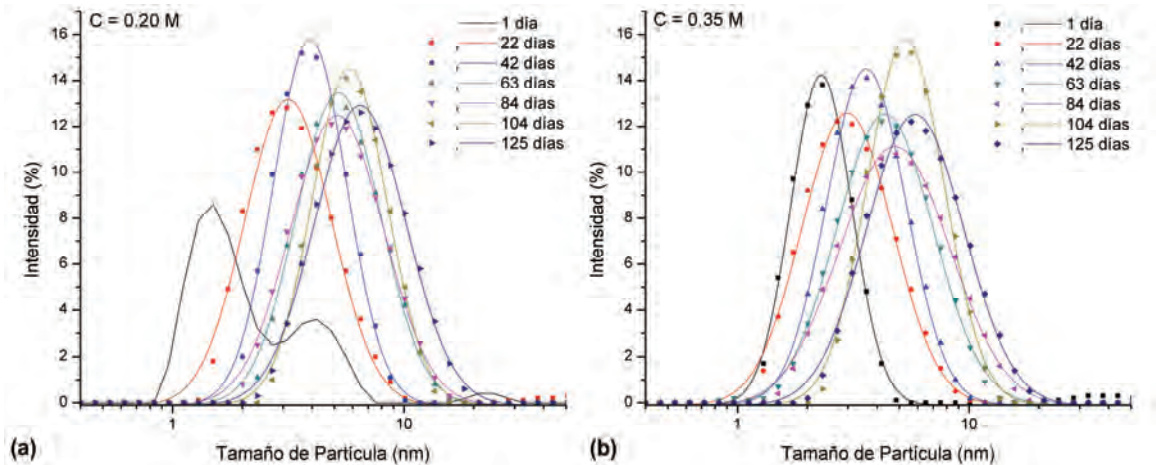


Figura 4.11: Funciones de distribución de tamaño de partícula para diferentes tiempos de envejecimiento en el intervalo de población mayoritaria (0.4-10 nm). Se muestran con más detalle los ajustes log-normales hechos a cada curva.

Para ilustrar mejor la evolución del tamaño de partícula con el envejecimiento se muestra la Figura 4.11. En ella se ve solamente el intervalo de poblaciones mayoritarias para las dos concentraciones analizadas. La importancia de sintetizar partículas de tamaño

controlado en este intervalo es uno de los principales objetivos de este capítulo y del trabajo de tesis, en general.

Llegados a este punto, hemos visto con suficiente claridad cómo se suceden algunas variaciones de pH en el tiempo y como, en ese tiempo, el tamaño de partícula tiende a crecer con cierta monotonía. En el caso que nos ocupa, sólo hemos estudiado envejecimientos hasta 125 días pero en muestras sintetizadas previamente, de poco más de un año de envejecimiento, no se ha registrado sedimentación alguna.

La razón fundamental de esta alta estabilidad en nuestras muestras sólo puede ser atribuida, en nuestra opinión, a la quelación completa de los alcóxidos metálicos lograda según se mostró en el Capítulo 3.

4.6.3.2. Tamaño de Partícula por TEM

La Figura 4.12 muestra imágenes TEM de baja resolución correspondientes a las dos concentraciones analizadas previamente (0.35 y 0.20 M). Comparándolas apropiadamente podrían notarse los efectos de concentración y de envejecimiento discutidos antes. Lamentablemente, en esta prueba no se pudo llegar ni siquiera a la mitad del límite resolutivo del instrumento ($\sim \times 500,000$ o ~ 0.2 nm). Se evidenció que el tamaño medio de partículas es inferior a los 10 nm pero un enfoque aceptable fue imposible de lograr para aumentos mayores que el mostrado ($\times 200,000$).

Los patrones de difracción de electrones que fueron obtenidos, también mostrados en la Figura 4.12, resultaron típicos de una estructura amorfa: una mancha brillante central (electrones transmitidos) seguida de una franja relativamente ancha y difusa (electrones dispersados aleatoriamente). Las zonas donde no se observan agregados de partículas corresponden, en todas las figuras, al solvente 2-MOE previamente evaporado.

La figura, por las razones ya mencionadas, es incapaz de brindar información confiable acerca de la influencia de la concentración en el tamaño de partícula. No obstante, puede inferirse que, a medida que las soluciones envejecen, la distribución de tamaño de partículas aparenta ser menos uniforme con un valor medio ligeramente mayor que para las soluciones más frescas. Lo anterior, junto al pequeño valor de tamaño medio ($\sim 3-7$ nm), podría servir para verificar lo que fue dicho previamente acerca de las cortas longitudes de las cadenas poliméricas y acerca de la estabilidad de los complejos metálicos completamente quelados,

corroboradas ambas gracias a los análisis conjuntos del pH, tamaño por DLS y a la ingeniería de la reacción propuesta.

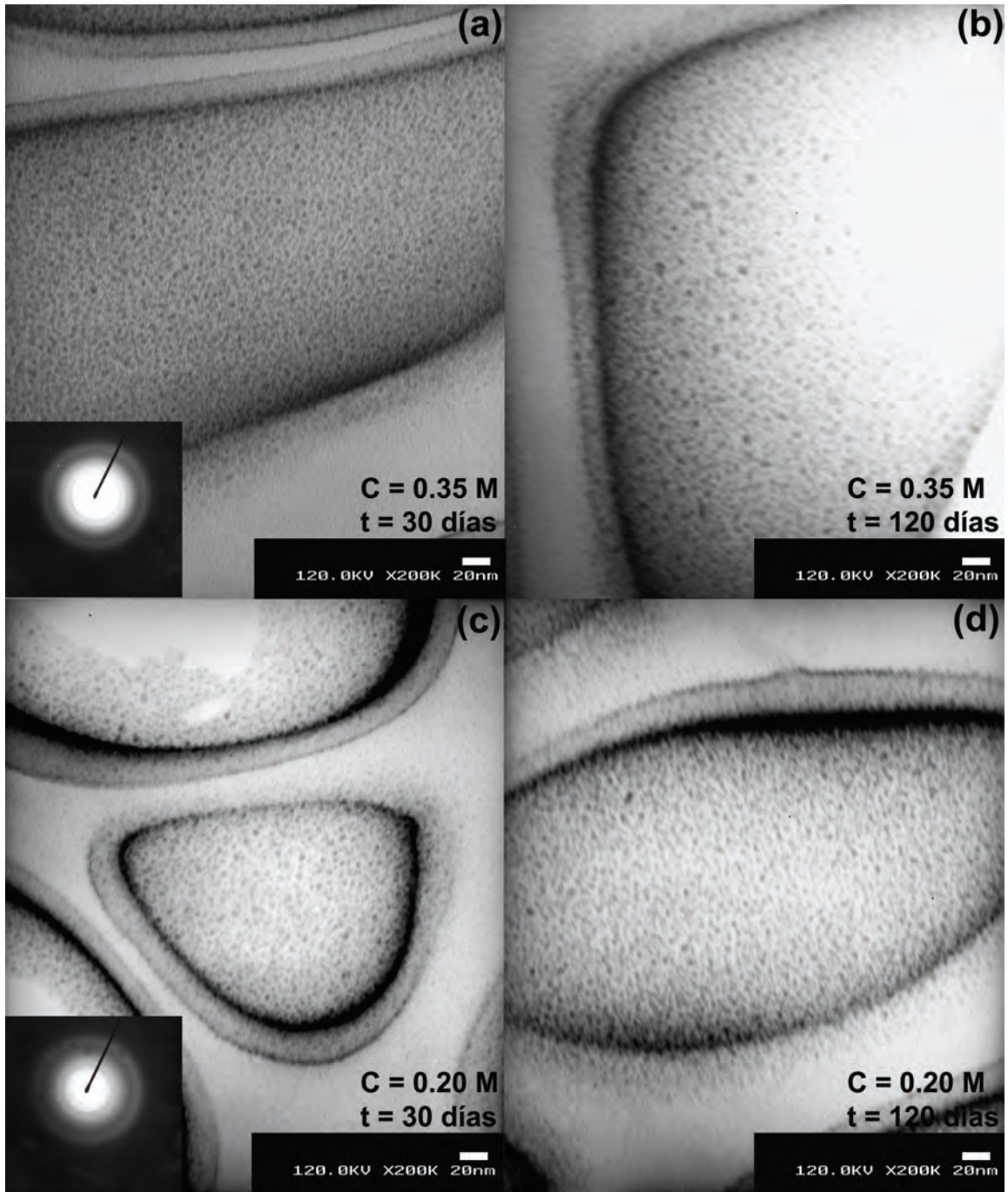


Figura 4.12: Efectos del envejecimiento y de la concentración en el tamaño de las partículas según el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las soluciones con $C=0.35$ M (a),(b) y 0.20 M (c),(d). Se muestran soluciones envejecidas durante 30 días (a),(c) y 120 días (b),(d). Tendencias similares se registraron para el resto de las concentraciones en estudio.

A medida que pasa el tiempo no se detecta hidrólisis alguna en nuestras muestras y las cadenas poliméricas tienden a estabilizar las soluciones de manera notable.

4.7. Conclusiones

En este capítulo estudiamos la influencia de la concentración y el envejecimiento del sol en parámetros tales como el pH, el Potencial Zeta y el tamaño de las partículas para varias soluciones de PZT 53/47 sintetizadas según la ruta basada en propóxidos y descrita en detalle en el Capítulo 3.

De acuerdo a nuestros resultados, estas soluciones tienden a homogeneizar su tamaño pasado cierto tiempo después de sintetizadas y dicho tiempo aumenta según baja la concentración. Más aún, las evoluciones del pH detectadas en nuestro sistema no parecen influir notablemente en los comportamientos asociados al tamaño de partícula promedio. De todos modos, el medio más ácido propició la síntesis de partículas más pequeñas.

Según pasa el tiempo, la distribución de tamaños se ensancha y el diámetro promedio se desplaza a valores mayores. A la luz del modelo de Smoluchowski se vio que los sistemas bajo estudio pueden ser descritos a través de la cinética de agregación para un sistema con gelación improbable. Los pequeños valores del parámetro λ se ajustan a los de un proceso de agregación limitada por difusión Browniana en el que predominan las colisiones entre clústeres grandes con clústeres más chicos.

No obstante, la cola derecha de la función de distribución asociada a la población mayoritaria de nanopartículas nunca rebasó los 50 nm de diámetro y el diámetro promedio en todos los casos estuvo en el intervalo 2-7 nm lo cual es especialmente apropiado para síntesis y depósitos posteriores. Los valores de pH, por su parte, indican que el signo de carga de las partículas dispersas es positivo en todo el intervalo de trabajo, algo a tener en cuenta cuando se piense en depósitos electroforéticos, una de las vías más usadas para obtener sistemas de baja dimensionalidad basados en PZT [22]-[28]. Referidos a este método, el Anexo A, p. 109, analiza la posibilidad de obtener nanoestructuras de PZT a partir de las soluciones sintetizadas en este capítulo.

El aporte fundamental de este trabajo es que, hasta donde sabemos, es el primer estudio sistemático concerniente al tamaño de nanopartículas precursoras de PZT sintetizadas vía sol-gel. La mayor utilidad del mismo ha sido poder lograr una síntesis de

nanopartículas de tamaño controlado, de distribución unimodal y relativamente estrecha, con un notable nivel de repetitividad y gran estabilidad en todos los casos.

En nuestra modesta opinión, las limitaciones impuestas por el tiempo de almacenamiento y la concentración, indicada por algunos autores, parecen ser obviadas gracias a la síntesis previa de un complejo metálico completamente quelado, altamente estable e hidrofóbico. Esto último sigue siendo considerado por nosotros como otro logro notable del trabajo realizado hasta este punto.

Parte del trabajo expuesto en este capítulo ha sido publicado en [29]. Actualmente se redacta otro artículo sobre lo discutido aquí.

4.8. Referencias

- [1] Squires T.M. and Quake S.R., “Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale”, *Rev. Mod. Phys.* **77**(3) 977-1026 (2005)
- [2] Besra L. and Liu M., “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)”, *Prog. Mater. Sci.* **52**(1) 1 (2007)
- [3] Derjaguin B.V. and Landau L.D., “A theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes”, *Acta Physicochim. URSS* **14** 633-662 (1941)
- [4] Verwey E.J.W. and Overbeek J.Th.G., *Theory of the stability of lyophobic colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- [5] Hiemenz P.C., *Principles of colloid and surface chemistry*, 2nd ed. (Marcel Dekker, New York, 1986).
- [6] Schenkel J.H. and Kitchener J.A., “A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension”, *Trans. Faraday Soc.* **56** 161-173 (1960)
- [7] Lifshitz E.M., “The theory of molecular attractive forces between solids”, *Soviet Phys. JETP* **2** 73-83 (1956)
- [8] Farjoun Y. and Neu J.C., “Aggregation according to Classical Kinetics: From Nucleation to Coarsening”, arXiv e-print (arXiv:0903.0861) (2009)
- [9] Urban J.J., Yun W.S., Gu Q. and Park H., “Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanorods Composed of Barium Titanate and Strontium Titanate”, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(7) 1186-1187 (2002)
- [10] Valdés-Solís T., Marbán G. and Fuertes A.B., “Preparation of Nanosized Perovskites and Spinel through a Silica Xerogel Template Route”, *Chem. Mater.* **17**(8) 1919-1922 (2005)
- [11] Mishina E.D., Vorotilov K.A., Vasil’ev V.A., Sigov A.S., Ohta N. and Nakabayashi S., “Porous Silicon-Based Ferroelectric Nanostructures”, *J. Exp. Theor. Phys.* **95**(3) 502-504 (2002) [*Zhurnal Éksperimental’noi i Teoreticheskoi Fiziki* **122**(3) 582–585 (2002)]
- [12] Mu G., Yang S., Li J. and Gu M., “Synthesis of PZT nanocrystalline powder by a modified sol–gel process using water as primary solvent source”, *J. Mater. Process. Tech.* **182** 382 (2007)

- [13] Steinhart M., Jia Z., Schaper A.K., Wehrspohn R.B., Gösele U. and Wendorff J.H., “Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies”, *Adv. Mater.* **15**(9) 706-709 (2003)
- [14] Zeisgerber M., Dutz S., Lehnert J. and Müller R., “Measurement of the distribution parameters of size and magnetic properties of magnetic nanoparticles for medical applications”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **149** 012115 (2009)
- [15] Ortega D., Garitaondia J.S., Ramírez-del Solar M., Barrera-Solano C. and Domínguez M., “Implications of nanoparticle concentration and size distribution in the superparamagnetic behaviour of aging-improved maghemite xerogels”, *Eur. Phys. J. D.* DOI:10.1140/epjd/e2008-00283-y (2009)
- [16] Maity D., Choo S.G., Yi J., Ding J. and Xue J.M., "Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route", *J. Magn. Magn. Mater.* **321**(9) 1256-1259 (2009)
- [17] Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Inc., San Diego, 1990).
- [18] Livage J., Henry M. and Sanchez C., “Sol-gel chemistry of transition metal oxides”, *Prog. Solid St. Chem.* **18** 259-341 (1988)
- [19] Ma J. and Cheng W., “Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition”, *Mat. Lett.* **56**(5) 721-727 (2002)
- [20] Takahashi M., Baba K., Nishizato O., Takamura A. and Katsube M., “Slip Casting of Monoclinic ZrO₂ Fiber/PZT Composites”, *J. Cer. Soc. Jpn.* **101**(12) 1404-1408 (1993)
- [21] Das B. and Hazra D.K., “Conductance of selected Alkali Metal Salts in Aqueous Binary Mixtures of 2-Methoxyethanol at 25 °C”, *J. Solution Chem.* **27**(11) 1021-1031 (1998)
- [22] Martin C.R., “Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials”, *Chem. Mater.* **8** 1739-1746 (1996)
- [23] Lakshmi B.B., Patrissi C.J. and Martin C.R., “Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures”, *Chem. Mater.* **9** 2544-2550 (1997)
- [24] Hernandez B.A., Chang K.S., Fisher E.R. and Dorhout P.K., “Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ Nanotubes”, *Chem. Mater.* **14** 480-482 (2002)

- [25] Limmer S.J., Hubler T.L. and Cao G., “Nanorods of Various Oxides and Hierarchically Structured Mesoporous Silica by Sol-Gel Electrophoresis”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **26** 577-581 (2003)
- [26] Limmer S.J., Seraji S., Wu Y., Chou T.P., Nguyen C. and Cao G., “Template-Based Growth of Various Oxide Nanorods by Sol-Gel Electrophoresis”, *Adv. Funct. Mater.* **12**(1) 59-64 (2002)
- [27] Shantha Shankar K. and Raychaudhuri A.K., “Fabrication of nanowires of multicomponent oxides: Review of recent advances”, *Mat. Sci. Eng. C* **25**(5-8) 738-751 (2005)
- [28] Limmer S.J., Seraji S., Forbess M.J., Wu Y., Chou T.P., Nguyen C. and Cao G., “Electrophoretic Growth of Lead Zirconate Titanate Nanorods”, *Adv. Mater.* **13**(16) 1269-1272 (2001)
- [29] Suárez-Gómez A., Saniger-Blesa J.M. and Calderón-Piñar F., “The effects of aging and concentration on some interesting Sol-gel parameters: A feasibility study for PZT nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices via electrophoresis”, *J. Electroceram.* **22** 136-144 (2009)

Capítulo 5. Estudio del proceso de cristalización de estructuras submicrométricas de PZT 53/47

5.1. Objetivos del Capítulo

El objetivo fundamental de este capítulo es caracterizar apropiadamente el proceso de cristalización del sol-gel obtenido en los capítulos anteriores. Gracias a este estudio se pueden establecer regímenes de cristalización óptimos para obtener sistemas submicrométricos con tamaño de grano controlado, tal y como se hizo con las dispersiones coloidales sintetizadas previamente.

5.2. Introducción

A diferencia de otros sistemas y de otras rutas de síntesis, en el caso estudiado no basta con haber logrado una síntesis química que resulte en un sistema altamente estable y con un tamaño de partícula dispersa inferior a los 10 nm. Para esperar una posible aplicabilidad práctica basada en esta clase de materiales es necesario someter la dispersión a tratamientos térmicos apropiados para, a partir de esas partículas amorfas, poder obtener el cerámico deseado.

Durante el proceso de cristalización de un material policristalino se registran transformaciones críticas e irreversibles regidas por dos procesos básicos: nucleación y crecimiento de granos. El arreglo granular final, con simetría que, en principio, reproduce la de la celda elemental, dependerá morfológica y estructuralmente de todos los procesos involucrados en la cristalización. No es de extrañar que en la Ciencia de Materiales el conocimiento de las rutas de cristalización y de la cinética asociada al crecimiento del grano de un material determinado sea esencial [1].

En el caso que nos ocupa, este estudio reviste una singular importancia puesto que la síntesis de estructuras submicrométricas requiere de un notable control de las variables involucradas. En particular nos centraremos en la temperatura, el tiempo de tratamiento y el por ciento de plomo extra considerado en la formulación de la reacción inicial para compensar futuras pérdidas en el tratamiento térmico.

5.3. Análisis del proceso de cristalización

5.3.1. Procedimiento Experimental

Se realizó una síntesis vía sol-gel de PZT 53/47 ($C = 0.20 \text{ M}$) según fue descrito en el Epígrafe 4.4, p. 54, e ilustrado en la Figura 4.2, p. 55. Algunas porciones de la solución resultante fueron calentadas hasta los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta que se secan y los polvos resultantes se trataron térmicamente para analizar la evolución de las fases desde los agregados amorfos de PZT hasta la esperada estructura perovskita final.

Las temperaturas analizadas en el estudio de la transformación de fase de los polvos fueron elegidas a partir de las mediciones de las curvas de termogravimetría/calorimetría (TGA/DTA), mostradas previamente en la Figura 3.8, p. 40, para el caso de la síntesis basada en propóxidos (PZT^{Pr}). La Figura 5.1 muestra las curvas de interés y se resaltan con círculos grises las temperaturas que escogimos, siempre antes y después de cambios exotérmicos y/o endotérmicos, o en zonas donde se detectó algún cambio de inflexión en la señal DTA. En cada temperatura el tiempo de tratamiento fue de 12 horas.

Pese a que el gráfico muestra mediciones hechas hasta $700 \text{ }^\circ\text{C}$, en este estudio fueron incluidas, además, las temperaturas $750, 800, 850$ y $900 \text{ }^\circ\text{C}$. En el caso de las dos últimas, como se espera la inconveniente volatilidad del PbO , el tratamiento térmico fue hecho solamente por 2 horas.

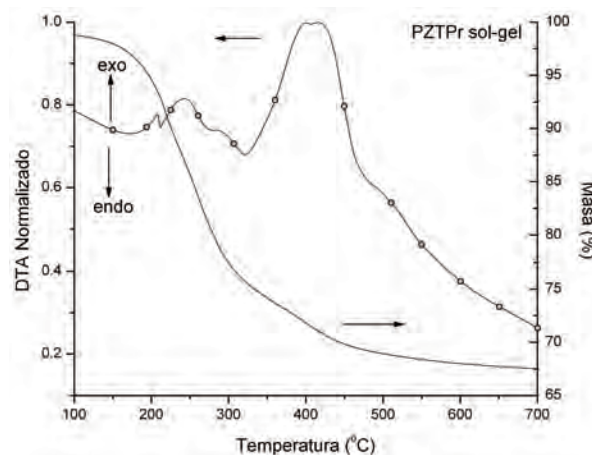


Figura 5.1: Curvas DTA y TGA para los polvos secos del sol-gel de PZT 53/47 obtenidos por la ruta PZT^{Pr} . Se muestran con círculos grises las temperaturas consideradas de interés para analizar en detalle el proceso de cristalización.

Los polvos fueron caracterizados por espectroscopía Raman (Stokes y Anti-Stokes), FT-IR y por Difracción de Rayos X según fue descrito en el Epígrafe 3.5.2, p. 34. Esta vez se realizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un Microscopio Leica Cambridge Stereoscan 440 a los polvos tratados térmicamente.

Las fases identificadas fueron indizadas por comparación de los difractogramas obtenidos con los que se dan en la base de datos de la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr) JCPDS-ICDD para materiales de composición similar. Los difractogramas de Rayos X fueron procesados posteriormente con el objetivo de determinar los parámetros de la celda romboédrica (a y α) y el tamaño medio de las cristalitas.

Los parámetros de la celda elemental fueron determinados a través de las relaciones que vinculan al espacio directo con el espacio inverso en el caso de una celda romboédrica [2]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}. \quad (28)$$

siendo d_{hkl} la distancia entre planos (h k l) paralelos dada por la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (29)$$

Para este cálculo fueron usados los máximos de difracción correspondientes a los planos con índices de Miller (0 2 0) y (1 2 1).

Posteriormente los perfiles de los picos de difracción fueron ajustados a funciones lorentzianas por el método de mínimos cuadrados (NLLSF) y, por medio de estos ajustes, se determinó el ancho total a la mitad de la altura (FWHM o $\beta(2\theta)$) para cada línea difractada. Posteriormente se calculó el tamaño medio de cristalita ($\langle D_c \rangle$) a través de la fórmula de Scherrer [2]:

$$\langle D_c \rangle = \frac{\lambda}{\beta(2\theta) \cos \theta} \quad (30)$$

5.3.2. Resultados y Discusión

Como se aprecia en la Figura 5.1, y como ya se vio antes, la cristalización tiene lugar en tres pasos bien definidos:

(1) Una primera reacción endotérmica hasta un poco por debajo de los 200 °C con pérdidas de masa del 4 % debidas a la evaporación de agua y solventes orgánicos residuales.

(2) Pérdidas subsecuentes de masa de 19 % hasta 320 °C acompañadas de algunos picos exotérmicos correspondientes, fundamentalmente, a la descomposición de los grupos acetato y a la eliminación del CO₂ cuando se oxidan las especies orgánicas. Esta variedad de pasos exotérmicos ha sido reportada anteriormente para la ruta de síntesis de PZT basada en acetilacetona y han sido identificados con los productos de la descomposición de los grupos acetato [3]-[7].

(3) Calentando hasta 700 °C, se registran pérdidas de masa de 9 % acompañadas de un fuerte pico exotérmico a 417 °C asociado con la combustión de las especies orgánicas. Calentando más, se observan ligeras transformaciones en el entorno de los 500 °C sin pérdida significativa de masa que pueden estar ligadas a la transformación de fase pirocloro (Pyr)/perovskita (Per).

Para poder profundizar mejor en el análisis de las etapas antes mencionadas, hemos preferido dividir el estudio en dos intervalos de temperaturas: (i) 100-510 °C y (ii) 550-900 °C.

5.3.2.1. $100 \leq T \leq 510$ °C

En este intervalo de temperaturas el material pasa por las más notables transformaciones de fase rumbo a la estructura final. El polvo amorfo comienza a mostrar cierta cristalinidad pasando los 500 °C, después del notable pico exotérmico asociado a la combustión de las especies orgánicas.

La Figura 5.2 muestra estos primeros estadios de la cristalización según las espectroscopías Raman y FT-IR. En esta gráfica, Figura 5.2(b), se destacan los modos vibracionales asociados a los compuestos orgánicos remanentes que coexisten en el material después del tratamiento térmico a 100 °C y que constituyen los materiales precursores para la futura formación del cerámico deseado: acetato de plomo y complejos organometálicos

completamente quelados. Los modos destacados en la Figura 5.2(b) son: (1) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 : \rho(\text{COO})$, (2) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 : \delta_s(\text{COO})$, (3) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 : \nu_s(\text{C-C})$, (4) $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{Acac})_2 : \text{Ti-Acac}$, (5) $\text{Zr}(\text{Acac})_4 : \text{Zr-Acac}$, (6) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 : \delta_s(\text{CH}_3)$, (7) $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{Acac})_2 / \text{Zr}(\text{Acac})_4 : \delta(\text{CH}_3:\text{Acac}) + \text{Pb}(\text{OAc})_2 : \nu_s(\text{C-O})$ y (8) $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{Acac})_2 / \text{Zr}(\text{Acac})_4 : [\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O:Acac})] + \text{Pb}(\text{OAc})_2 : \nu_\lambda(\text{C=O})$ [8],[9].

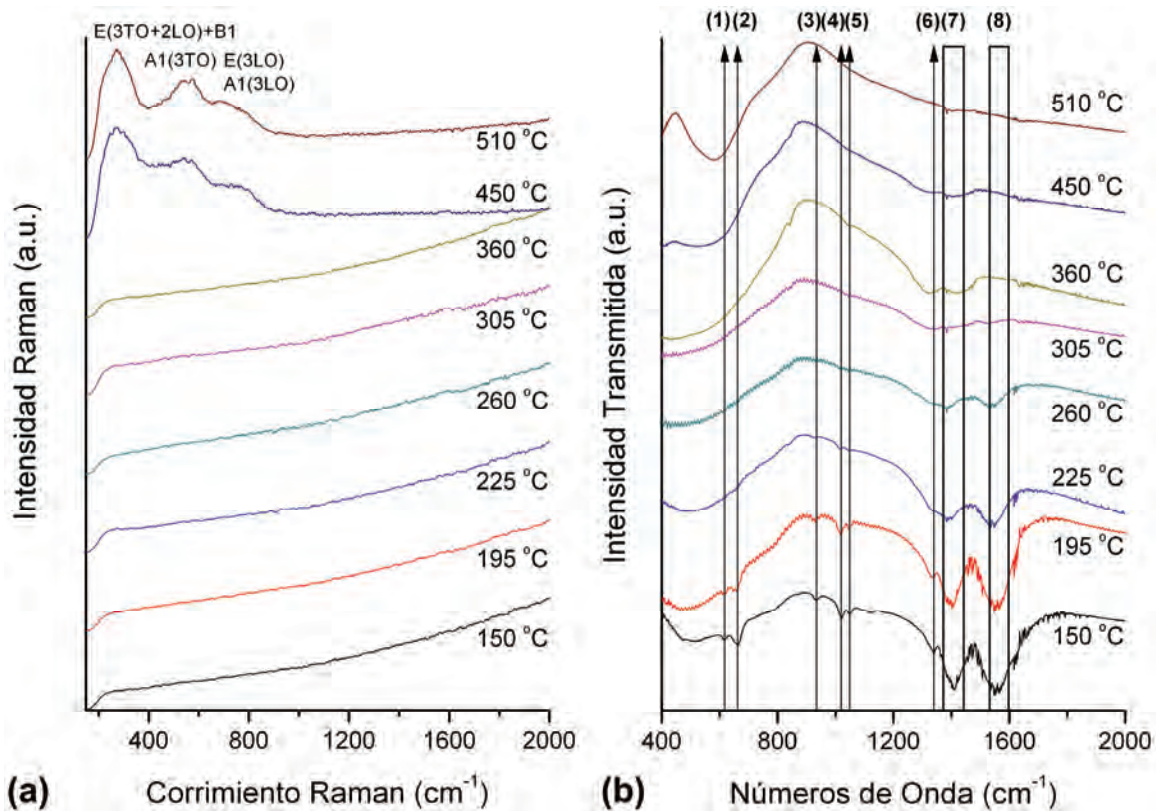


Figura 5.2: Transformaciones de fase involucradas en el proceso de cristalización según se detectan por las espectroscopías (a) Raman y (b) FT-IR. En este último caso se numeran las vibraciones remanentes iniciales, correspondientes al acetato y a los complejos metálicos quelados [8],[9].

Hasta los 225 °C puede verse que los espectros IR varían muy poco, las relaciones de intensidad entre los picos asociados a los modos continúan siendo aproximadamente las mismas y los espectros Raman muestran una notable ausencia de señal dada la alta presencia de especies orgánicas con enlaces π en las muestras. Después de esto, los espectros IR revelan la descomposición casi total de acetatos y una disminución de los complejos Metal:Acac mientras que la señal Raman aún muestra ausencia de señal hasta que, justo después del pico exotérmico asociado a la extinción de las especies orgánicas ($T = 450 \text{ °C}$),

comienzan a definirse mejor los modos activos Raman normalmente asociados a una PZT 53/47. Pasada esta temperatura, el análisis FT-IR muestra la formación y definición del modo A1(3TO) ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) que también caracteriza a la estructura deseada [10]-[13].

Otra visión del proceso en este intervalo de temperaturas puede apreciarse en la Figura 5.3 en la cual, además, se muestran imágenes SEM para dos de ellas.

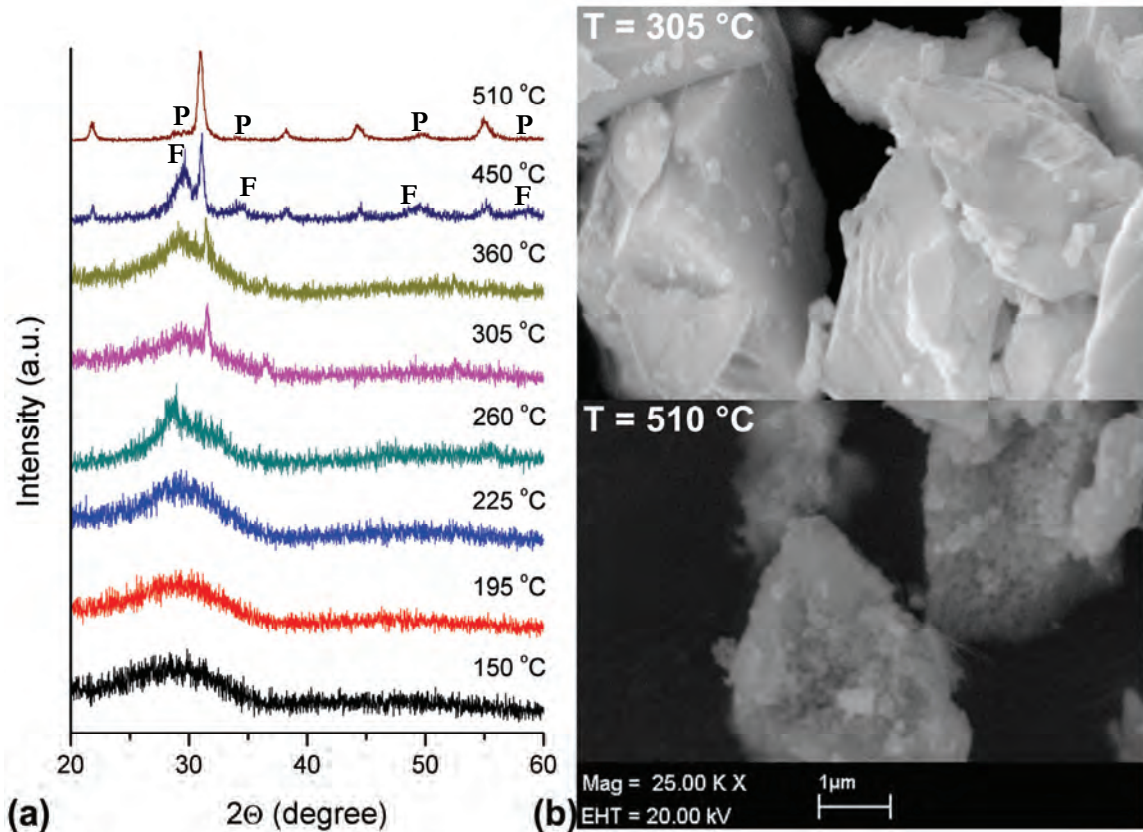


Figura 5.3: Evolución térmica de los polvos en estudio en el intervalo de temperaturas estudiados en esta sección: (a) patrones de difracción de Raxos X y (b) imágenes SEM en dos estadios del tratamiento. En (a) se han destacado los máximos de difracción correspondientes a la fase metaestable, altamente desordenada, Fluorita (F) y a la fase metaestable, más ordenada, Pirocloro (P). Nótese, en (b), la estructura tubular de los poros visibles para $T = 510 \text{ °C}$.

Los patrones de difracción ilustran claramente el paso de un material amorfo a uno con cierta cristalinidad. Dicha cristalinidad comienza a registrarse, como en el caso de los espectros Raman, para $T = 450 \text{ °C}$. No obstante, en estos patrones resalta la existencia de una franja de máximos de difracción en el entorno de los 28° que disminuye ostensiblemente su intensidad para $T = 510 \text{ °C}$. Dicha zona de máximos, que llega a competir en intensidad

con el de la estructura cristalina en formación, se suele asociar a una fase intermedia metaestable de la familia de las fluoritas. Esta fase se caracteriza por el desarreglo espacial de los átomos de oxígeno, sus vacancias y los cationes metálicos junto a algunos carbonatos u óxidos que puedan estar presentes en el material. Todo esto la convierte en una fase muy cercana a la amorfa pero un poco más ordenada localmente. Al desaparecer los carbonatos y al reaccionar, al menos parcialmente, algunos de estos óxidos, puede hablarse de la formación de una nueva fase, también metaestable, pero mucho menos desordenada que la fluorita anterior. Esta fase, de la familia de los pirocloros (Pyr), puede ser considerada como una fluorita ordenada de celda $2 \times 2 \times 2$ con vacancias de oxígeno y los cationes metálicos; visto de otro modo, también puede considerarse como una celda doble de perovskita no estequiométrica. Hacer esta diferenciación entre fluorita y pirocloro suele ser, en muchos casos, una sutileza puesto que generalmente suele hablarse de la fase pirocloro como la antecesora de la perovskita en la cristalización de la familia de materiales PZT; fluorita y pirocloro son consideradas, no sin razón, la misma estructura. No obstante, lo anterior no es cierto con todo rigor y vale la pena señalarlo. Para más información, en la Figura 5.3 se señalan los máximos de difracción correspondientes a las estructuras cúbicas fluorita y pirocloro indizadas según se reporta en [14] ($a = 5.25 \text{ \AA}$) y en [15] ($a = 10.48 \text{ \AA}$), respectivamente.

El énfasis en el análisis de la cristalización de estos materiales se fundamenta en la naturaleza centrosimétrica de la celda elemental de los pirocloros lo cual los convierte en materiales de poco interés para aplicaciones ferroeléctricas pues, aun cuando existan en forma de fase minoritaria, empobrecen y degradan la respuesta ferro/piezo de los policristales.

Habiendo visto esto, e integrando los resultados mostrados hasta aquí, puede decirse que a partir de los $510 \text{ }^\circ\text{C}$ puede hablarse de formación de fase mayoritaria del tipo perovskita (aunque con pirocloro y pequeñas cantidades de óxidos metálicos remanentes). Para esto fue necesaria la eliminación total de los residuos orgánicos y la formación de compuestos intermedios (óxidos y carbonatos de los metales involucrados).

De las imágenes SEM mostradas en la figura anterior, en las cuales se aprecia la pobre cristalinidad de los polvos, es de notar la particular porosidad de la muestra a $510 \text{ }^\circ\text{C}$, poco después del pico exotérmico asociado a la combustión de las especies orgánicas, resultando

en la eliminación de CO_2 . La distribución tubular y muy uniforme de dichos poros nos hace pensar en el resultado de la descomposición y posterior evaporación de dichas especies.

5.3.2.2. $550 \leq T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$

De manera análoga a la del subepígrafe anterior, los espectros Raman y FT-IR para los polvos bajo estudio son mostrados en la Figura 5.4.

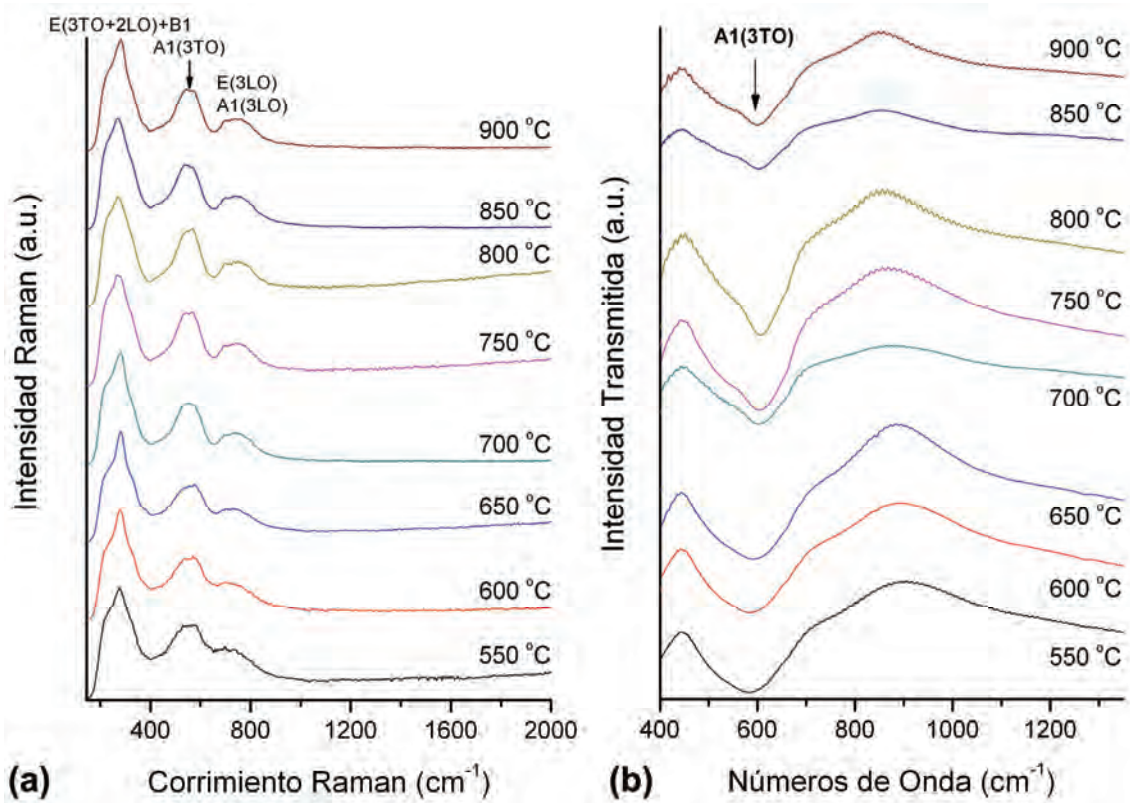


Figura 5.4: Espectros vibracionales (a) Raman y (b) FT-IR para los polvos en la fase final de la cristalización.

En la misma se observa la evolución térmica de los polvos en este segundo intervalo de temperaturas. Ciertamente, los cambios espectrales en ambos casos no son tan notables como en el primer intervalo estudiado antes.

En el caso de los espectros de FT-IR, Figura 5.4(b), se observa la única banda activa IR para una $\text{PZT-R3m}/C_{3v}^5$ en el intervalo analizado [$A_1(3\text{TO})$]. Dicha banda, asociada a las vibraciones extensionales de los octaedros BO_6 de la estructura perovskita se corre ligeramente a mayores frecuencias a la vez que se va estrechando según se calientan los

polvos. Un corrimiento a mayores frecuencias sugiere una estructura octaédrica más compacta mientras que un estrechamiento de la banda es indicativo de un mejor ‘entorno’ alrededor del octaedro [16]. Para que se entienda mejor, lo anterior puede visualizarse en términos de dos estructuras octaédricas independientes vibracionalmente: ZrO_6 y TiO_6 ; ambas implicarían dos bandas bien diferenciadas que, a medida que se van acoplando, tenderían a hacerse una sola; esto, a nivel composicional, hablaría de una estequiometría lo más cercana posible a la deseada. Así, la banda más estrecha de todas corresponde a $T = 800$ °C, temperatura indicativa de una óptima cristalización para el sistema.

Los espectros Raman muestran bandas que se van definiendo mejor según se calienta y, aunque el razonamiento anterior acerca de la relación “estrechamiento de bandas / mejor cristalinidad” sigue siendo válido, no podemos sacar conclusiones de los espectros mostrados, excepto hacer notar que el modo discutido antes, activo IR y también Raman, tiende también a estrecharse, aunque menos perceptiblemente.

Debido a esto, y con el fin de conocer la evolución de las bandas por debajo de 300 cm^{-1} , analizamos también los espectros Raman Anti-Stokes para las mismas muestras y dichos resultados son mostrados en la Figura 5.5. En la gráfica se aprecia la mejor definición de algunos modos propios de la perovskita final según aumenta la temperatura a la vez que se visualiza mejor el ensanchamiento de los mismos. En particular puede verse con cierta claridad la evolución térmica del modo ‘blando’ $E(1TO)$ y la tendencia a aumentar la intensidad relativa de la vibración asociada a este modo: a partir de $T = 700$ °C se comienza a observar una mayor presencia de dicho modo en la cuasi-banda formada por los modos $E(1TO)$ y $E(1LO)$. Esta cuasi-banda, dicho sea de paso, muestra una tendencia a estrecharse ligeramente con el calentamiento sin llegar a resolverse del todo. Este comportamiento ha sido reportado para algunos sistemas ferroeléctricos y para cristalitas nanométricas con $D_c < 27$ nm para los cuales se suele verificar el ‘ablandamiento del modo blando’ haciendo referencia a la tendencia de este modo a disminuir su frecuencia de aparición con el tamaño de la cristalita a la vez que se tiende a solapar con el $E(1LO)$ [11]. La causa de este efecto suele estar vinculada con el supuesto aumento de las tensiones intrínsecas en sistemas de cristalitas lo suficientemente pequeñas. De ahí que la disminución del tamaño promedio de las cristalitas sea un factor importante en la alteración del balance entre las fuerzas de largo y corto alcance.

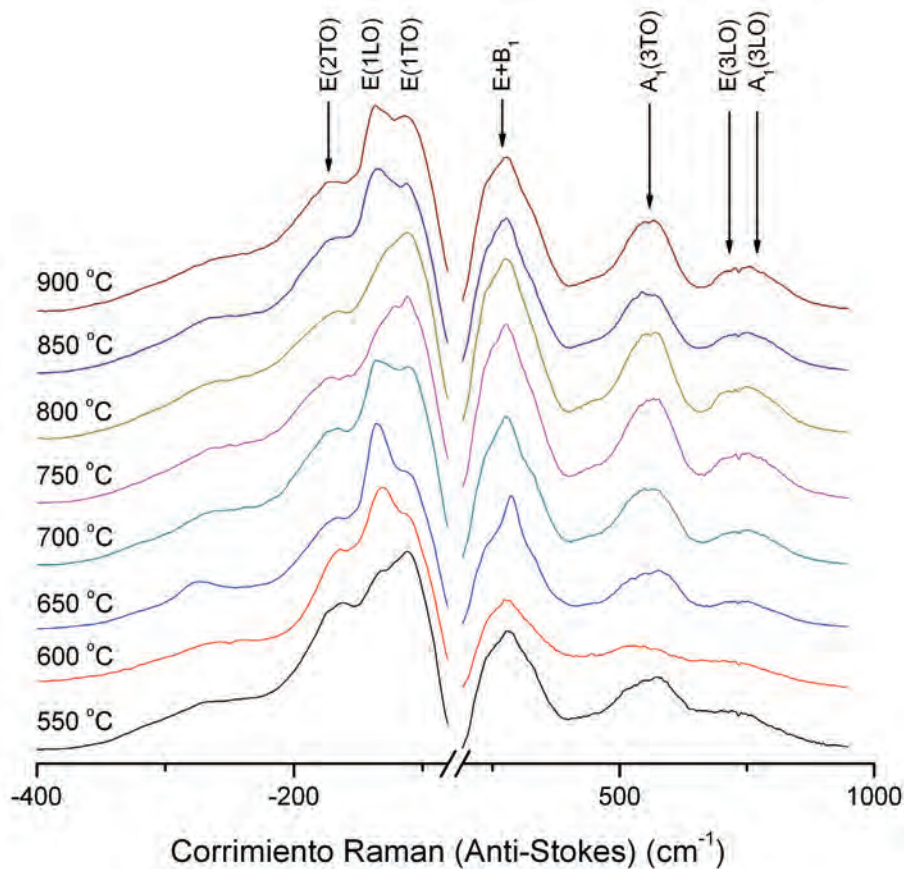


Figura 5.5: Espectros Raman (Anti-Stokes) para temperaturas superiores a los 550 °C. Se observan con más detalle las transformaciones asociadas a la cristalización final del material.

Una observación minuciosa de la Figura 5.5 podría revelar también la evolución de un ‘hombro’ alrededor de los 330 cm^{-1} : desaparece para $T = 750 \text{ °C}$ para después volver a aparecer, casi imperceptiblemente, a $T = 850 \text{ °C}$. Dicho ‘hombro’ suele ser la evidencia visual más rápida del investigador para desechar, o verificar, la existencia de las fases tetragonal o cúbica del mismo material [13]. En este caso, pese a que esa segunda fase parece ser de un porcentaje poco considerable, este ‘hombro’ pudiera estar relacionado con la presencia de algún tipo de Pyr que desaparece cerca de la cristalización y reaparece después debido al probable déficit de plomo producto de la evaporación del mismo a 850 °C. Este hecho será retomado en el estudio que sigue a continuación.

La parte conclusiva de este estudio se basa en el análisis de los patrones de difracción de Rayos X combinado con la microscopía SEM para las muestras en estudio. Los difractogramas se muestran en la Figura 5.6(a) y en los mismos se hace visible la presencia de una única fase perovskita (Per) romboédrica que va haciéndose cada vez más mayoritaria

según se calienta al material. Además de esta fase, también se detectó para todas las temperaturas, excepto para $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, una ínfima cantidad de fase Pyr (%Pyr $\sim 1\%$) que resalta sobre todo por su máximo de difracción más intenso en el entorno de los 28.5° , ver Figura 5.6(b).

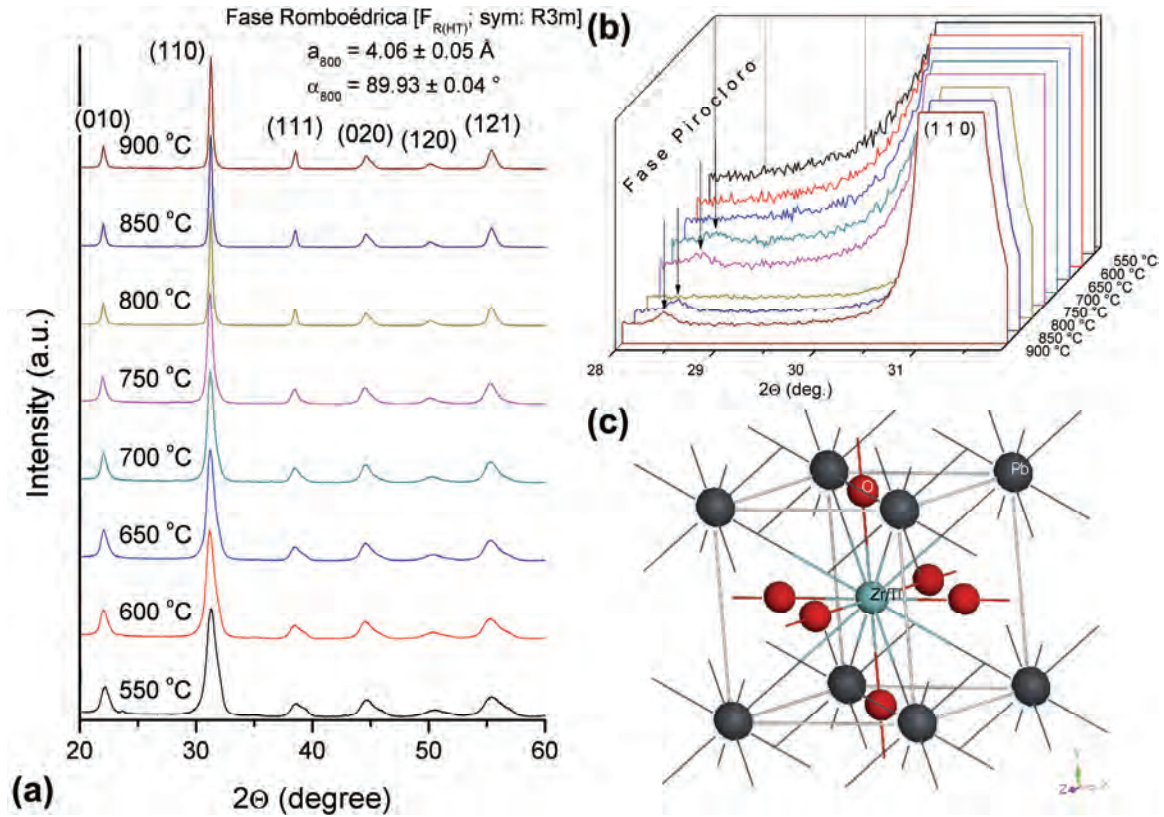


Figura 5.6: Cristalización del sistema PZT 53/47 en las etapas finales del proceso: (a) Patrones de difracción de Rayos X, (b) difractogramas ampliados en la zona de mayor población de fase Pyr y (c) visualización de la estructura obtenida para $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ modelada en MS Modeling v.3.2.0.0, Accelrys Software, Inc.

Como puede verse directamente de dicha figura, la temperatura de tratamiento que garantiza una mejor cristalización en la fase perovskita deseada es $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Las caracterizaciones anteriores también han arrojado mejores resultados para dicha temperatura y consideramos que es un resultado coherente con numerosos reportes para sistemas similares en condiciones equivalentes [17]-[19].

Para $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ se determinó posteriormente el parámetro de red (a_{800}) y el ángulo (α_{800}) según lo descrito anteriormente y ambos resultados son mostrados en la Figura 5.6(a). Más adelante se simuló la celda elemental obtenida gracias al programa MS Modeling

(v.3.2.0.0, Accelrys Software, Inc.) a través de sucesivas optimizaciones de la energía y de la geometría de la configuración atómica propuesta. El resultado se muestra en la Figura 5.6(c).

Como también se dijo antes, analizamos en este trabajo la evolución del tamaño de cristalita en nuestros polvos para todas las temperaturas y para todas las líneas espectrales excepto la (1 2 0) pues, como se ve, posee muy baja intensidad. Es necesario aclarar que, como para este cálculo nos basamos en la fórmula de Scherrer, el tamaño de cristalita reportado no corresponde al de una fase en particular sino que es un promedio del tamaño de las cristalitas de todas las fases involucradas [2]. Cabe de paso aclarar que, según el reporte metroológico de Uvarov y Popov [20], el método de Scherrer arroja muy buenos resultados para tamaños medios de cristalitas hasta del orden de 35 nm.

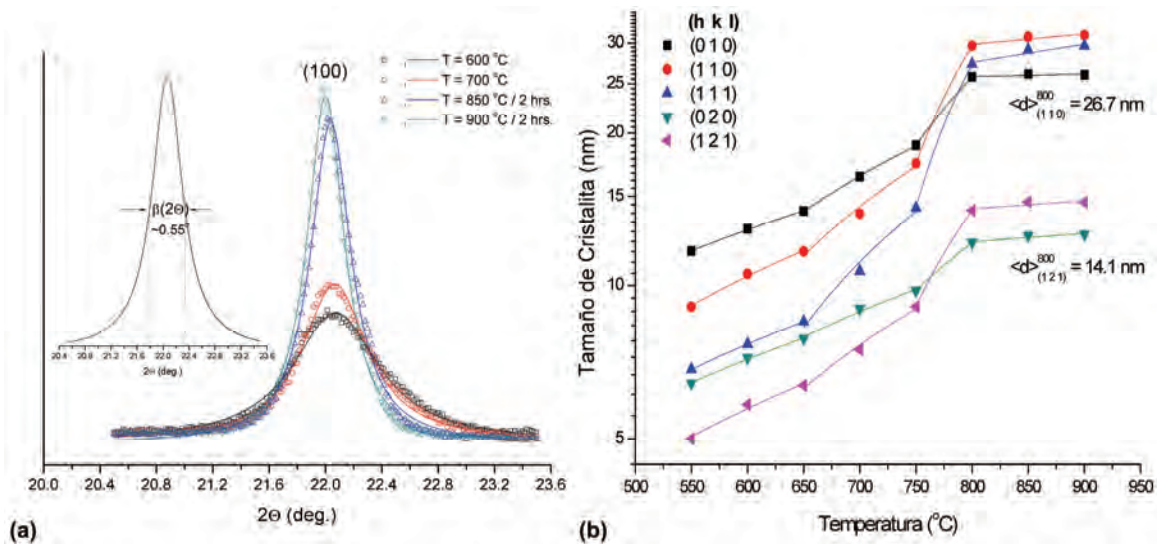


Figura 5.7: Tamaño medio de cristalita de los polvos en estudio para cada línea espectral y para cada temperatura. (a) A manera de ilustración se muestran los ajustes lorentzianos a los perfiles de una de las reflexiones y la determinación del parámetro $\beta(2\theta)$. (b) Evolución del tamaño de cristalita durante el proceso de cristalización de los polvos.

La Figura 5.7(a) ilustra claramente el método usado para determinar el cálculo del tamaño de cristalita. Como se aprecia, los ajustes lorentzianos hechos a cada máximo de difracción fueron usados para determinar el ancho total a la mitad de la altura (FWHM o $\beta(2\theta)$) y se procedió luego a utilizar la fórmula de Scherrer. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.7(b). Según lo observado, la evolución del tamaño medio de cristalita en el proceso analizado puede dividirse, *grosso modo*, en 2 etapas bien diferenciadas: (i) crecimiento tensionado de la cristalita (hasta $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$) y (ii) relajación de las tensiones y estabilización del tamaño (a partir de la cristalización completa del material para $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$).

En la primera etapa, que incluye fundamentalmente el crecimiento del grano (la nucleación ya había comenzado en el primer intervalo de temperaturas analizado en el subepígrafe anterior) y el crecimiento de las cristalitas ferroeléctricas, es notable la existencia de tensiones que, en este caso, se hacen visibles a través de la dependencia del tamaño de cristalita con la línea espectral analizada. Un análisis basado en la gráfica de Williamson-Hall sería apropiado en casos como este para cuantificar el valor de las microtensiones presentes en el proceso y hacer un análisis más exhaustivo del mismo [2]. Dicho análisis, aunque recomendable, no es un objetivo del presente capítulo y por tanto no será hecho aquí.

Según se aumenta la temperatura de tratamiento de los polvos, la dependencia antes comentada se hace menos notable hasta que, cuando el sistema cristaliza totalmente y desaparecen las tensiones, se detecta cierta anisotropía en el tamaño de cristalita asociada a las direcciones cristalográficas $(h\ 1\ l)$ y $(h\ 2\ l)$. Esta anisotropía implica, como se ve, que en la dirección cristalográfica $(h\ 1\ l)$ el tamaño de cristalita sea casi el doble que en la $(h\ 2\ l)$. Este hecho puede deberse a la existencia de arreglos hexagonales de celdas romboédricas en $(h\ 1\ l)$ lo cual implicaría la existencia de textura asociada a una familia de planos entre los cuales se encuentra la dirección de polarización intrínseca a nivel de celda elemental $[1\ 1\ 1]$. No obstante, este hecho tampoco será tratado aquí con profundidad. Baste decir que, debido a esto, el valor de tamaño medio de cristalita que generalmente se reporta en estos materiales es el correspondiente a la dirección $(1\ 2\ 1)$ que, como se ve en la gráfica, es de 14.1 nm.

Pese al pequeño tamaño de la cristalita obtenida y a la relativa estabilidad que alcanza pasada la temperatura de cristalización, es importante analizar lo que sucede con el tamaño de grano en función de la temperatura. La evolución morfológica de los granos en el intervalo de temperaturas analizado puede verse en la Figura 5.8.

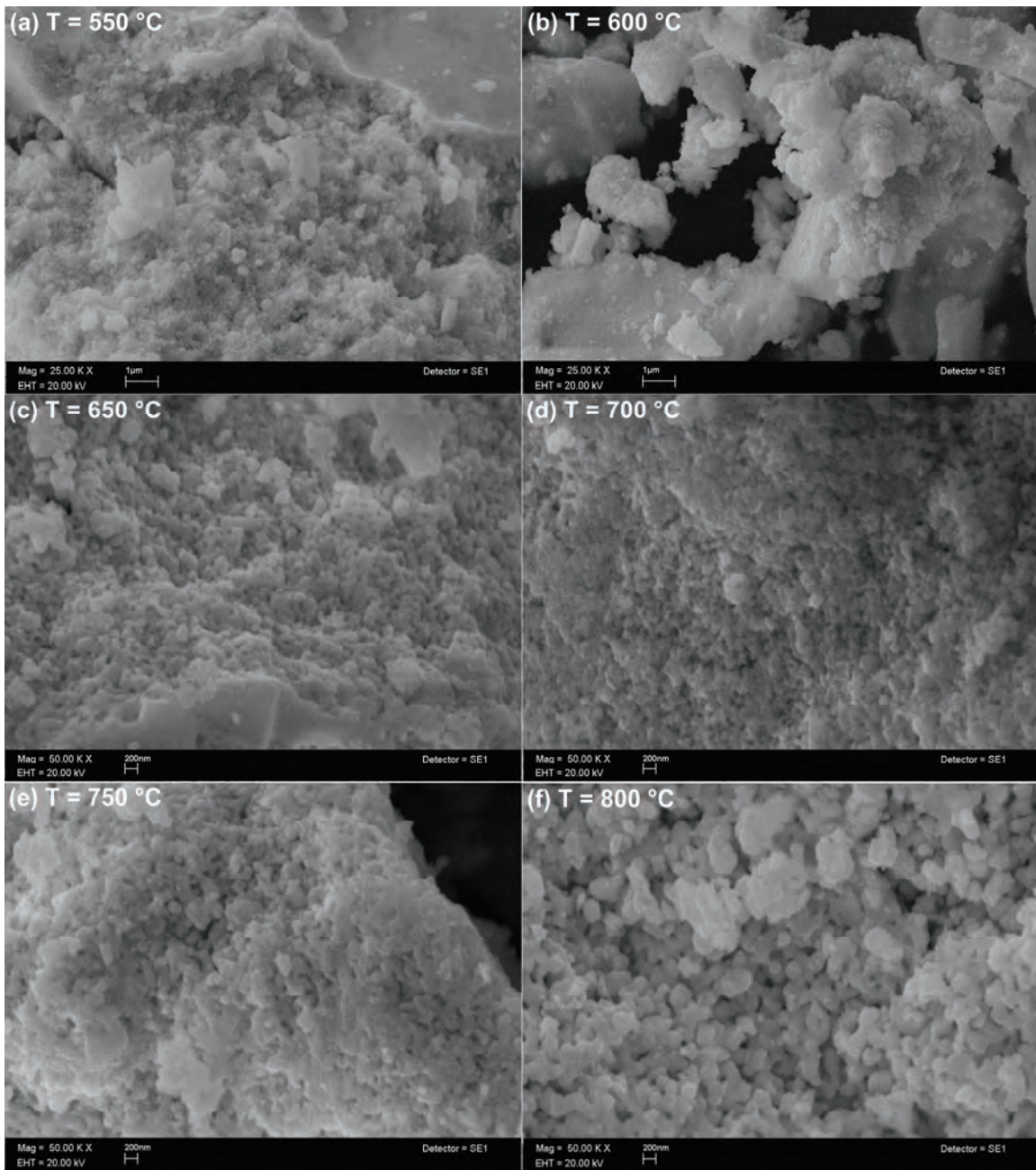


Figura 5.8: Evolución morfológica de los polvos en estudio según son tratados a diferentes temperaturas. Nótese el cambio de magnificación de (b) a (c) y el pequeño tamaño de grano obtenido con notable grado de cristalinidad.

Como se aprecia, a partir de los $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ se comienza a definir una estructura granular de aceptable uniformidad aunque con bordes irregulares que van suavizándose con la temperatura a la vez que se convierten en las clásicas facetas que evocan un arreglo romboédrico (o hexagonal, según se aprecie) de celdas elementales. Para $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ el

arreglo granular se muestra con notable uniformidad morfológica y tamaño promedio de grano $D_G < 300$ nm lo cual consideramos un resultado notable de este trabajo si se compara con los tamaños reportados en trabajos similares [17]-[19], [21]-[24].

Para $T = 850$ °C, Figura 5.9(a), se aprecia cierta coalescencia granular, señal de un proceso de crecimiento de grano que fue interrumpido y que necesitaría más de 2 horas para completarse. Sin embargo, para $T = 900$ °C, Figura 5.9(b), este proceso parece haberse completado resultando en granos con excelente morfología y de tamaño promedio $D_G < 500$ nm.

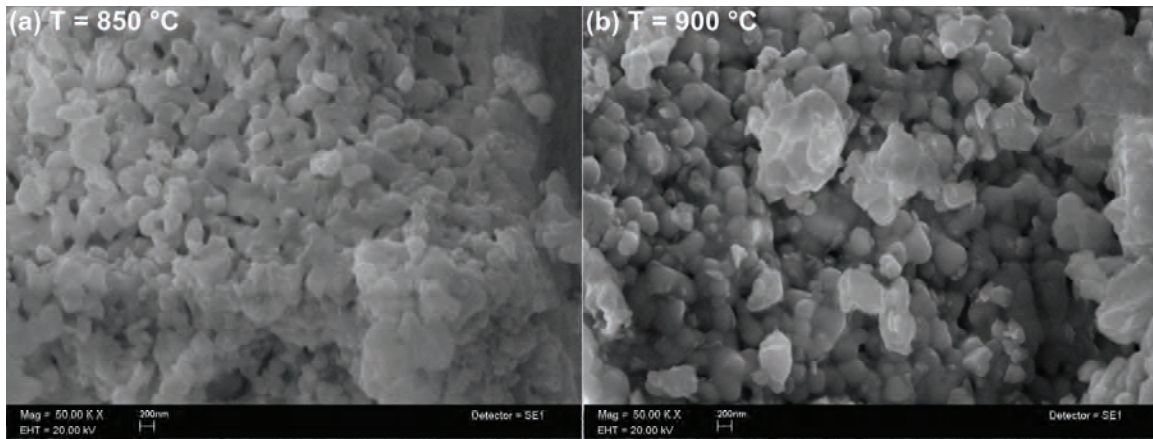


Figura 5.9: Imágenes SEM obtenidas para los arreglos granulares del material estudiado tratado a temperaturas superiores a la de cristalización. En (a) se puede apreciar la coalescencia granular, resultante en el crecimiento de grano que se aprecia en (b).

De cualquier manera, para ambas temperaturas de trabajo se ha verificado la existencia de una segunda fase del tipo Pyr, como ya se vio antes en la Figura 5.6, cuya presencia es debida, básicamente, a la evaporación del PbO para $T > 850$ °C. Tomando en cuenta lo indeseado de este hecho y los pequeños tamaños de grano obtenidos hasta este punto, vale la pena, según nuestro punto de vista, analizar brevemente la obtención de arreglos de granos submicrométricos con tamaño controlado mediante la adición de acetato de plomo (II) extra en la solución precursora.

5.3.3. Efecto de la no-estequiometría del Plomo

Como fue descrito con anterioridad, se consideraron en este estudio tres adiciones no estequiométricas de Pb: (i) 1%, a la cual nos referiremos como PZT1, (ii) 2%, PZT2 y (iii)

5%, PZT5. Como la evolución térmica de los polvos amorfos precursores transcurre por etapas similares a las discutidas con anterioridad, elegimos basar el análisis esta vez en los difractogramas de Rayos X y la microscopía SEM de los polvos tratados a 850 °C y a 900 °C durante 1, 2, 3 y 4 horas en cada caso. Sin embargo, decidimos mostrar solamente las etapas más significativas de los tratamientos térmicos pues consideramos que sería abrumador y poco útil discutirlos todos. Consecuentemente, las figuras que se muestran en las páginas que siguen pretenden ser lo suficientemente explícitas; en ellas aparecen los difractogramas de los polvos estudiados para las temperaturas y tiempos escogidos seguidos de las imágenes SEM para los mismos estadios. Los patrones de difracción, por su parte, han sido indizados asumiendo la presencia de las fases más esperadas en nuestras muestras; valga decir que de las mismas sólo se han indizado los picos más significativos. Además de esto, en cada difractograma se muestra un recuadro interior en el que se ha ampliado la zona $28^\circ < 2\theta < 33^\circ$ pues es la que comprende los picos de mayor intensidad de nuestra estructura y, de paso, los de mayor intensidad de la indeseada fase Pyr, como vimos antes.

Del análisis de las figuras mostradas pueden sacarse algunas conclusiones importantes. Ante todo, mencionar algo que ciertamente es esperado: al aumentar la cantidad de Pb añadido aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento para poder extraer el Pb extra y obtener la estructura cristalina deseada.

Por otra parte, la adición extra de Pb y el efecto no estequiométrico que conlleva provocan una notable separación de fases antes de cristalizar en la estructura perovskita de PZT deseada; como se ve, en las figuras se han identificado supuestos compuestos intermedios (PZT romboédrica, PZT tetragonal, titanato de circonio, óxido de circonio y titanato de plomo) pero también hay, entre las muchas fases implicadas, algunas especies de PZT no estequiométricas identificadas como Pyr en las figuras, óxido de plomo y plomo metálico (no mostrados). Como es de esperarse, la presencia de dichas fases intermedias aumenta con el contenido de Pb hasta que, para la muestra PZT5, es evidente la necesidad de un régimen de mayores temperaturas y tiempos para poder alcanzar la completitud de la cristalización. La muestra PZT2, no obstante, tampoco cristaliza con la calidad deseada. Solamente la PZT1 presenta una fase de pura estructura perovskita PZT aunque hay que señalar la mixtura bifásica R+T, ambas ferroeléctricas.

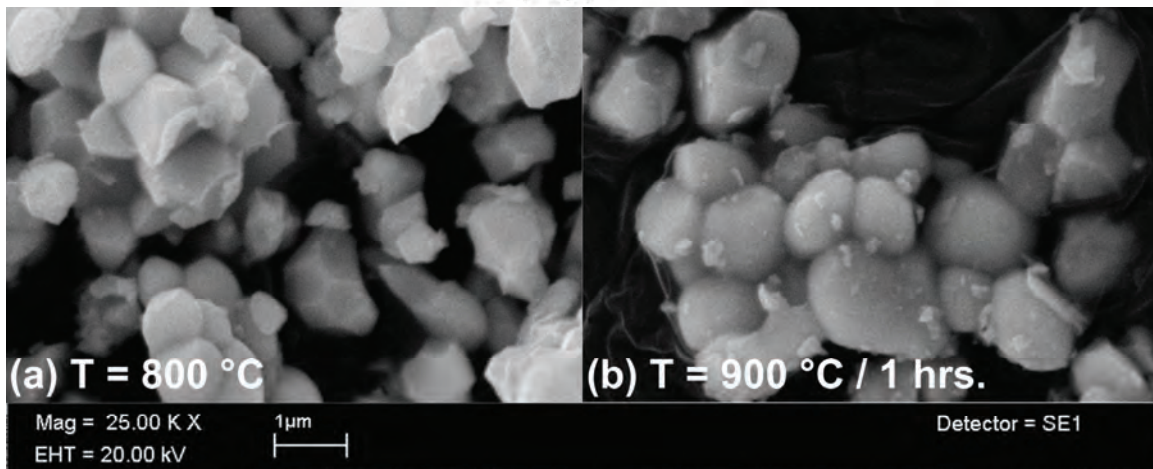
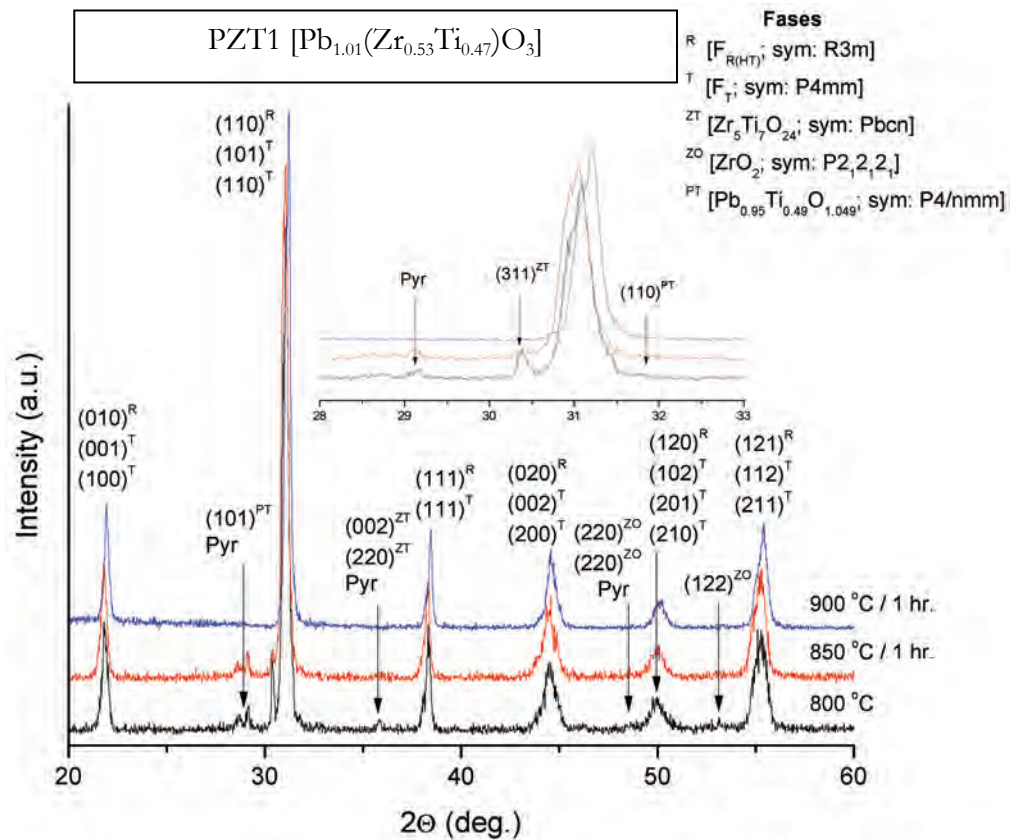


Figura 5.10: Patrones de difracción de Rayos X para la muestra PZT1 tratada a las temperaturas en estudio y durante el mismo tiempo. En (a) y (b) se muestran las imágenes SEM para los mismos polvos vistos anteriormente. Lamentablemente, no poseemos imágenes para la muestra PZT1 - 850 °C / 1 hrs.

Atendiendo a la morfología de los arreglos granulares de estos materiales, como se aprecia, el razonamiento anterior puede aplicarse de idéntica manera. Solamente la muestra PZT1 presenta una estructura de granos llamativa, con facetas bien conformadas y de tamaño uniforme. El resto de los polvos muestra arreglos poco uniformes atendiendo tanto

al tamaño de los granos como a su forma. No obstante, atendiendo a la evolución del tamaño de grano en cada caso, puede inferirse que, al usar mayores temperaturas y tiempos que los estudiados, el crecimiento de grano asociado resultaría en estructuras micrométricas, algo que se aleja de los objetivos de este trabajo.

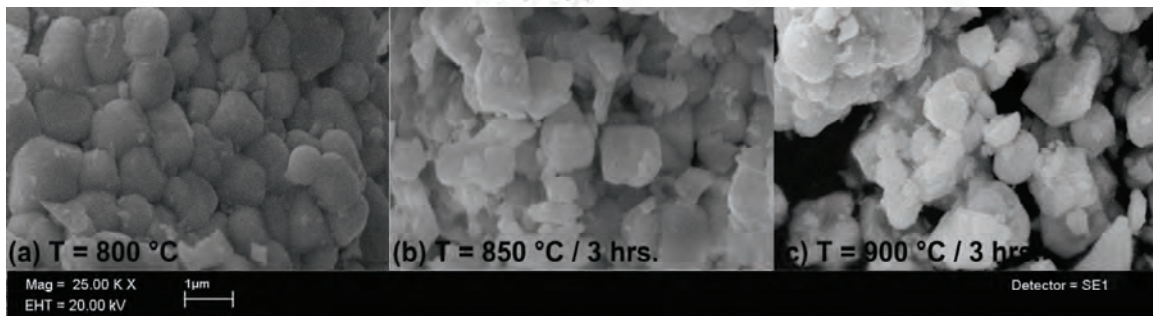
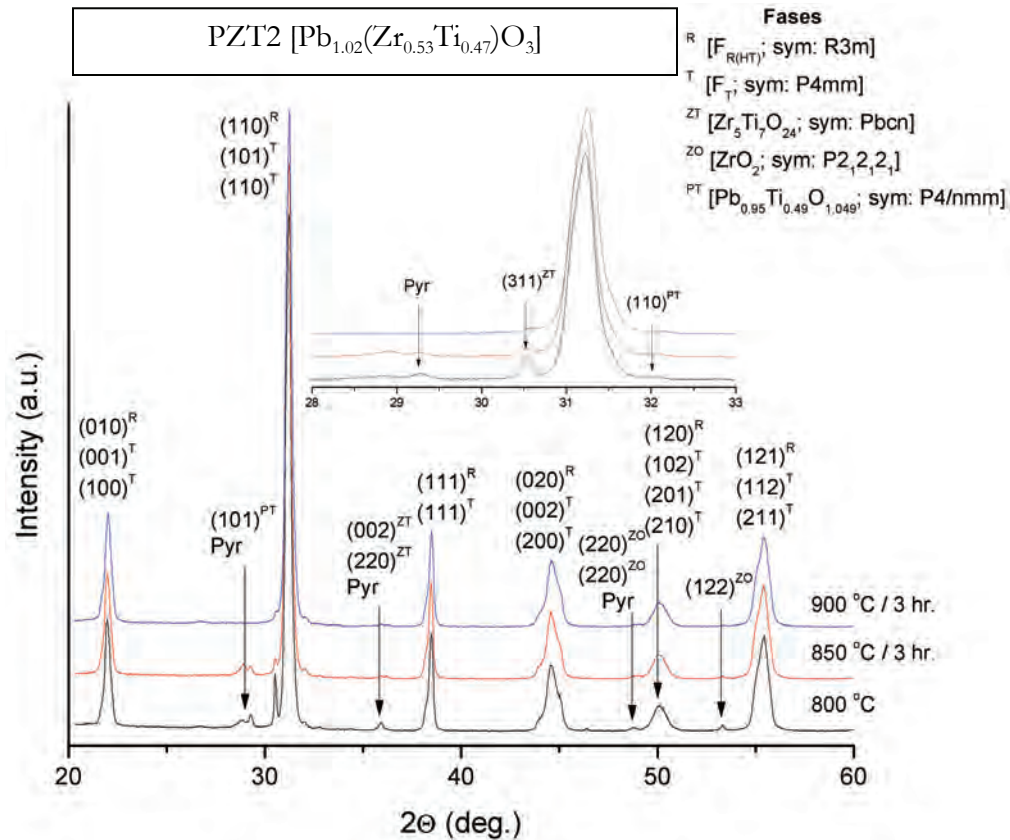


Figura 5.11: Patrones de difracción de Rayos X para la muestra PZT2 tratada a las temperaturas en estudio y durante el mismo tiempo. En (a), (b) y (c) se muestran las imágenes SEM para los mismos polvos vistos anteriormente.

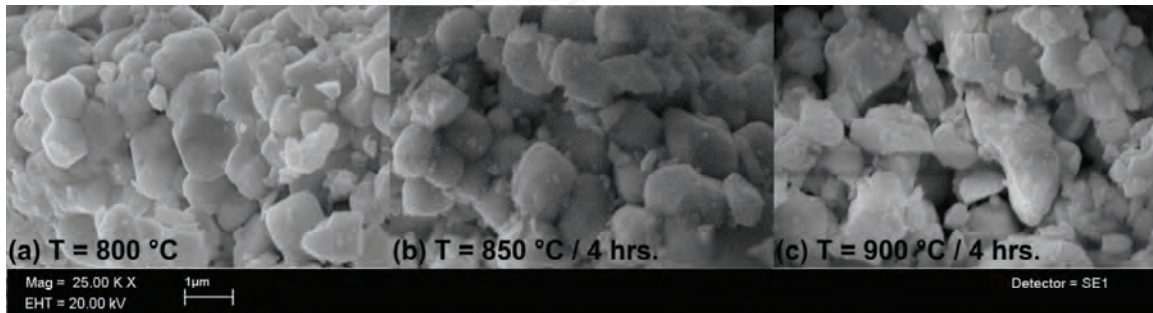
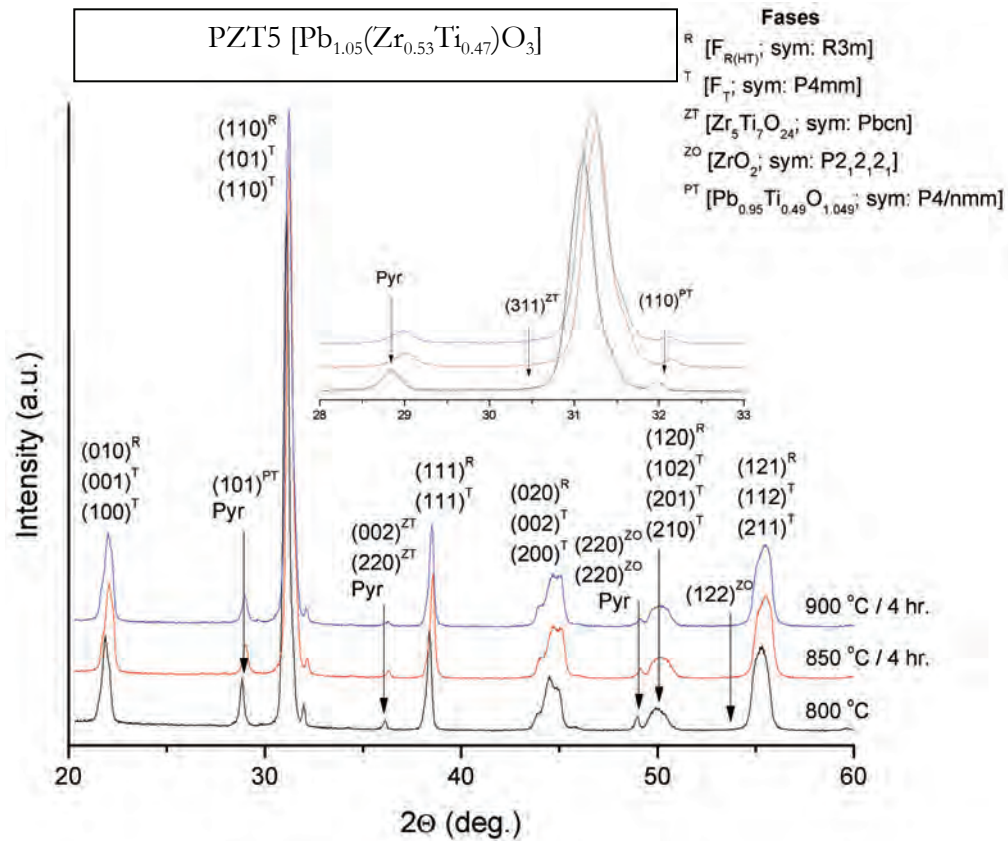


Figura 5.12: Patrones de difracción de Rayos X para la muestra PZT5 tratada a las temperaturas en estudio y durante el mismo tiempo. En (a), (b) y (c) se muestran las imágenes SEM para los mismos polvos vistos anteriormente.

Incluso, el tamaño de grano que se aprecia en la Figura 5.10 para la muestra PZT1 no está, rigurosamente hablando, muy por debajo del micrómetro. Cabe recordar ahora que es precisamente $D_G \sim 1\mu\text{m}$ el límite que usualmente se acepta en ferroeléctricos para la aparición de los efectos de tamaño [25].

Por tanto, según lo que hemos visto antes, regular el tamaño de grano a través de la adición extra de Pb no es el camino más indicado para lograr estructuras granulares submicrométricas. En la literatura especializada este tópico ha resultado ser de constante

interés [24],[26]-[31] pues hay consecuencias añadidas al hecho de adicionar Pb extra durante la síntesis química de los materiales más allá de la que acabamos de verificar.

Es bastante conocido que un exceso de Pb, de no optimizarse cuidadosamente, puede acumularse en las fronteras de grano y generar posteriormente un notable deterioro de las propiedades eléctricas de los materiales. Además de esto, la pérdida de Pb durante un sinterizado, así como la retención de Pb en una muestra sinterizada, pueden provocar la estabilización de una segunda fase debido a la diferencia de solubilidades de los óxidos de Ti y Zr en PbO. Según el reporte de Webster [26], el exceso de Pb puede ayudar a estabilizar una segunda fase de ZrO_2 en una matriz mayoritariamente compuesta por PZT con una razón Zr/Ti menor que la prevista estequiométricamente en la síntesis del material. Kakehawa [30] y Clark [28] han verificado la variación de la razón Zr/Ti cuando se ha añadido Pb extra y este cambio repercute, como comprobaron Roy y Sarah [24], en las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas del material, especialmente cuando trabajamos en la frontera de fase morfotrópica, como es el caso que nos ocupa. Es muy probable que esta sea la razón de la aparición de una mezcla bifásica R+T en nuestras muestras. Así mismo, las adiciones de Pb extra han resultado en mayores tamaños de grano que para materiales que no han sido modificados estequiométricamente [24],[31]. La evaporación del Pb en exceso durante la síntesis también ha sido la responsable de la creación de micro-inhomogeneidades que van en detrimento de las propiedades eléctricas del material [24].

Más allá de la complejidad de la reacción de estado sólido que genera, desde el punto de vista puramente estructural, el exceso añadido de Pb crea una competencia cinética entre (a) las razones de nucleación y crecimiento de la perovskita, (b) la razón de evaporación del Pb y (c) la razón de estabilización de la fase pirocloro. Como esta competencia cinética relaciona a tres procesos, todos térmicamente estimulados, es de esperarse que las características finales del material dependerán de las condiciones de procesamiento. Todo este manejo de procesos usualmente se lleva a cabo mediante regímenes de calentamiento cuidadosamente escogidos. Así, mediante el control de razones de calentamientos, temperaturas y tiempos, se pueden alcanzar la cristalinidad y fase deseadas. Pero, según se desean disminuir las dimensiones de los materiales a obtener, surgen algunas dificultades vinculadas con las razones de crecimiento de las fases y el descontrol del tamaño y la forma del grano, sobre todo a bajas escalas [31]. Esta parte del trabajo ha sido una prueba de ello y

ha verificado, de una forma o de otra, algunas de las desventajas asociadas a la ruptura de la estequiometría en aras de compensar los efectos asociados a la evaporación del Pb a altas temperaturas.

De esta forma, para lograr un tamaño de grano controlado en la escala submicrométrica, lo más recomendable sería apelar a otro método que tampoco es ajeno a los métodos cerámicos tradicionales: la atmósfera de control [27]. El trabajo pionero de Schwartz [31] da buena cuenta de algunas de las ventajas del uso de las atmósferas ricas en Pb en películas delgadas de PZT, especialmente usando PbO por poseer una mayor presión de vapor a las temperaturas de trabajo.

De todas formas, la investigación de los efectos de la adición de cantidades extras de Pb inferiores al 1% (ver Figura 5.10) junto a un estudio como el descrito anteriormente con atmósfera de control serán los pasos inmediatamente posteriores a este trabajo.

5.4. Conclusiones

En el trabajo expuesto en este capítulo se pudo hacer un estudio bastante detallado del proceso de cristalización de los polvos amorfos de PZT 53/47 obtenidos por sol-gel según se ha descrito. Los resultados analizados arrojaron una temperatura de cristalización de 800 °C para obtener una fase perovskita pura y, como resultado más destacable del capítulo, una distribución muy uniforme de tamaño de grano por debajo de los 300 nm con tamaño medio de cristalita por debajo de los 15 nm. Comparado con resultados para métodos de síntesis y sistemas semejantes, este resultado es sumamente alentador. Las muestras tratadas a mayores temperaturas muestran también una notable distribución de tamaño de grano, esta vez por debajo de los 500 nm, aunque la presencia de la fase Pyr no las hace atractivas para posteriores aplicaciones.

Posteriormente se analizó la cristalización de algunos polvos con adiciones no estequiométricas de Pb pretendiendo compensar las pérdidas de dicho elemento para $T > 850$ °C. Excepto para la adición más baja (1% Pb), los resultados mostraron estructuras de pobre cristalinidad y tamaño de grano algo mayores que 1 μm que evidencian (i) la enorme importancia de los regímenes térmicos durante el tratamiento, (ii) la complejidad de los pasos intermedios en la formación de una fase perovskita pura en presencia de exceso de Pb y (iii)

la necesidad de usar métodos alternativos para compensar el déficit de Pb durante la síntesis de arreglos granulares nanométricos de PZT.

Analizando estos resultados se propone un estudio futuro donde se realice un estudio similar para (a) adiciones no estequiométricas de Pb por debajo del 1% y (b) atmósferas de Pb controladas en lugar de adiciones no estequiométricas del catión.

Actualmente hay un artículo en elaboración sobre las cuestiones discutidas aquí.

5.5. Referencias

- [1] Kingery W.D., Uhlmann D.R. and Bowen H.K., *Introduction to Ceramics* (Wiley, New York, 1976)
- [2] Dinnebier R.E. and Billinge S.J.L. (eds.), *Powder Diffraction: Theory and Practice* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008)
- [3] Malic B., Kosec M., Arcon I. and Kodre A., “Homogeneity issues in chemical solution deposition of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2241-2246 (2005)
- [4] Caruso R., de Sanctis O., Frattini A., Steren C. and Gil R., “Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT thin films”, *Surf. Coat. Technol.* **122** 44–50 (1999)
- [5] Malic B., Kosec M., Smolej K. and Stavber S., “Effect of precursor type on the microstructure of PbTiO₃ thin films”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** 1345-1348 (1999)
- [6] Ion E.D., Malic B. and Kosec M., “Characterization of PbZrO₃ prepared using an alkoxide-based sol–gel synthesis route with different hydrolysis conditions”, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**(13-15) 4349-4352 (2007)
- [7] Cernea M., Montanari G., Galassi C. and Costa A.L., “Synthesis of La and Nb doped PZT powder by the gel-combustion method”, *Nanotechnology* **17** 1731-1735 (2006)
- [8] Hardy A., Van Werde K., Vanhoyland G., Van Bael M.K., Mullens J. and Van Poucke L.C., “Study of the decomposition of an aqueous metal–chelate gel precursor for (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ by means of TGA–FTIR, TGA–MS and HT-DRIFT”, *Thermochim. Acta* **397**(1-2) 143-153 (2003)
- [9] Schwartz R.W., Voigt J.A., Boyle T.J., Christenson T.A. and Buchheit C.D., “Control of Thin Film Processing Behavior Through Precursor Structural Modifications”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **16** (5) 1045-1056 (1995)
- [10] Petzelt J. and Ostapchuk T., “Infrared and Raman spectroscopy of some ferroelectric perovskite films and ceramics”, *J. Optoelectron. Adv. M.* **5**(3) 725-733 (2003)
- [11] Meng J.F., Katiyar R.S., Zou G.T. and Wang X.H., “Raman Phonon Modes and Ferroelectric Phase Transitions in Nanocrystalline Lead Zirconate Titanate”, *Phys. Status Solidi A* **164** 851-862 (1997)

- [12] Burns G. and Scott B.A., "Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ System", *Phys. Rev. Lett.* **25**(17) 1191-1194 (1970)
- [13] Camargo E.R., Leite E.R. and Longo E., "Synthesis and characterization of lead zirconate titanate powders obtained by the oxidant peroxo method", *J. Alloy. Compd.* **469**(1-2) 523-528 (2009)
- [14] Wilkinson A.P., Speck J.S., Cheetham A.K., Natarajan S. and Thomas J.M., "*In Situ* X-ray Diffraction Study of Crystallization Kinetics in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT, $x = 0.0, 0.55, 1.0$)", *Chem. Mater.* **6** 750-754 (1994)
- [15] Kwok C.K. and Desu S.B., "Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.* **60** 1430-1432 (1992)
- [16] Lakeman C.D.E., Xu Z. and Payne D.A., "Rapid Thermal Processing of Sol-Gel Derived PZT 53/47 Thin Layers", ISAF '94: Proceedings of the Ninth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 404-407 (1995)
- [17] Linardos S., Zhang Q. and Alcock J.R., "An investigation of the parameters effecting the agglomerate size of a PZT ceramic powder prepared with a sol-gel technique", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 231-235 (2007)
- [18] Su B., Ponton C.B. and Button T.W., "Hydrothermal and electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) films", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**(10-11) 1539-1542 (2001)
- [19] Sahoo B., Jaleel V.A. and Panda P.K., "Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators", *Mat. Sci. Eng. B* **126** 80-85 (2006)
- [20] Uvarov V. and Popov I., "Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials", *Mater. Charact.* **58** 883-891 (2007)
- [21] Tsai S.D., Suresh M.B. and Chou C.C., "Improvement in ferroelectric properties of PZT thick films prepared by a modified sol-gel technique using low temperature laser annealing", *Phys. Scr.* **T129** 175-179 (2007)
- [22] Zeng T., Dong X.L., Mao C.L., Chen S.T. and Chen H., "Preparation and properties of porous PMN-PZT ceramics doped with strontium", *Mat. Sci. Eng. B* **135** 50-54 (2006)

- [23] Praveenkumar B., Kumar H.H., Kharat D.K. and Murty B.S., “Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route”, *Mater. Chem. Phys.* **112** 31-34 (2008)
- [24] Roy S. and Sarah P., “Dielectric properties of chemically synthesized PLZT and PZT: diffused phase transition and effect of lead non-stoichiometry”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4668-4673 (2007)
- [25] Helbig U., “Size effect in low grain size neodymium doped PZT ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 2567-2576 (2007)
- [26] Webster A.H., Weston T.B. and Bright N.F.H., “Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(9) 490-491 (1967)
- [27] Kingon A.I. and Clark J.B., “Sintering of PZT Ceramics: I, Atmosphere Control”, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**(4) 253-256 (1982)
- [28] Kingon A.I. and Clark J.B., “Effect of PbO Content on Densification Kinetics”, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**(4) 256-260 (1982)
- [29] Baba-Kishi K.Z., Reaney I.M. and Barber D.J., “Transmission electron microscopy of second-phase particles in $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ Ferroelectric ceramics”, *J. Mater. Sci.* **25**(3) 1645-1655 (1990)
- [30] Kakegawa K., Matsunaga O., Kato T. and Sasaki Y., “Compositional Change and Compositional Fluctuation in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Containing Excess PbO”, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**(4) 1071-1075 (1994)
- [31] Lefevre M.J., Speck J.S., Schwartz R.W., Dimos D. and Lockwood S.J., “Microstructural development in sol-gel derived lead zirconate titanate thin Films: The role of precursor stoichiometry and processing environment”, *J. Mater. Res.* **11**(8) 2076-2084 (1996)

Capítulo 6. Conclusiones Generales

“Sólo sé que no sé nada; y esto cabalmente me distingue de los demás filósofos, que creen saberlo todo.”

Sócrates

El objetivo general de este trabajo de tesis ha sido optimizar un método de síntesis vía sol-gel para la obtención de granos submicrométricos (cientos de nanómetros) de PZT con el propósito de ser usados para el diseño y preparación de estructuras piezoeléctricas de baja dimensionalidad

Llegados hasta aquí, conviene hacer énfasis en los principales resultados mostrados a lo largo del trabajo.

De modo general puede decirse que se ha logrado optimizar un método de síntesis vía sol-gel para la obtención, con notable calidad morfológica final y repetitividad, de granos submicrométricos de PZT 53/47 que permiten ser usados en diversas aplicaciones futuras.

Este estudio, de modo parcial, nos obligó a estudiar con cierta profundidad todos los procesos involucrados en la síntesis química, la naturaleza de las partículas dispersas en el sol resultante y la ruta de cristalización hasta obtener la perovskita final. Gracias a estos estudios pudimos obtener resultados de suficiente calidad científica y de cierta novedad. Los resultados parciales más destacados serían:

1. Verificar la completa quelación de los alcóxidos metálicos durante la síntesis. Esta característica, a nuestro juicio, es fundamental para la estabilidad de las soluciones.

2. Estudiar la dependencia del tamaño de partícula dispersa con el tiempo de envejecimiento, la concentración y el pH. Aquí verificamos la gran estabilidad de las soluciones y, hasta donde sabemos, es el primer estudio sistemático de este tipo para sistemas y métodos de síntesis similares.

3. Hacer un estudio bastante detallado del proceso de cristalización de los polvos amorfos de PZT 53/47 y haber llegado a obtener granos de pura perovskita con tamaños inferiores a los 300 nm. Comparando con resultados reportados para métodos de síntesis y sistemas semejantes, este resultado merece destacarse.

4. Verificar lo inapropiado de las adiciones no estequiométricas de Pb para lograr un control de tamaño de grano por debajo de 1 μm en nuestro sistema cerámico. No obstante,

los resultados para el sistema PZT1 nos motivan a hacer un estudio con adiciones de Pb por debajo del 1%.

6.1. Recomendaciones

Como parte final de este trabajo, consideramos válido hacer algunas recomendaciones con vistas a trabajos futuros. Puede que no sea ocioso aclarar que el orden en que se muestran a continuación no debe vincularse en modo alguno con la relevancia de las mismas. Así, recomendamos:

1. Estudiar las características de los granos obtenidos en dependencia del contenido de Pb introducido no estequiométricamente en la síntesis para adiciones del catión por debajo de 1%.
2. Estudiar las características de los granos obtenidos mediante el control de la atmósfera de Pb cuando se sintetiza a temperaturas por encima de 850 °C.
3. A partir de este método, explorar de diversos modos la síntesis de otras estructuras nanométricas (nanotubos, nanoalambres, nanopelículas) por la vía de la deposición electroforética (EPD).
4. Hacer estudios similares al presentado aquí pero modificando al sistema PZT con dopantes duros y blandos.
5. Verificar y estudiar algún tipo de efecto de tamaño que puedan manifestar las muestras aquí estudiadas en sus características piezo/ferroeléctricas.
6. Explorar las propiedades piezo/ferroeléctricas de cerámicos convencionales sinterizados usando los polvos submicrométricos obtenidos.

ANEXOS

Anexo A. Breve análisis acerca de la posibilidad de la inserción electroforética de las partículas estudiadas en matrices de alúmina porosa

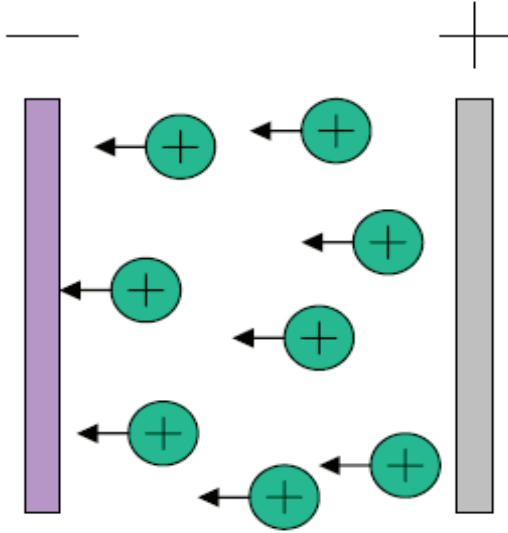
La síntesis de materiales cerámicos nanoestructurados usando plantillas porosas ha sido, por más de una década, un constante tema de estudio abordado desde diversas áreas del conocimiento. De manera general, en la síntesis de nanoestructuras ferroeléctricas tubulares, se parte de una solución sol-gel y de una plantilla nanoporosa, comúnmente alúmina. El método de obtención del material deseado ha sido heredado de las rutas tradicionales de obtención de óxidos metálicos nanotubulares. Los exitosos trabajos de Martín et al. [1],[2], han sentado las bases para este tipo de síntesis aunque, dependiendo del sistema en cuestión, las rutas propuestas por Martín han sufrido modificaciones más o menos notables [3]-[5]. Las plantillas nanoporosas usadas han sido comerciales [1]-[3] y/o ‘hechas en casa’ [1]-[3], existiendo más preferencia por estas últimas debido a la mejor distribución periódica de los poros y a la mayor uniformidad morfológica: espesor de la pared del poro, diámetro del poro, etc. [1],[2]. Por otra parte, el proceso de ‘llenado’ de estos nanoporos se ha logrado mediante diversas técnicas: inmersión simple del sustrato [2],[3],[6], llenado ‘al vapor’ [7] y electroforesis [8],[9]. Las ventajas de uno u otro método de llenado no son fáciles de predecir debido al gran número de parámetros que influyen a la vez en la calidad final del material. Como cabe esperar, la validación exitosa de un método sobre otro viene dada por la morfología del nanotubo obtenido, grado de cristalinidad, densidad y propiedades finales.

Analicemos de la manera más simple un llenado de poros por el método electroforético. De acuerdo a la naturaleza del método, se espera obtener un buen empaquetamiento de las partículas coloidales dentro del poro bajo la acción de un campo eléctrico. Esto presumiblemente implicaría mejores densidades en el material final y es este parámetro uno de los más importantes cuando se piensa explotar el efecto piezoeléctrico en muchas aplicaciones prácticas.

A continuación se muestra un modelo teórico de la deposición electroforética de partículas coloidales que, pese a su simpleza y a su carácter netamente macroscópico, sirve

para visualizar el peso de algunos parámetros característicos de las soluciones en la calidad final de la deposición.

Cuando las partículas coloidales con las que hemos estado trabajando se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico de corriente directa (ver figura) el campo de velocidades asociado debe obedecer:



i) las ecuaciones de Navier-Stokes:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \nabla \vec{\sigma} + \rho \vec{f} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{f}, \quad (\text{A.1})$$

y

ii) la ley de conservación de la masa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{u}) \quad (\text{A.2})$$

donde ρ es la densidad de la disolución, \vec{u} es el campo de velocidades asociado al movimiento del elemento diferencial de volumen de disolución, $\vec{\sigma}$ es el tensor de esfuerzos para el mismo elemento diferencial de volumen, \vec{f} representa las fuerzas másicas que actúan sobre dicho elemento, p es la presión, η es el coeficiente de viscosidad del fluido y t es el tiempo.

Asumiendo que las fuerzas másicas están dadas por la componente $E_{||}$ del vector campo eléctrico a lo largo de la superficie de carga, tenemos:

$$\vec{f} = \rho_e E_{||} \hat{z}, \quad (\text{A.3})$$

donde ρ_e es la densidad másica relativa a la carga eléctrica de la partícula. Resolviendo para partículas esféricas no interactuantes de radio a , la velocidad puede escribirse como:

$$\vec{u} = \left(\frac{q_0}{6\pi\eta a} \right) E \hat{z}, \quad (\text{A.4})$$

implicando que la movilidad electroforética μ puede ser expresada como:

$$\mu = \frac{q_0}{6\pi\eta a}. \quad (\text{A.5})$$

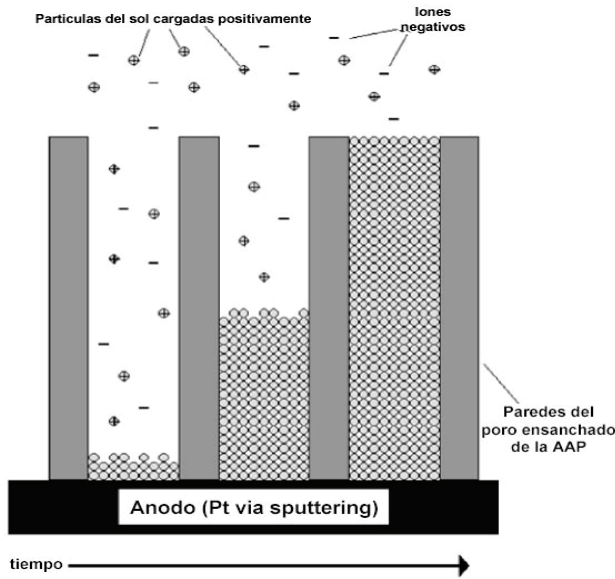
En la aproximación de Hückel-Onsager, se considera que partículas muy pequeñas se encuentran inmersas en un medio de baja constante dieléctrica implicando que $\kappa a \ll 1$. En este caso, la movilidad electroforética está dada por:

$$\mu = \frac{2\varepsilon_M Z_P}{3\eta} \quad (\text{A.6})$$

Cuando estas partículas móviles se depositan en un electrodo, implicarán un peso depositado (w) por unidad de área del electrodo. De acuerdo a un modelo simple desarrollado por Ishihara [10], Chen y Liu [11], este peso extra puede ser calculado por:

$$w = \frac{2\varepsilon_M Z_P}{3\eta} C \left(\frac{E}{L} \right) t = \mu C \left(\frac{E}{L} \right) t, \quad (\text{A.7})$$

donde C , L y t son la concentración de las partículas, la distancia entre los electrodos y el tiempo de deposición, respectivamente.

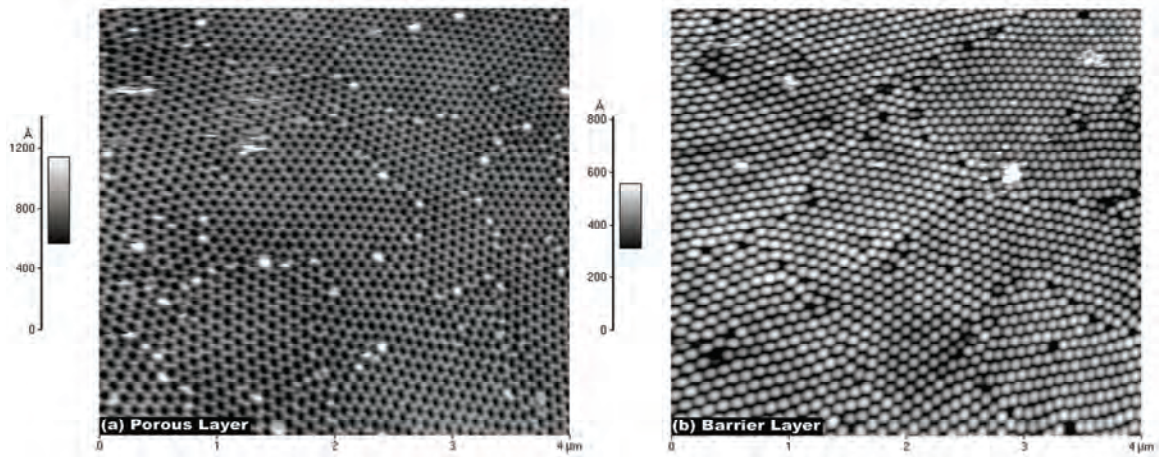


De acuerdo a este resultado, y observando la figura a la izquierda, es más fácil visualizar el proceso físico que se discute así como los numerosos factores que afectan la deposición electroforética (EPD) de partículas en un electrodo dado: Potencial Zeta, concentración, potencial aplicado, tiempo de deposición, viscosidad del medio (o tensión superficial) y la permitividad, tamaño de las partículas, etc.

Llegados a este punto vale la pena aclarar que, durante la síntesis de nanoestructuras en matrices de alúmina porosa vía EPD, el cuadro físico es un poco más complejo debido al pequeño tamaño del poro y, como ha señalado acertadamente Martin et al. [1],[2], a las posibles interacciones entre la partícula móvil cargada y los defectos aniónicos o catiónicos localizados en la pared interior del poro.

Una vez llegados a este punto y compendiando todos los resultados previos, especialmente los del Capítulo 4, vale la pena que nos preguntemos acerca de la posibilidad de la inserción electroforética de las nanopartículas mostradas en dicho capítulo en matrices

porosas de alúmina anódica (PAA) sintetizadas en nuestro laboratorio ($\langle \text{diámetro}_{\text{poro}} \rangle \sim 70$ nm). A modo de ilustración, una de estas plantillas se muestra en una imagen de AFM en la figura de abajo. La síntesis de las mismas ha sido descrita con detalle en [12].



De acuerdo a lo visto hasta ahora, las partículas son lo suficientemente pequeñas como para llenar los poros de la matriz de PAA; mas aún, las partículas siempre están cargadas positivamente, apropiadas para la deposición anódica, y las soluciones tienen una tensión superficial bastante parecida independientemente de los tiempos de envejecimiento o la concentración⁶.

Si tomamos en cuenta el simple, aunque muy descriptivo, razonamiento que nos llevó a deducir las ecuaciones (A.6) y (A.7), debería existir para cada concentración una relación óptima que relacione el campo eléctrico DC (E) y el tiempo de deposición (t). Esta relación permitiría el óptimo llenado de los poros de la matriz vía electroforesis y, huelga decir, implicaría una densidad de sinterizado óptima en los nanotubos de PZT una vez sintetizados.

La sugerencia de un estudio de este tipo, encaminado a la síntesis de nanotubos insertados en matrices de alúmina porosa y que nos ayude a determinar las mejores condiciones de síntesis, puede englobarse en la tercera de las recomendaciones que hacemos a este trabajo de tesis.

⁶ Por tratarse de una descripción puramente cualitativa, no son mostrados aquí los resultados de tensión superficial vs. tiempo de envejecimiento vs. concentración. Para ello puede consultarse: *Suárez-Gómez A., Saniger-Blesa J.M. and Calderón-Piñar F., "The effects of aging and concentration on some interesting Sol-gel parameters: A feasibility study for PZT nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices via electrophoresis", J. Electroceram. 22 136-144 (2009).*

Referencias del Anexo A

- [1] Martin C.R., “Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials”, *Chem. Mater.* **8** 1739-1746 (1996)
- [2] Lakshmi B.B., Patrisi C.J. and Martin C.R., “Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures”, *Chem. Mater.* **9** 2544-2550 (1997)
- [3] Hernandez B.A., Chang K.S., Fisher E.R. and Dorhout P.K., “Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ Nanotubes”, *Chem. Mater.* **14** 480-482 (2002)
- [4] Urban J.J., Yun W.S., Gu Q. and Park H., “Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanorods Composed of Barium Titanate and Strontium Titanate”, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(7) 1186-1187 (2002)
- [5] Valdés-Solís T., Marbán G. and Fuertes A.B., “Preparation of Nanosized Perovskites and Spinel through a Silica Xerogel Template Route”, *Chem. Mater.* **17**(8) 1919-1922 (2005)
- [6] Mishina E.D., Vorotilov K.A., Vasil’ev V.A., Sigov A.S., Ohta N. and Nakabayashi S., “Porous Silicon-Based Ferroelectric Nanostructures”, *J. Exp. Theor. Phys.* **95**(3) 502-504 (2002) [*Zhurnal Éksperimental’noi i Teoreticheskoi Fiziki* **122**(3) 582–585 (2002)]
- [7] Morrison F.D. et al., “Ferroelectric Nanotubes”, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4** 114-122 (2003)
- [8] Limmer S.J., Hubler T.L. and Cao G., “Nanorods of Various Oxides and Hierarchically Structured Mesoporous Silica by Sol-Gel Electrophoresis”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **26** 577–581 (2003)
- [9] Limmer S.J., Seraji S., Wu Y., Chou T.P., Nguyen C. and Cao G., “Template-Based Growth of Various Oxide Nanorods by Sol-Gel Electrophoresis”, *Adv. Funct. Mater.* **12**(1) 59-64 (2002)
- [10] Ishihara T., Shimise K., Kudo T., Nishiguchi H., Akbay T. and Takita Y., “Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO₃ Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells”, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(8) 1921-1927 (2000)

- [11] Chen F. and Liu M., "Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**(2) 127-134 (2001)
- [12] Mata-Zamora M.E. and Saniger J.M., "Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study", *Rev. Mex. Fís.* **51**(5) 502-509 (2005)

Anexo B. “On the synthesis and crystallization process of nanocrystalline PZT powders obtained by a hybrid sol–gel alkoxides route”

On the synthesis and crystallization process of nanocrystalline PZT powders obtained by a hybrid sol–gel alkoxides route

A. Suárez-Gómez^{a,b,*}, R. Sato-Berrú^b, R.A. Toscano^c,
J.M. Saniger-Blesa^b, F. Calderón-Piñar^d

^a Centro de Ultrasonica, ICIMAF, Calle 15 #551e/C y D Vedado, C. Habana 10400, Cuba

^b Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, 04510 México, D.F., Mexico

^c Instituto de Química, UNAM, Cd. Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán, 04510 México, D.F., Mexico

^d Facultad de Física/IMRE, San Lázaro y L, Universidad de la Habana, C. Habana 10400, Cuba

Received 21 July 2006; received in revised form 20 October 2006; accepted 28 October 2006

Available online 12 December 2006

Abstract

Sol–gel synthesis has been a very successful and efficient route for obtaining high quality ferroelectric materials. Particularly, the alkoxides based route has proven its advantages due to the better homogeneity and easier controlled gelation rate. In this work, butoxides and propoxides are used to obtain nanocrystalline PZT powders in order to determine the influence of each B-site precursor on crystallization. Along with this, we study the involved chemical reactions (reactants and intermediates) and the crystallization process by using several spectroscopic techniques (Raman, FT-IR and XRD) as well as thermogravimetric (TGA) and calorimetric (DTA) analysis. The evolution of the initial gel solution and the amorphous powder into the final perovskite PZT phase is traced. According to our results, the propoxy route tends to be the more suitable for good PZT crystallization under our experimental conditions.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ceramics; Ferroelectrics; Chemical synthesis; Sol–gel processes; Thermal analysis

1. Introduction

Sol–gel processing of inorganic crystals has proved quite successful due to its relatively low cost and high degree of homogeneity when mixing the appropriate organic precursors at a molecular level [1,2]. Besides, the use of highly reactive metal alkoxides as precursors allows the synthesis of ceramic materials at lower temperatures than other common solid state reactions. On the other hand, ferroelectric materials have been widely synthesized and investigated by different routes and techniques because of their spreadable technological use and the increasing needs of miniaturization imposed by the electronic industry [3–5]. Sol–gel routes have made possible the obtainment of very thin ferroelectric films [6] with excellent

morphological and operational characteristics for several applications.

The Lead zirconate titanate (PZT: $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) ferroelectric ceramic system is a well known ABO_3 perovskite with a wide range of industrial applications since the early 1950s of the 20th century [3]. Its dielectric and electromechanical properties show noticeable peaks when $x \sim 0.52$, in the vicinity of the so-called morphotropic phase boundary (MPB) that delimits the tetragonal and the rhombohedral PZT phases. Compositions near the MPB have been used in the industry in the implementation of sensors, actuators, accelerometers, ultrasonic equipment, MEMS, imaging devices, microphones, etc.

The sol–gel synthesis of PZT ceramics has evolved a lot since it was first reported in the mid-1980s of the last century [7–9]; thermal treatments, precursors, additives, diluents and stabilizers have been incorporated and/or modified in order to achieve less hydrolyzable, more stable, compounds to suit a specific need. The complexity of the intermediate reactions, one of the few handicaps of the sol–gel method, makes almost mandatory a step-by-step study of the synthesis method. The

* Corresponding author at: Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM, Circuito Exterior s/n, A.P. 70-186 Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México, D.F., México. Tel.: +52 55 56228602; fax: +52 55 56228651.

E-mail address: amaury.sg@gmail.com (A. Suárez-Gómez).

chemical reactivity of precursors is a well known key feature determining the nature of the intermediate organic ligands and the control of the hydrolysis rate in the final sol–gel. Several studies have been made for particular synthesis routes both theoretical and experimental and many possible reaction pathways have been proposed and dissected. Particularly, the chemistry of metal alkoxides has been intensively studied by Sanchez et al. [10] and Sayer and co-worker [11].

It is our purpose here to analyze the different reaction steps and intermediates involved in the PZT 53/47 sol–gel synthesis using both butoxides and propoxides as starting metal alkoxides. Finally, a crystallization study is done according to the initial and final stages of the amorphous sol–gel powder and a comparison between the chosen propoxides and butoxides routes will be made.

1.1. Sol–gel processing and characterization techniques

The followed sol–gel route was the acetic acid, acetylacetone and 2-methoxyethanol based sol–gel method as illustrated in Fig. 1. Starting reagents for the sol–gel PZT solution were: (1) lead(II) acetate trihydrate ($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt Baker, Inc., 99.8% pure), (2) glacial acetic acid (HOAc, Mallinckrodt Baker, Inc., 99.7% pure), (3) acetylacetone (Acac, Sigma–Aldrich Co., 99% pure) and (4) 2-methoxyethanol (2-MOE, Mallinckrodt Baker, Inc., 100% pure). In order to explore propoxides and butoxides routes, precursors for generating the B sites of the perovskite structure were properly chosen: (5) zirconium(IV) butoxide ($\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, Strem Chemicals, Inc., 80 wt.% in 1-butanol), (6) zirconium(IV) propoxide ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$, Sigma–Aldrich Co., 70 wt.% in 1-propanol), (7) titanium(IV) butoxide ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$, Sigma–Aldrich Co., 97% pure) and (8) titanium(IV) propoxide ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Sigma–Aldrich Co., 97% pure).

First, lead acetate was dissolved in acetic acid with a 1:3 molar ratio while stirred and refluxed at 115 °C during 3 h for water removal and homogeneity purposes. After this step, a thick transparent solution was obtained which will be referred hereafter as solution A. On a separate process, stoichiometric amounts of zirconium and titanium alkoxides were mixed with acetylacetone on a 1:2 molar ratio in order to avoid fast hydrolysis of reactants. This mixture was stirred and refluxed at 90 °C during 4 h forming a clear yellow solution referred hereafter as solution B. When this solution cooled down, the precipitation of several needle shaped crystals was verified. We then repeated the solution B procedure in order to isolate and characterize those

crystals; some of them were carefully selected and analyzed by single crystal XRD.

Solutions A and B were then mixed together as appropriate amounts of solvent (2-MOE) were slowly added for complete dilution of the precipitated crystals and for controlling pH, viscosity and liquid surface tension. A light yellow solution was obtained after stirring for 24 h at room temperature. The PZT concentration on the final sol–gel was 0.4 M with pH \sim 4.4 showing good stability after shelving for 3–4 months; surface tension (σ) was also stabilized in the 24.73–29.34 mN/m interval. The resulting solution was dried at 60 °C for several days and, after that, it was thermally treated in order to analyze the phase evolution from the amorphous PZT sol–gel network to the expected final perovskite structure. Every reactant and intermediate product was analyzed using FT-IR and Raman spectroscopies. Sol–gel thermal evolution was monitored by the same vibrational techniques complemented by XRD, TGA and DTA analysis.

Raman characterization was made on an Almega XR Dispersive Raman spectrometer equipped with an Olympus microscope (BX51). An Olympus 10 \times objective (N.A. = 0.25) was used both for focusing the laser on the sample, with a spot size \sim 5 μm , and collecting the scattered light in a 180° backscattering configuration. The scattered light was detected by a CCD detector, thermoelectrically cooled to -50 °C. The spectrometer used a grating (675 lines/mm) to resolve the scattered radiation and a notch filter to block the Rayleigh light. The pinhole of the monochromator was set at 25 μm . The Raman spectra were accumulated over 25 s with a resolution of \sim 4 cm^{-1} in the 100–2000 cm^{-1} range. The excitation source was a 532 nm radiation from a Nd:YVO₄ laser (frequency-doubled) and the incident power at the sample was of \sim 8 mW.

FT-IR analysis was carried out on a Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR in transmission mode with a resolution of \sim 4 cm^{-1} in the 400–2000 cm^{-1} range. The excitation source was a Helium-Neon laser light incident on a KBr compact target containing \sim 0.5% in weight of the sample under study.

For thermo-gravimetric/calorimetric analysis, a TA Instruments high resolution (Hi-ResTM) thermo-gravimetric analyzer TGA 2950 was used in dynamic rate mode. The data of differential thermal analysis (DTA) were obtained with a TA Instruments MDSC-2910 model using a DTA 1600 cell. Heating rates were constrained to 5 °C/min from an initial temperature of 100 °C (stabilized during 5 min) to a final temperature of 800 °C. The furnace purge was nitrogen using flow rates of 60 mL/min.

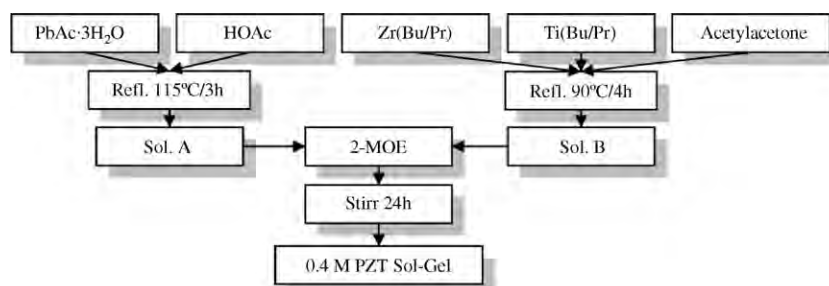


Fig. 1. Flow chart depicting the basic experimental procedure followed in order to obtain the 0.4 M PZT 53/47 sol–gel.

X-rays powder diffraction patterns were recorded over a 20–60° 2θ range on a Bruker D8 Advance diffractometer with filtered Cu K α radiation. The single crystal XRD characterization experiment is described in a separate section below.

2. Results and discussion

2.1. Solution A

Fig. 2(a) and (b) shows, respectively, the IR and Raman spectra of starting lead acetate and acetic acid as well as the final product, solution A, after stirring and refluxing. There are several features in common between these spectra due to the organic nature of ligands. Basically, bands corresponding to the CH₂ and CH₃ groups in the 1300–1400 cm⁻¹ interval as well as in the low frequency range [12].

The glacial acetic acid spectra reveal several representative peaks found at 619 cm⁻¹ (RA: Raman active), 889–893 cm⁻¹ (RA, IRA: Infrared active), 1294 cm⁻¹ (IRA), 1410 cm⁻¹ (IRA), 1668 cm⁻¹ (RA), 1716 cm⁻¹ (IRA) and 1757 cm⁻¹ (IRA) for this molecule. Those peaks correspond, respectively, to the $\tau(\text{C}=\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{A}}(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{dimer}}$ and $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{monomer}}$ vibrations [13,14]. The clear splitting detected for the C=O dimeric and monomeric stretch vibrations somewhat evidences the presence of some small amounts of water in the acidic medium that, for the purpose of our study, will not be taken into consideration.

On the other hand, the lead(II) acetate trihydrate spectra also feature some representative peaks located at 216 cm⁻¹ (RA), 615–617 cm⁻¹ (RA, IRA), 665 cm⁻¹ (IRA), 934–935 cm⁻¹ (RA, IRA), 1342–1346 cm⁻¹ (RA, IRA), 1417–1420 cm⁻¹ (RA, IRA) and 1541–1543 cm⁻¹ (RA, IRA) related to the $\nu(\text{Pb}-\text{O})$, $\rho(\text{COO})$, $\delta_{\text{S}}(\text{COO})$, $\nu_{\text{S}}(\text{C}-\text{C})$, $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{S}}(\text{C}-\text{O})$ and $\nu_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$ vibrational modes, respectively [13,15]. It is well known that the acetate ligand can complex a metal ion in three different ways: monodentate, bidentate chelating and bridged; unfortu-

nately, none of these can be uniquely identified by symmetry considerations. Traditionally, the various types of bonding have been identified by the magnitude of the difference between symmetric $\nu_{\text{S}}(\text{C}-\text{O})$ and asymmetric $\nu_{\text{A}}(\text{C}=\text{O})$ vibrations. In our case, this difference is 122 cm⁻¹ indicating a bidentate chelating coordination for the acetate–metal complex that has been widely accepted for lead(II) acetate even though the $\Delta\nu$ criterion has led sometimes to incorrect conclusions [13,15].

Solution A vibrational spectra shown in Fig. 2 evidences the expected dilution of lead(II) acetate in acetic acid: there are no new vibrational modes and a strong band overlapping is seen. There is some band shift due to the overlapping and is worth to notice the weakening of the lead acetate Raman active Pb–O band at 216 cm⁻¹ when in solution. This fact leads us to think of Solution A as a combined Pb²⁺/Pb–O complex solution. Unfortunately, a noticeable fluorescence in the Raman spectrum could not be avoided and this fact made very difficult to carry on an appropriate analysis with useful data.

2.2. Solution B

FT-IR spectra for Solution B butoxides and propoxides precursors (Fig. 3(a) and (b), respectively) showed some of the features like the ones discussed above. A Raman spectra based analysis for these compounds could not be completed due to the strong fluorescence exhibited by the zirconium and titanium alkoxides at our fixed operating laser wavelength.

The titanium butoxide IR spectrum (Fig. 3a) exhibit sharp bands at 1377–1464 cm⁻¹ corresponding respectively to the stretching and bending vibrations of the aliphatic CH₃ groups. Three bands can also be seen below 1126 cm⁻¹ corresponding to the Ti–O–C vibrations of butoxy groups bonded to titanium. On the other hand, titanium propoxide spectrum (Fig. 3b) shows almost the same features with a distinctive single peak at 1011 cm⁻¹ for the propoxy Ti–O–C vibration. A similar behavior is found for Zirconium butoxides with Zr–O–C vibra-

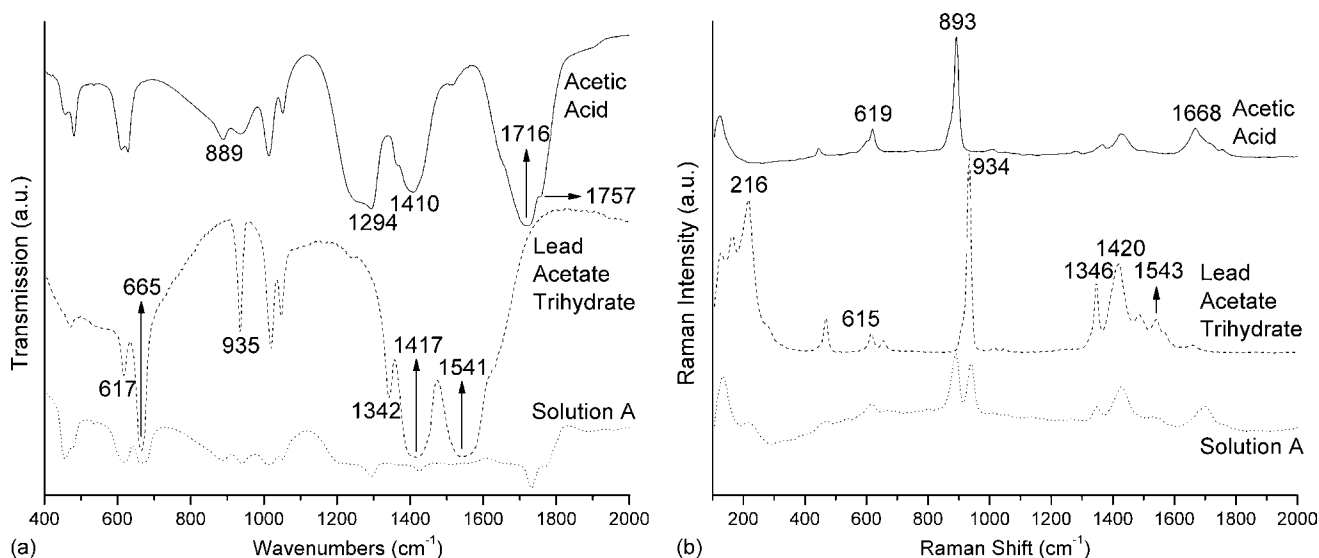


Fig. 2. (a) Infrared and (b) Raman spectra of the reactants involved in solution A formation. The most distinctive active modes for each compound are highlighted in the graph.

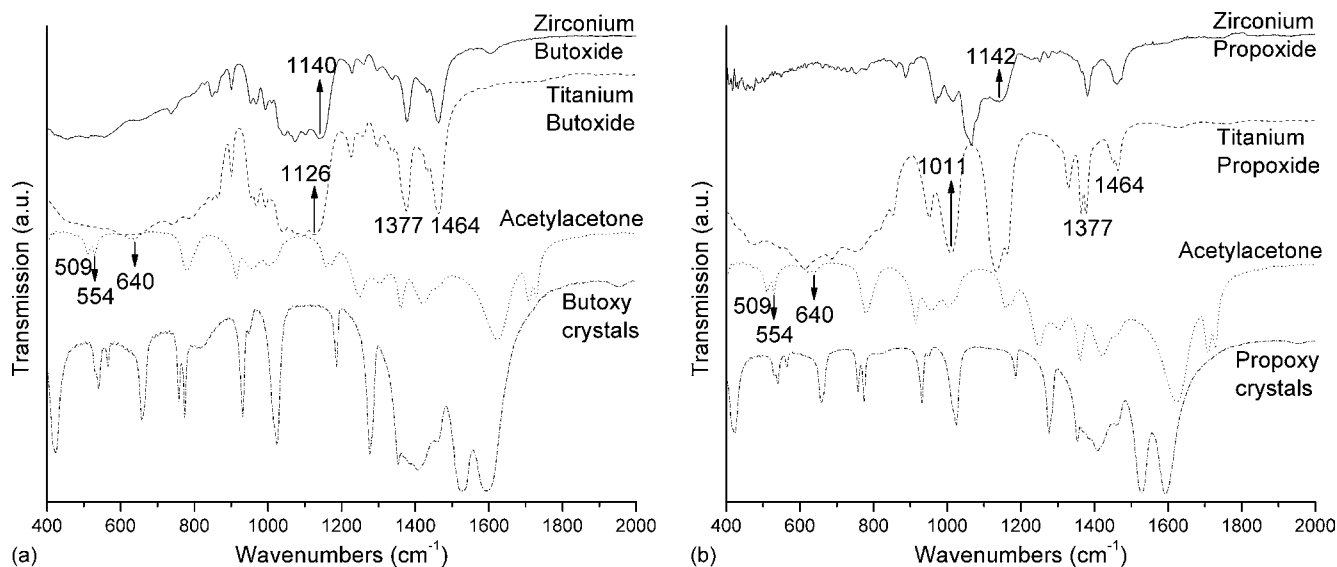


Fig. 3. Infrared spectra of the reactants involved in solution B formation when following the (a) butoxides and (b) propoxides routes. The most distinctive active modes for each compound are highlighted in the graph. The IR spectra for the already mentioned precipitated monocystals are also shown.

tions located just below 1140 cm^{-1} (Zr butoxide in *n*-butanol, Fig. 3a) and at 1142 cm^{-1} (Zr propoxide in 1-propanol, Fig. 3b) [11].

The acetylacetonate vibrational spectrum shows the main features attributed to the most probable staggered conformation of this compound. This conformation has some typical weak IR active vibrations in the low frequency range as shown in Fig. 3. Modes at 509 , 554 and 640 cm^{-1} correspond to the in plane ring deformation (Δ ring), out of plane ring deformation (Γ ring) and Δ ring + $\rho(\text{CH}_3)$ modes, respectively [16].

As described above, when reaction took place, some crystals precipitated short after solution B reached room temperature. IR spectra of these crystals are shown in Fig. 3 for the (a) butoxides and (b) propoxides routes. It can be seen that both spectra correspond to the same compound. Unlike solution A, a reaction is now verified by the shifting and/or reinforcement of bands associated to reactants vibrations. A discussion of several mechanisms for this kind of reaction has been reviewed by several authors taking into account, primarily, the mixing conditions, the reactivity of metal alkoxides and the Acac/Alkoxides molar ratio [10,11,17].

2.3. Single crystal XRD characterization

Single crystal XRD experiments were carried out for selected specimens. A Van Guard $40\times$ microscope was used to identify a suitable colorless parallelepiped $0.356\text{ mm} \times 0.162\text{ mm} \times 0.066\text{ mm}$ from a representative sample of crystals of the same habit. The crystal was then fixed to a glass fiber with epoxy glue. A Bruker SMART APEX CCD-based X-ray three-circle diffractometer was employed for crystal screening, unit cell determination and data collection. The goniometer was controlled using the SMART software suite, version 5.625 [18]. The sample was optically centered with the aid of a video camera such that no translations were observed as the crystal was rotated through all positions. The detector was set at 4.837 cm from the

crystal sample. The X-ray radiation employed was generated from a Mo sealed X-ray tube ($K\alpha = 0.70173\text{ \AA}$ with a potential of 50 kV and a current of 30 mA) and filtered with a graphite monochromator in the parallel mode (175 mm collimator with 0.5 mm pinholes).

Dark currents were obtained for the appropriate exposure time 15 s and a rotation exposure was taken to determine crystal quality and the X-ray beam intersection with the detector. The rotation exposure indicated acceptable crystal quality and the unit cell determination was undertaken. Ninety data frames were taken at widths of 0.3° with an exposure time of 15 s . The XYZ-centroids of over 140 reflections above $20\sigma(I)$ were centered and their positions were determined. These reflections were used in the auto-indexing procedure to determine the unit cell. A suitable cell was found and refined by nonlinear least squares and Bravais lattice procedures. The unit cell was verified by examination of the hkl overlays on several frames of data, including zone photographs. No super-cell or erroneous reflections were observed. A search performed on the Cambridge Structural Database ver. 5.26 and updates [19] using the program Conquest [20] afforded 77 coincidences within 1% of the longest length of a monoclinic C-centered cell whose lattice parameters are shown in Fig. 4 for the butoxy and propoxy monocystals. Two entries – those with ACACZR and ZZZADD CCD-reference code – in addition, revealed chemical coincidences (both in composition and stoichiometry) for the compound tetrakis(acetylacetonato-*O,O'*)-zirconium(IV).

In this case, the acetylacetonate reaction with the metal alkoxides on a $1:2$ molar ratio results in the formation of an oxo cluster where the metallic atoms change their coordination numbers from 4 to 8 ; metallic cations are now bonded to the acetylacetonate chelating ligand giving rise to a less hydrolyzable organic complex.

Fig. 4 shows a schematic of the resulting structure as well as its basic crystallographic data [21]. According to these results, bands located at 1280 , 1370 – 1440 and 1530 – 1595 cm^{-1}

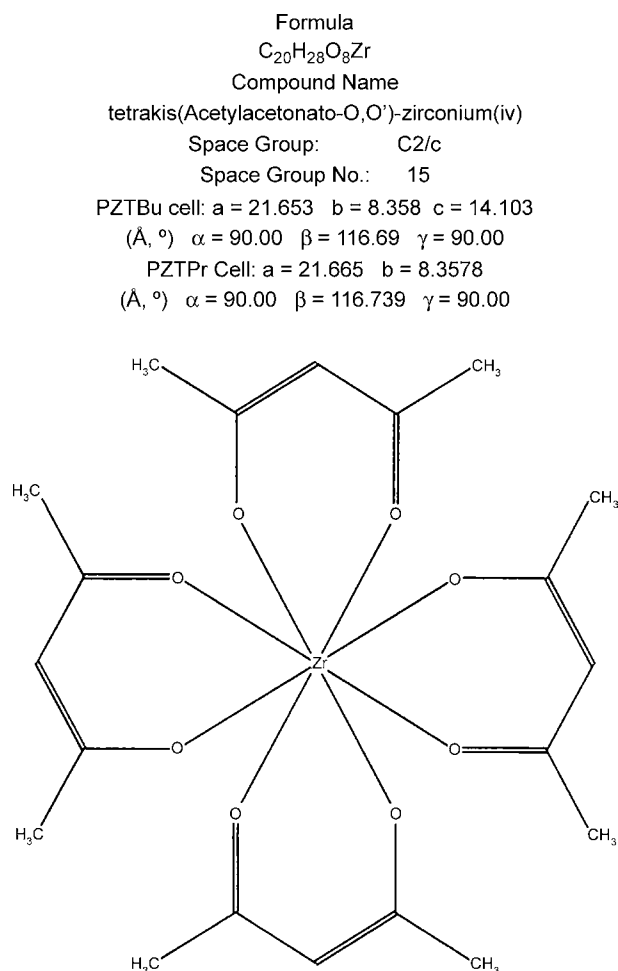


Fig. 4. 2D diagram for the structure of the precipitated monocystals according to the single crystals XRD experiments. The tetrakis(acetylacetonato-*O,O'*)-zirconium(IV) compound was identified and it is also reported with its basic crystallographic data.

in the crystals spectra shown in Fig. 3 can be assigned to the $\nu(C-CH_3:Acac)$, $\delta(CH_3:Acac)$ and $\nu(C-C) + \nu(C-O:Acac)$ vibrational modes, respectively [22]. Accordingly, solution B can be thought as the resulting chelated metal complex mixed with their respective residual propoxy/butoxy alcohols.

2.4. PZT crystallization

Solutions A and B were mixed for 24 h in presence of 2-MOE as described in the "Processing..." section and dried at 100 °C. The thermal decomposition of the as-dried PZT sol-gel propoxides- (PZTPr) and butoxides-based precursors (PZTBu) was monitored by TGA and DTA analysis as shown in Fig. 5. As can be seen, mass losses of 31 and 32% were detected, respectively, for the PZTBu and PZTPr powders in the 100–700 °C temperature range. According to the DTA curves, thermal decomposition occurs in three steps: (1) a first endothermic reaction until below 200 °C associated with mass losses of 3% (PZTBu) and 4% (PZTPr) due to the evaporation of water and residual organic solvents. (2) Subsequent mass losses of 19% for both precursors when heating to about 320 °C are

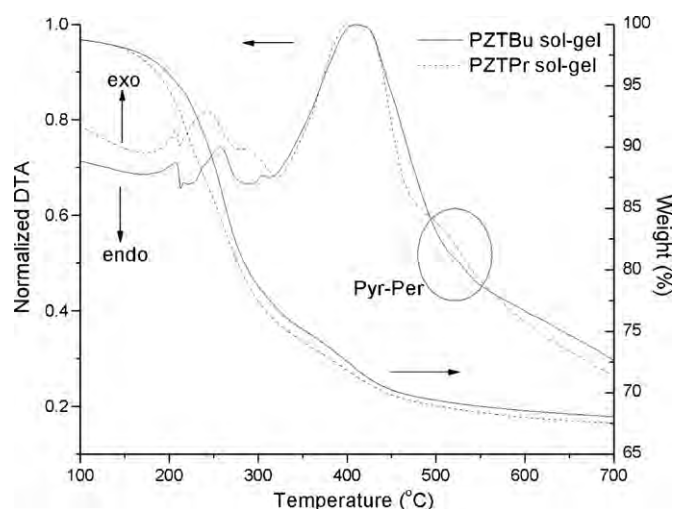


Fig. 5. DTA and TG curves for the dried PZT 53/47 sol-gel powders obtained by the butoxides (PZTBu) and propoxides (PZTPr) routes.

accompanied by some exothermic peaks and evolution of CO_2 and H_2O attributed to oxidation of organic species (alkoxides, acetates, acetylacetonates). These various exothermic steps have also been reported for the chelated acetylacetonate PZT sol-gel route and have been identified with the decomposition product of acetate groups [23,24]. (3) When heating up to 700 °C, mass losses of 9% are registered accompanied by a strong exothermic peak at 417 °C associated with the decomposition of carbonaceous species. Further heating reveals a rather weak exothermic transformation in the vicinity of 500 °C without significant mass losses indicating a possible phase transformation that, in our case, can be attributed to the pyrochlore-perovskite (Pyr-Per) phase transition which is more visible for the PZTPr route. The oval region in Fig. 5 highlights this feature.

The decomposition and crystallization process was recorded by means of XRD, Raman and FT-IR techniques. A detailed in depth study of these processes is being prepared. Accordingly, the initial and final stages of the PZT crystallization are shown in Fig. 6 using the techniques mentioned above. The IR spectra, Fig. 6(a), reveal a noticeable loss of organic groups when drying the as prepared final sol-gel solution at 120 °C; strong bands in the 1400–1600 cm^{-1} interval can be associated to remnant C–O/C=O bonds of the acetate complex ligand [12,13] and this is supported by the XRD results in Fig. 6(b). They show the resulting amorphous dried sol-gel powder spectra with several intense peaks corresponding to the lead acetate complex.

When heating up to 700 °C all bands associated to carbonaceous species vanish and crystallinity is achieved as revealed in Fig. 6. IR and Raman spectra, Fig. 6(c), features all the typical bands of the PZT vibrational spectra with no other noticeable peak [25–27]. XRD patterns in Fig. 6(d), however, reveal a more complete crystallization for the PZTPr sol-gel powder; the PZTBu diffraction pattern shows a minority and unwanted pyrochlore (Pyr: $Pb_2(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_{7-y}$) phase diffraction peak near 29° and a mixed tetragonal/orthorhombic (R+T) phase is also detected. PZTPr, on the other hand, shows an apparent single phase with orthorhombic (R) symmetry and no pyrochlore phase can be distinguished.

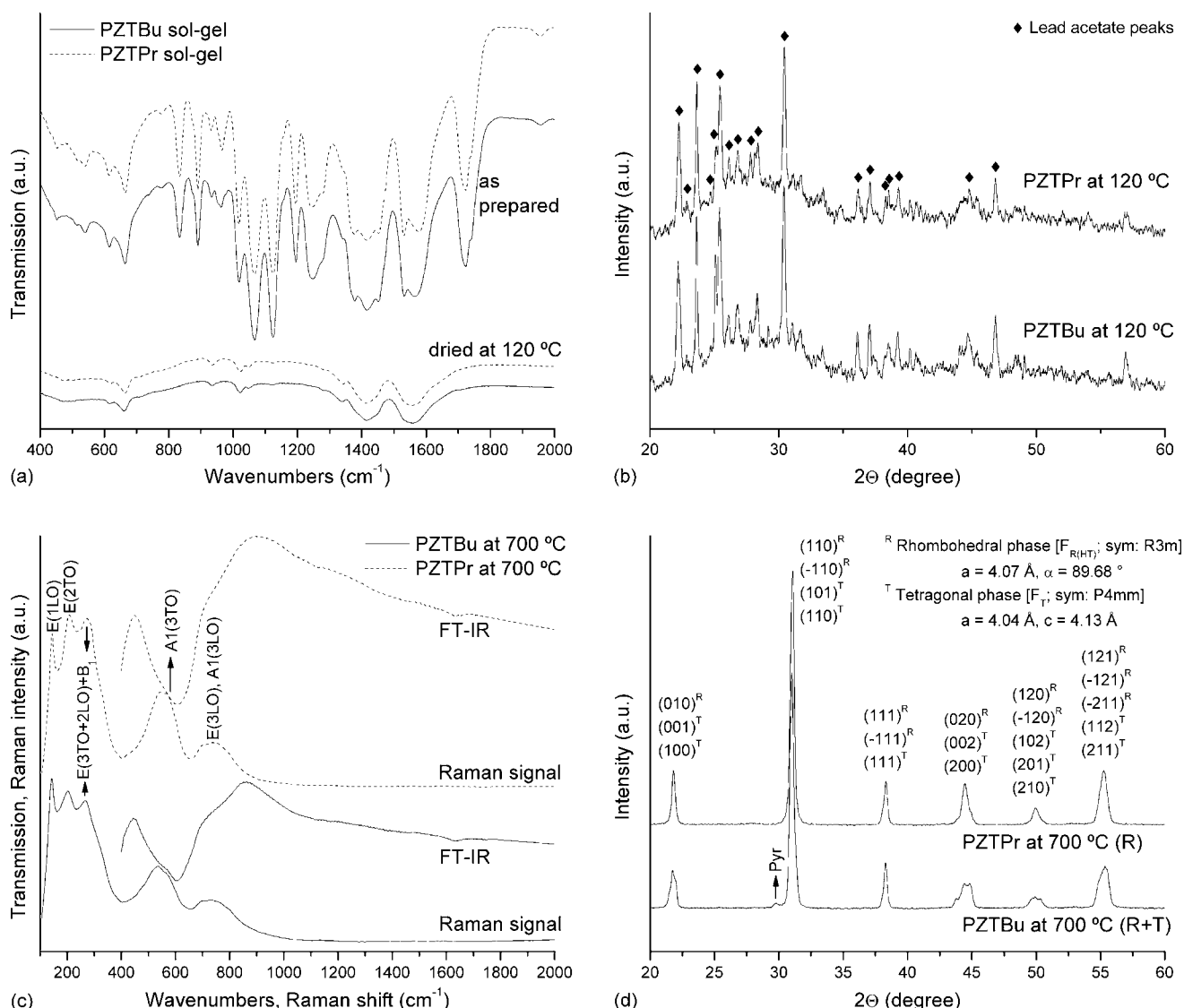


Fig. 6. Crystallization of the PZTBu and PZTPr powders in three stages: (1) as prepared, (2) dried at 120 °C and (3) annealed at 700 °C. IR spectra for stages 1 and 2 are shown in (a); XRD patterns for stage 2 are shown in (b); IR and Raman spectra for stage 3 are shown in (c) and XRD patterns for stage 3 are shown in (d).

The best crystallization at 700 °C for the PZTPr sol–gel can be explained on the basis of the smaller amount of carbonaceous species involved implying lower temperatures to achieve the complete removal of organics. Besides, the appearance of the pyrochlore phase in the PZTBu sample can be attributed the slow heating rate used in this analysis. Known as a metastable intermediate phase, pyrochlore has been shown to stabilize when low temperatures and/or low heating rates are used [28] thus retarding the transformation to perovskite. In these cases, higher temperatures need to be reached in order to achieve complete perovskite crystallization. As was seen in Fig. 5, the Pyr–Per transition is less pronounced for the butoxides sol–gel route indicating some kind of stabilization for this phase. Formation of the pyrochlore phase implies a deviation of the appropriate Zr/Ti ratio in the PZT lattice thus leading to the existence of an R + T mixed phase. In this case, higher heating rates are recommended. A further analysis of every transformation during the heating process is currently being prepared.

3. Conclusions

Reactants, intermediates and final products involved in the sol–gel synthesis of PZT powders have been investigated by different techniques. Two routes were followed and compared: butoxides and propoxides based. The addition of acetylaceton on a 1:2 molar ratio implied a complete chelating reaction with the formation of oxo-clusters that helped to avoid hydrolysis in the final solution. Thermal evolution of sols was illustrated when heating up to 700 °C; the transformation of the initial amorphous colloidal network into a crystalline PZT powder was shown and discussed on its initial and final stages. The propoxides route showed the best crystallization behavior according to its higher reactivity and smaller amount of carbon atoms involved. The use of butoxides will imply, under our conditions, higher heating rates and higher temperatures to improve its degree of crystallization. A more detailed step-by-step analysis of every transformation during the heating process is currently being prepared.

Acknowledgements

Authors are indebted with Dra. L. Baños and Dra. C. Vazquez from IIM, UNAM, for their kind support. A. Suárez-Gómez would like to acknowledge Dra. R. Redón from CCADET, UNAM, for some helpful discussions and to the DGEP/UNAM and ICTP/CLAF Scholarship Programmes for their financial support.

References

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol–gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990.
- [2] L.C. Klein (Ed.), *Sol–Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes Publications, 1988.
- [3] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
- [4] B.A. Tuttle, R.W. Schwartz, *Mater. Res. Bull.* 21 (6) (1996) 49–54.
- [5] R.W. Schwartz, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2325–2340.
- [6] C.J. Kima, Y.K. Lee, *Mater. Sci. Eng. B* 122 (2005) 12–19.
- [7] K.D. Budd, S.K. Dey, D.A. Payne, *Br. Ceram. Soc. Proc.* 36 (1985) 107–121.
- [8] T. Schneller, R. Waser, *Ferroelectrics* 267 (2002) 293–301.
- [9] S.B. Majumder, S. Bhaskar, R.S. Katiyar, *Ferroelectrics* 42 (2002) 245–292.
- [10] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259–341.
- [11] M. Sedlar, M. Sayer, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 5 (1995) 27–40.
- [12] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, 1997.
- [13] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1987) 206–216.
- [14] H. Lewandowski, E. Koglin, R.J. Meier, *Vib. Spectrosc.* 39 (2005) 15–22.
- [15] M.M. Yang, D.A. Crerar, D.E. Irish, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 319–326.
- [16] F. Tayyari, F. Milani-nejad, *Spectrochim. Acta A* 56 (2000) 2679–2691.
- [17] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* 7 (1995) 2010–2027.
- [18] SMART V5.625 “Program for Data Collection on Area Detectors” BRUKER AXS Inc., 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711-5373, USA.
- [19] F.H. Allen, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 380–388.
- [20] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Eddington, M. Kessler, C.F. Mcrae, P. McGabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 389–397.
- [21] J.L. Hoard, J.V. Silverton, *Inorg. Chem.* 2 (2) (1963) 235–242.
- [22] R.W. Schwartz, J.A. Voigt, T.J. Boyle, T.A. Christenson, C.D. Buchheit, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 16 (5) (1995) 1045–1056.
- [23] B. Malic, M. Kosec, I. Arcon, A. Kodre, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2241–2246.
- [24] R. Caruso, O. de Sanctis, A. Frattini, C. Steren, R. Gil, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 44–50.
- [25] J.F. Meng, R.S. Katiyar, G.T. Zou, X.H. Wang, *Phys. Status Solidi A* 164 (1997) 851–862.
- [26] G. Burns, B.A. Scott, *Phys. Rev. Lett.* 25 (17) (1970) 1191–1194.
- [27] J. Petzelt, T. Ostapchuk, *J. Optoelectron. Adv. M.* 5 (3) (2003) 725–733.
- [28] K.G. Brooks, I.M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, N. Setter, *J. Mater. Res.* 9 (10) (1994) 2540–2553.

Anexo C. “The effects of aging and concentration on some interesting Sol-gel parameters: A feasibility study for PZT nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices via electrophoresis”

The effects of aging and concentration on some interesting Sol-gel parameters: A feasibility study for PZT nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices via electrophoresis

A. Suárez-Gómez · José. M. Saniger-Blesa ·
F. Calderón-Piñar

Received: 14 March 2007 / Accepted: 13 November 2007
© Springer Science + Business Media, LLC 2007

Abstract Sol-gel synthesis has been a very successful and efficient route for obtaining high quality ferroelectric/piezoelectric materials. Piezoelectric nanostructures, however, constitute a very recent field of research and special emphasis must be put on optimizing the packing of particles inside the nanoporous matrix in order to obtain nanomaterials with potential use on practical applications. In this work we study the influence of some critical sol features (aging time and concentration) on several interesting parameters when considering the electrophoretic insertion of Lead Titanate Zirconate (PZT) 53/47 nanoparticles in a Porous Anodic Alumina matrix. Our study focuses on pH, Zeta potential, Liquid Surface Tension, Mean Nanoparticles Size and Crystallization Routes. According to our results, and despite some previous reports, a successful electrophoretic deposition can be carried out on a wide range of concentrations and aging times.

Keywords Sol-gel · Ferroelectricity · Piezoelectricity · Propoxides · pH · Particle aggregation

1 Introduction

Sol-gel synthesis and processing of inorganic materials has proven to be a versatile, accurate and low cost procedure in order to guarantee appropriate mixing of reactants at molecular scale and good control over the stoichiometry of the desired compound. Powders, fibres, thin films, monoliths and nanowires have been obtained elsewhere by means of this method with controlled microstructure and its resulting influence on the final properties and performances of these materials [1, 2]. Far beyond these “final microstructure → properties” correlations, it is well known for the sol gel synthesis process that the stoichiometry, homogeneity, reactions conditions, purity and reactivity of the starting reactants play a decisive role on determining that desired final microstructure. As a result, several synthesis routes have been proposed for the same compound as well as different mixing conditions with numerous molar ratios among reactants. These apparent relativities, however, reinforce the flexible versatility and custom-made capabilities of the sol gel method.

Particularly, the Lead Titanate Zirconate ceramic system [Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃; PZT (1-x)/x] is one of the most well known ferroelectric materials due to its high piezoelectric and dielectric response near the Morphotropic Phase Boundary (MPB), when $x \sim 0.48$, among other interesting features [3] that have been exploited in MEMs, FRAMs, acoustic sensors, ultrasound generation, etc. The sol gel synthesis of PZT has been receiving increasing interest for the last 20 years due to the limitations of the conventional

A. Suárez-Gómez
Centro de Ultrasonica, ICIMAF,
Calle 15 #551 e/C y D Vedado,
Havana, 10400, Cuba

A. Suárez-Gómez (✉) · J. M. Saniger-Blesa
CCADET, UNAM, Ciudad Universitaria,
Circ. Exterior s/n, A.P. 70-186.,
Coyoacan, DF C.P. 04510, México
e-mail: amaury.sg@gmail.com

F. Calderón-Piñar
Facultad de Física/IMRE, San Lázaro y L,
Universidad de la Habana,
Havana, 10400, Cuba

powders routes when dealing with molecular homogeneity [4, 5]; moreover, the interesting properties exhibited by low dimensional ferroelectric systems and the potential use of these ceramics in a plethora of nanodevices have risen this interest in recent years [6].

However, when treating the insertion of nanosized particles on nanoporous matrices via sol gel, several different approaches are followed by researchers [7]. Sometimes it is recommended an immediate insertion on the as-prepared solution and/or to synthesize sols with very low concentration without further explanation or systematical study [8–12]. The same can also be said for the particular case of the synthesis of PZT nanostructures [13, 14].

On a previous work [15] we studied two of the most popular alkoxide-based sol gel routes for synthesizing PZT, the butoxides- and the propoxides-based, resulting in better crystallization and homogeneity for the propoxides route under our experimental conditions. In this work we intend to study the feasibility of electrophoretic PZT nanoparticles insertion on the PAA matrices ($\langle \text{diameter}_{\text{pore}} \rangle \sim 70 \text{ nm}$) prepared by our workgroup [16]. We will concentrate on the influence of several sol gel parameters (pH, concentration, surface tension and aging) on the nanoparticles size and on the synthesis of PZT 53/47 nanopowders via the already chosen propoxides-based synthesis route.

2 A simple theoretical approach

According to the Diffuse Layer Theory for a simple electrolyte [17], it is well known that every charged colloidal spherical particle develops a potential ϕ fairly given by:

$$\phi \sim C \exp(-\kappa x) \sim C \exp\left(-x/\lambda_D\right), \tag{1}$$

being:

$$\kappa^2 = \left(1/\lambda_D\right)^2 = 2e^2 n_0 / \epsilon_M k T, \tag{2}$$

where e , n_0 , ϵ_M , k and T are the electron charge, the bulk concentration of ions, the permittivity of the solution, the Boltzmann constant and the absolute temperature, respectively. λ_D is known as screening length or Debye length and the potential drop across the charge cloud at this distance is called the Zeta Potential (Z_p) and it is given, for weak potentials, by the following expression:

$$Z_p = q_0 / \kappa \epsilon_M, \tag{3}$$

where q_0 is the surface charge density.

When these particles, immersed in a viscous medium, move under the influence of a DC electric field, their associated velocity field must obey:

1. the Navier–Stokes equations:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \nabla \vec{\sigma} + \rho \vec{f} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{f}, \tag{4}$$

and

2. the mass conservation law:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho \vec{u}). \tag{5}$$

Assuming the body forces are given by the component E_{\parallel} of the electric field vector along a charged surface, we have:

$$\vec{f} = \rho_e E_{\parallel} \hat{z}, \tag{6}$$

where ρ_e is the particle mass-charge electric density. Solving for spherical, and non-interacting, particles with radius a , velocity can be written as:

$$\vec{u} = \left(q_0 / 6\pi\eta a\right) E \hat{z}, \tag{7}$$

implying that electrophoretic mobility μ can be expressed as:

$$\mu = q_0 / 6\pi\eta a. \tag{8}$$

In the Hückel–Onsager approximation, very small particles are immersed in a low dielectric constant medium thus implying $\kappa a \ll 1$. In this case, the electrophoretic mobility is given by:

$$\mu = 2\epsilon_M Z_p / 3\eta. \tag{9}$$

When these moving charged particles deposit on an electrode they will imply a deposited weight (w) per unit area of electrode. According to a simple model by Ishihara [18], Chen and Liu [19], this extra weight can be calculated by:

$$w = \frac{2\epsilon_M Z_p}{3\eta} C \left(\frac{E}{L}\right) t = \mu C \left(\frac{E}{L}\right) t, \tag{10}$$

where C , L and t are the concentration of the particles, the distance between the electrodes and the deposition time, respectively.

According to this result, numerous factors influence the electrophoretic deposition (EPD) of particles on a given

electrode: Zeta potential, concentration, applied potential, deposition time, medium viscosity (or surface tension) and permittivity, particles size, etc. A good review about the factors influencing the EPD process, especially for films synthesis, can be found on [20].

When synthesizing nanostructures inserted on PAA matrices through EPD, the picture is more complicated considering the small pore diameter and, as pointed out by Martin et al. [21–23], the possible interactions between anionic or cationic defects located at the pore wall and the moving charged particle.

With this work we plan to start a study aimed at the optimization of the synthesis process of PZT 53/47 nanostructures embedded on in-house prepared PAA matrices. Here we will focus on the influence of some easily modifiable sol gel parameters (pH, concentration, zeta potential, surface tension and aging) on the nanoparticles size and on the synthesis of PZT 53/47 nanopowders via the propoxides-based synthesis route.

3 PZT sol synthesis

The followed synthesis route is depicted in Fig. 1. Starting reagents for the sol gel PZT solution were: (1) lead (II) acetate trihydrate ($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt Baker, Inc., 99.8% pure), (2) glacial acetic acid (HOAc, Mallinckrodt Baker, Inc., 99.7% pure), (3) zirconium (IV) propoxide ($\text{Zr}(\text{OPr})_4$, Sigma-Aldrich Co., 70 wt. % in 1-propanol), (4) titanium (IV) propoxide ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Sigma-Aldrich Co., 97% pure). (5) acetylacetonone (AcacOH, Sigma-Aldrich Co., 99% pure) and (6) 2-methoxyethanol (2-MOE, Mallinckrodt Baker, Inc., 100% pure).

First, lead acetate was dissolved in acetic acid with a 1:3 molar ratio while stirred and refluxed at 115°C during 3 hours for water removal and homogeneity purposes. After this step, a thick transparent solution was obtained which will be referred hereafter as Solution A.

On a separate process, stoichiometric amounts of zirconium and titanium alkoxides were mixed with acetylacetonone on a 1:3.06 molar ratio in order to avoid fast

hydrolysis of reactants. This mixture was stirred and refluxed at 90 °C during 4 h forming a clear yellow solution referred hereafter as Solution B. In this step, two different chelated metal complexes are formed along with the residual alcohol: $\text{Zr}(\text{Acac})_4$ and $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{Acac})_2$. In both complexes the central atom attains its maximum coordination number and, therefore, these are the most stable configurations for each metal. Anyway, some other reports [24–26] account for the formation of several ‘incomplete’ chelated complexes under different mixing conditions and this fact must be taken into consideration when designing/choosing the experimental route.

Afterwards, Solutions A and B were then mixed together as appropriate amounts of solvent (2-MOE) were slowly added for controlling pH, viscosity and liquid surface tension. In this step, the dissolved lead acetate complex can react with 2-MOE forming a very stable acetate-methoxyethoxy lead complex [1, 24] that, along with the chelated metal complexes already formed, turn this final solution in an hydrophobic sol, poorly hydrolysable and, therefore, very stable long after shelving for 3–4 months without particles sedimentation.

Right after mixing Solutions A and B, a light yellow solution was obtained after stirring for 24 h at room temperature. For the purposes of this study, the PZT concentration on the final solutions was varied from 0.37 to 0.05 M. Portions of the resulting solutions were heated at 100 °C until dried and thermally treated in order to analyze the phase evolution from the amorphous PZT sol gel network to the expected final perovskite structure.

4 Liquid surface tension

Liquid Surface Tension (σ) of sols was measured as a function of the aging time according to the Du Noüy Standard Ring method using the Huh & Mason correlation method. From these results, no visible dependence could be inferred (see Table 1): after 45 days on shelf, sols apparently still tend to retain the mechanical properties of solvent ($\sigma_{2\text{-MOE}} = 30.05 \text{ mN/m}$) at a macroscopic level.

Fig. 1 Flow chart depicting the basic experimental procedure followed in order to obtain the 0.4 M PZT 53/47 sol gel

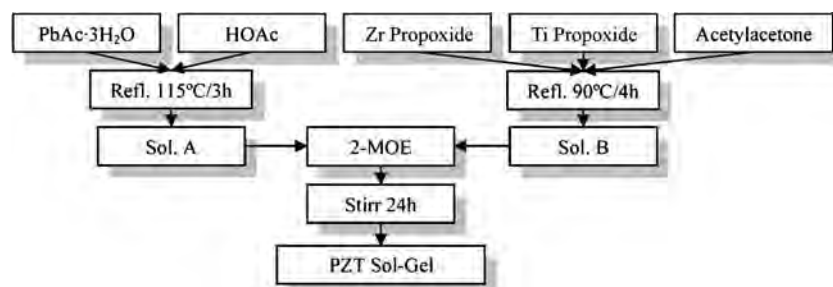


Table 1 Surface tension (σ) of as prepared sols (σ_0) and sols after 45 days of shelving (σ_{45}) for every studied concentration.

Sol concentration (M)	σ_0 (mN/m) < σ_0 >=30.23	σ_{45} (mN/m) < σ_{45} >=29.73
0.37	29.88	29.32
0.35	30.01	29.66
0.31	29.84	29.5
0.27	29.87	29.71
0.20	30.56	29.17
0.15	31.12	30.04
0.10	30.47	30.18
0.05	30.12	30.23

Mean values for each aging time are also reported. All samples were measured at 20 °C.

Bulk surface tension, in this case, does not seem to be a parameter affected by the change in concentration or aging time of the PZT sols.

5 pH and zeta potential

On the other hand, the acidity/basicity of the solutions clearly shows a tendency with both sols concentration and aging time. Figure 2 shows the measured pH for the studied sols at several aging steps; semi-log fittings for the pH vs. Concentration behaviors are also drawn.

As a general tendency, sols pH dependency with aging time can be divided in three stages: (1) pH increases notably in the first days after which (2) it decreases to values somehow close to the initial ones. In this moment, (3) pH starts to rise again but with a slower time gradient than on stage (1). At this point we must stress that,

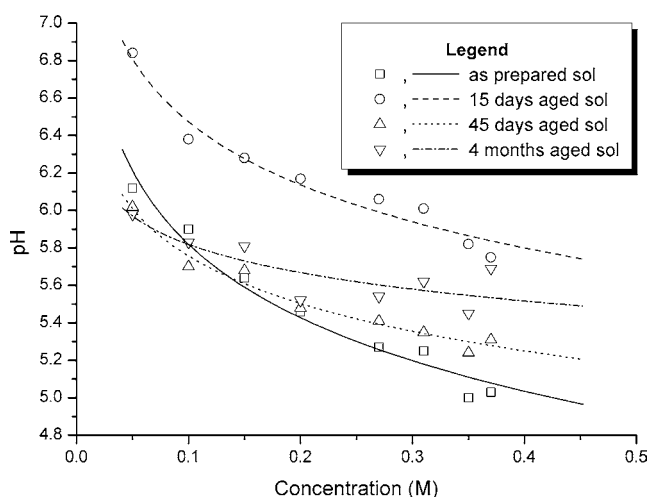


Fig. 2 pH vs. concentration dependencies for all the samples under study measured at different time intervals. Semi-log fittings are also drawn

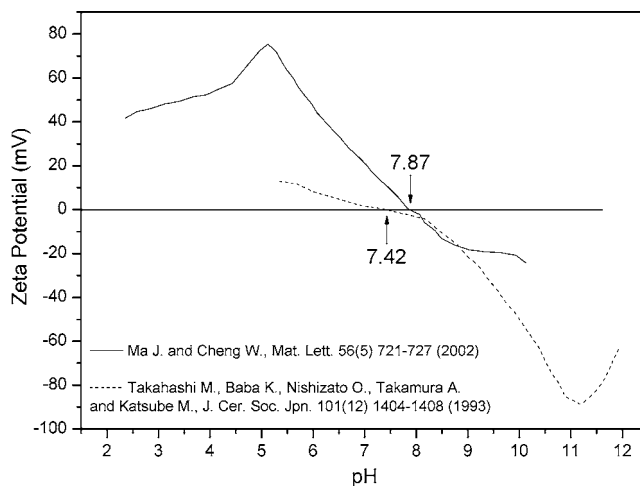


Fig. 3 Available Z_p vs. pH data for the PZT system taken from [27] and [28]. Differences between both reports are highlighted. According to the results shown in Fig. 1, our colloidal particles, even after aging for 4 months, are positively charged

according to the available data [27, 28] (see Fig. 3), the reported pH values are well below the isoelectric points commonly accepted in the literature for the PZT system and, therefore, charged particles in all the studied colloids are positively charged. Even though highlighted, the analysis of discrepancies between both reports is out of the scope of this work.

In our opinion, for the understanding of the pH vs. aging time behavior, we have to take into account the coexistence of different competitive processes right after sols were prepared. In this way, a qualitative description could be done as follows [1]: (1) Remnant unreacted acetic acid evaporates during the first days implying an increment on the basicity of sols. At this point, (2) particles are less positively charged and are able to aggregate via oxolation reactions followed by deprotonation of the oligomeric species and, as a consequence, acidity is increased. It is also possible that some small amount of alcohol is formed by means of residual alkoxy radical protonation and thus implying a more acid environment as seen in Fig. 2. The number of polyanions per aggregate chain must be limited, however, by the high chemical stability of the chelated metal complexes and that is why the deprotonation process does not imply polymerization and/or gelation as it has been reported for more hydrophilic sols. Shortly after deprotonation rate vanishes, (3) it is possible for the residual alcohols to evaporate as solutions age thus allowing pH to rise slowly, as seen in Fig. 2 for the more aged solutions.

At this scenario, however, hydrolysis is not expected due to (a) the complete chelation of the metal complexes, (b) to the short lengths of the already formed polymeric chains and, therefore, (c) to the small amount of alcohol that could be formed afterwards. After 4 months of aging, no noticeable

change in pH values was detected. Moreover, the stability of these solutions could be eye-inspected by verifying neither the absence of sedimentation nor precipitation of single particles or aggregates after almost 1 year of stocking.

6 Particles size

A few drops of the synthesized sols were deposited on copper grids and evaporated afterwards for Transmission Electron Microscopy (TEM) observation using a JEOL JEM-1200 EX microscope.

Two effects influencing particles size were tracked with this technique: sol aging and sol concentration.

Figures 4(a) and (c) show low resolution TEM images for two concentrations (0.37 and 0.35 M, respectively) being on stock for 1 month after synthesis. On the right column of the picture, Fig. 4(b) and (d) show TEM images for the same solutions after 4 months. A similar behavior was observed for the rest of our samples.

Electron diffraction patterns were also obtained and the typical series of concentric rings corresponding to a polycrystalline material are also shown on each photograph. In all figures, zones without particles aggregates correspond to the previously evaporated solvent 2-MOE.

As can be seen in this case, as sols are aged the distribution of particles size seems to be more uniform and with a mean value slightly lower than on fresher solutions. This fact, along with the observed small particle size ($\sim 1\text{--}10\text{ nm}$), validates

Fig. 4 Effects of solutions aging on particles size as illustrated by TEM photographs to the 0.37 M and 0.35 M sols. The figure shows the 0.37 M sol aged for (a) 1 and (b) 4 months and the 0.35 M sol identically aged for (c) 1 and (d) 4 months. Similar behaviors were exhibited by all the concentrations under study. Some concentration effects are clearly seen

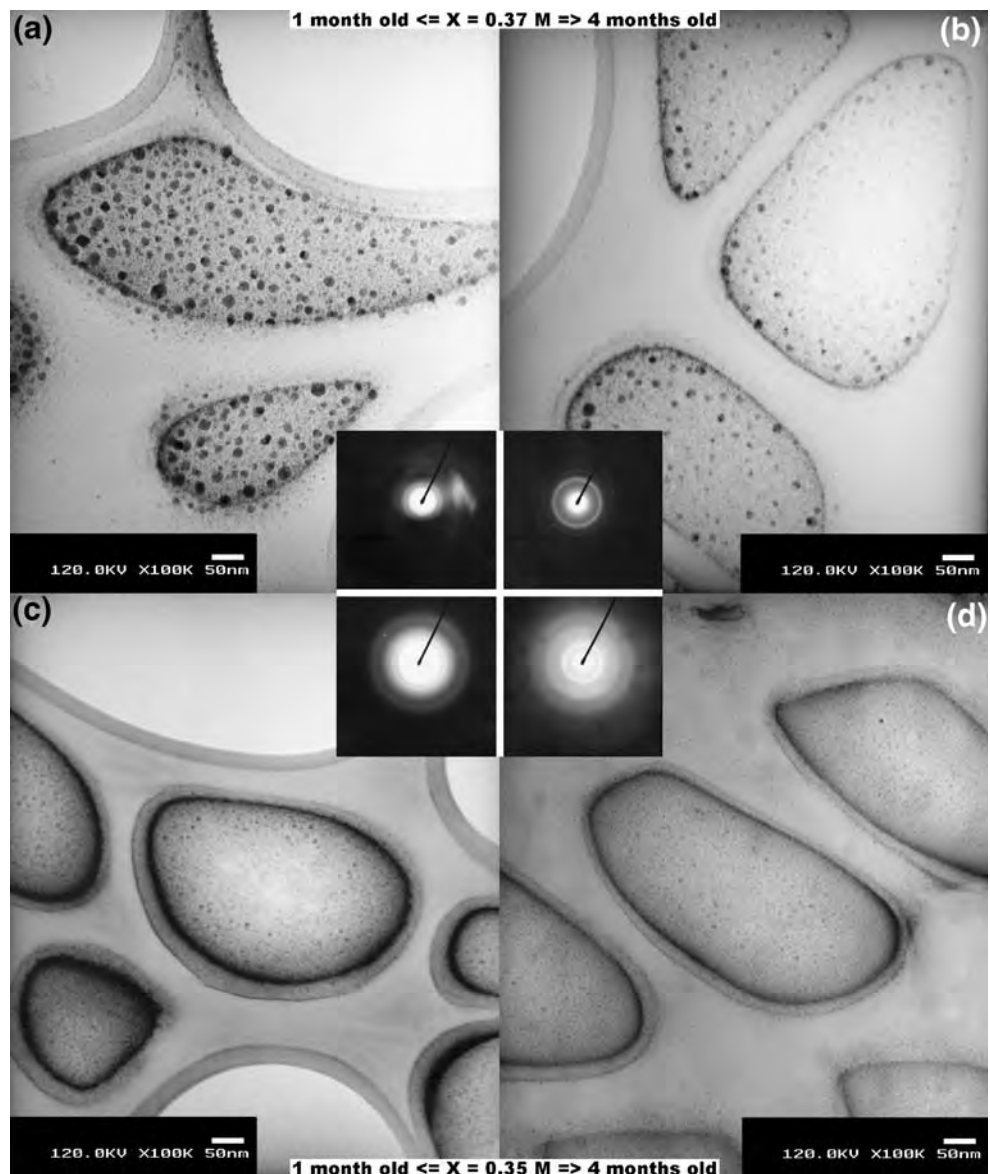
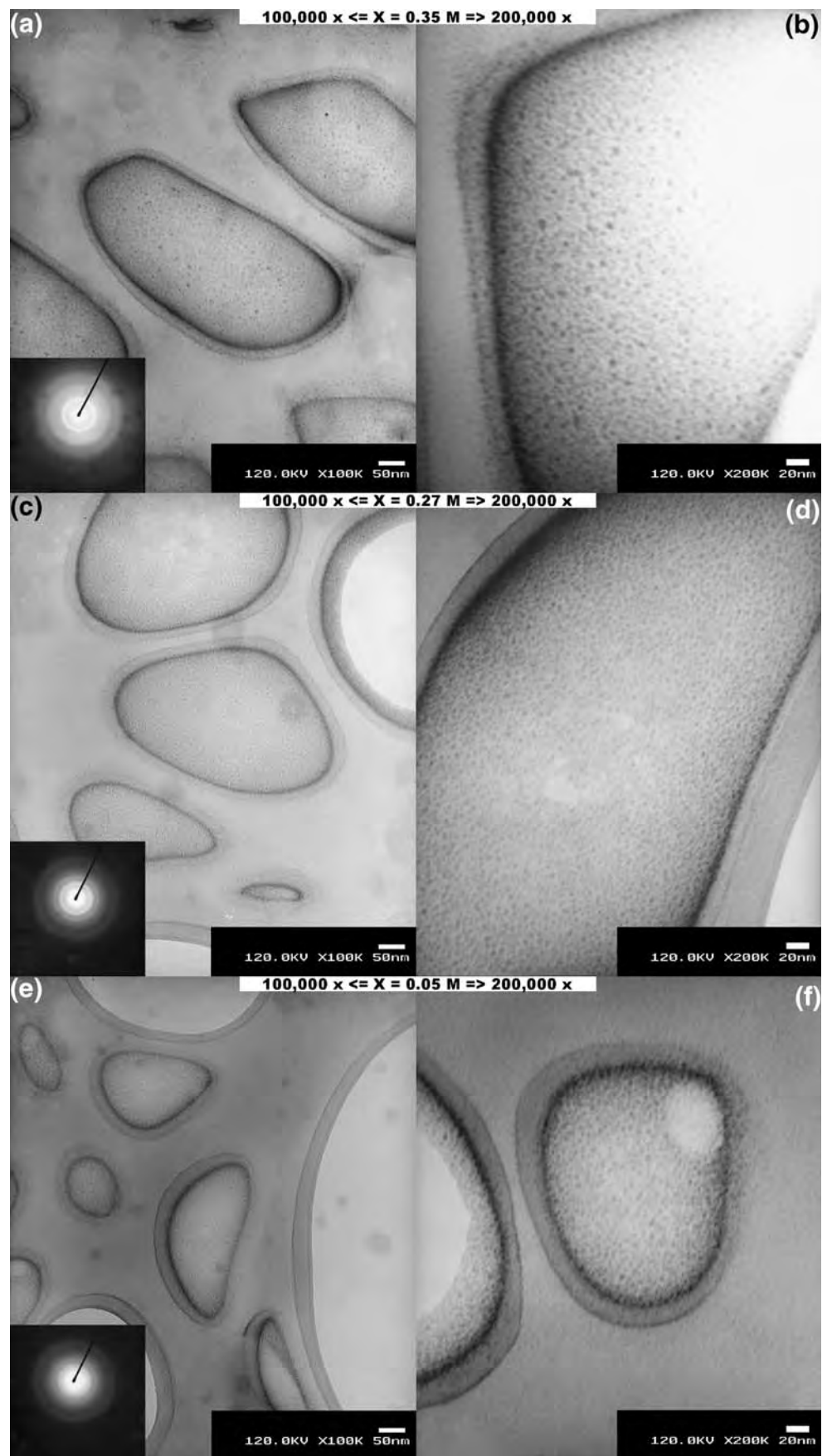


Fig. 5 Effects of concentration on particles size as illustrated by TEM photographs to the 0.35, 0.27 and 0.05 M sols. The figure shows two different magnifications for each concentration: (a), (c), (e) $\times 100,000$ and (b), (d), (f) $\times 200,000$. According to these results, particle size tends to stabilize when concentration is lowered and being about 1–2 nm for almost every studied concentration



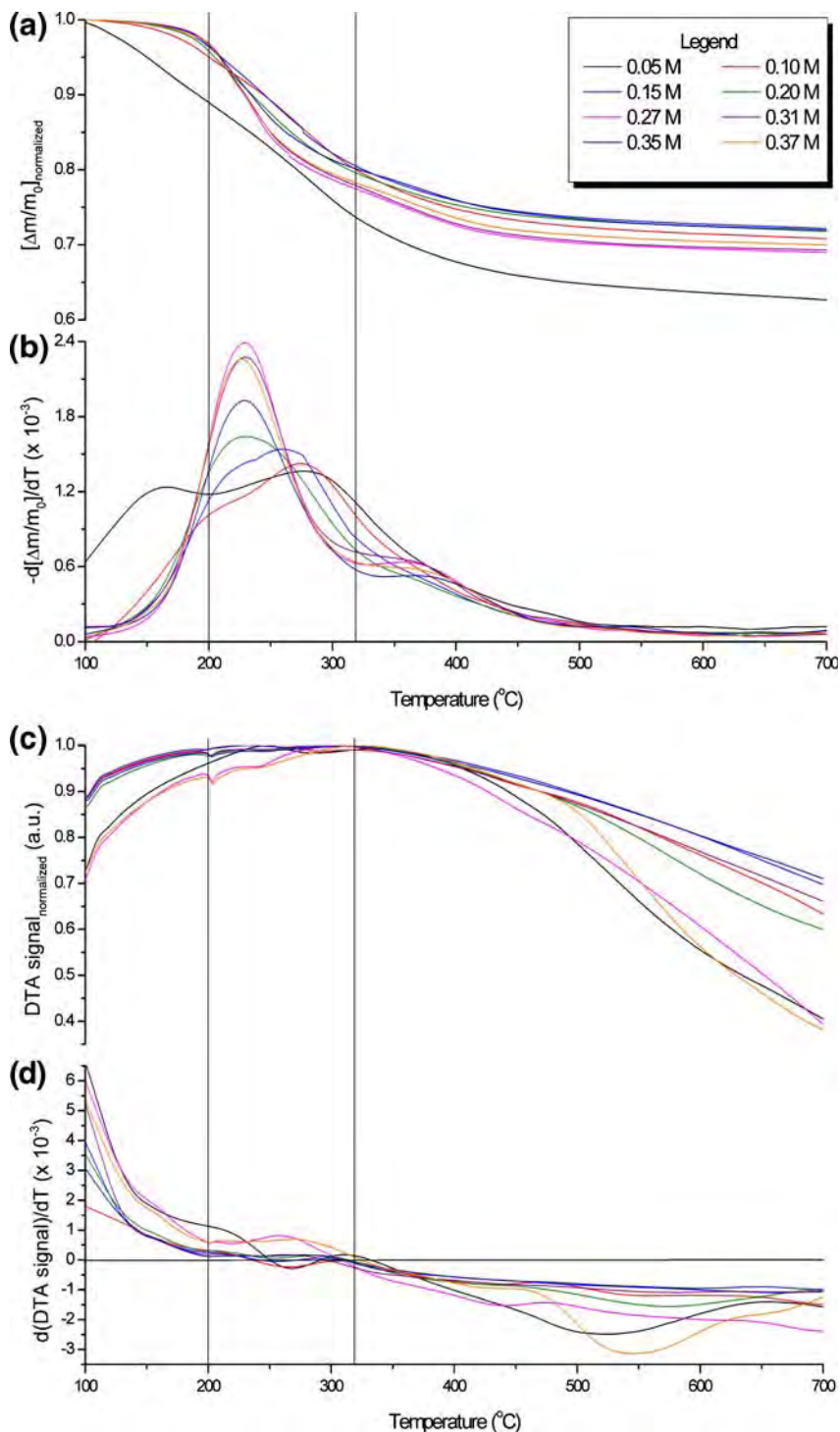
somehow what was previously said about the inferred short lengths of the polymeric chains and about the stability of the completely chelated metallic complex. As time passes, no hydrolysis is detected in our samples and polymeric chains tend to stabilize the solutions on a very noticeable way.

The figure also shows how concentration drastically influences the particles size, specially for the higher concen-

trations under study. For lower concentrations, as seen in Fig. 5, the influence is not so strong.

Obviously, dried aggregates are smaller with lower concentrations (and that is clearly depicted in the figures) but nanoparticles size seems to reach a limit size mainly fixed by pH and coordination of the metallic oxo-acetylacetonates with the acetate-methoxyethoxy lead complex.

Fig. 6 (a) TGA and (c) DTA signals for sol-derived dried powders and for every studied concentration. The slight differences among those measurements are better seen when analyzing their derivatives (b) and (d), respectively, which are graphed below each family of curves. The three main stages at which decomposition and crystallization occur are highlighted with vertical lines



In the right column of Fig. 5 we show magnified TEM images ($\times 200,000$) of the same sols shown in the left ($\times 100,000$). As getting closer to the instrument magnification limit ($\sim \times 500,000$ or ~ 0.2 nm) it was clear that mean particles size is around 1 nm even though acceptable focusing was hard to achieve.

7 Crystallization

For thermogravimetric/calorimetric analysis, a TA Instruments Q600 SDT analyzer was used in dynamic rate mode. Heating rates were constrained to 5 °C/min from an initial temperature of 100 °C to a final temperature of 700 °C. The furnace purge was nitrogen using flow rates of 100 mL/min.

The thermal decomposition of the as-dried PZT sols under study was monitored by TGA and DTA analysis and both normalized data are shown in Fig. 6; the derivatives of every recorded signal are also shown in order to highlight the slight differences among them.

Generally speaking, it can be seen that three main stages could be identified and are highlighted by vertical lines on each graph: (1) a first reaction until 200 °C associated with the evaporation of residual organic solvents, (2) subsequent mass losses when heating to about 320 °C accompanied by some exothermic peaks and evolution of CO_2 and H_2O attributed to oxidation of organic species (alkoxides, acetates, acetylacetonates).

These various exothermic steps have also been reported for the chelated acetylacetonate PZT sol gel route and have

been identified with the decomposition product of acetate groups [29, 30]. Finally, (3) when heating up to 700 °C, mass losses are registered accompanied by another exothermic peak at about 350 °C associated with the decomposition of carbonaceous species. Further heating reveals a rather weak exothermic transformation in the 500 – 550 °C temperature range without significant mass losses indicating a possible phase transformation that, in our case, can be attributed to the pyrochlore-perovskite (Pyr-Per) phase transition [15].

The influence of concentration on the crystallization route is almost negligible due to the slight differences observed when determining the Pyr-Per phase transition (Fig. 5(c) and (d)). In the first stages, however, the organic decomposition occurs in two steps transforming into one single step as concentration gets higher (Fig. 5(a) and (b)). Anyway, for PZT synthesis purposes, these first stages on decomposition/crystallization do not possess a particular interest.

8 Feasibility of PZT nanotubes synthesis

At this point, summarizing all our previous results, we might ask ourselves about the possibility of PZT nanotubes electrophoretic synthesis by using in-house prepared PAA matrices ($\langle \text{diameter}_{\text{pore}} \rangle \sim 70$ nm) as the one showed on the AFM images of Fig. 7(a) and (b) [16].

According to what we have seen until now, particles are small enough to fill the pores, especially for not so high sol

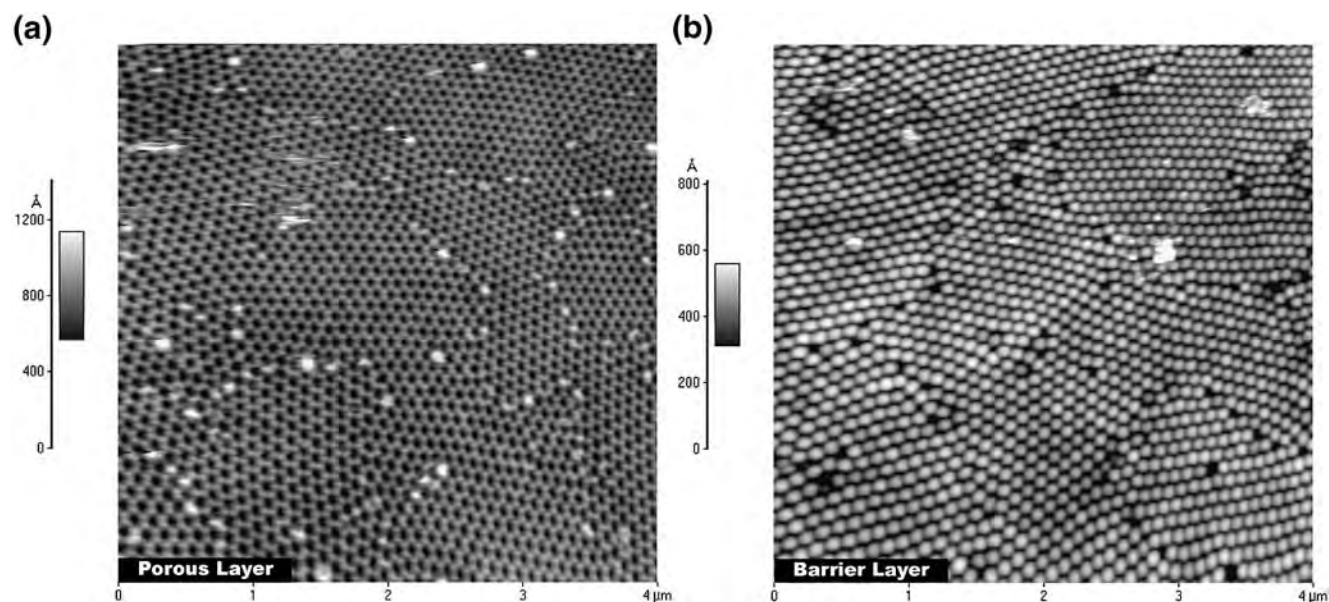


Fig. 7 Porous Anodic Alumina (PAA) matrix prepared by our workgroup as reported in 0. AFM image shows (a) the porous layer [top view] and (b) the barrier layer [bottom view] of the template.

Mean pore diameter is about 70 nm, apparently feasible for the insertion of nanoparticles shown in Figs. 4 and 5. For electrophoresis purposes, the barrier layer has to be removed

concentrations. Moreover, particles are always positively charged, suitable for anodic deposition, and sols have similar surface tension regardless of concentration or shelving time.

If we take into account the simple reasoning that led us to Eqs. 9 and 10, an optimum DC electric field (E)—Deposition time (t) relationship must exist for every single concentration under study in order to achieve an optimum pore filling via electrophoresis. Needless to say, an optimum pore filling will imply an optimum sintered density after heat treatment and practical applications for these nanotubes arrays as mechanical or electrical sensors will be enhanced.

A study for determining the optimum conditions for PZT nanotubes synthesis is currently being carried out.

9 Conclusions

In this work we studied the influence of sol concentration and aging on pH, Zeta potential, liquid surface tension, particles size and crystallization routes for several solutions of PZT 53/47 propoxy-based sols. These solutions, regardless of the sols concentration, behave mechanically just like the solvent, 2-MOE in our case, and, according to the pH measurements and to the available Zeta potential reports, colloidal particles remain positively charged even after 4 months of stocking.

Apparently, particles size tends to be smaller and more homogeneously distributed as aging time increases. In all cases, particles are about 1–2 nm in size and we did not find a drastic concentration dependence of this crucial parameter even though concentrations below 0.35 M showed a more homogeneous size distribution. Unfortunately, but also helpfully, in-situ colloidal particle size measurements were not possible to obtain due to their small size. On the other hand, crystallization routes do not feature any significant difference among the studied solutions and the important Pyr-Per phase transition takes place between 500 and 550 °C for every studied concentration.

Our results showed that neither aging nor concentration appear to be critical issues when considering nanoparticles insertion on in-house prepared PAA matrices, particularly for concentrations below 0.35 M. The handicaps of concentration and shelving time, indicated by some authors, seem to be avoided, in our humble opinion, by synthesizing a completely chelated metallic oxo-complex when reacting with acetylacetone in the initial reactions.

Acknowledgements Authors would like to gratefully acknowledge the support given by Quím. A. Y. Ordóñez Medrano, Quím. E. Fregoso Israel, M. en C. J. Guzmán Mendoza and Téc. C. Flores

Morales from IIM, UNAM. We also appreciate the kind help provided by Dr. R. Zanella Specia, M. en C. J. Guadalupe Bañuelos, M. en C. J. O. Flores Flores and M. en C. M. E. Mata Zamora, from CCADET, UNAM. A. Suárez-Gómez thanks the financial support provided through CLAF-ICTP-TWAS and UNAM-DGEP scholarships.

References

1. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing* (Academic, San Diego, 1990)
2. L.C. Klein (Ed.), *Sol Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes* (Noyes, New Jersey, 1988)
3. B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, New York, 1971)
4. B.A. Tuttle, R.W. Schwartz, *Mater. Res. Bull.* **21**(6), 49 (1996)
5. R.W. Schwartz, *Chem. Mater.* **9**, 2325 (1997)
6. Z.L. Wang, *Materials Today* **10**(5), 20 (2007)
7. K. Shantha Shankar, A.K. Raychaudhuri, *Mater. Sci. Eng., C* **25**, 738 (2005)
8. J.J. Urban, W.S. Yun, Q. Gu, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(7), 1186 (2002)
9. T. Valdés-Solis, G. Marbán, A.B. Fuertes, *Chem. Mater.* **17**(8), 1919 (2005)
10. G. Mu, S. Yang, J. Li, M. Gu, *J. Mater. Process. Technol.* **182**, 382 (2007)
11. E.D. Mishina, K.A. Vorotilov, V.A. Vasiliév, A.S. Sigov, N. Ohta, S. Nakabayashi, *J. Exp. Theor. Phys.* **95**(3), 502 (2002)
12. M. Steinhart, Z. Jia, A.K. Schaper, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **15**(9), 706 (2003)
13. S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T.P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Funct. Mater.* **12**(1), 59 (2002)
14. S.J. Limmer, S. Seraji, M.J. Forbess, Y. Wu, T.P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Adv. Mater.* **13**(16), 1269 (2001)
15. A. Suárez-Gómez, R. Sato-Berrú, R.A. Toscano, J.M. Saniger-Blesa, F. Calderón-Piñar, *J. Alloys Compd.* (2006), DOI [10.1016/j.jallcom.2006.10.143](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.143)
16. M.E. Mata-Zamora, J.M. Saniger, *Rev. Mex. Fis.* **51**(5), 502 (2005)
17. T.M. Squires, S.R. Quake, *Rev. Mod. Phys.* **77**(3), 977 (2005)
18. T. Ishihara, K. Shimise, T. Kudo, H. Nishiguchi, T. Akbay, Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(8), 1921 (2000)
19. F. Chen, M. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 127 (2001)
20. L. Besra, M. Liu, *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1 (2007)
21. B.B. Lakshmi, P.K. Dorhout, Ch.R. Martin, *Chem. Mater.* **9**, 857 (1997)
22. Ch.R. Martin, *Chem. Mater.* **8**, 1739 (1996)
23. B.B. Lakshmi, Ch.J. Patrissi, Ch.R. Martin, *Chem. Mater.* **9**, 2544 (1997)
24. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259 (1988)
25. M. Sedlar, M. Sayer, *J. Sol Gel Sci. Technol.* **5**, 27 (1995)
26. U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **7**, 2010 (1995)
27. J. Ma, W. Cheng, *Mater. Lett.* **56**(5), 721 (2002)
28. M. Takahashi, K. Baba, O. Nishizato, A. Takamura, M. Katsube, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **101**(12), 1404 (1993)
29. B. Malic, M. Kosec, I. Arcon, A. Kodre, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2241 (2005)
30. R. Caruso, O. de Sanctis, A. Frattini, C. Steren, R. Gil, *Surf. Coat. Technol.* **31**, 44 (1999)