



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ELECTRO-CERÁMICOS LIBRES
DE PLOMO TIPO BCTZ”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

I.Q. ARMANDO REYES MONTERO

TUTOR:

DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

COMITÉ TUTORAL:

DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM
DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA
INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA, UAM-IZTAPALAPA

MÉXICO D.F

MAYO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIAS

A mis padres, Armando Reyes y Sara Montero, que me han enseñado el significado del esfuerzo y la dedicación a través de un trabajo constante para lograr alcanzar las distintas metas que me he propuesto. Gracias por todos sus consejos, su paciencia y principalmente su cariño.

A mis hermanos Antonio y Alfredo, que a pesar de la distancia hemos compartido varias experiencias, las cuales, nos han permitido valorar el verdadero significado de la hermandad. Gracias por su gran apoyo y cariño.

A mi muñequita Bianca Ivette González, por tu amor, paciencia y comprensión. Gracias por permitirme formar parte de tu vida, pero sobre todo de poder escribir junto a ti, desde hace ya tiempo, una hermosa historia de amor.

A todos ustedes mi respeto, afecto y admiración.

¡Somos una gran familia!

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, por haberme permitido ser parte de su grupo de trabajo, así como también la asesoría que me brindó en mi trabajo de investigación de maestría. De la misma forma, le doy las gracias a los doctores José Álvaro Chávez Carvayar y Federico González García por su tiempo y consejos.

Al Dr. Rigoberto López Juárez, un especial agradecimiento por su gran apoyo y la dedicación que me brindó para poder realizar un buen trabajo de investigación.

Le agradezco, también, al grupo de investigación del laboratorio de materiales cerámicos: Jesús, Rodrigo, Salvador, Germán y Jaqueline por las experiencias compartidas en todo este tiempo.

Por otra parte les doy las gracias a M.C. Adriana Tejeda y Dr. Omar Novelo por su ayuda en la caracterización de los materiales obtenidos. Así mismo, agradezco a la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui por facilitarme el acceso al equipo para medir los ciclos ferroeléctricos.

A la Dra. Lorena Pardo Mata y al Dr. Amador M. González por su asesoramiento y conocimiento aportado al desarrollo de esta investigación.

Le doy las gracias, también, al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de realizar mi Maestría y el correspondiente trabajo de investigación de sus instalaciones.

Al mismo tiempo agradezco al CONACyT por la beca otorgada para mis estudios de Maestría, al PAPIT-DGAPA UNAM (IN116610-3) y al proyecto de CONACyT (CB-2001-01; 166108) para la realización y presentación, en distintos congresos, del trabajo de investigación. Por otro lado, agradezco al programa PAEP por el apoyo recibido para la asistencia al XXI International Material Research Congress (2012) llevado a cabo en la ciudad Cancún, Quintana Roo.

Finalmente a todas aquellas personas, amigos y compañeros, que me han brindaron su amistad y apoyo a lo largo de este camino.

A todos ustedes ¡Muchas Gracias!

ÍNDICE

<u>TEMA</u>	<u>PÁG.</u>
Abstract.....	i
Resumen.....	ii
Motivación.....	iii
Objetivos.....	iv
CAPÍTULO 1: Introducción.	
1.1. Introducción.....	2
CAPÍTULO 2: Antecedentes.	
2.1. Las cerámicas y su historia.....	6
2.2. Propiedades de las cerámicas.....	6
2.3. Tipos de cerámicas.....	7
2.4. Cerámicas avanzadas: electrocerámicos.....	9
2.5. Materiales cerámicos hoy en día.....	9
CAPÍTULO 3: Marco Teórico.	
3.1. Estructura cristalina: Perovskitas.....	11
3.2. Distorsiones de la red cristalina.....	12
3.3. El titanato de bario (BaTiO_3).....	13
3.4. Tipo de dopantes.....	14
3.5. El sistema BCTZ (bario-calcio-titanio-zirconio).....	14
3.6. Materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos.....	15
3.6.1. Piezoelectricidad.....	15
3.6.2. Ferroelectricidad.....	23
3.6.3. Tipos de polarización.....	24
3.6.4. Dominios ferroeléctricos.....	25
3.6.5. Ciclos ferroeléctricos.....	26
3.6.6. Ferroeléctricos suaves y duros.....	27
3.6.7. Influencia de la temperatura en los efectos ferroeléctricos.....	28

3.7. Relación estructura-propiedades-procesamiento	31
3.8. Métodos de síntesis	31
3.8.1. Reacción por estado sólido.....	31
3.8.2. Método de Pechini	32
3.9. Molienda del material	33
3.10. Sinterización.....	34
3.11. Caracterización del material.....	35
3.11.1. Difracción de rayos X.....	35
3.11.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
3.11.3. Método de resonancias para la caracterización de materiales piezoeléctricos.....	40
CAPÍTULO 4: Desarrollo experimental.	
4.1. Síntesis por estado sólido	43
4.2. Síntesis por el método de Pechini.....	44
4.3. Molienda y sinterización	45
4.3.1. Prensado de muestras	46
4.4. Caracterización estructural y morfológica de las muestras.....	47
4.5. Caracterización ferroeléctrica y piezoeléctrica de las muestras	48
CAPÍTULO 5: Análisis de datos	
5.1. Caracterización cristalográfica (difracción de rayos-X)	50
5.1.1. Síntesis por estado sólido.....	50
5.1.2. Síntesis por el método de Pechini	52
5.2. Caracterización morfológica (análisis SEM)	54
5.2.1. Síntesis por estado sólido.....	54
5.2.2. Síntesis por el método de Pechini	58
5.3. Densidad	62
5.4. Refinamiento Rietveld	64
5.5. Propiedades Eléctricas	67
5.5.1. Permitividad Dieléctrica	67
5.5.1.1. Muestras sintetizadas por estado sólido	67
5.5.1.2. Muestras sintetizadas por Pechini.....	69
5.5.2. Tangente de pérdidas ($\tan \delta$)	70

5.5.2.1. Muestras sintetizadas por estado sólido	71
5.5.2.2. Muestras sintetizadas por Pechini.....	72
5.5.3. Propiedades ferroeléctricas	73
5.5.3.1. Muestras sintetizadas por estado sólido	74
5.5.3.2. Muestras sintetizadas por Pechini.....	75
5.5.3.3. Evolución de los ciclos ferroeléctricos con temperatura	77
5.5.4. Propiedades piezoeléctricas	86
5.6. Algunas aplicaciones para materiales tipo BCTZ	91
CAPÍTULO 6: Conclusiones	
6.1. Conclusiones	93
BIBLIOGRAFÍA.....	96
ANEXOS.....	102

ABSTRACT

(Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1})O₃ (BCTZ) lead-free piezoelectric ceramics were successfully prepared by conventional solid state reaction (SSR) (x=0.1; x=0.15) and Pechini polymeric precursor method (PM) (x=0.1) using a low thermal budget. XRD analysis shows single-phase perovskite type structure for powders synthesized at 1250°C for 2h and 700°C for 1h, respectively. Dense ceramics were obtained from these reactive precursors using different sintering temperatures and comparative studies of their ferro-piezoelectric properties as a function of the sintering temperature were made. As the sintering temperature increases, higher ferro-piezoelectric values were obtained (for ceramics x=0.10 sintered at 1400°C: $d_{33} = 300$ pC/N, $d_{31} = -150$ pC/N, $k_p = 48\%$, $\epsilon_{33}^T = 3503$ and $\tan\delta = 0.05$ (100 kHz) at room temperature and, $2P_r = 19.90$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_C = 4.46$ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. By the way, ceramics sintered at 1275°C for 5h exhibited the best ferro-piezoelectric properties: $d_{33} = 390$ pC/N, $d_{31} = -143$ pC/N, $k_p = 50\%$, $\epsilon_{33}^T = 2253$ and $\tan\delta = 0.06$ (100 kHz) at room temperature, $T_C = 115^\circ\text{C}$, $2P_r = 24$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $2E_C = 4.07$ kV/cm . The high piezoelectric sensitivity is due to the high polarizability of the ceramics at local level.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de materiales ferro-piezoeléctricos libres de plomo tipo $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$, conocidos como BCTZ, empleando dos rutas diferentes: estado sólido (ES) y el método de Pechini (MP). Posteriormente, se aplicaron diversos tratamientos térmicos al polvo conformado durante el proceso de sinterización desarrollando materiales cerámicos densos.

Se realizaron diversos estudios a las muestras, sintetizadas y sinterizadas, con la finalidad de caracterizar cristalográfica, morfológica y eléctricamente al material. Mediante estos análisis se identificó la estructura, el tamaño de grano y las características piezo y ferroeléctricas distintivas de cada muestra obtenida. Así mismo se analizaron las diferentes variables que influyen en las propiedades de cada muestra comparando entre los resultados obtenidos por cada método.

Finalmente, al término de este trabajo, se muestra una tabla comparativa entre las propiedades de diversos materiales comerciales con los obtenidos en este trabajo, demostrando que este tipo de compuestos son de alto rendimiento para diversas aplicaciones electrónicas.

MOTIVACIÓN

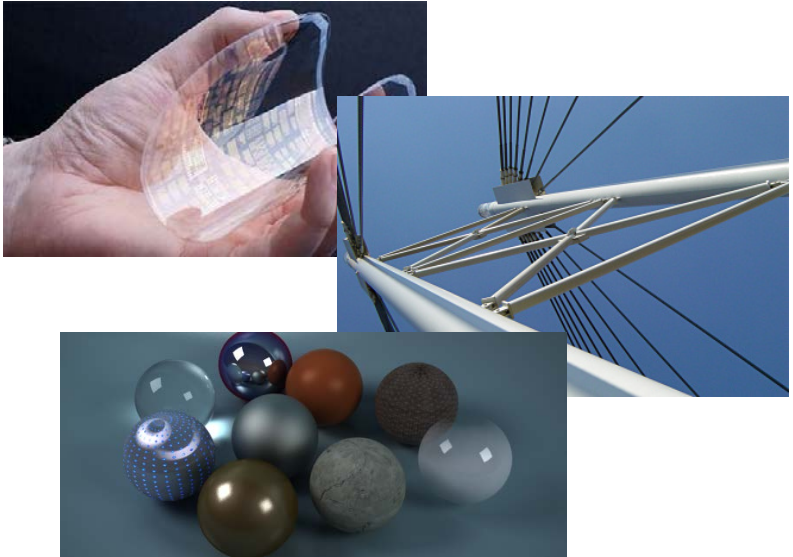
La creciente demanda en el cuidado del medio ambiente ha propiciado la generación de alternativas para el desarrollo de materiales no tóxicos. Actualmente dentro de la industria electrónica existen componentes altamente contaminantes debido a que contiene plomo en su estructura (PZT). Sin embargo, estos materiales tienen una amplia gama de características piezoferroeléctricas elevadas. Por otra parte, se sabe que el BaTiO_3 es un material con propiedades “semejantes” y, mediante el dopaje con otras especies, se logra mejorar el rendimiento de la especie. Es por esta razón que en esta investigación se estudian materiales tipo BCTZ los cuales se basan en la estructura del BaTiO_3 con la inclusión de cationes Ca^{2+} y Zr^{4+} . Además, se analiza la variación que se tiene en las propiedades mediante el empleo de diferentes métodos de síntesis y procedimientos térmicos.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar materiales cerámicos libres de plomo con características piezoeléctricas, ferroeléctricas y dieléctricas que les permita competir frente a distintos materiales que actualmente son comercializables.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar materiales tipo BCTZ mediante dos rutas diferentes: estado sólido y método de Pechini.
- Sinterizar materiales cerámicos densos tipo BCTZ a diferentes temperaturas.
- Obtener los valores de la permitividad dieléctrica, ciclos ferroeléctricos y las constantes piezoeléctricas.
- Determinar el efecto que tiene la temperatura de sinterización sobre el tamaño de grano y como es que estos factores afectan a las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas del material.



INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUCCIÓN

A través de la evolución y desarrollo de las sociedades, los materiales han estado íntimamente relacionados con cada aspecto de la vida cotidiana, influyendo de diferente forma para satisfacer las necesidades del ser humano. En un principio, diversos materiales como la madera, piedras, arena, entre otros, eran utilizados por el hombre con distintos objetivos (vivienda, utensilios, herramientas, etc.). Con el paso del tiempo, el descubrimiento de nuevas técnicas de procesamiento y la optimización de las propiedades sirvió para generar nuevos compuestos con características superiores. Son entonces los materiales quienes fungen como precursores al progreso de la tecnología con la finalidad de beneficiar el desarrollo de la sociedad.

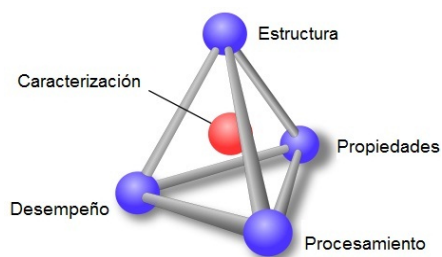


Figura 1.1 Diagrama de las diferentes disciplinas que conforman la ciencia e ingeniería de los materiales.

Hoy en día, existen varias líneas de investigación que tratan las distintas características que cada material posee. Una de ellas es la ciencia e ingeniería de los materiales. Por un lado la ciencia, la cual, involucra la relación entre la estructura interna, propiedades y el procesamiento de los materiales, mientras que la ingeniería se basa en la relación propiedad-estructura para diseñar sistemas que contengan un conjunto determinado de características ^[1]. Para lograr el objetivo de esta disciplina,

los materiales deben tener en cuenta cinco ideas fundamentales (figura 1.1). El gran desafío tecnológico que existe actualmente es el principal motor que permite emplear elementos teóricos y prácticos para beneficiar la fabricación de nuevos materiales compuestos, sin dejar a un lado el mejoramiento de los ya existentes.

Existen diferentes tipos de materiales, los cuales se clasifican basándose en la composición química y en la estructura atómica que cada uno posee ^[2]. Los sólidos, por un lado, se dividen en tres categorías:

- **Cerámicos:** estos materiales consisten en arreglos de átomos interconectados, más no son moléculas discretas, formados por compuestos metálicos y no metálicos a partir de óxidos, nitruros y carburos. A pesar de ser frágiles, su capacidad de resistir elevadas temperaturas, fricción reducida y propiedades aislantes resultan interesantes para varias aplicaciones industriales (figura 1.2).
- **Metálicos:** tanto en forma pura como en aleación, consisten de átomos unidos por electrones deslocalizados los cuales otorga buenas propiedades térmicas y conductivas



Figura 1.2 Ejemplos de materiales cerámicos

así como una excelente ductilidad y resistencia al impacto. Mientras que muchos metales puros son usados dentro de aplicaciones estructurales de carga, las aleaciones mejoran alguna propiedad particular denotando un mayor rendimiento en su capacidad de uso dentro de varias aplicaciones (figura 1.3).



Figura 1.3 Ejemplos de materiales metálicos.

- Poliméricos: creados a partir de compuestos orgánicos como el carbón, hidrógeno, y no metales como azufre y cloro. Los polímeros son macromoléculas formadas por enlaces covalentes de unidades simples llamados *meros*. El hule, los plásticos y muchos tipos de adhesivos son ejemplos de ellos mostrando buena ductilidad y resistencia mecánica pero baja conductividad eléctrica y térmica (figura 1.4).



Figura 1.4 Ejemplos de materiales metálicos.

A su vez existen materiales con características específicas denominados técnicos, como:

- Materiales compuestos (composites): obtenidos a partir de la combinación de más de un material o fases. La mayor parte de estos compuestos consisten en un relleno escogido o como material de refuerzo para lograr obtener características específicas: ligereza, dureza, resistencia a altas temperaturas, ductilidad, etc. (figura 1.5).
- Semiconductores: materiales enfocados en una propiedad: la conductividad. El silicio puro es el elemento principal, el cual modificándolo mediante diferentes métodos permite controlar sus propiedades para diversos usos, principalmente en dispositivos electrónicos importantes en tecnología avanzada (figura 1.6).



Figura 1.5 Ejemplos de materiales compuestos.



Figura 1.6 Ejemplos de materiales semiconductores.

Muchos son los avances que se han obtenido en el desarrollo y la optimización de materiales en los últimos años; un ejemplo de éstos son las cerámicas piezoeléctricas. Mientras que aún sigue en pie el desafío por crear materiales tecnológica y ambientalmente especializados, algunos países, principalmente de la unión europea, han llevado a cabo una serie de investigaciones para lograr desarrollar compuestos libres de plomo a través de titanatos^[3-10] y niobatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Son varias las regulaciones que buscan mejorar la calidad del medioambiente controlando la contaminación que producen varios materiales. Es por esto que las

nuevas metodologías para la síntesis de este tipo de cerámicas constituye un gran reto para ingenieros y científicos. Por un lado, se tratar de resolver las dificultades que se tienen en la obtención y sinterización de productos finales, así como también las cuestiones de disponibilidad de materias primas y costos de manufactura.



ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

2.1. LAS CERÁMICAS Y SU HISTORIA.

La historia de las cerámicas ha estado ligada con los orígenes de casi todos los pueblos ya que en un principio fueron utilizadas como elementos decorativos, después como materia de culto y finalmente para la construcción de viviendas y fabricación de objetos de vital importancia para la supervivencia del ser humano. Sus orígenes se encuentran históricamente relacionados con los conceptos de Terra Cotta (“arcilla modelada al horno”) y la alfarería. El término “cerámica” se deriva del griego κεραμος (keramos) y su significado abarcaba a los diferentes materiales geológicos que se conocían en ese tiempo así como los métodos empleados para el proceso de cocción de muestras.

NOMBRE	COMPOSICIÓN
Kaolín	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Halloysita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4 \cdot 2H_2O$
Pirofilita	$Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_4$
Montmorillonita	$Al_{1.67}(Mg/Na)_{0.33}(Si_2O_5)(OH)_2$
Mica	$Al_2K(Si_{1.5}Al_{0.5}O_5)_2(OH)_2$
Ilita	$Al_{2-x}Mg_xK_{1+x+y}(Si_{1.5+y}Al_{0.5+y})_2(OH)_2$

Figura 2.1 Principales minerales contenidos en la arcilla ^[11].

La alfarería resultó importante para la elaboración de piezas. Este oficio se centraba en escoger suelos rentables a base de arcilla, ya que este material, conformado por aluminosilicatos (figura 2.1) en estado húmedo, ofrecía una plasticidad suficiente para poder ser moldeada. Con la



Figura 2.2 Proceso para la elaboración de piezas cerámicas tradicionales.

La revolución neolítica (alrededor del año 4000 a.C.), la transformación en el *modus vivendi* del ser humano evolucionó de ser itinerante a cazador y creativo, permitiendo el desarrollo de nuevos objetos y metodologías para la conformación de distintos materiales. La cultura china, por ejemplo, fue de las primeras en practicar técnicas más sofisticadas para el desarrollo de piezas mediante el empleo de tratamientos térmicos en hornos. Posteriormente, con la invención del torno alfarero se facilitó la producción y el acabado de éstas. Es así como ladrillos, vasijas, esculturas, tejas, entre otros ejemplos surgen gracias a la evolución de diversas técnicas que se buscaban ser implementadas en la cultura y vida cotidiana de cada sociedad (figura 2.2).

2.2. PROPIEDADES DE LAS CERÁMICAS.

Las propiedades de los materiales cerámicos dependen de la disposición geométrica y las interacciones que existen entre los átomos que lo conforman ^[12,13]. Éstas se clasifican como:

- Mecánicas: las cerámicas casi siempre se fracturan mientras se someten a grandes esfuerzos de tensión debido a que los poros e imperfecciones contenidas dentro del material actúan como concentradores de esfuerzos que reducen su tenacidad. A su vez, la elevada resistencia a la compresión que presentan, incluso en elevadas temperaturas, permite que sean utilizados como herramientas de corte o abrasivos.
- Térmicas: la capacidad de ser un material refractario ha permitido que las cerámicas sean usadas dentro de varias aplicaciones, como por ejemplo las aeroespaciales, debido a que soportan temperaturas extremadamente altas gracias a que cuentan con elevados puntos de fusión y energía de activación, inhibiendo a que procesos de difusión no se lleven a través del material. Por otro lado, al presentar una baja conductividad térmica, éstos pueden ser empleados también como aislantes.
- Eléctricas: la mayoría de estos materiales no conduce electricidad debido a que tanto los enlaces iónicos como covalente restringen la movilidad de los electrones. Sin embargo al ser combinados con esfuerzos mecánicos o inducidos mediante campos magnéticos o eléctricos pueden ser utilizados en la transmisión y generación de energía.

Existen otros fenómenos que permiten catalogar a los materiales dependiendo de la utilidad que estos tengan como:

- Superconductores: material capaz de conducir corriente eléctrica sin resistencia ni pérdida de energía en determinadas condiciones.
- Semiconductores: elemento que se comporta como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores: campo eléctrico o magnético, presión, radiación o temperatura.
- Ferroeléctricos: propiedad que tienen ciertos materiales para retener información dentro de la estructura cristalina debido a la presencia de un momento dipolar aun en ausencia de un campo eléctrico.
- Piezoeléctricos: cualidad de ciertos elementos que al ser sometidos a esfuerzos mecánicos adquieren una polarización eléctrica denotando una diferencia de potencial o viceversa.

Estas dos últimas propiedades serán tratadas a lo largo del *análisis de resultados*, no olvidando que para lograr desarrollar un componente con características específicas es importante relacionar tres elementos: estructura, propiedades y procesamiento.

2.3. TIPOS DE CERÁMICAS.

En la actualidad, existe un gran número de materiales cerámicos con propiedades y aplicaciones características; rasgos que permite distinguir las diferencias que existen entre los distintos tipos de piezas cerámicas ^[12,13]: tradicionales y avanzadas (figura 2.3).

- **Tradicionales:** las cerámicas tradicionales se forman a partir de arcilla y sílice. Estas incluyen objetos de gran volumen como ladrillos, azulejos, porcelana, etc., y aunque en ocasiones los procesos para la manufactura de objetos llegan a ser rudimentarios, se han desarrollado nuevas técnicas que permiten obtener una mayor producción en menor tiempo.
- **Avanzadas:** Son conocidas también como cerámicas “especiales”, “técnicas”. Formados a partir de materia prima con alta pureza, este tipo de materiales exhiben propiedades mecánicas superiores, resistencia a la corrosión/oxidación, así como características ópticas, magnéticas y eléctricas gracias al control que se tiene en su composición y estructura interna. Se subdividen en tres categorías: cerámicas estructurales, cerámicas eléctricas y cerámicas ambientales o de procesos químicos.

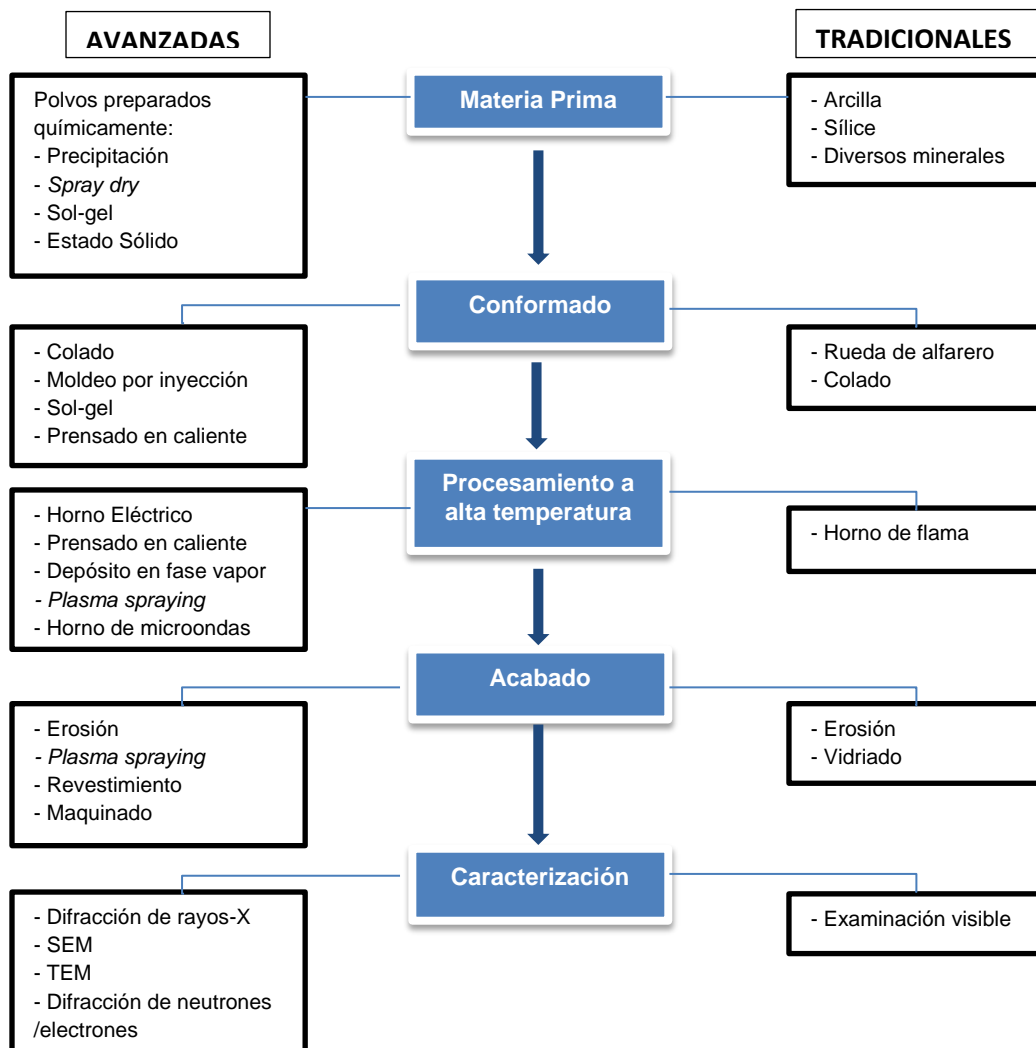


Figura 2.3 Comparación de los diferentes aspectos de las cerámicas tradicionales y avanzadas ^[1].

2.4. CERÁMICAS AVANZADAS: ELECTROCERÁMICOS

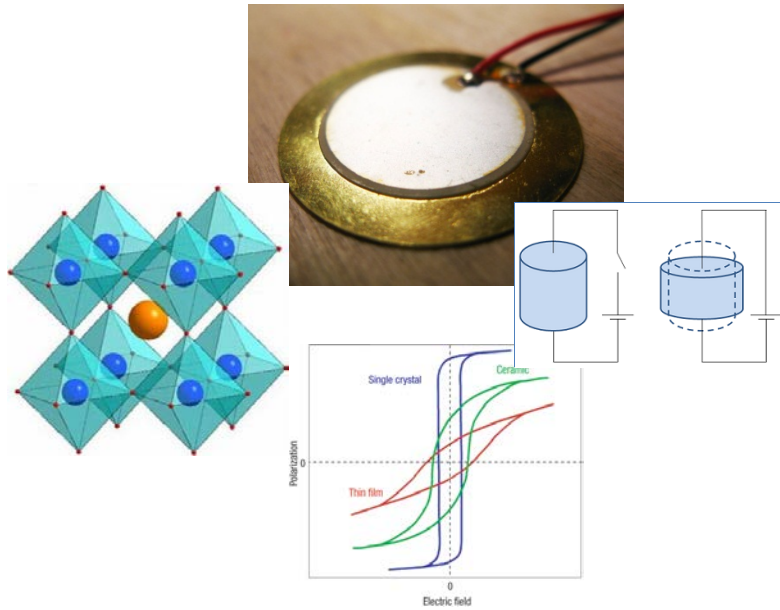
Muchas cerámicas avanzadas se incluyen dentro de los materiales electrocerámicos, ya que son utilizados, principalmente, por sus excelentes propiedades eléctricas que poseen. Este tipo de cerámicas tienen características únicas (eléctricas, magnéticas u ópticas) las cuales dependen de la composición y la estructura que el material posea; es así como los materiales electrocerámicos cubren una amplia variedad de aplicaciones:

- Cerámicas dieléctricas usadas como capacitores para estabilizar temperaturas o aislantes.
- Óxidos conductores transparentes como el caso del óxido de indio dopado con estaño, el cual es usado como material conductor transparente en pantallas o en LEDs orgánicos.
- Conductores iónicos cerámicos, como el YSZ (ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3), el cual tiene aplicación para el desarrollo de celdas de combustible.
- Cerámicas magnéticas, las cuales incluyen ferritas espinela, hexaferritas y granates. Éstas son usadas ampliamente dentro de la industria electrónica como materiales magnéticos permanentes y en transformadores.
- Materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos.

2.5. MATERIALES CERÁMICOS HOY EN DÍA

En la actualidad, la evolución y producción de materiales cerámicos no se ha detenido ya que existen un sinnúmero de objetos con diversas aplicaciones que, por ejemplo, van desde los conductores iónicos a los varistores, desde los dieléctricos a los vidrios, de los catalizadores zeolíticos a memorias ferroeléctricas, entre otros. Por su parte, la industria de las cerámicas avanzadas constituyen cerca del 20% en ventas industriales según datos obtenidos de la asociación europea de la industria cerámica (2011).

Las cerámicas ferroeléctricas y piezoeléctricas son catalogados como materiales indispensables para la industria electrónica. Sin embargo, los existentes como el zirconato-titanato de plomo (PZT), aunque presentan excelentes propiedades eléctricas y mecánicas son extremadamente tóxicas para el medio ambiente debido a sus altos contenidos de plomo. Materiales alternos, especialmente el titanato de bario ($BaTiO_3$) ha demostrado tener propiedades importantes, aunque no posea una elevada temperatura de transición que les permita trabajar en entornos con altos gradientes térmicos. En este reporte de investigación se estudia el $BaTiO_3$ dopado con Zr^{+4} y Ti^{+4} y como es que la inclusión de estos cationes, además de los método de síntesis, afectan las propiedades de este tipo de cerámicas libres de plomo denominados BCTZ (bario-calcio-titanio-zirconio).



MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO 3

3.1. ESTRUCTURA CRISTALINA: PEROVSKITAS

Aunque son muchos los materiales cerámicos utilizados hoy en día, solo unos cuantos poseen características específicas que permiten ser aplicados en diferentes áreas; dentro de estos materiales se encuentran las llamadas perovskitas. Éstas son capaces de producir una amplia serie de fases con funciones totalmente diferentes; es por esto, y gracias a que pueden presentar diferente composición química y propiedades, que llegan a ser consideradas como materiales “camaleónicos inorgánicos” [14].

La perovskita (CaTiO_3) está conformada por átomos de calcio, titanio y oxígeno. Fue descubierta alrededor del año de 1830 en los montes Urales de Rusia por Gustav Rose. Posteriormente, el mineral fue estudiado por Lev Alexeievitch Perovsky y nombrado en su honor. Éste término también hace referencia al grupo de cristales que adopta la misma estructura y disposición química.

En su forma ideal estos compuestos están descritos por la siguiente expresión: ABX_3 , donde las posiciones A y B son ocupadas por cationes y en la X por aniones (generalmente oxígeno). El catión A es el de mayor radio iónico y se encuentra coordinado con 12 átomos de oxígeno (figura a)), mientras que el sitio B se coordina con solo 6 formando un octaedro [14-15]. La estructura ideal de la perovskita (figura b)) es representada mediante una celda cúbica donde el átomo B ocupa el centro de la misma, los A se sitúan en las esquinas de la celda. Los X, por otra parte, se ubican en las caras del cubo.

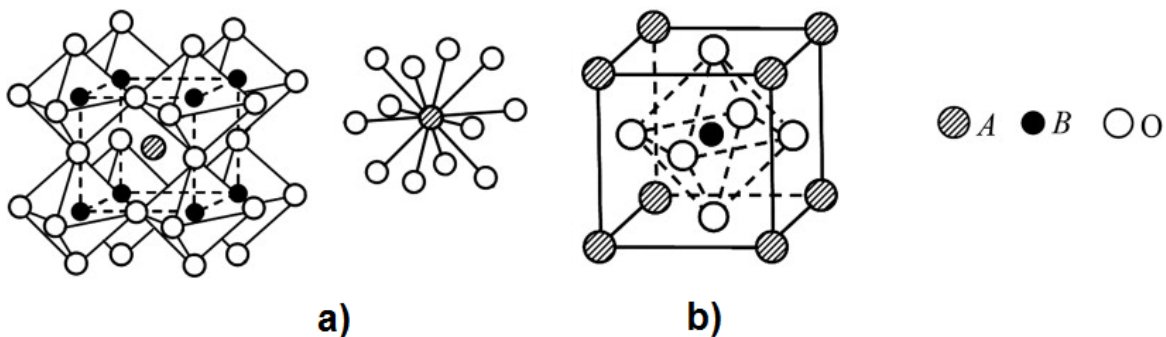


Figura 3.1 Celda unitaria tipo perovskita [14] a) Catión A al centro de la celda b) Catión B al centro de la celda (estructura ideal)

Este tipo de compuestos puede contener variedad de cationes que afectan la estructura cúbica de la perovskita. El factor de tolerancia t es usado para predecir y evaluar la estabilidad de la celda [14].

$$t = \frac{(r_A+r_B)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \dots\dots\dots (1)$$

Donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos respectivos de cada átomo.

Actualmente, el criterio de estabilidad para la celda cúbica ideal es $\approx 0.97 < t < \approx 1.03$. Este factor indica que tanto se puede variar en el tamaño de los iones pero que resulte tolerable para conformar la estructura tipo perovskita. Si $t < 1$ la celda se rige por los cationes B permitiendo a los átomos del sitio A tengan más espacio para vibrar: de forma contraria sucede cuando $t > 1$. Es importante resaltar que este parámetro depende de la temperatura a la que esté sometido el sistema cristalino. Es así como este factor resulta ser un parámetro cristalino-químico complejo debido a que refleja la distorsión que sucede en la celda, los esfuerzos mecánicos/eléctricos aplicados sobre esta, así como el cambio en la inclinación de los octaedros^[1,14-15]. En respuesta a esto las propiedades dieléctricas y térmicas se ven ampliamente afectadas.

La estructura de la perovskita es bastante flexible, lo que permite no sustituir diferentes cationes en las posiciones A y B sino también en diversas composiciones tipo $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$, así como la introducción de sitios vacantes en la red cristalográfica. Es por esta razón que aproximadamente el 90% de los elementos metálicos, contenidos en la tabla periódica, son estables dentro de la estructura.

3.2. DISTORCIONES DE LA RED CRISTALINA

Las perovskitas adoptan una estructura cúbica a altas temperaturas, sin embargo las propiedades útiles de estos compuestos surgen cuando existe un desordenamiento estructural (figura 3.3) propiciado por características nucleares o por configuraciones electrónicas^[14]:

- El primer tipo de distorsión se produce cuando existe una diferencia entre los tamaños de los iones introducidos con los huecos. Para aumentar la estabilidad de la estructura, los poliedros son ven obligados a deformarse de tal manera que las distancias interatómicas se reducen a un mínimo.
- El segundo tipo de distorsión se debe a que existe una deformación espontánea a través de enlaces covalentes asimétricos. Estas distorsiones son causadas por el efecto Janh-Teller el cual se presenta dentro del octaedro.

Los octaedros no solo se pueden deformar, sino que estos pueden rotar a lo largo de sus ejes desarrollando estructuras moduladas, además existe una fuerte dependencia de la simetría con respecto a la temperatura: a bajas temperaturas surgen distorsiones estructurales de la perovskita ideal causando una disminución en la simetría del material: cúbica → tetragonal → ortorrómbica → romboedral → monoclinica (figura 3.5).

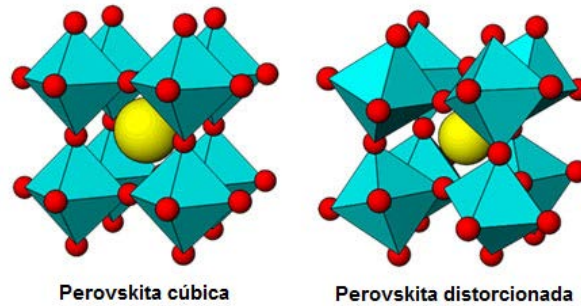


Figura 3.3. Transformación de la estructura de la perovskita debido a la rotación de los octaedros.

3.3. EL TITANATO DE BARIO (BaTiO_3)

El BaTiO_3 es considerado como un miembro representativo de las perovskitas, además es el primer cerámico transductor piezoeléctrico desarrollado ^[1]. A temperaturas superiores a 120°C presenta una celda cúbica ideal (grupo espacial $Pm3m$). Conforme esta temperatura disminuye la estructura pasa a una fase tetragonal (grupo espacial $P4mm$) observándose una deformación en la distancia de los oxígenos (a lo largo del eje c con respecto al b) contenidos en los octaedros. Esto hace que se modifiquen las distancias atómicas entre el Ti-O a lo largo del eje c (figura 3.4).

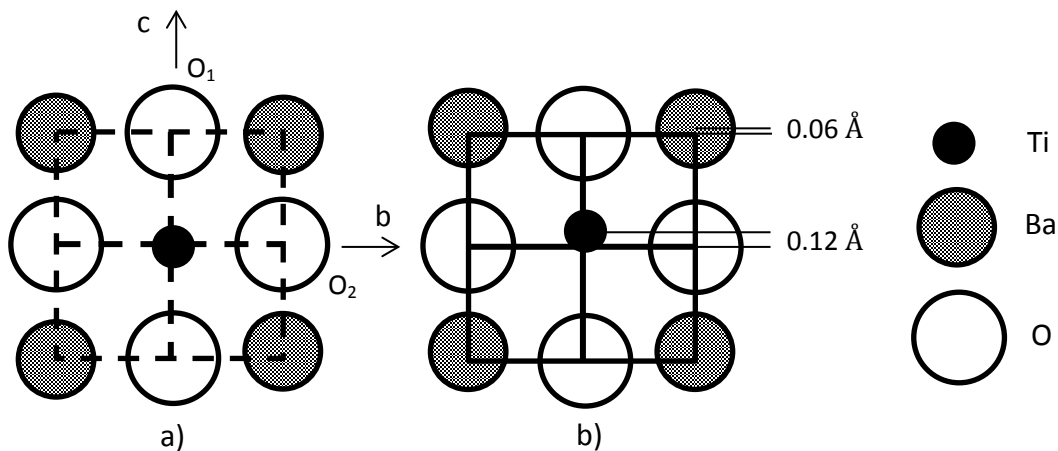


Figura 3.4. Distorsión de los componentes de la celda cristalina ^[14].

Al momento de continuar descendiendo la temperatura sucede una nueva transición de fase (figura 3.5): tetragonal a ortorrómbica (grupo espacial $Bmm2$). Esta estructura es una deformación de la celda cúbica de manera diagonal en una de sus caras mientras las otras se comprimen. Bajando aún más la temperatura (alrededor de 90°C - 70°C bajo cero) surge una tercera transición de fase, la romboedral (grupo espacial $R3m$) ^[15].

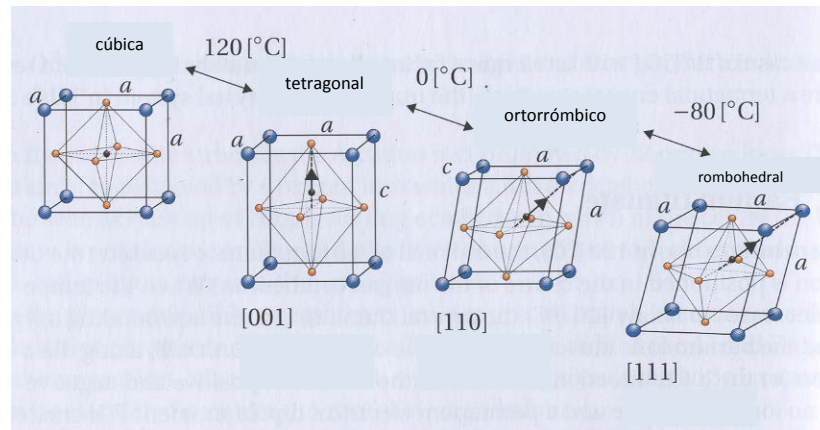


Figura 3.5 Representaciones esquemáticas de la estructura del BaTiO₃ a varias temperaturas ^[15].

Este compuesto se caracteriza por tener una baja temperatura de Curie (T_c) de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y factor de acoplamiento electromecánico ($k_p = 0.35$). Es por esto que, para mejorar sus propiedades, son combinados con distintos dopantes (por ejemplo: Sr^{2+} y Pb^{2+} para modificar la T_c ; Ca^{2+} para incrementar la estabilidad de la estructura tetragonal; Co^{2+} para bajar las pérdidas dieléctricas sin afectar otros parámetros.)

3.4. DOPANTES

El principal uso del BaTiO₃ es como capacitores ^[16-20]. En estos se incluían diferentes tipos de aditivos para eliminar las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del material sin modificar o incrementar el valor de la constante dieléctrica. Los dopantes son agregados en cantidades de 1-8% en peso y se caracterizan por aumentar o disminuir la temperatura de transición (Estroncio, Calcio, Plomo, Bismuto, Magnesio, respectivamente) ^[15]. Una vez que la temperatura se incrementa por encima de T_c se pierden las características ferroeléctricas y piezoeléctricas.

3.5. EL SISTEMA BCTZ (BARIO-CALCIO-TITANIO-ZIRCONIO)

La gran mayoría de los materiales piezoeléctricos que se comercializan en la actualidad son fabricados a base de zirconio-titanio-plomo (PZT) ^[21], debido al bajo costo que se tiene en su producción y a sus elevadas propiedades eléctricas en comparación con otros materiales; aun así, sus componentes resultan ser muy tóxicos para el medio ambiente. Hoy en día se han desarrollado y mejorado piezoeléctricos libres de plomo, tales como el BaTiO₃, los cuales han recibido gran atención gracias a las importantes características que presentan en diversas aplicaciones electrónicas.

Se ha observado que en el BaTiO₃ dopado con ciertas especies mejora el rendimiento de sus propiedades ya que la composición del material recae sobre el límite de fase polimórfica

(combinación de dos fases ferroeléctricas: romboedrales y tetragonales.) En cerámicas tipo BCTZ la adición de Ca^{2+} en el sitio del Ba^{2+} incrementa la estabilidad en la temperatura de la fase tetragonal mientras que al añadir Zr^{4+} en los sitios del Ti^{4+} mejora las propiedades del material, reduce las pérdidas dieléctricas y promueve mayores tiempos de envejecimiento. Asimismo, las características piezo-ferroeléctricas del material son sensibles a los parámetros térmicos empleados en la sinterización ^[22-23]. Estos involucran cambios en el tamaño promedio de grano y por ende la densidad relativa del sistema.

Estudios recientes muestran la relación que tienen las propiedades eléctricas de las cerámicas tipo BCTZ con el tamaño de grano obtenido en la muestra. Este último puede ser controlado mediante el método de síntesis y las condiciones térmicas aplicadas. De esta forma se puede ver la evolución de parámetros como la temperatura de transición (T_c) así como la resistencia a la depolarización del sistema y la densidad, entre otras, conforme varía la temperatura de sinterización. Es así como la preparación de estos materiales con distintos tamaños de grano resulta crucial para desarrollar cerámicos con características particulares.

3.6. MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS Y FERROELÉCTRICOS

En los últimos años, el desarrollo de nuevos materiales, como las cerámicas avanzadas, han resultado ser de suma importancia para el desarrollo de la industria. Con la optimización de los métodos usados para el procesado y el control adecuado de la materia prima empleada así como el de la microestructura obtenida, se ha logrado optimizar diversas propiedades del material. Es así como las cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas han ido mejorando y adaptando conforme las nuevas tendencias tecnológicas avanzan.

3.6.1. PIEZOELECTRICIDAD

La historia del fenómeno piezoeléctrico ^[24] se traslada a principios del siglo XVIII cuando los alemanes introducen a Europa una piedra traída del este de la India, la turmalina. Éste mineral poseía una característica en particular: al momento de ser calentado atraía partículas. Medio siglo después Carl Lineaus sospechaba que éste fenómeno posiblemente era atribuido a las características eléctricas que tenía la turmalina; años después esta teoría sería confirmada por Franz Aepinus. Este “habilidad” nombrada *piroelectricidad* hacía referencia a la capacidad que el material poseía para generar un voltaje temporal a medida que era calentado.

El fenómeno de la piroelectricidad condujo al descubrimiento de la piezoelectricidad ^[15]. Hacia 1880 los hermanos Jaques y Pierre Curie notaron que al momento de presionar diferentes materiales como la turmalina, el cuarzo o la sal Rochelle, se generaba una carga sobre la superficie del material. Wilhelm G. Hankel denominó este efecto como *piezoelectricidad* (derivado

del griego *piezien*) el cual significa apretar o presionar. El sonar, un dispositivo generado a partir de la primera guerra mundial, es el desarrollo tecnológico más significativo con esta particularidad.

Existen elementos de simetría característicos de los materiales cerámicos (Tabla 3.1). De un total de 32 grupos puntuales, 21 no poseen un centro de simetría; de éstos 20 son considerados como piezoeléctricos y solo 10 piroeléctricos. Finalmente, dentro de éste último grupo se encuentran incluidos los materiales ferroeléctricos. El grupo 432 resulta ser una excepción ya que aunque no posee centro de simetría existen otros elementos que combinados lo excluyen de tener un comportamiento piezoeléctrico.

Polaridad	Simetría	Sistema cristalino										
		Cúbico		Hexagonal		Tetraogonal		Romboedral		Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico
No polar (22)	Centro simétrico (11)	$m3m$	$m3$	$6/mmm$	$6/mm$	$4/mmm$	$6/m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	$2/m$	$\bar{1}$
	No centro	432 $\bar{4}3m$	23	622 $\bar{6}m2$	$\bar{6}$	422 $\bar{4}2m$	$\bar{4}$	32		222		
Polar (11)	simétrico (21)			$6mm$	6	$4mm$	4	$3m$	3	$mm2$	2 m	1

Tabla 3.1. Clasificación cristalina de acuerdo a la simetría y polaridad del material ^[15].

Son dos efectos operativos generales que existen dentro de los cristales piezoeléctricos: el efecto directo (o generador) en donde una carga eléctrica es producida debido a un esfuerzo mecánico, mientras que el efecto inverso (o motor) se asocia a una deformación en el material a partir de estar sometido a la acción de un campo eléctrico (figura 3.6).

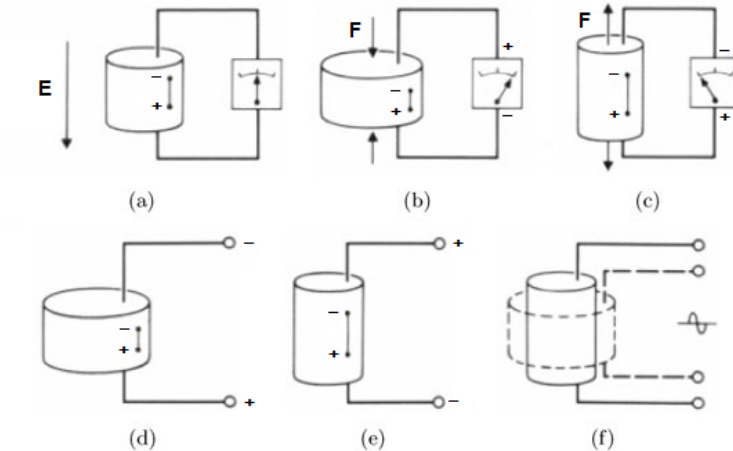


Figura 3.6 Efecto piezoeléctrico: directo (a) sin carga (b) compresión (c) tensión Indirecto (d) elongación (e) contracción (f) diferencia en tamaños ^[15].

Matemáticamente ambos efectos son expresados de la siguiente forma ^[15]:

$$D = dE + \epsilon^T E \dots \dots \dots (2)$$

$$S = s^E T + dE \dots \dots \dots (3)$$

Donde:

D: es el desplazamiento eléctrico o polarización

E: es el campo eléctrico aplicado

T: esfuerzo mecánico aplicado

S: deformación del material

d: coeficiente piezoeléctrico

s: deformación por unidad de carga aplicada

ϵ : constante piezoeléctrica (permitividad)

Las ecuaciones 2 y 3 establecen tanto el efecto directo como indirecto que se presentan en materiales piezoeléctricos. De esta forma el éste efecto se manifiesta en diferentes direcciones. Tomando como referencia el eje 3 (figura 3.7), los otros dos ejes 1 y 2 se definen arbitrariamente para lograr tener un sistema de coordenadas. Por otro lado los números 4, 5 y 6 representan los movimientos de cizalla que el material puede presentar.

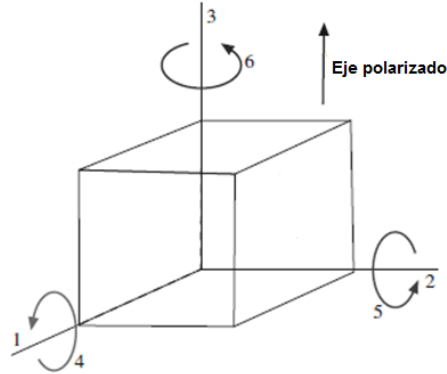
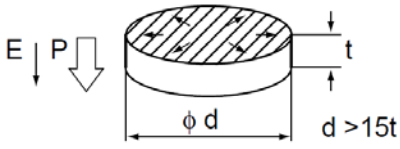
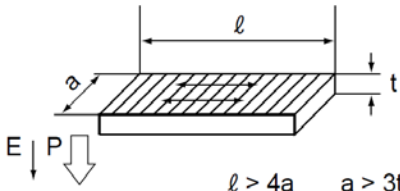
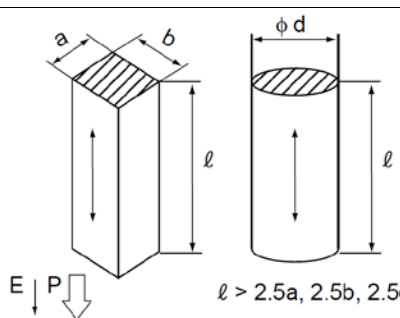
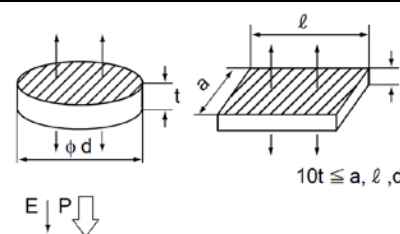
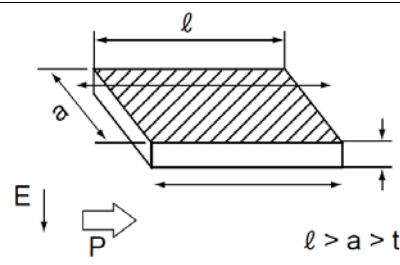


Figura 3.7. Notación de ejes para una cerámica piezoeléctrica.






El desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa mediante una serie de parámetros^[15,21] que describen la eficiencia que poseen para lograr transformar energía mecánica en eléctrica o viceversa. Estos valores piezoeléctricos se encuentran relacionados con las propiedades particulares de cada material: la composición química y estructura cristalina. Por otro lado, las frecuencias resonantes características de cada uno poseen una relación directa con la geometría y el tamaño de las piezas (Tabla 3.2). Es importante mencionar que el tratamiento previo que se le da al material (polarización) resulta ser un elemento clave para que la cerámica se “active” y se puedan obtener sus características piezoeléctricas mientras no se caliente por encima de la temperatura de Curie (T_c).

La frecuencia de respuesta (o frecuencia de resonancia F_r) que muestran estos materiales depende del modo de vibración que tengan. De la misma manera, la forma geométrica, la orientación de los dipolos y del campo eléctrico aplicado, o la dirección del esfuerzo mecánico aplicado influyen de manera significativa para lograr determinar las constantes piezoeléctricas. En la tabla 3.3 se definen los diversos parámetros característicos de éste tipo de materiales.

Modo de vibración	Forma/Modo de vibración	Frecuencia Resonante (Fr)	Constantes piezoeléctricas					
			k	d	g	Y^E	ε^T	N
Radial		$\frac{N_p}{d}$	k_p	d_{31}	g_{31}	Y_{11}^E	ε_{33}^T	N_p
Longitudinal (eje 1)		$\frac{N_{31}}{l}$	k_{31}	d_{31}	g_{31}	Y_{11}^E	ε_{33}^T	N_{31}
Longitudinal (eje 3)		$\frac{N_{33}}{l}$	k_{33}	d_{33}	g_{33}	Y_{33}^E	ε_{33}^T	N_{33}
Espesor		$\frac{N_t}{t}$	k_t	d_{33}	g_{33}	Y_{33}^E	ε_{33}^T	N_t
Cizalla		$\frac{N_{15}}{t}$	k_{15}	d_{15}	g_{15}	Y_{44}^E	ε_{11}^T	N_{15}

P: Polarización E: campo eléctrico

Tabla 3.2 Constantes y modos de vibración típicos de cerámicas piezoeléctricas ^[21].

PROPIEDADES ELÉCTRICAS	
Constante dieléctrica relativa	$K^T = \frac{\varepsilon^T}{\varepsilon_0}$ <p>$\varepsilon^T = \text{permitividad}$ $\varepsilon_0 = \text{permitividad en el vacío}$</p> <p>$K_3^T$  Las deformaciones en el material son constantes o no hay fuerzas Dirección del campo eléctrico aplicado (sobre eje 3)</p>
Pérdida dieléctrica	$\tan(\delta) = \frac{\text{resistencia efectiva}}{\text{reactancia efectiva}}$
PROPIEDADES ELECTROMECÁNICAS	
Factores de acoplamiento electromecánico	$k = \sqrt{\frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica aplicada}}}$ $= \sqrt{\frac{\text{energía eléctrica almacenada}}{\text{energía mecánica aplicada}}}$ <p>Debido a que la conversión de energía es incompleta los valores de k siempre son menores a 1</p>
	k_{31}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.
	k_{33}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 3. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.
Constantes piezoeléctricas de carga	$d = \frac{\text{deformación generada}}{\text{campo eléctrico aplicado}} = \frac{\text{carga obtenida}}{\text{esfuerzo mecánico aplidado}}$
	d_{31}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.
	d_{33}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 3. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.







<p>Constantes piezoeléctricas de voltaje</p>	$g = \frac{\text{campo eléctrico generado}}{\text{carga aplicada}} = \frac{\text{deformación del material}}{\text{campo eléctrico aplicado}}$
	<p>g_{31}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.</p>
	<p>g_{33}  Esfuerzo mecánico aplicado o carga inducida en la dirección 1. Respuesta generada en los electrodos en la dirección 3.</p>
<p>Deformación elástica</p>	$s = \frac{1}{Y} = \frac{\text{deformación}}{\text{carga}}$ <p>$Y = \text{módulo de Young}$</p>
	<p> La deformación es medida en circuito cerrado</p> <p>s_{11}^E  Esfuerzo mecánico o carga eléctrica aplicada en la dirección 1 Deformación mecánica o carga eléctrica obtenida en la dirección 1</p>
	<p> La deformación es medida en circuito cerrado</p> <p>s_{33}^E  Esfuerzo mecánico o carga eléctrica aplicada en la dirección 3 Deformación mecánica o carga eléctrica obtenida en la dirección 3</p>

Tabla 3.3. Definición de propiedades piezoeléctricas ^[21].

3.6.2. FERROELECTRICIDAD

Son varios los avances en el desarrollo de nuevos materiales tecnológicos que se han alcanzado a partir del descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad ^[24]. En un principio, esta propiedad considerada como una simple “anomalía” fue observada por primera vez en la sal Rochelle por Joseph Valasek. Por 15 años éste material fue considerado como el único en su especie, sin embargo investigaciones posteriores elaboradas Busch y Scherrer descubrieron que el mismo fenómeno se presentaba para el KH_2PO_4 .

La segunda guerra mundial fue el parte aguas para que muchos otros materiales fueran investigados como el talco, TiO_2 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , entre otros, con la finalidad de desarrollar capacitores con elevadas constantes dieléctricas ^[25]. Hacia 1945 surge un nuevo tipo de capacitor cerámico, el BaTiO_3 . En este material se encontró que gracias a la acción de aplicar un campo eléctrico externo sobre éste se podían orientar los “dominios” eléctricos existentes en cada grano. Este “alineamiento” ^[1] (más tarde conocido como proceso de polarización) fue entonces señalado como la clave para lograr transformar un material inerte en un material electromecánicamente activo con diversas aplicaciones industriales.

Muchos materiales cerámicos contienen partículas cargadas eléctricamente. Dentro de un material dieléctrico estos iones, poseen una movilidad limitada y solo se llegan a mover cuando poseen una energía alta que permita desestabilizar su momento de inercia. El término *dieléctrico* hace referencia a materiales que no son solo eléctricamente aislantes sino que poseen una elevada permitividad: la capacidad para poder ser polarizados bajo la acción de un campo eléctrico.

Se denominan *ferroeléctricos* a los materiales que exhiben un momento dipolar al aplicar un campo eléctrico externo. La dirección del momento dipolar estará promovida por la capacidad que el átomo central, de cada celda unitaria, tiene para orientarse en cierta manera y ésta pueda ser modificada con la aplicación de un campo eléctrico externo (figura 3.8). El desplazamiento del átomo es alrededor de 0.01 \AA ^[26], sin embargo aunque por muy mínimo resulte éste, al considerar la gran cantidad de celdas unitarias por centímetro cúbico existentes, el resultado es suficiente para que el material tenga una aplicación práctica.

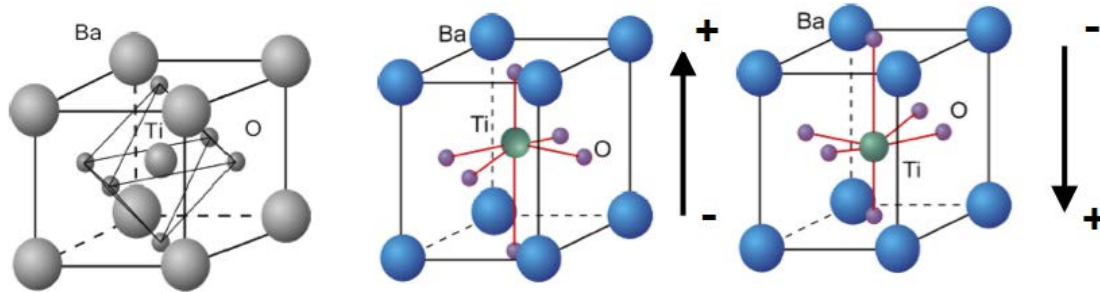


Figura 3.8 Celda unitaria del BaTiO₃ ^[15].

La *ferroelectricidad* puede ser causada por tres diferentes fenómenos:

- la distorsión de la red cristalina,
- los giros de los octaedros que se forman en las fases con estructura tipo *perovskita*,
- el tamaño de los cationes involucrados en la formación del material.

3.6.3. TIPOS DE POLARIZACIÓN

Existen 4 diferentes formas de polarización ^[1] (figura 3.9) que pueden presentar las cerámicas ferroeléctricas. Todas dependen del tipo de material y del campo externo aplicado que se tenga.

- Polarización electrónica: Cuando se aplica un campo eléctrico a un átomo, hay un desplazamiento de los electrones en relación al núcleo. Éstos se concentrarán del lado contrario a la carga positiva a consecuencia del campo eléctrico aplicado. El átomo, entonces, actúa como un dipolo temporal inducido.
- Polarización iónica: La aplicación del campo eléctrico facilita el desplazamiento de los cationes en una dirección y los aniones en sentido contrario, permitiendo que el momento dipolar incremente o disminuya. Estos dipolos temporales causan también modificaciones en las dimensiones del material.
- Polarización dipolar: Se promueve el alineamiento de los dominios presentes en el material en la misma dirección con respecto al campo eléctrico aplicado.
- Polarización interfacial: Se alinean las cargas creadas en las interfaces del material como resultado de la presencia de impurezas. Estas cargas se mueven a lo largo de la superficie del material alineándose con el campo externo.

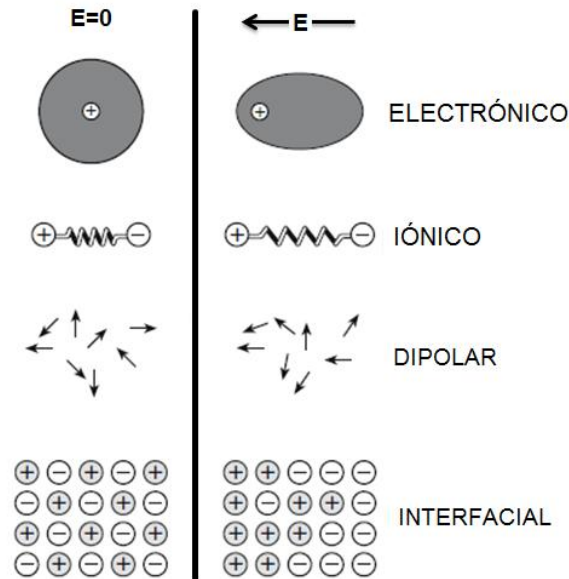


Figura 3.9 Mecanismos de polarización en sólidos ^[1].

3.6.4. DOMINIOS FERROELÉCTRICOS

Dentro del material ferroeléctrico existen zonas, conocidas como *dominios* conformados por volúmenes de celdas cristalinas orientadas en un mismo sentido. En materiales poli-cristalinos los dipolos formados dentro de cada domino se cancelan con los de los vecinos cercanos debido a que estos se encuentran orientados de manera contraria. La polarización neta de un material depende de la diferencia que exista entre cada volumen de dos dominios orientados (figura 3.10 (a)). Si estos volúmenes son semejantes el material no exhibirá una polarización neta.

Los dominios en celdas tetragonales ^[1,24,27], pueden estar orientados en diferentes arreglos:

- 90° los vectores de polarización están en ángulos rectos en dominios adyacentes.
- 180° los vectores de polarización en dominios adyacentes son antiparalelos.

Entre cada dominio existen las llamadas *paredes de dominio*, las cuales resultan ser regiones de transición en donde la dirección de polarización cambia de sentido. Tienen un espesor aproximado de 0.2-0.3 nm, sin embargo pueden variar conforme a la temperatura y a los sitios vacantes que existan dentro del cristal (figura 3.10 (b)).

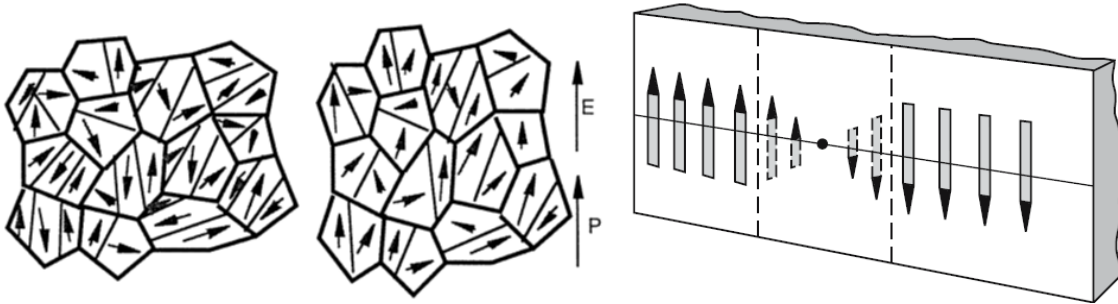


Figura 3.10: a) diferentes tamaños de dominios de 180° b) Representación de la región de transición en dominios de 180° [1].

3.6.5. CICLOS FERROELÉCTRICOS

Como se ha mencionado con anterioridad, la aplicación de un campo eléctrico (E) permite la orientación de los dominios ferroeléctricos y también un cambio en la simetría del material (figura 3.11) [1,24,28]. El procedimiento se realiza a una temperatura por encima de la temperatura ambiente ($<100^\circ\text{C}$) en periodos de 10-30 minutos y cuya magnitud varía entre los 2 y 6 kilovoltios por milímetro de espesor que tenga la muestra y tomando en cuenta el tipo de material ferroeléctrico que sea tenga: *suave o duro*.

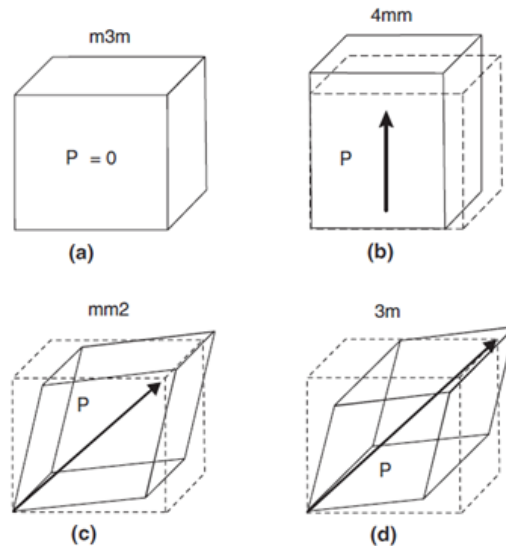


Figura 3.11 Cambio en la simetría de la estructura debido al tratamiento de polarización para el BaTiO_3 : (a) cúbica (b) tetragonal (c) ortorrómbica y (d) romboedral [15].

En un principio (figura 3.12) el campo eléctrico (E) no resulta ser lo suficientemente grande, sin embargo los dominios de baja energía ($60^\circ, 79^\circ, 90^\circ$) son lo que empiezan primeramente a orientarse. A medida que E aumenta, estos dominios disminuyen su volumen ya que se conjuntan a los de 180° , promoviendo una mayor densidad de carga en el material (figura 3.12, segmento $O \rightarrow A$). Una vez que la mayoría de dominios están alineados (figura 3.12, punto B) la

ferroelectricidad se comporta linealmente hasta alcanzar el valor máximo de polarización, denominado *polarización de saturación* P_s (figura 3.12, segmento B→C). Cuando se retira el campo, algunos dominios tratan de regresar a su estado original quedando una *polarización remanente* P_r en el material (figura 3.12, segmento C→D). La polarización remanente se define como una polarización espontánea que el material posee en ausencia de un campo eléctrico. Esta característica no define la propiedad ferroeléctrica de un material, sino la posibilidad que éste posea para lograr invertir la polarización mediante la aplicación de un E en dirección opuesta, obteniendo una nueva alineación de los dipolos hacia el otro sentido (segmento D→F→G). Este procedimiento permite obtener un *ciclo de histéresis ferroeléctrico* completo.

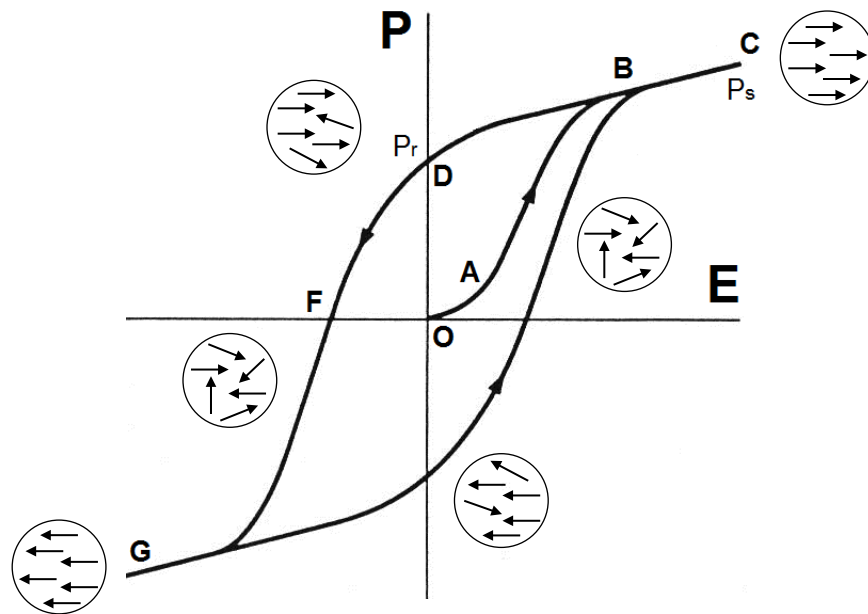


Figura 3.12: Ciclo de histéresis ferroeléctrico ^[25].

3.6.6. FERROELÉCTRICOS SUAVES Y DUROS

No existe una definición en concreto que permita diferenciar entre estos dos tipos de materiales, sin embargo existen características particulares asociadas a cada uno de ellos que permiten distinguirlos entre suaves y duros (figura 3.13) ^[1,28]. Por una parte los ferroeléctricos duros tienen grandes *campos coercitivos* E_c (campo capaz de anular la polarización en un material), elevados factores mecánicos y bajas constantes dieléctricas; en contraste con los ferroeléctricos suaves. Sin embargo estos últimos presentan ciclos ferroeléctricos largos, con bajo campo coercitivo y una elevada polarización espontánea, en comparación con los ferroeléctricos duros.

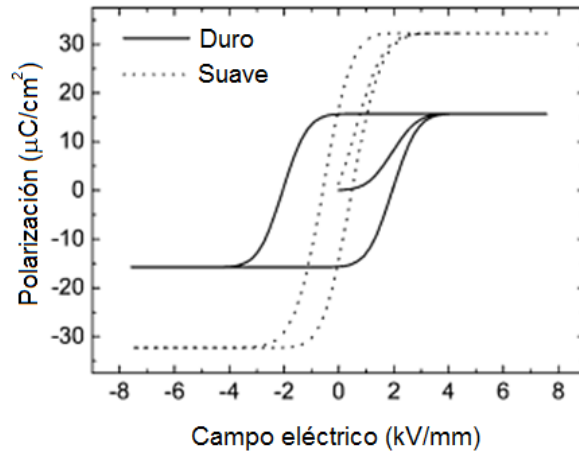


Figura 3.13 Diferencia entre los ciclos de histéresis entre ferroeléctricos duros y suaves ^[25].

3.6.7. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS EFECTOS FERROELÉCTRICOS.

Durante el tiempo que operan los materiales ferroeléctricos, éstos se encuentran sometidos a diferentes cambios (estructurales, de campo aplicado, momento dipolar, etc), por lo tanto liberan energía la cual calienta al material (figura 3.14). Es en este punto, denominado *temperatura de Curie*, donde el material alcanza valores máximos en sus propiedades ya que por encima de éste el material pierde la cualidad ferroeléctrica debido que se presenta una transición de fases.

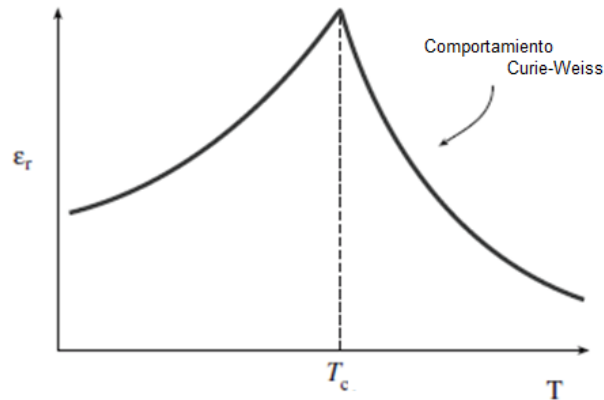


Figura 3.14 Permitividad relativa de un material ferroeléctrico en función de su temperatura ^[1].

Según la *ley de Curie-Weiss*, los materiales ferroeléctricos manifiestan un comportamiento térmico ^[1,24,28], por encima de la T_c (ecuación 4):

$$\epsilon_r - 1 = \chi = \frac{C}{T - T_c} \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

ϵ_r : permitividad relativa (ϵ/ϵ_0)

χ : susceptibilidad dieléctrica (relaciona el campo eléctrico aplicado con la polarización inducida)

C : constante de Curie característica del material

T_c : Temperatura de Curie

Para materiales ferroeléctricos esta expresión no es más que una aproximación aplicada a las fluctuaciones locales que se presentan en la estructura cristalina del material después de T_c , traduciéndose en una pérdida de su capacidad dieléctrica. Algunas aplicaciones de los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos se ejemplifican en la tabla 3.4.

Los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos han experimentado un notable crecimiento en los años recientes. La industria electrónica es el campo donde estos resultan de gran importancia debido a que pueden ser aplicados en "bulto" y solo en ciertos casos como películas delgadas.

TIPO	CARACTERÍSTICAS
Cerámicas en forma de disco, toroides, pastillas, etc.	Este tipo de materiales se componen de dos fases. En la primera la materia prima (polvos) son mezclados y calcinados para que estos puedan reaccionar. A continuación el producto obtenido se moldea en la forma deseada y se sinteriza para obtener cerámicas densas. Posteriormente se procede a la colocación de electrodos en ambas caras y se polariza. Muchos de estos componentes son utilizados como transformadores.
Materiales flexibles o <i>biomorph</i> .	Para casos en donde se requiere ampliar el desplazamiento de los materiales piezoeléctricos sin necesidad de aumentar los esfuerzos mecánicos aplicados el uso de este tipo de materiales resulta ser una buena solución. Los materiales <i>biomorph</i> consisten en capas polarizadas unidas a un substrato. En muchos casos este tipo de actuadores pueden estar constituidos por tres capas dependiendo, usando materiales como fibra de vidrio o carbón para reforzar al material
Multicapas	Los actuadores multicapa se caracterizan por proveer altos voltajes pero una baja deformación mecánica. Estos actuadores pueden operar en voltajes moderados.
Películas delgadas	Mediante la depositación química de la solución precursora sobre un substrato y posterior calcinación, es posible obtener materiales micro-componentes que requieren bajo consumo de energía y tienen pocas pérdidas eléctricas

Tabla 3.4 Ejemplos de materiales piezoeléctricos.

3.7. RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES-PROCESAMIENTO.

Para poder comprender el comportamiento y las propiedades de cualquier material, es importante primero conocer su estructura. Esta característica puede ser vista de diferentes niveles; aquellos factores que influyen directamente en el desempeño de este. En un primer nivel la configuración electrónica resulta responsable de propiedades físicas como el color, la conductividad y el comportamiento magnético. El arreglo de los electrones influye en los enlaces que tienen con los átomos, modificando a la estructura cristalina. Al mismo tiempo el acomodo de los iones en el material debe ser considerado ya que, aunque en los materiales cristalinos sea de forma periódica, es posible crear defectos en la red, los cuales permiten optimizar, en muchas ocasiones, el rendimiento del material.

La orientación, la forma y el tamaño de grano, juegan un papel muy importante en las propiedades macroscópicas del material. En la mayor parte de las cerámicas más de una fase se encuentra presente, cada una con sus propias características, composición y estructura. Es importante controlar el tipo, tamaño y distribución de granos así como la cantidad de fases presentes en el sistema ya que de esto dependerá el rendimiento que pueda tener la cerámica. Son entonces los diferentes métodos de síntesis y sinterización, quienes darán la pauta para la obtención de materiales específicos.

3.8. MÉTODOS DE SÍNTESIS

Esta primera etapa resulta de gran importancia para la elaboración del material ya que las propiedades finales que el producto tenga dependen, en muchos casos, de la técnica empleada, la pureza y el tamaño de grano obtenido. Con estos métodos de síntesis se logran obtener polvos finos. Posteriormente, ya molidos, se someten a un proceso de sinterización con lo que permite obtener cerámicas densas “inactivas”.

3.8.1. REACCIÓN POR ESTADO SÓLIDO.

Se denomina como un método convencional y ampliamente utilizado para la preparación de sólidos policristalinos mediante una reacción directa de la mezcla de los materiales de partida ^[29-30]. En este tipo de reacciones se trabajan principalmente óxidos, nitruros y carbonatos, sin la necesidad de usar solventes. Este tipo de reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas (1000°C-1500°C) y en largos periodos de tiempo debido a que se requiere mucha energía para poder romper los enlaces de las redes cristalinas. Son 3 los factores importantes que influyen en la reacción entre sólidos (figura 3.15):

- el área de contacto entre las especies y por lo tanto el área superficial,
- el proceso de nucleación del producto,
- el promedio de difusión de los iones a través de las fases del producto.

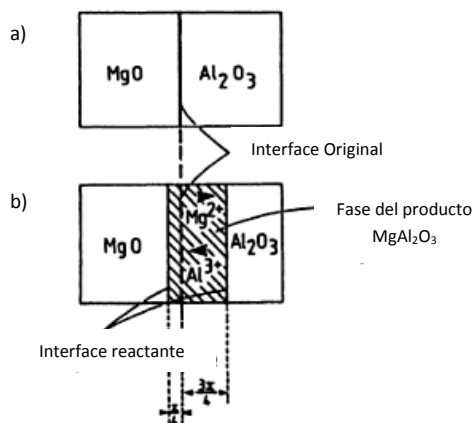


Figura 3.15 Representación esquemática de la interdifusión de cationes. a) Las especies se encuentran en contacto. b) Al momento de aplicar un tratamiento térmico comienza la interdifusión de cationes, entre ambas especies, para la formación del producto ^[29].

La síntesis por estado sólido tiene ciertas desventajas como la producción de fases secundarias al igual que un tamaño de partícula grande (en promedio $\sim 1 - 2 \mu m$). Esto hace que las piezas finales presenten malas propiedades mecánicas y eléctricas.

3.8.2. MÉTODO PECHINI

Tomando en cuenta las características de los polvos obtenidos mediante el método cerámico, se han investigado rutas químicas alternativas que permiten la síntesis de polvos con menor tamaño de partícula ^[30]. Actualmente el método de Pechini (figura 3.16), en un principio desarrollado para la preparación de óxidos metálicos como titanatos y niobatos en la producción de capacitores, ha adquirido gran importancia gracias a la facilidad que se tiene para sintetizar una extensa variedad de electrocerámicos.

El método implica la mezcla de cationes (sales metálicas disueltas en agua), de un ácido orgánico (de preferencia ácido cítrico) y de un alcohol polifuncional (etilenglicol). Todos los elementos son sometidos a un tratamiento térmico alrededor de $80^{\circ}C$ a $110^{\circ}C$ hasta que la solución precursora cambie a un tono semi-transparente. Posteriormente se eleva la temperatura (entre $150-250^{\circ}C$) para eliminar el exceso de agua que tenga el sistema y se promueva la reacción de poli-esterificación, dando como resultado la formación de una resina ^[30-33].

El objetivo de la formación de la resina es la distribución homogénea y finamente dispersa de los óxidos metálicos. Para obtener los polvos, ésta es molida y calcinada a diferentes temperaturas con lo que los cationes se oxidan para formar cristales ($500^{\circ}C-900^{\circ}C$). Este método tiene como

ventaja la reducción en la temperatura de síntesis así como la disminución en el tamaño de partícula, sin embargo, es necesario utilizar reactivos de alta pureza.

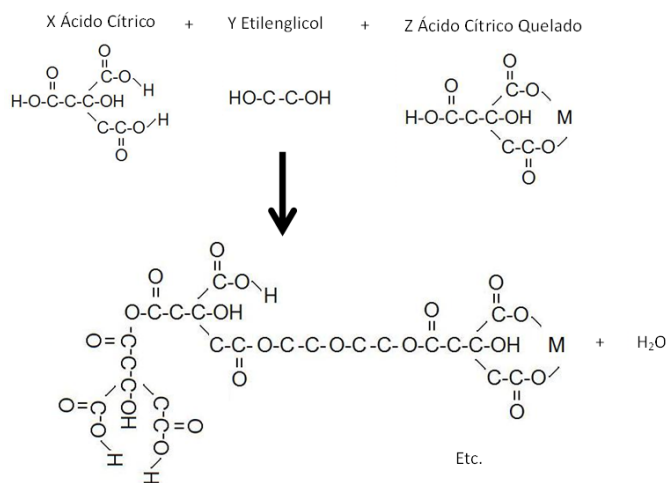


Figura 3.16 Química de proceso de Pechini ^[33].

3.9. MOLIENDA DEL MATERIAL.

Posterior a la síntesis del material, el producto obtenido es sometido a un proceso de molienda para disminuir el tamaño de grano y procurar que este sea homogéneo en toda la muestra ^[30]. Esta operación se realiza en molinos que suministran una gran cantidad de energía como los de atrición, planetario o de bolas (molienda convencional). El uso de un disolvente facilita la dispersión del polvo y por lo tanto mejora la eficiencia de la molienda.

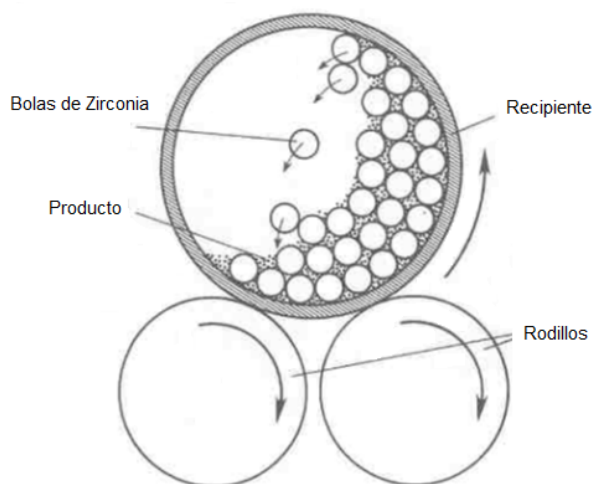


Figura 3.17 Diagrama de un molino de bolas convencional ^[30].

Durante el proceso de molienda (figura 3.17) las partículas experimentan tensiones mecánicas en su contacto debido a la compresión, impacto o corte con el medio de molienda o con otras partículas. Las tensiones mecánicas conducen a la deformación elástica e inelástica, y si esta es excedida, a la fractura de los materiales. La energía mecánica suministrada a la partícula es usada no solo para crear nuevas superficies sino también para producir otros cambios físicos de la partícula (deformación inelástica, incremento en la temperatura, reordenamiento de la red). Los cambios en las propiedades químicas es posible que ocurran, después de una vigorosa molienda prolongada.

3.10. SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización ^[29-30] es un tratamiento térmico, con o sin aplicación de presión externa, de un sistema de partículas en forma de un aglomerado poroso compacto previamente formado, con el objeto de transformarlo en un producto denso. La unión de las partículas se logra a una temperatura suficiente que permite estimular los mecanismos de transporte de masa sin que se llegue al punto de fusión.

Etapas de sinterización (figura 3.18):

- Inicial
 - Reordenamiento
 - Formación de cuellos entre partículas y su crecimiento
 - Formación de límites de grano
 - Disminución de la porosidad (<12%)
- Intermedia
 - Contracción de los poros abiertos por intersección con los límites de grano
 - Crecimiento de cuellos
 - Lento crecimiento de granos
 - La porosidad decrece significativamente.
- Final
 - Densidad del >90% de la teórica
 - Intenso crecimiento de granos
 - Contracción de los poros a un tamaño limitado o incluso desaparecen

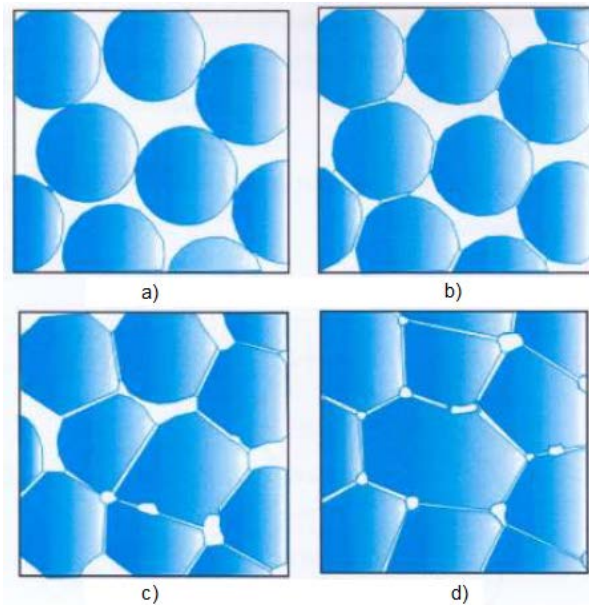


Figura 3.18 Esquema de las etapas de sinterización: a) polvo de partida, b) etapa inicial, c) etapa intermedia y d) etapa final ^[30].

3.11. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

La caracterización de un nuevo material es una parte esencial en cualquier investigación, no solo por las propiedades físicas y químicas que esté presente, sino para poder conocer la estructura interna que este tiene; esta es la que gobierna las propiedades del material. Existen diversas técnicas que pueden ser empleadas para caracterizar un material. La elección dependerá de varios factores como el tamaño de grano, tiempo de análisis, cantidad de muestra, entre otras. Sin embargo, es recomendable usar diferentes técnicas de caracterización con la finalidad de obtener un gama de resultados.

3.11.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Una parte integral para la determinación de la estructura cristalina del material resulta la difracción de rayos X ^[34-35]. Esta técnica constituye una de las partes fundamentales de la física del estado sólido y resulta de gran importancia para la caracterización de materiales cerámicos. La difracción es utilizada de diversas formas dependiendo del equipo, la muestra y lo que se requiera saber, sin embargo el resultado de este procedimiento dependerán del arreglo que tengan los átomos en la estructura del material.

Los rayos X son una radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre los 0.6 a 1.9 Angstroms. Estos cubren la parte comprendida entre el ultravioleta y los rayos gamma del espectro electromagnético y son producidos cuando un haz de electrones es acelerado mediante

un alto voltaje y este incide sobre un blanco metálico. La colisión brusca entre el haz de electrones y los átomos del metal genera la emisión de rayos X (figura 3.19).

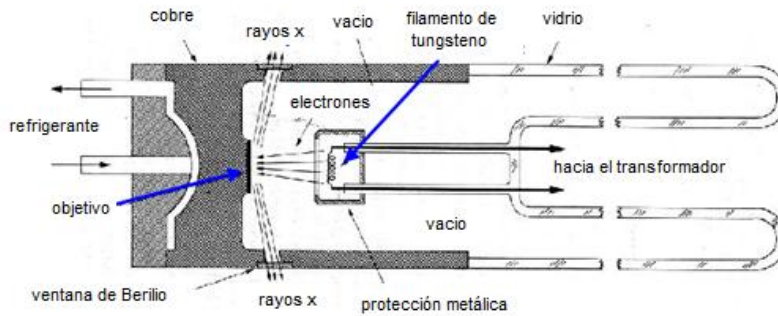


Figura 3.19. Sección transversal de un tubo de rayos X ^[71].

Al momento en que un haz de rayos X incide sobre el material cristalino (figura 3.20), los electrones de los átomos, que constituyen el sólido, oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente, siendo dispersado en varias direcciones por las nubes electrónicas de cada átomo. El haz difractado resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal. La difracción, entonces, se produce cuando las reflexiones producidas por los planos cristalográficos interfieren constructivamente. Esta condición se expresa en la ley de Bragg ^[34] (ecuación 5):

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

d = distancia entre los planos de la red cristalina

n = es un número entero,

λ = longitud de onda de los rayos X

θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

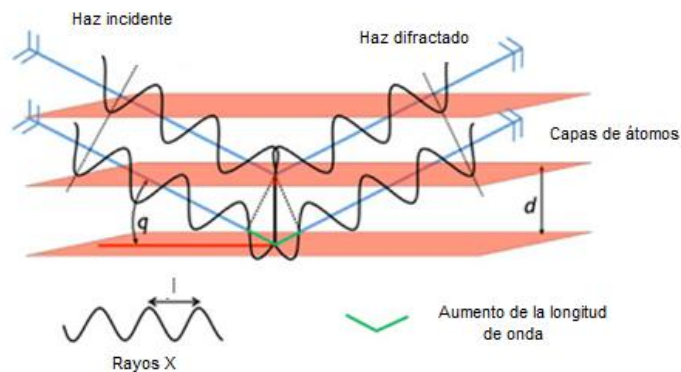


Figura 3.20 Difracción de rayos-X sobre la muestra ^[72].

El punto esencial es que la onda que se difracta en el primer plano cristalino recorre una distancia menor que la que se difracta en el segundo plano. Para que la interferencia se a constructiva, la diferencia de recorrido debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación.

Las intensidades obtenidas producen un conjunto de líneas o picos característicos, llamado patrón de difracción ^[34-36] (figura 3.21). Este no solo se debe a la identidad de los átomos presentes en la muestra, sino a los planos cristalinos que difractan a los rayos X (la disposición de los átomos en el espacio). Aún en mezclas de compuestos cada fase tendrá sus propias reflexiones, aunque las intensidades dependerán en la presente cantidad que tengan dentro del sistema.

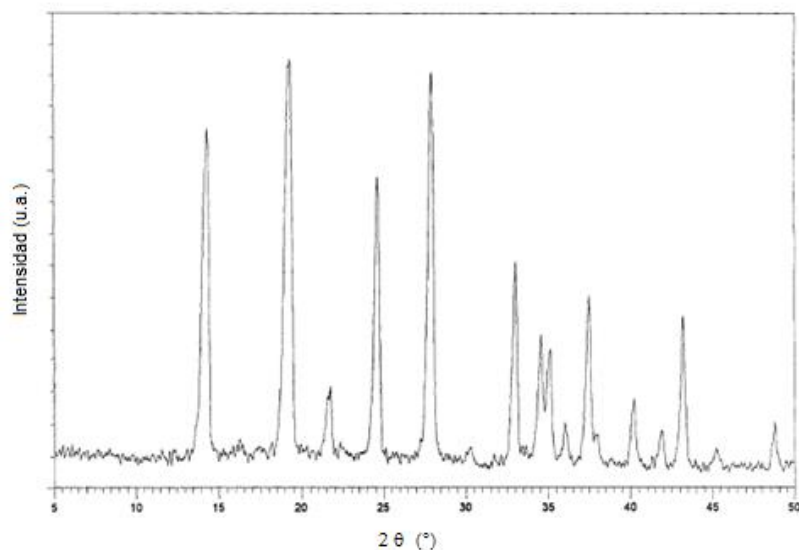


Figura 3.21 Patrón de difracción de Rayos X ^[36].

Por otro lado, para lograr determinar con precisión los parámetros estructurales de la muestra, el método de refinamiento Rietveld es una técnica ampliamente usada y que permite ajustar el patrón de difracción experimental con la construcción de un modelo teórico, mediante el método de mínimos cuadrados. En este modelo se incluyen aspectos como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de átomos, etc., asimismo factores micro-estructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y micro-deformaciones. El efecto que tiene el instrumento también es incluido en este método ya que contempla el efecto de la óptica en el equipo de difracción de rayos-X sobre la medición.

La fórmula de Scherrer ^[29] (ecuación 6) relaciona el tamaño del cristal con el ancho de los picos de difracción y es ampliamente usada para determinar el tamaño de partícula que tiene la muestra:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos\theta} \dots\dots\dots (6)$$

Donde:

t = es el tamaño de cristal (Å)

B_M y B_S = el tamaño del ancho de los picos de difracción (a la mitad) de la muestra de ensayo y de la muestra cristalina de referencia

λ = es la longitud de onda de los rayos X.

La efecto que tiene el tamaño de grano en el patrón de rayos X ^[34,36] se aprecia en la figura 3.21, manifestando una dependencia con la amplitud que tengan los picos de difracción.

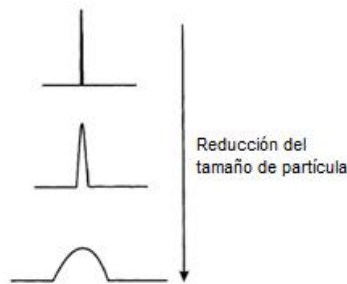


Figura 3.21 Relación tamaño de partícula con la intensidad de los picos de difracción ^[36].

Estas características hacen de esta técnica una herramienta poderosa e indispensable para la caracterización de distintos materiales.

3.11.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido ^[1,36] permite el estudio de características microestructurales en la muestra como: topografía, morfología, composición e información cristalográfica. Estos instrumentos creados por las limitaciones que presentaban los microscopios ópticos producen imágenes de alta resolución lo que permite el estudio a detalle de las muestras.

La técnica de SEM consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra, provocando la aparición de diferentes señales gracias a la interacción que éstos tienen con los electrones del material (figura 3.22). Las lentes magnéticas permiten focalizar el haz y formar la imagen.

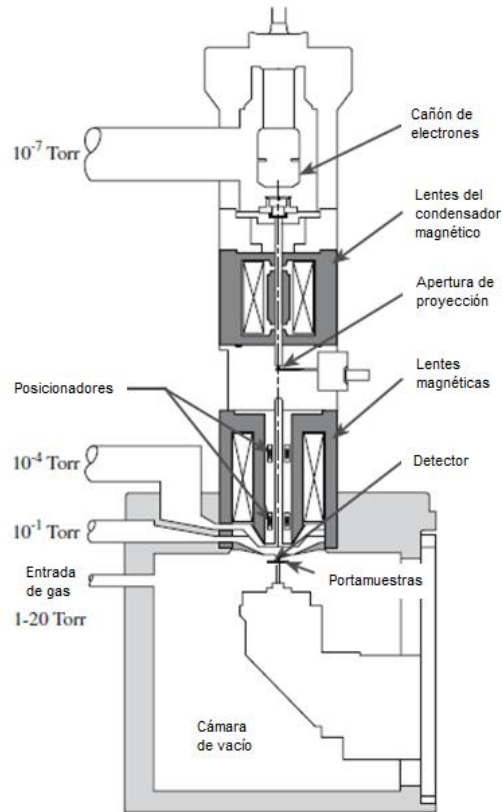


Figura 3.22 Diagrama del microscopio electrónico de barrido (SEM) ^[73].

Los equipos de SEM (figura 3.22) contienen dos detectores para formar imágenes, uno para electrones secundarios, los cuales son sensibles a la topología de la muestra y otro para electrones retro-dispersados, los cuales revelan diferencias en la composición química del material por medio de diferencias en el contraste de la imagen.

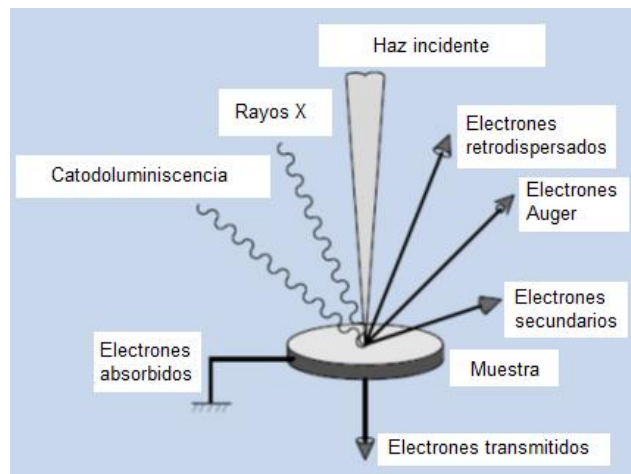


Figura 3.23 Esquema del proceso de difracción dentro del microscopio electrónico de barrido (SEM) ^[74].

Por otro lado el espectro de rayos X que también es emitido por el material puede ser utilizado para hacer un análisis químico semicuantitativo mediante un análisis EDS (Energy disperse X-ray spectroscopy). Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X dando longitudes de onda características de los elementos presentes en la muestra.

3.11.3. MÉTODO DE RESONANCIAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS.

A partir del desarrollo de estos materiales, la caracterización por medio de medidas de impedancia de resonancias electromecánicas en materiales ferro-piezoeléctricos ^[25,37] ha sido muy utilizada. En el método de resonancia un pequeño voltaje en corriente alterna (a.c.) se utiliza para “excitar” una onda elástica en el material promoviendo el efecto piezoeléctrico inverso. De esta forma se obtiene una condición resonante la cual ocurre a una frecuencia crítica y depende de las dimensiones que tenga la muestra. Esta medida es monitoreada midiendo las características de impedancia y admitancia que presente la muestra. La curva experimental obtenida, llamada también espectro de resonancia, es entonces analizada para determinar las propiedades del cerámico. Este método experimental involucra un analizador de impedancias, una mufla y un portamuestras.

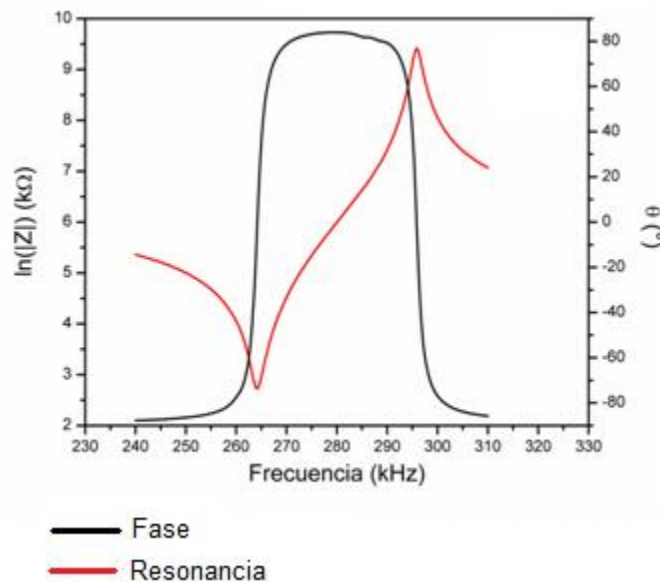
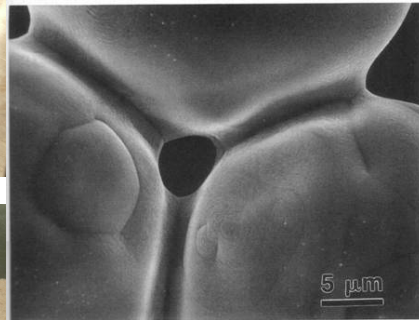


Figura 3.24 Impedancia característica de un material piezoeléctrico.

Una buena descripción de los materiales piezoeléctricos comprende la evaluación de propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y pérdidas mecánicas. En el intervalo de frecuencias te

una resonancia electromecánica, la resonancia de una geometría dada tiene una impedancia eléctrica, Z , la cual depende de la frecuencia, de las dimensiones de la muestra y su densidad, y en un conjunto dado de coeficientes piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos. Es por esta razón que los valores de los coeficientes pueden ser obtenidos mediante mediciones de impedancia en función de la frecuencia.

Al someter una cerámica ferroeléctrica a un campo eléctrico alterno, el material vibra mecánicamente, desarrollando una impedancia que se opone a la aplicación de dicho campo (figura 3.24). Al llegar a una determinada frecuencia, denominada de resonancia, la impedancia se hace cero. Las propiedades eléctricas de un vibrador piezoeléctrico dependen de las constantes elásticas, piezoeléctricas y eléctricas de los materiales vibradores. Por lo tanto, los valores para estas constantes pueden ser obtenidos de medidas de resonancia sobre muestras debidamente orientadas y con una determinada geometría.



DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

Se sintetizaron muestras por estado sólido y el método de Pechini. A continuación se presenta de manera esquemática las diferentes etapas para la síntesis de materiales tipo BCTZ por ambos métodos.

4.1. SÍNTESIS POR ESTADO SÓLIDO

La reacción en estado sólido (esquema 3.1) involucra la mezcla de las especies utilizando un medio dispersante (en este caso acetona) para posteriormente someter el polvo a un tratamiento térmico y obtener la síntesis del material.

Reactivos:

NOMBRE	PROVEEDOR	PUREZA
BaCO ₃	Analytika	99%
CaCO ₃	Fluka	99%
TiO ₂	Sigma-Aldrich	99%
ZrO ₂	Riedel-De Haën	99%



Esquema 3.1. Síntesis por estado sólido.

Rampa de calentamiento programada: 7°C/min.

Por medio de este método se sintetizaron las siguientes composiciones (figura 4.1):

(Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1})O₃ con x = 0.1 y 0.15.

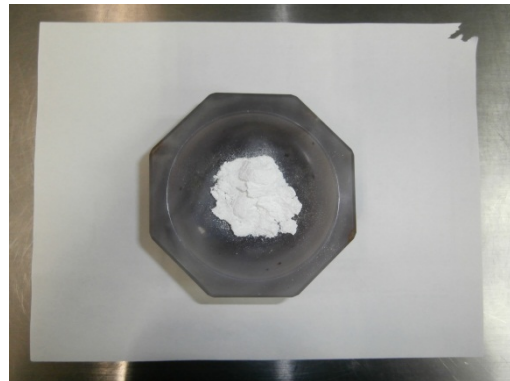


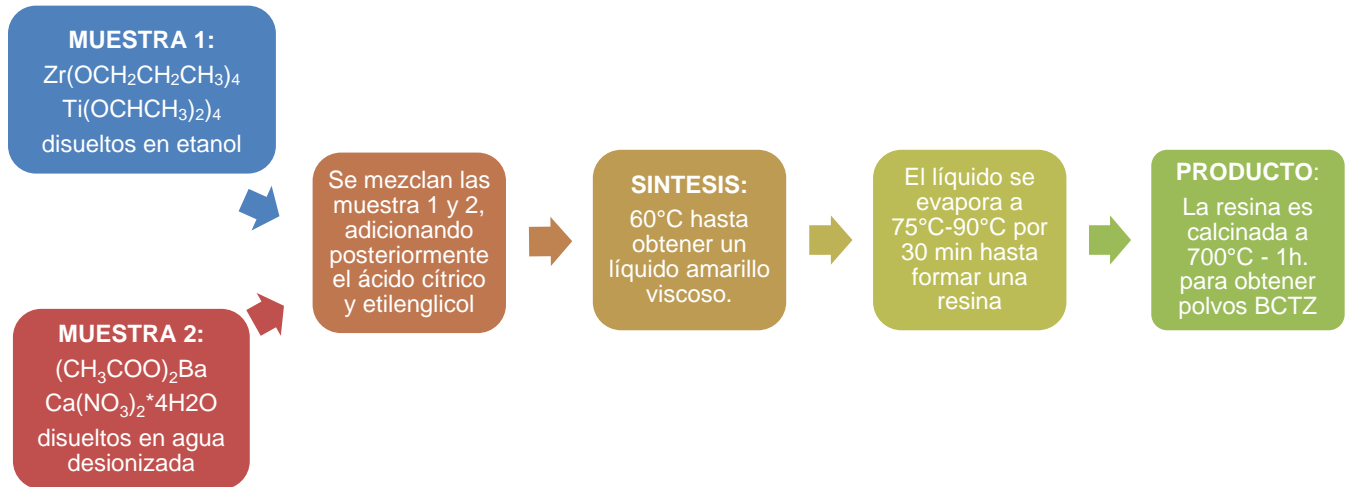
Figura 4.1 Polvos sintetizados por estado sólido.

4.2. SÍNTESIS POR MÉTODO DE PECHINI

A diferencia de la síntesis por ES, éste método involucra la formación de una resina a través de una reacción de polarización. El material, posteriormente es calcinado, finalizando así la síntesis de la muestra.

Reactivos:

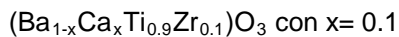
NOMBRE	PROVEEDOR	PUREZA
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	Sigma-Aldrich	70wt % in 1propanol
$\text{Ti}(\text{OCHCH}_3)_2)_4$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	99%
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99%



Esquema 3.2. Síntesis por método de Pechini.

Rampa de calentamiento programada: 7°C/min.

Por medio de este método se sintetizó la siguiente composición (figura 4.2):



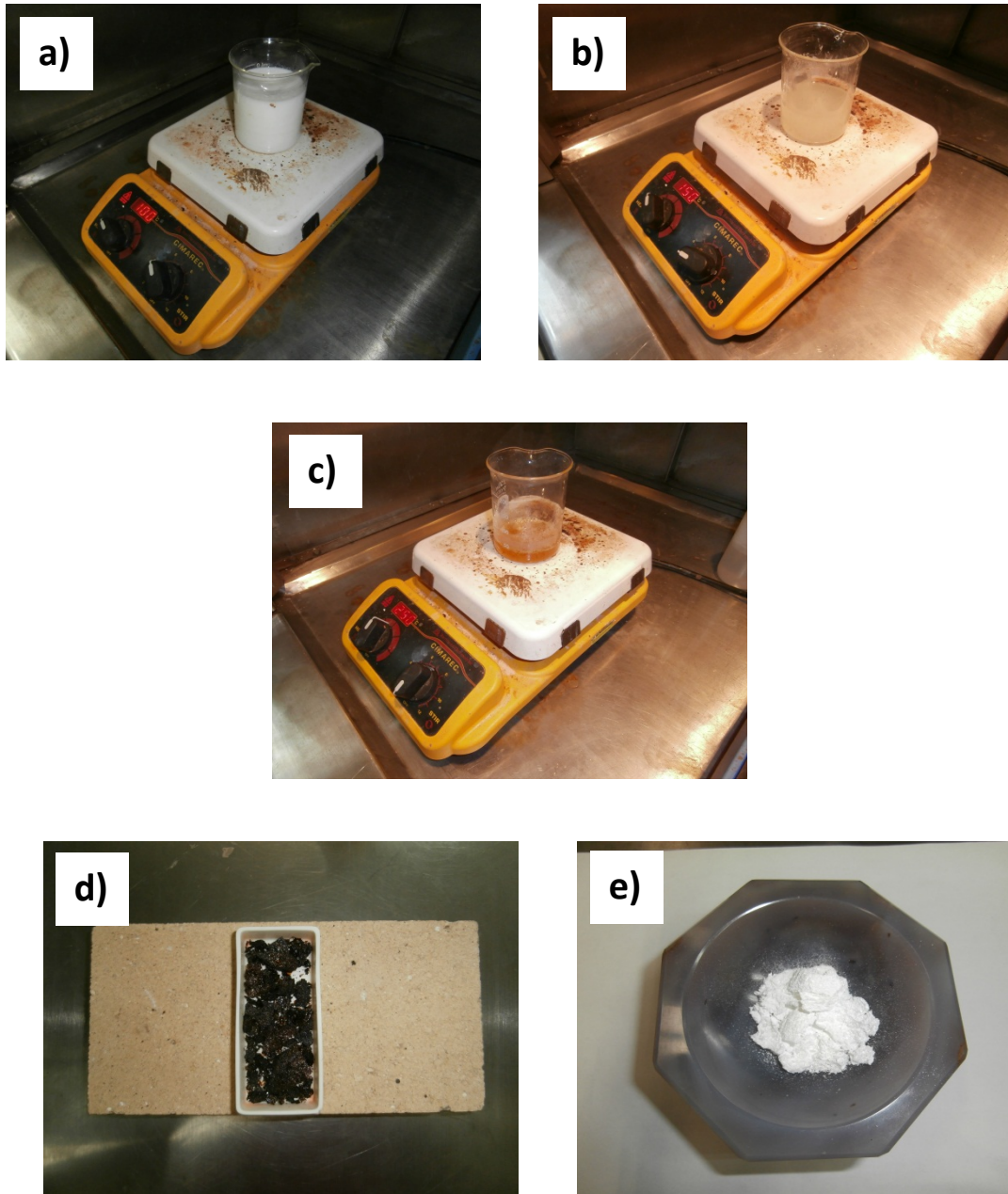


Figura 4.2. Etapas del método de Pechini: a) mezcla de reactivos, b) evaporación de solventes , c) formación de la resina, d) polvos pre-calcinados (300°C) e) producto calcinado (700°C)

4.3. MOLIENDA Y SINTERIZACIÓN

Después de la síntesis del material, se procesaron de la siguiente manera para la conformación de materiales cerámicos densos:



Esquema 3.3. Procesamiento de la muestra.

Tiempos de molienda empleados:

- Reacción en estado sólido: 12h.
- Reacción por método de Pechini: 8h.

4.3.1. PRENSADO DE MUESTRAS

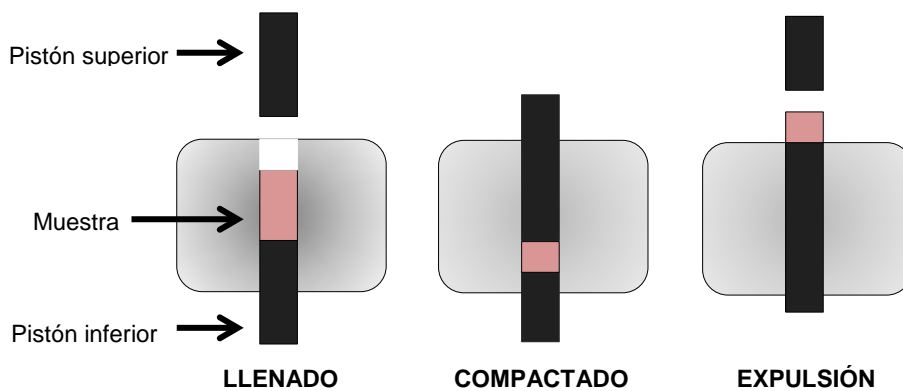


Figura 4.3. Prensado uniaxial de muestras cerámicas.

Al polvo sintetizado se le dio un tratamiento de molienda utilizando un molino de bolas. Posteriormente, el producto se recuperó, y con ayuda de una prensa uniaxial se compactó (figura 4.4). El compactar las muestras (figura 4.3) y después durante el proceso de sinterización se elimina porosidad en el material, obteniendo cerámicas densas.

Para la etapa de sinterización las cerámicas recibieron diferentes tratamientos térmicos con la finalidad de obtener diversos tamaños de grano:



Figura 4.4. Prensa Uniaxial

MÉTODO	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)
Estado Sólido	1400	2
	1350	
	1300	
Pechini (Alta temperatura)	1350	2
	1300	
Pechini (Baja temperatura)	1200	5
	1250	
	1275	

Tabla 4.1. Tratamientos térmicos aplicados a las cerámicas tipo BCTZ sintetizadas.

Rampa de calentamiento programada 7°C/min.

4.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE LAS MUESTRAS.

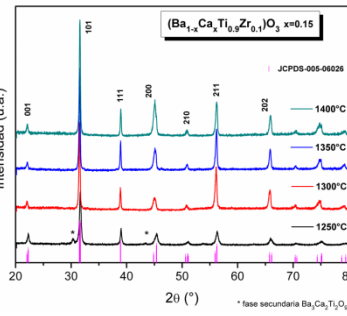
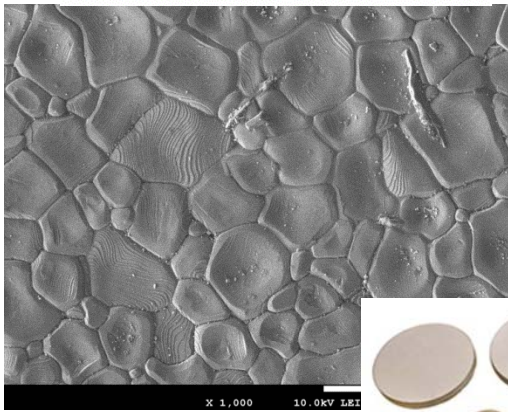
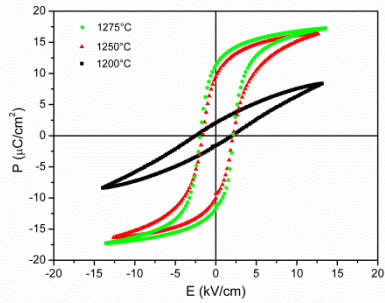
La identificación estructural de los polvos sintetizados y de las cerámicas sinterizadas se realizó mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker D8 Advance con radiación de Cu K α 1.54056. La captura de los datos se realizó en un intervalo de 20° a 80° en 2 θ . Dentro de este parte aparecen las reflexiones características de la fase cristalina para materiales tipo BCTZ. Para la caracterización morfológica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL J-7600f utilizando un voltaje de aceleración de 30kV.

4.5. CARACTERIZACIÓN FERROELÉCTRICA Y PIEZOELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS.

Las pastillas sinterizadas se pulieron hasta obtener materiales de 1 mm de espesor. A continuación se les colocó electrodos de plata, en ambas caras, y se les dio un tratamiento térmico a 600°C por 30 min, con la finalidad de fijarlos adecuadamente a la muestra. Para “activar” las cerámicas, se polarizaron a 2 kV/mm a temperatura ambiente.

Las propiedades dieléctricas se obtuvieron utilizando un equipo de impedancias Agilent 4294-A y una mufla THERMOLINE, realizando mediciones a varias temperaturas (ambiente - 220°C). Con esto se logró determinar la temperatura de Curie del material.

Los datos obtenidos (reportados en la siguiente sección) fueron medidos 24 horas posteriores a la polarización del material con el equipo Agilent 4294-A. La constante piezoeléctrica d_{33} fue obtenida con un medidor- d_{33} APC International. Los demás parámetros, al igual que las pérdidas dieléctricas, fueron calculados utilizando el método reportado por Alemany et al. ^[38, 39]; este modelo toma en cuenta las dimensiones y la densidad de la muestra. Por otro lado se midieron también los ciclos ferroeléctricos de las muestras, con y sin temperatura, utilizando una estación de trabajo RADIANT a 100Hz, respectivamente. Estos equipos permiten aplicar un campo eléctrico de manera gradual y posteriormente invertir la polaridad.



ANÁLISIS DE DATOS

CAPÍTULO 5

A lo largo de este capítulo se muestran los diferentes resultados obtenidos para las muestras sintetizadas por los 2 métodos propuestos: estado sólido (ES) y Pechini (MP). Los resultados involucran la caracterización cristalográfica, morfológica, dieléctrica, ferroeléctrica y piezoeléctrica de las cerámicas tipo BCTZ. Al final del capítulo se hace una comparación con distintos materiales comerciables a base de BaTiO₃ y PZT, analizando sus propiedades eléctricas en conjunto.

5.1. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA (DIFRACCIÓN DE RAYOS-X)

5.1.1. SÍNTESIS POR ESTADO SÓLIDO

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes al polvo y las cerámicas sinterizadas junto al patrón de difracción característico del BaTiO₃ para las muestras obtenidas por reacción en ES. En cada imagen se detalla la temperatura de síntesis (1250°C) y las de sinterización (1300°C, 1350°C y 1400°C) aplicadas a cada sistema.

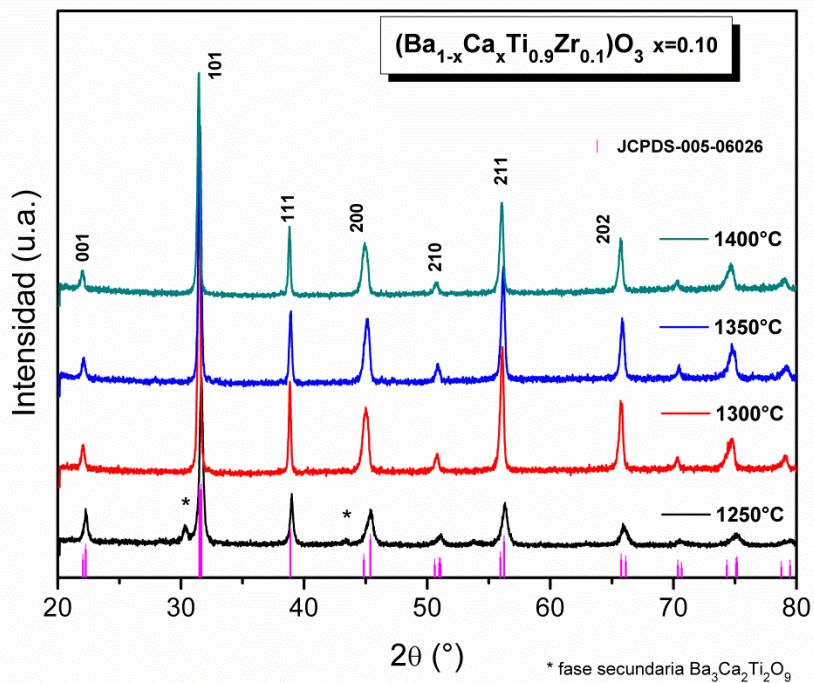
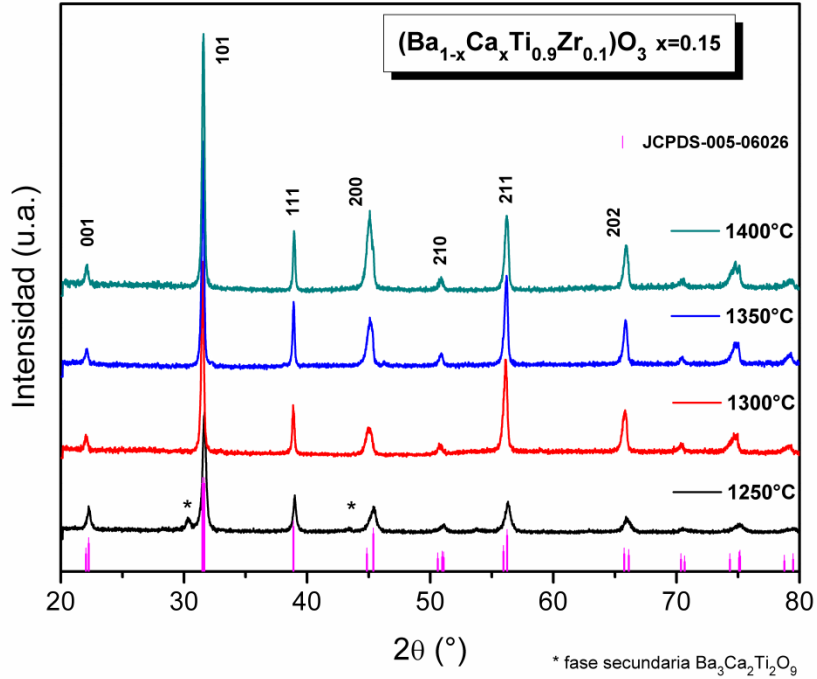


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos X de la solución sólida BCTZ (x=0.10).


 Figura 4.2 Patrones de difracción para la solución sólida BCTZ ($x=0.15$)

Ambos patrones de difracción presentan una estructura cristalina de tipo perovskita. También, se aprecia la formación de fase secundaria (marcada con *) al momento de sintetizar las muestras. Esta fase ha sido identificada como $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ (PDF #42-0535) ^[40]. La solubilidad máxima reportada para el $[\text{Ca}^{2+}_{(\text{Ba})}]$ en el BaTiO_3 es del 20%³; sin embargo para este experimento solo se incorporó un 10%. Por otro lado, no se observan trazas de Zr^{4+} en el sistema, ya que la inclusión de éste catión da como resultado una solución sólida, la formación de un compuesto a través de la introducción de uno o varios iones a la red buscando conservar el mismo arreglo cristalino ^[42]. Es así como los resultados de este primer análisis sugiere que la incorporación de los iones Ca^{2+} y Zr^{4+} dentro de la estructura del BaTiO_3 forman una solución sólida homogénea.

El BCTZ se caracteriza por tener una fase tetragonal. Esta particularidad se observa con el desdoblamiento del máximo de difracción correspondiente al plano 200 en 002/200. Sin embargo en los difractogramas presentados no es posible apreciar ese efecto. Se sabe que la estructura cúbica, en este tipo de materiales, no resulta posible ya que, tanto el efecto piezoeléctrico como el ferroeléctrico no se presentarían. Es por esto que al BCTZ se le asocia con una estructura pseudocúbica la cual presenta ligeras desviaciones similares a las de estructuras romboédricas y tetragonales. Este fenómeno está asociado al comportamiento de la transición de fase polimórfica (PPT) ^[43-45].

Es así como los efectos que causan la distorsión de la celda cristalina se debe, principalmente, a la diferencia que existe entre los radios iónicos de las especies involucradas (Tabla 4.1) ^[46].

ESPECIE	RADIO IÓNICO (Å)
Ba ²⁺	1.35
Ca ²⁺	0.95
Ti ⁴⁺	0.60
Zr ⁴⁺	0.72

Tabla 4.1 Radios Iónicos de las especies q conforman la solución sólida BCTZ.

El desplazamiento de los máximos de difracción, con relación a las reflexiones características del BaTiO₃ hacia ángulos menores, es otra característica que indica un cambio lineal en estructura por la inclusión de los cationes Ca²⁺ y Zr⁴⁺. Cabe señalar que la temperatura de sinterización es una variable determinante en la sustitución de ambas especies ya que promueve una mayor difusión de las especies. De esta manera, dado a que el radio iónico del Zr⁴⁺ es mayor al del Ti⁴⁺ se obtiene una expansión de la celda cristalina, modificando a los parámetros de red. Los valores experimentales se determinaron a través de un refinamiento Rietveld, el cual se muestra más adelante.

5.1.2. SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PECHINI

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran los difractogramas de la solución sólida tipo BCTZ obtenidos por MP. La temperatura de síntesis fue establecida en 700°C, debido a que por debajo de ésta era notoria la presencia, todavía, de material orgánico en la muestra. Posteriormente se sinterizó el material cerámico bajo dos diferentes tratamientos térmicos: a alta temperatura (>1300°C; 2h.) y baja temperatura (<1300°C; 5h.).

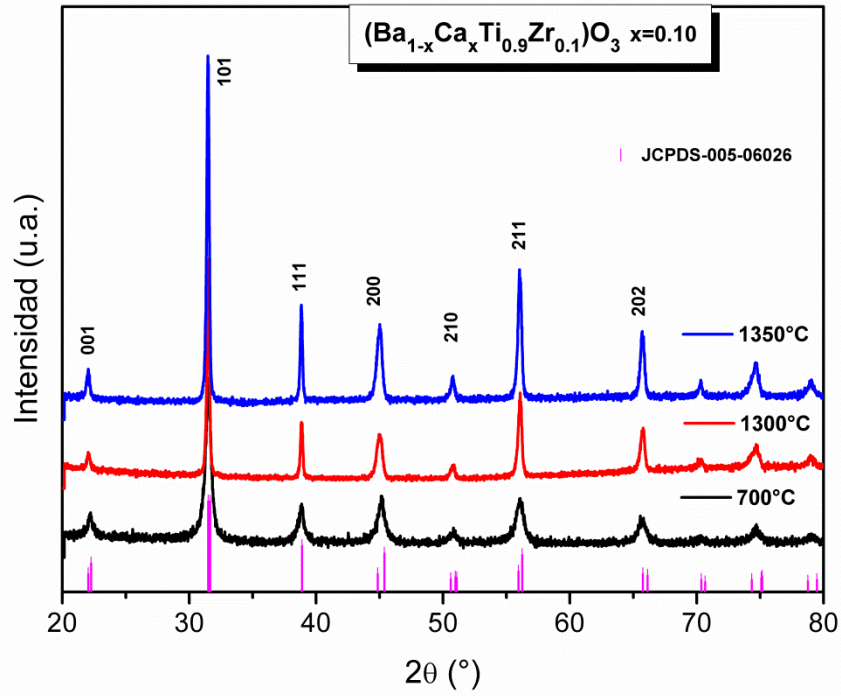


Figura 4.3 Patrones de difracción para la solución sólida BCTZ sintetizadas por Pechini a alta temperatura.

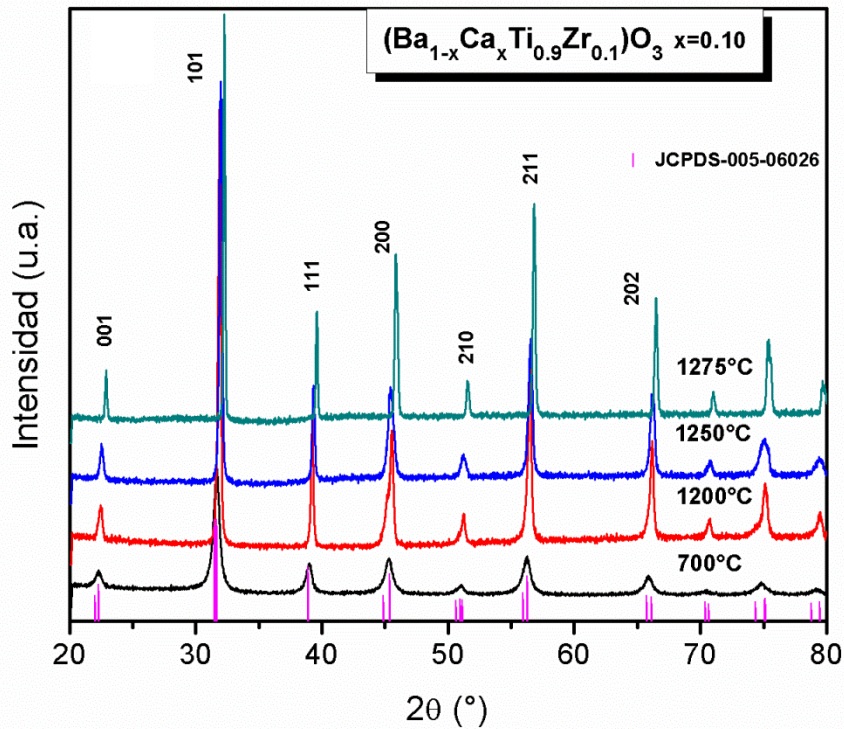


Figura 4.4 Patrones de difracción para la solución sólida BCTZ sintetizadas por Pechini a baja temperatura.

Al igual que los resultados obtenidos por estado sólido, en estos materiales se obtiene una estructura cristalina de tipo perovskita. También, se aprecia un desplazamiento de las reflexiones cristalinas hacia ángulos menores producto de una distorsión de la celda unitaria. A pesar de esto, el detalle más significativo en estas imágenes es que no se observa la formación de fase secundaria en ninguna de las especies sintetizadas. La naturaleza del método de síntesis permite lograr una completa homogenización de los reactivos a través de la resina formada junto con el tratamiento térmico aplicado (pre-calcinación del producto) durante la etapa intermedia. Este proceso promueve una mejor inclusión de los cationes en la red cristalina.

Por otro lado, la amplitud que tienen las señales de difracción, también conocidas como el *ancho de pico*, disminuye conforme se incrementa la temperatura del proceso. A medida que sucede este fenómeno el tamaño de cristal incrementa; de esta forma por el MP es posible sintetizar compuestos con un menor tamaño de partícula. De la misma forma que en las cerámicas sintetizadas por ES no se observa un desdoblamiento de la reflexión 200, lo cual indica que este tipo de muestras presenta, también, una estructura pseudocúbica.

Para lograr determinar las dimensiones de las partículas, las muestras se observaron a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) haciendo un mapeo de tres diferentes zonas y obteniendo un promedio del tamaño de grano observado.

5.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA (ANÁLISIS SEM)

5.2.1. SÍNTESIS POR ESTADO SÓLIDO

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran las micrografías SEM de los polvos sintetizados a 1250°C mientras que las superficies de las cerámicas tipo BCTZ, sinterizadas a diferentes temperaturas (1300°C, 1350°C 1400°C), se pueden observar en las figuras 4.7 y 4.8, para $x=0.10$ y $x=0.15$, respectivamente. El cálculo para determinar el tamaño de grano aproximado en cada muestra se realizó a través del software *ImageJ*.

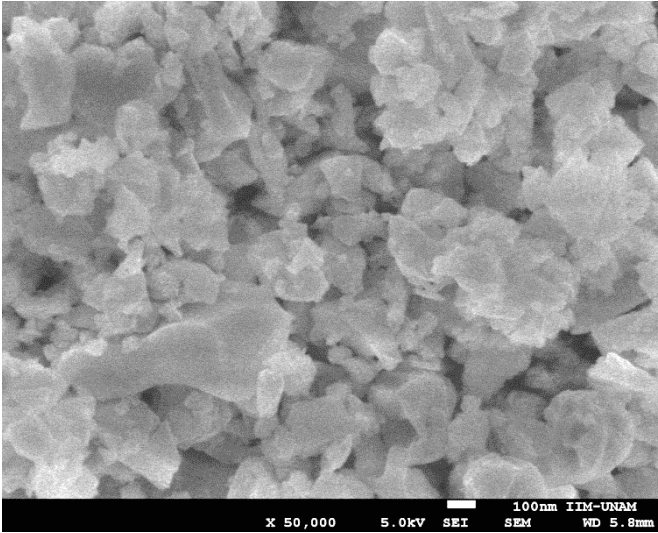


Figura 4.5 Micrografía SEM de los polvos sintetizados de para las cerámicas BCTZ $x=0.10$

(Tamaño de grano aprox. 300 nm)

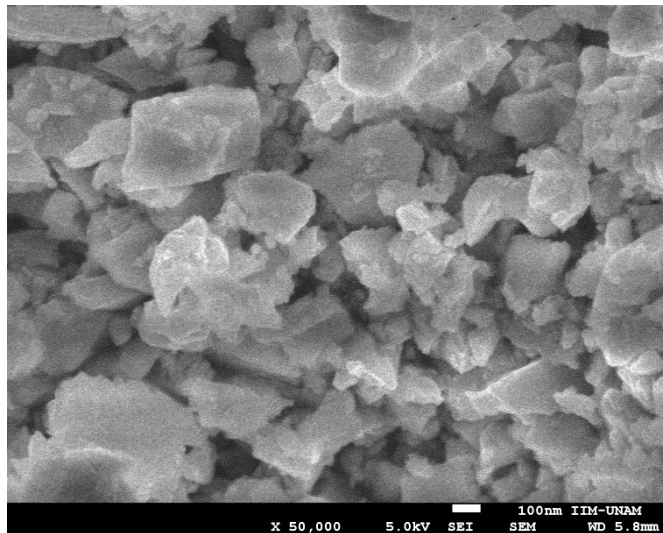
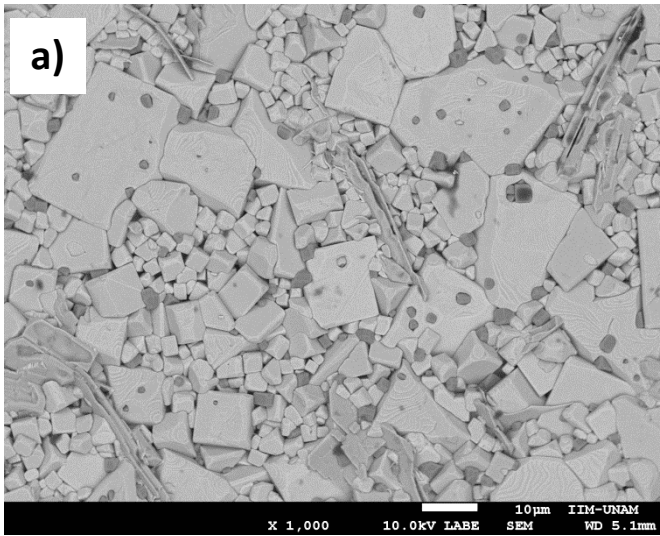


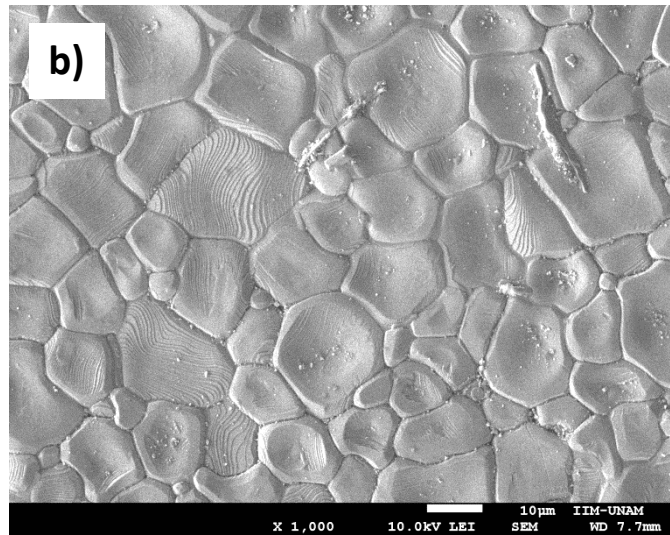
Figura 4.6 Micrografía SEM de los polvos sintetizados de para las cerámicas BCTZ $x=0.15$

(Tamaño de grano aprox. 300 nm)

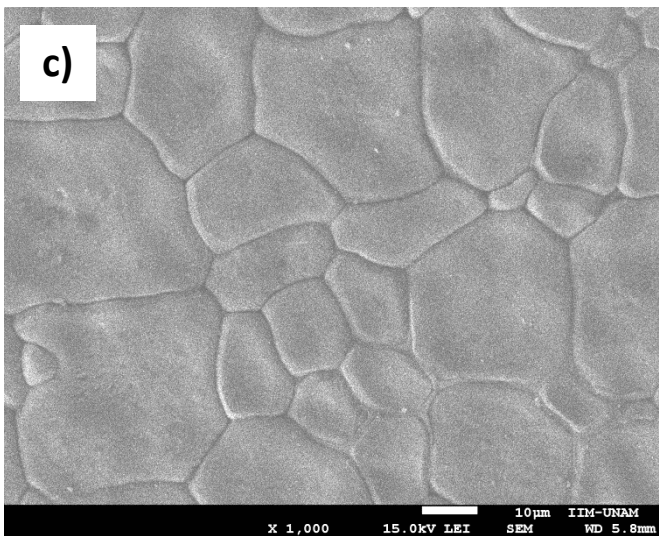


Figuras 4.7
Pastillas BCTZ $x=0.10$

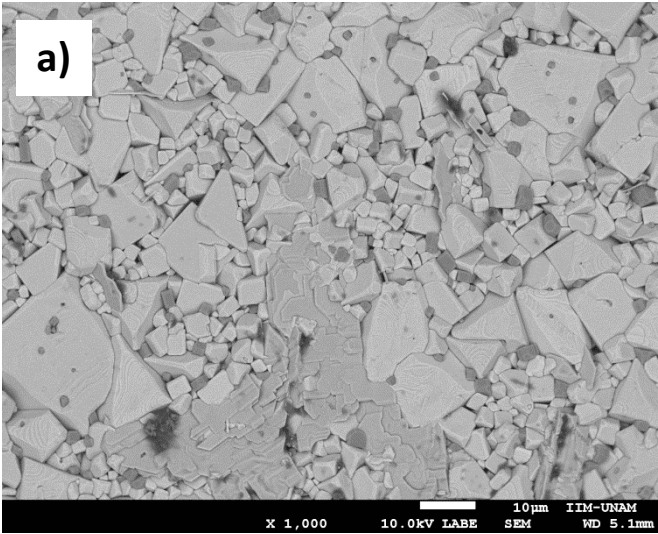
a) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1300°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 12.17 μm)



b) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1350°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 15.96 μm)

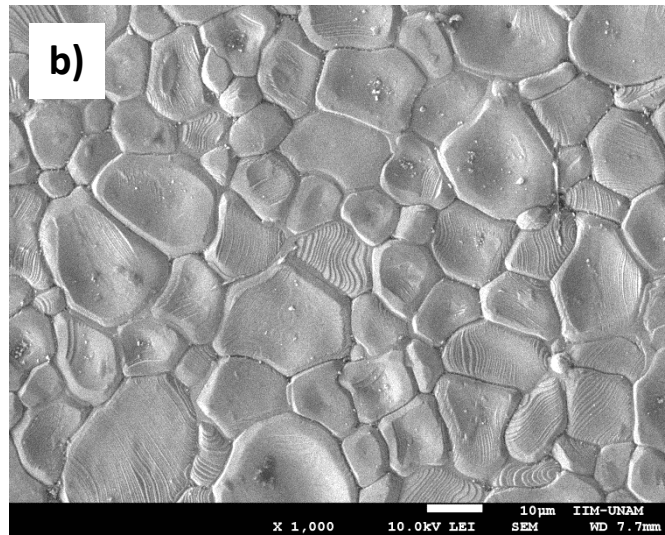


c) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1400°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 20.08 μm)

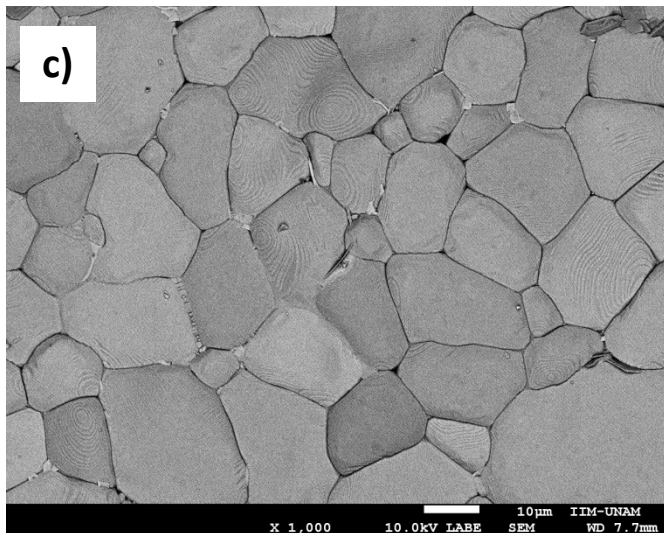


Figuras 4.8
Pastillas BCTZ x=0.15

a) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1300°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 11.54 μm)



b) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1350°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 16.55 μm)



c) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1400°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 21.17 μm)

Analizando las figuras 4.5 y 4.6, los polvos sintetizados tienen un tamaño de partícula aproximadamente de 300 nm. Posteriormente, el material conformado fue sometido a diferentes temperaturas de sinterización. Esta variable resultó determinante para lograr reducir la porosidad del material a medida que se incrementa el tamaño de grano, producto de un aumento en la difusión catiónica al aplicar una mayor cantidad de energía al sistema.

Para las composiciones sintetizadas por estado sólido el tamaño de la partícula se incrementa aproximadamente de 10 a 20 μm . En las muestras a 1300°C (figura 4.7 (a) y 4.8 (a)) se aprecia fase secundaria mediante un cambio de tonalidad sobre la superficie. Hay materiales que son “indetectables” para rayos X pero apreciables en SEM, producto del límite de detección que tenga el equipo.

Existen reportes de que los dominios ferroeléctricos están directamente relacionados con el tamaño de grano ^[47-48]. A medida que incrementa el tamaño de partícula se promueve la reorientación de los dominios presentes en el material a través del proceso de polarización, dando como resultado elevadas propiedades ferro-piezoeléctricas. Este análisis se determinó mediante curvas de impedancia y los ciclos ferroeléctricos que se mostrarán a detalle más adelante.

5.2.2. SÍNTESIS POR EL MÉTODO DE PECHINI

Las figuras 4.9 y 4.10 muestran las micrografías SEM de los polvos sintetizados por el método de Pechini a 700°C durante 1h. El tamaño de partícula calculado es aproximadamente de 50 nm. De igual forma, una vez conformado el material se sometió a diferentes procesos de sinterización con la finalidad de obtener cerámicas densas para determinar sus propiedades eléctricas.

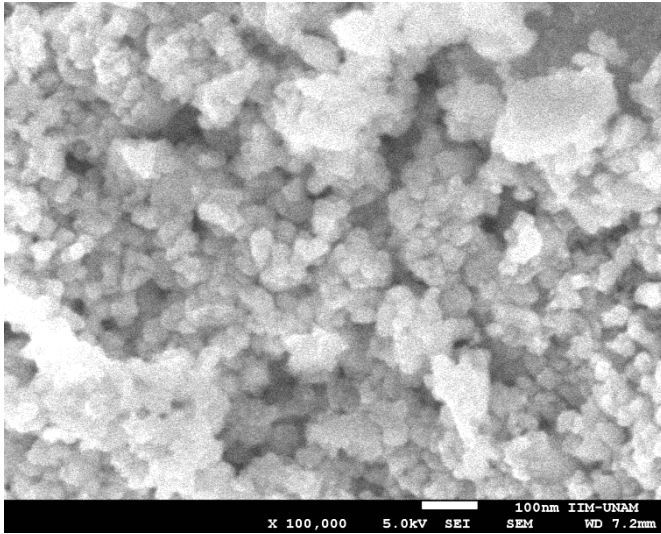


Figura 4.9 Micrografía SEM de los polvos sintetizados de para las cerámicas BCTZ x=0.10 Pechini alta temperatura
(Tamaño de grano aprox. 50 nm.)

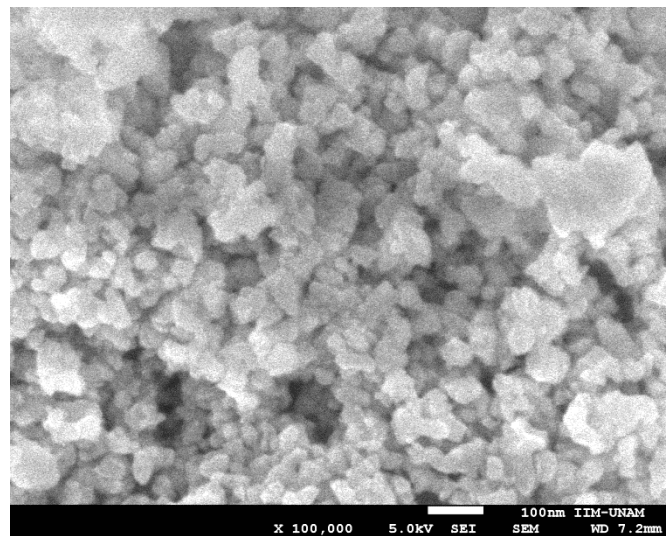
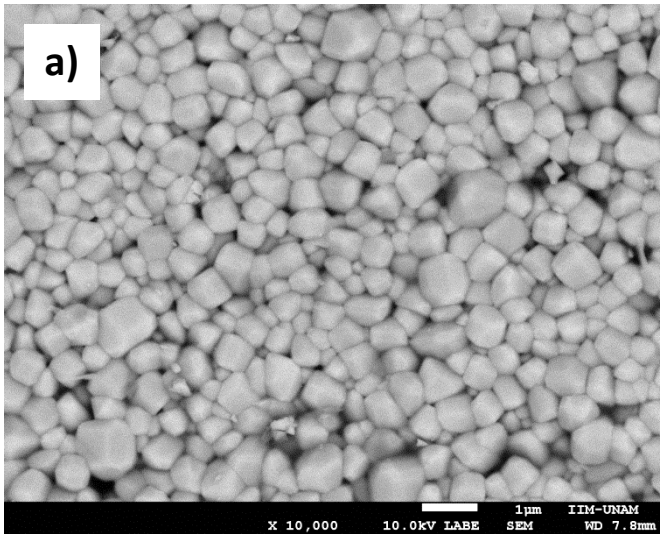


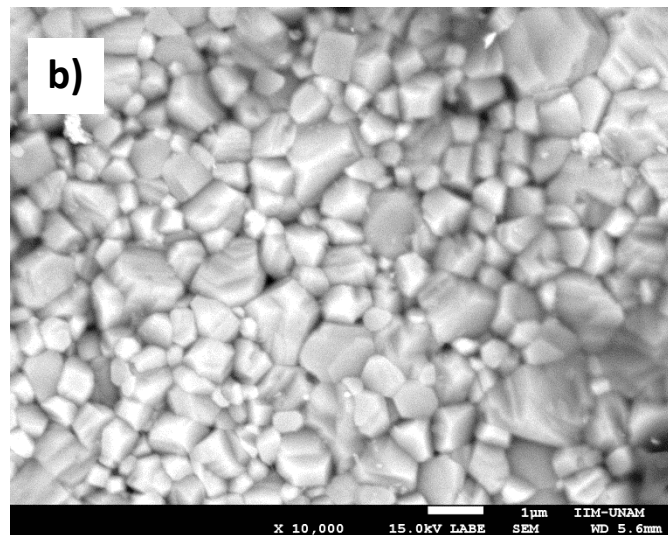
Figura 4.10 Micrografía SEM de los polvos sintetizados de para las cerámicas BCTZ x=0.10 Pechini baja temperatura
(Tamaño de grano aprox. 50 nm.)

A continuación se muestran las microestructuras de las cerámicas sinterizadas.



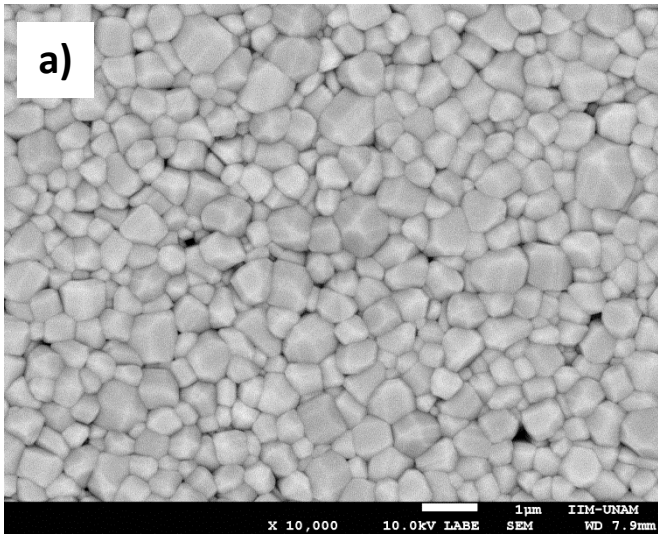
Figuras 4.11
Pastillas BCTZ x=0.10

a) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1300°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 1.01 μm)



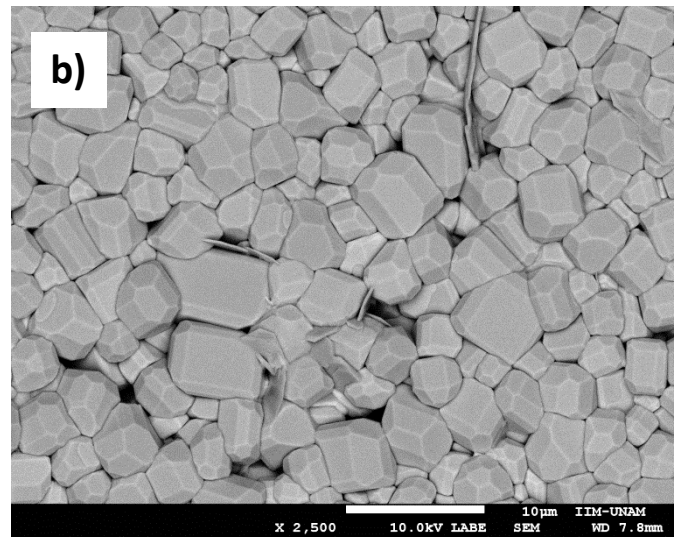
b) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1350°C, 2h. (Tamaño de grano aprox. 2.54 μm)

En las muestras sinterizadas utilizando el método de alta temperatura, 1300°C y 1350°C, es posible observar que el tamaño de grano es de 1 μm (figura 4.11 (a)) y este crece hasta 3 μm , aproximadamente (figura 4.11(b)). Este tamaño de partícula es mucho menor que el obtenido por estado sólido a pesar de estar expuesto al mismo tiempo de tratamiento. Así mismo, por medio de esta ruta de síntesis no se observa fase secundaria en ninguna de las muestras.

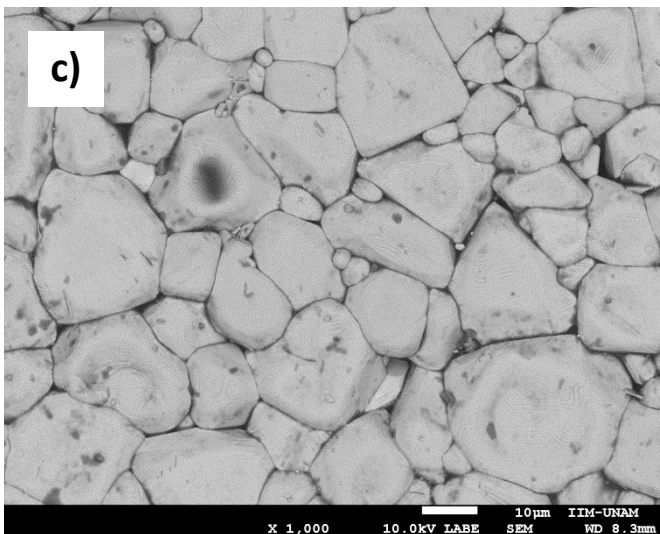


Figuras 4.12
Pastillas BCTZ $x=0.10$

a) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1200°C, 5h. (Tamaño de grano aprox. 0.42 μm)



b) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1250°C, 5h. (Tamaño de grano aprox. 4.63 μm)



c) Micrografía SEM de la pastilla sinterizada a 1275°C, 5h. (Tamaño de grano aprox. 15.23 μm)

Las imágenes SEM de las cerámicas sinterizadas a baja temperatura (figura 4.12) muestran la evolución del tamaño de grano. Estos van desde 0.6, 4.2 hasta 18.2 μm , en promedio. Tanto el tamaño de partícula como el tratamiento térmico aplicado sobre el material permiten obtener cerámicas mucho más densas que las sintetizadas por ES. El porcentaje de densificación va desde un 94 hasta 99% y esta característica resulta trascendental al momento de polarizar la muestra.

5.3. DENSIDAD

Otra propiedad importante que poseen los materiales tipo BCTZ es el porcentaje de densificación. La densidad de las muestras sólidas se determinó mediante el método de Arquímedes en el cual la pastilla se pesó, primero en aire y luego sumergido en el líquido de referencia (en este caso agua des-ionizada). Los valores de estas medidas se pueden determinar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\rho = \left[\left(\frac{A}{A-B} \right) X (\rho_l - \rho_a) \right] + \rho_a \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

ρ = densidad de la muestra

ρ_l = densidad del líquido tomado como referencia

ρ_a = densidad del aire

A = Peso de la muestra en aire

B = Peso de la muestra en agua

Las mediciones se realizaron en condiciones normales de presión y a temperatura ambiente y se muestran en las tablas 4.2 y 4.3.

MUESTRAS OBTENIDAS POR ES		DENSIDAD EXPERIMENTAL (g/cm ³) ± 0.001
BCTZ X=0.10	1300°C	5.50
	1350°C	5.54
	1400°C	5.66
BCTZ X=0.15	1300°C	5.41
	1350°C	5.44
	1400°C	5.49

Tabla 4.2 Densidad experimental de las muestras sinterizadas por estado sólido.

MUESTRAS OBTENIDAS POR EL METODO DE PECHINI		DENSIDAD EXPERIMENTAL (g/cm ³) ± 0.001
Alta temperatura 2h	1300°C	5.75
	1350°C	5.77
Baja temperatura 5h	1200°C	5.49
	1250°C	5.64
	1275°C	5.70

Tabla 4.3 Densidad experimental de las muestras sinterizadas por Pechini.

Los datos obtenidos junto con los parámetros de red calculados (a partir del refinamiento Rietveld de cada muestra sintetizada), facilitó la determinación del porcentaje de densificación. En la siguiente sección se muestra el refinamiento de cada especie con la mayor temperatura de

sinterización debido a que estas no presentan fase secundaria y por lo tanto no influyen en los cálculos de los valores estructurales.

5.4. REFINAMIENTO RIETVELD

Con respecto a los parámetros estructurales de las diferentes cerámicas sinterizadas, se realizó un refinamiento Rietveld de los difractogramas obtenidos, correspondientes a las muestras con mayor temperatura de sinterización. Dado a que existen investigaciones en donde se reportan las propiedades piezo-ferroeléctricas para el BaTiO_3 con estructura tetragonal, esta fase se tomó como base con un grupo espacial $P4mm$.

Con el refinamiento de los datos se simuló un modelo cristalográfico a partir de los datos obtenidos y se ajustó a un patrón característico del BaTiO_3 con ayuda del software Topas®. Los análisis se muestran a través de las figuras 4.13-4.16.

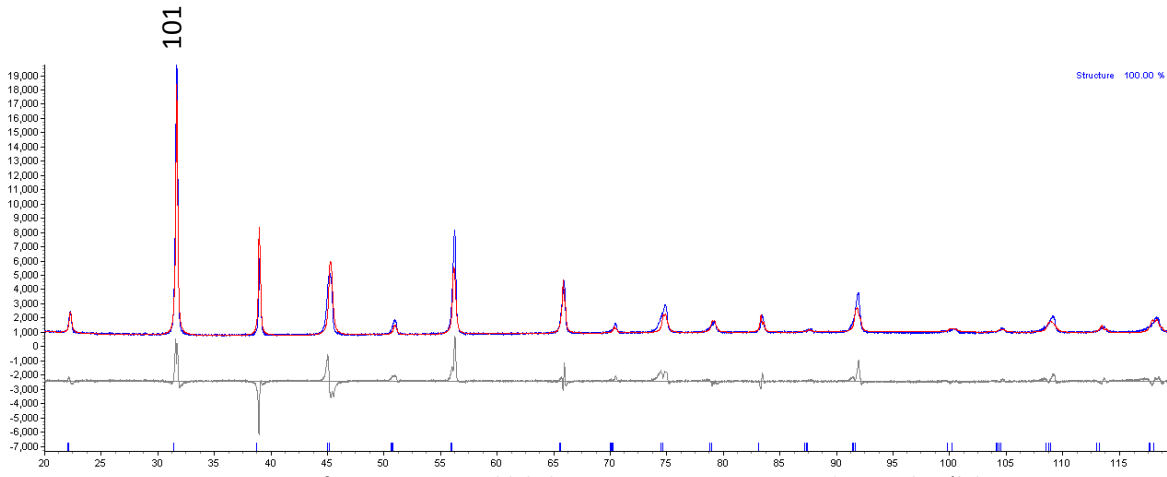


Figura 4.13 Refinamiento Rietveld de la muestra BCTZ x=0.10 1400°C, estado sólido.

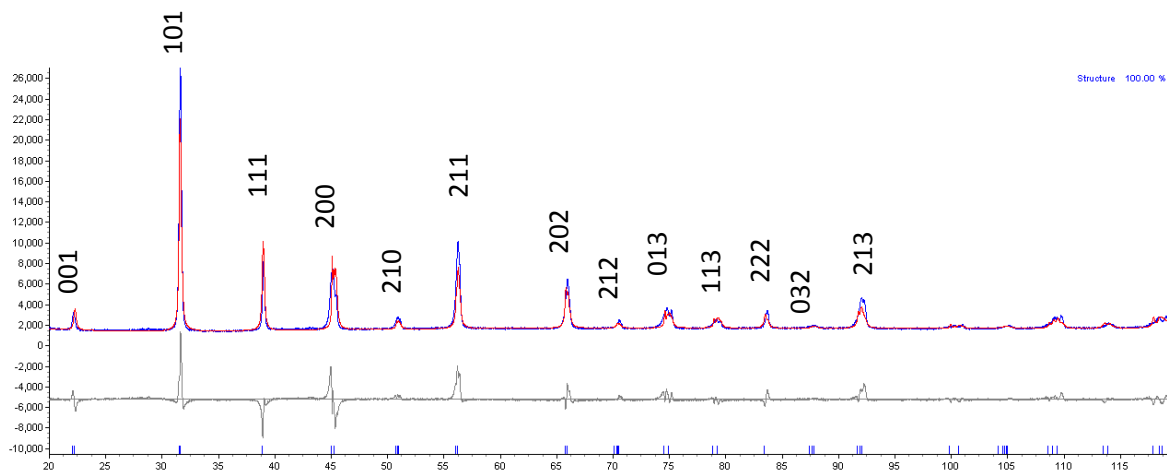


Figura 4.14 Refinamiento Rietveld de la muestra BCTZ x=0.15 1400°C, estado sólido.

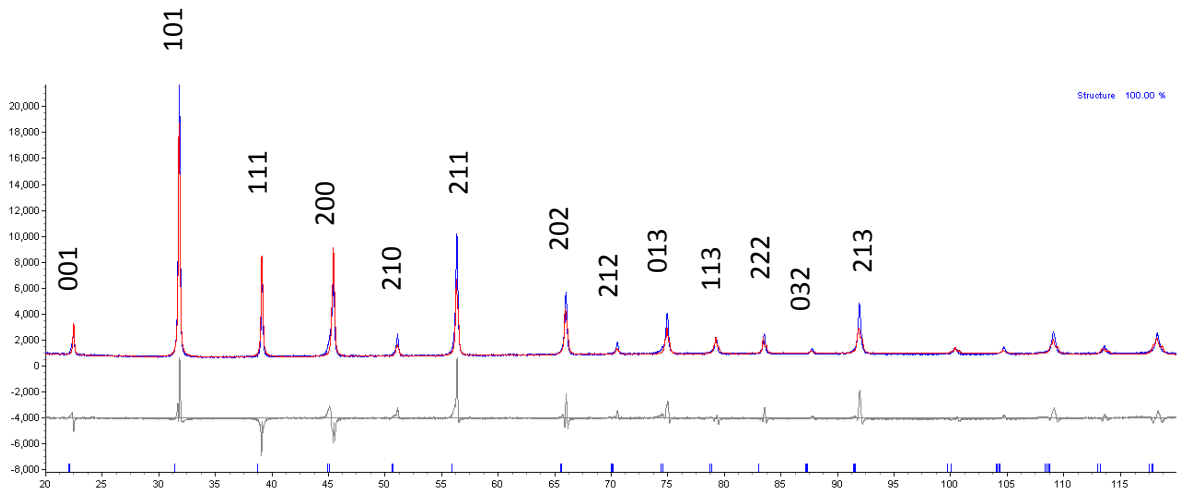


Figura 4.15 Refinamiento Rietveld de la muestra BCTZ x=0.10 1350°C, Pechini alta temperatura.

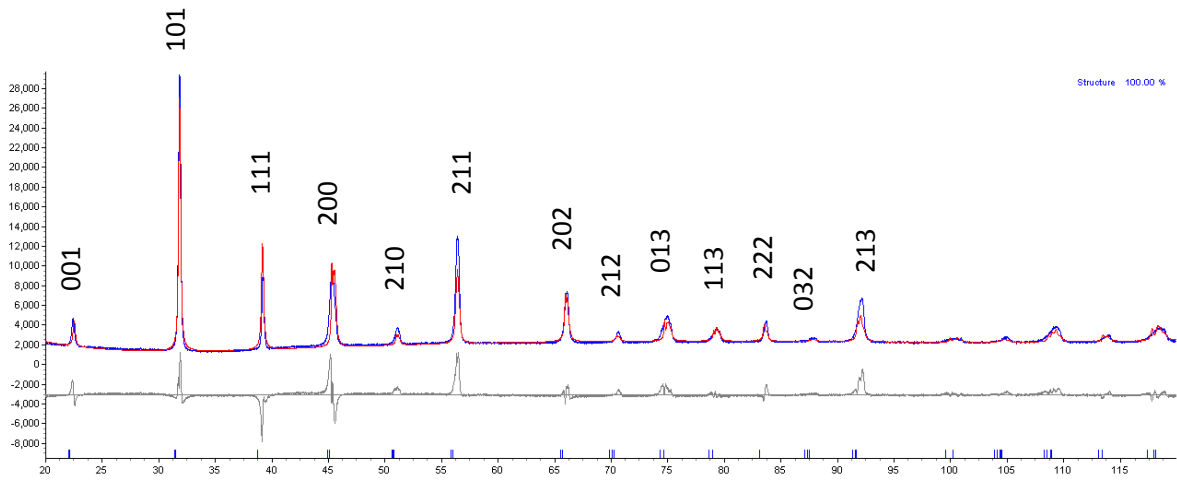


Figura 4.16 Refinamiento Rietveld de la muestra BCTZ x=0.10 1275°C, Pechini baja temperatura.

Los parámetros de red obtenidos para cada muestra se detallan en la tabla 4.4. Con ellos fue posible realizar el cálculo de la densidad teórica de las muestras (tabla 4.5):

MUESTRA BCTZ		Parámetros de red			Rwp
		a	b	c	
Estado Sólido	X=0.10	4.01		4.03	11.5
	X=0.15	4.03		4.01	12.5
Pechini	Alta temperatura	4.02		4.04	12.6
	Baja temperatura	4.02		4.04	11.7

Tabla 4.4 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld.

El valor de R_{wp} (residuo de patrón pesado) muestra el progreso del refinamiento y, por lo tanto, minimiza las diferencias entre las intensidades observadas en relación a las calculadas. Al ir modificando diferentes parámetros (térmicos, de fondo, posiciones atómicas) se logró observar una mejora en los resultados. Sin embargo, otras cuestiones como la orientación preferencial no fueron considerados aunque reducían el valor de R_{wp} aproximadamente al 10%. No obstante esta mejora no modificaba mucho el valor de la densidad calculada y por lo tanto los valores obtenidos son semejantes a los reportados [5, 8, 40]. La densidad teórica se calculó empleando la ecuación 8.

$$\rho = \frac{(\text{átomos por celda})(\text{masa atómica})}{(\text{Volumen de la celda})(\text{número de avogadro})} \dots\dots\dots (8)$$

MUESTRA BCTZ		DENSIDAD CALCULADA (g/cm ³) (aproximada)
Estado Sólido	X=0.10	5.85
	X=0.15	5.68
Pechini	Alta temperatura	5.79
	Baja temperatura	5.81

Tabla 4.5 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld.

MUESTRA BCTZ		T (°C)	% de densificación (aproximado)
Estado Sólido	X=0.10	1300	94.0
		1350	94.7
		1400	96.7
	X=0.15	1300	95.2
		1350	95.8
		1400	96.7
Pechini	Alta temperatura	1300	99.3
		1350	99.6
	Baja temperatura	1200	94.5
		1250	97.0
		1275	98.1

Tabla 4.6 Parámetros de red obtenidos por refinamiento Rietveld.

Los datos de la tabla 4.6 demuestran que al momento de incrementar la temperatura de sinterización se obtienen cerámicas mucho más densas. Del mismo modo, comparando los resultados entre los dos métodos de síntesis, se aprecia que el obtener un menor tamaño de partícula promueve un mejor porcentaje de densificación al momento de conformar el material (figura 4.17).

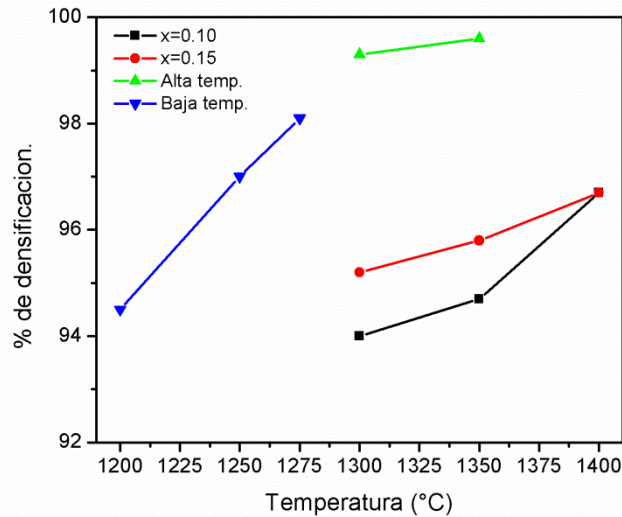


Figura 4.17 Comparación del porcentaje de densificación de las diferentes muestras

5.5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

5.5.1. PERMITIVIDAD DIELECTRICA

A lo largo de esta sección se presentan las diferentes curvas de permitividad dieléctrica para las cerámicas tipo BCTZ sintetizadas por ambos métodos. La frecuencia, con la que se realizaron las medidas varió entre los 100 Hz y 100 kHz. Por otro lado la temperatura se incrementó hasta los 220°C para promover una mejor transición de fases en el material y observar el comportamiento de la temperatura de Curie (T_C).

5.1.1.1. MUESTRAS SINTETIZADAS POR ESTADO SÓLIDO

La permitividad dieléctrica de las cerámicas tipo BCTZ desarrolladas en esta investigación se muestra en la figura 4.18. En un primer análisis no resulta fácil apreciar la primera transición de fase que ocurre en el material, sin embargo en las figuras 4.18 (a) y (e) es posible observar un primer máximo alrededor de 45 y 40°C para $x=0.10$ y $x=0.15$, respectivamente. En este punto se presenta una transición de fases entre la estructura ortorrómbica y tetragonal (T_{O-T}). La siguiente transición se observa alrededor de los 105 y 95°C, correspondientes a una transición entre las

fases tetragonal y cúbica. A este punto se le conoce como temperatura de Curie (T_C). Con estos resultados se establece que un cambio en la estequiometría del material, en este caso aumentando la cantidad de Ca^{2+} , modifica la temperatura de transición en el sistema.

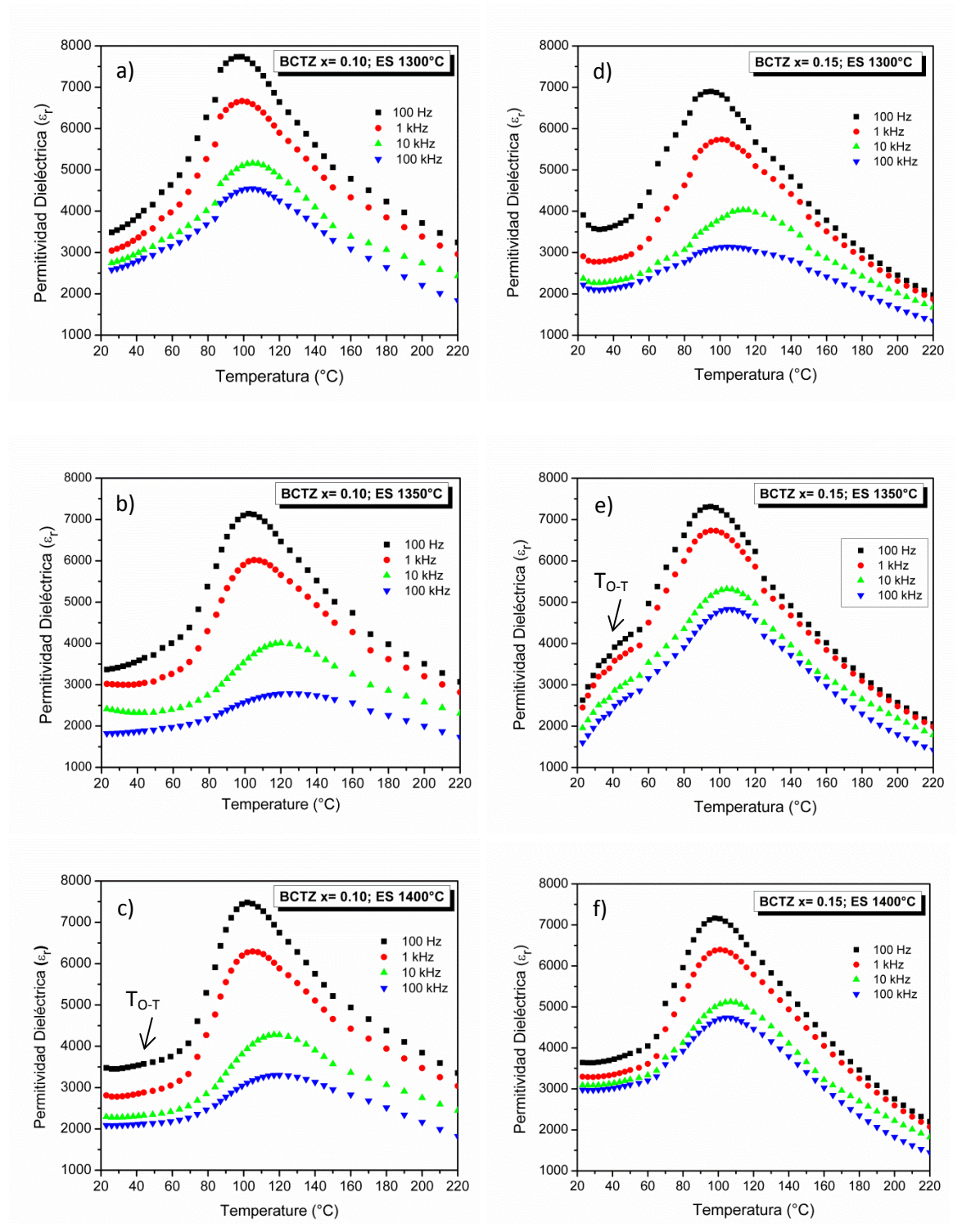


Fig.4.18 Permittividad Dieléctrica BCTZ $x=0.10$ (a,b,c); $x=0.15$ (d,e,f)

La amplitud que existe entre las señales de las cuatro frecuencias medidas, depende del tamaño de grano que se tiene en la muestra. A medida que este factor se incrementa, la diferencia entre cada frecuencia es menor producto, debido a un efecto que se presenta en el volumen de la celda unitaria promovido por el proceso de polarización [49, 50].

Por otro lado la adición de Ca^{2+} mejora, también, los valores de la permitividad dieléctrica a temperatura ambiente, sin embargo estos disminuyen cerca de la T_c , en comparación con las muestras $x=0.10$.

5.1.1.2. MUESTRAS SINTETIZADAS POR PECHINI

Las figuras 4.19 y 4.20 muestran los valores de permitividad dieléctrica para las muestras sintetizadas por el MP a alta y baja temperatura, respectivamente. El valor de ϵ_r , para todas las muestras, disminuye a temperatura ambiente pero se incrementa por encima de los valores mostrados en los materiales de ES cerca de la T_C . Así mismo, la amplitud que se tiene entre las curvas de frecuencia se va afectado por el tamaño de grano, ya que entre más pequeño sea este resulta más difícil polarizar la muestra debido a la existencia de múltiples paredes de dominio.

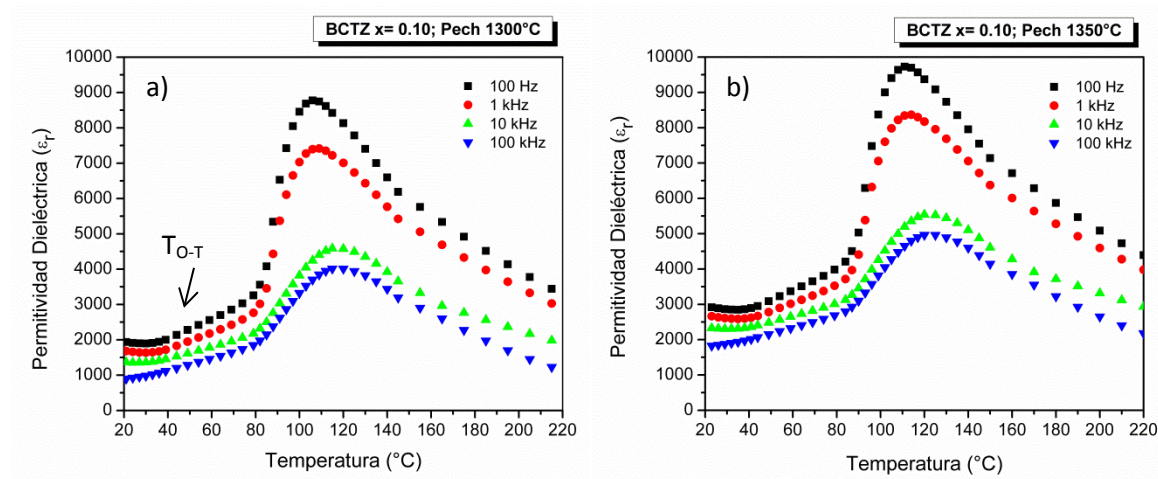


Figura 4.19 Permittividad Dieléctrica muestras Pechini *alta temperatura*.

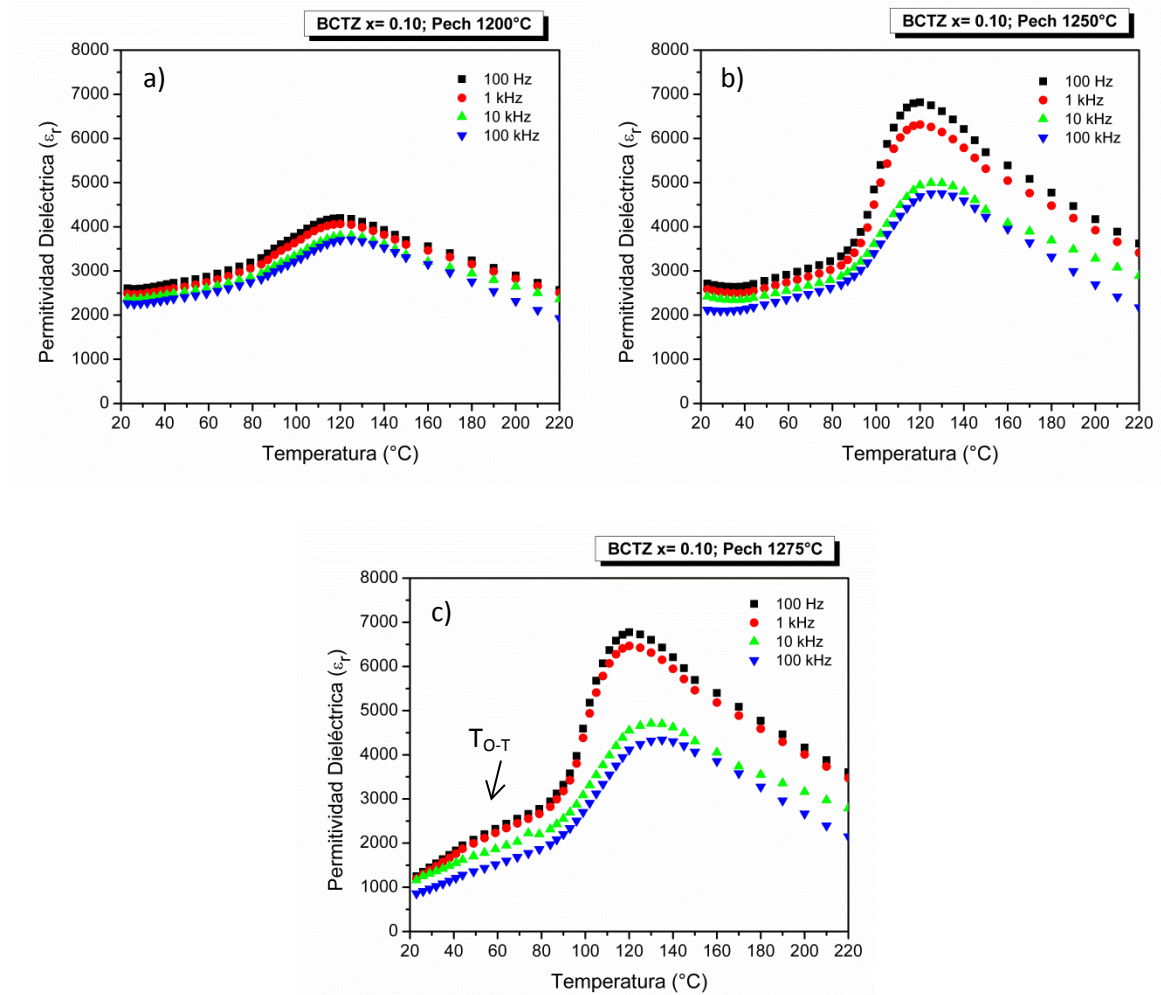


Figura 4.20 Permitividad Dieléctrica muestras Pechini *baja temperatura*.

De los materiales tipo BCTZ sintetizados por MP se obtienen cerámicas densas con importantes propiedades dieléctricas (Figura 4.11 y 4.12), ya que la existencia de poros en la muestra no permitiría la polarización del material.

En general, se puede mencionar que el incremento de la constante dieléctrica se atribuye, principalmente, a los siguientes factores: tamaño de grano, densificación del material, la disipación de las cargas internas del material, los defectos y el movimiento de los dominios ^[51].

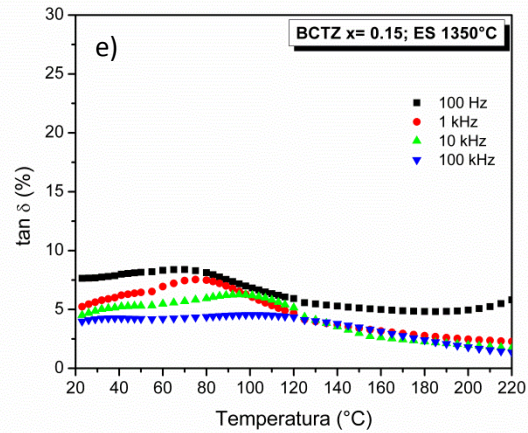
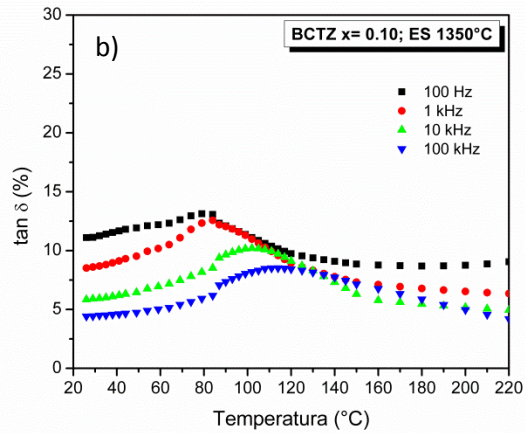
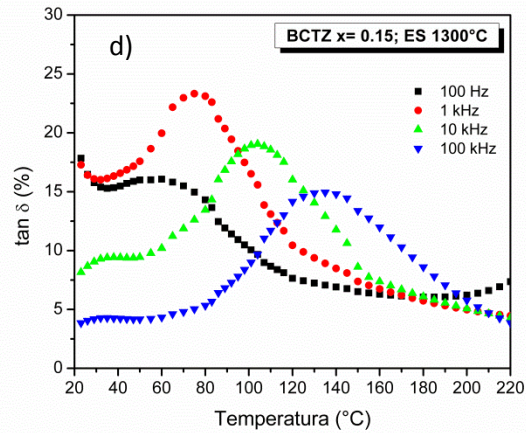
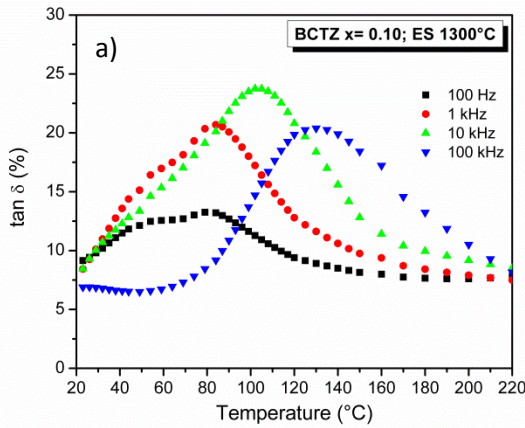
5.5.2. TANGENTE DE PÉRDIDAS ($\tan \delta$)

El término tangente de pérdidas o pérdidas dieléctricas está relacionado con los fenómenos de polarización y las impurezas contenidas del material. Estas pérdidas se deben en gran parte a una elasticidad eléctrica imperfecta de los materiales dieléctricos, de manera que la tensión aplicada tiene que vencer, además de las fuerzas elásticas, cierta especie de rozamiento o

viscosidad (pérdidas por orientación de dipolos). En ocasiones se observa, también, un retraso de la polarización respecto a la intensidad del campo aplicado.

5.5.2.1. MUESTRAS SINTETIZADAS POR ESTADO SÓLIDO

En la figura 4.21 se muestran las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$). Este parámetro representa indirectamente la magnitud de la conducción que tiene el material. El fenómeno se atribuye a la existencia de campos eléctricos internos (dentro de los granos que constituyen al material), que junto con la existencia de sitios vacantes no permiten una adecuada deformación del material. Este análisis demuestra que la $\tan \delta$ es mucho mayor en las muestras sintetizadas por ES en comparación a las de MP. Tanto las cerámicas BCTZ con $x=0.10$ (figuras 4.21 (a) (b) (c)) y $x=0.15$ (figuras 4.21 (d) (e) (f)) presentan pérdidas similares a 1300°C y a medida que incrementa la temperatura de sinterización estos valores disminuyen debido a la densificación del material.



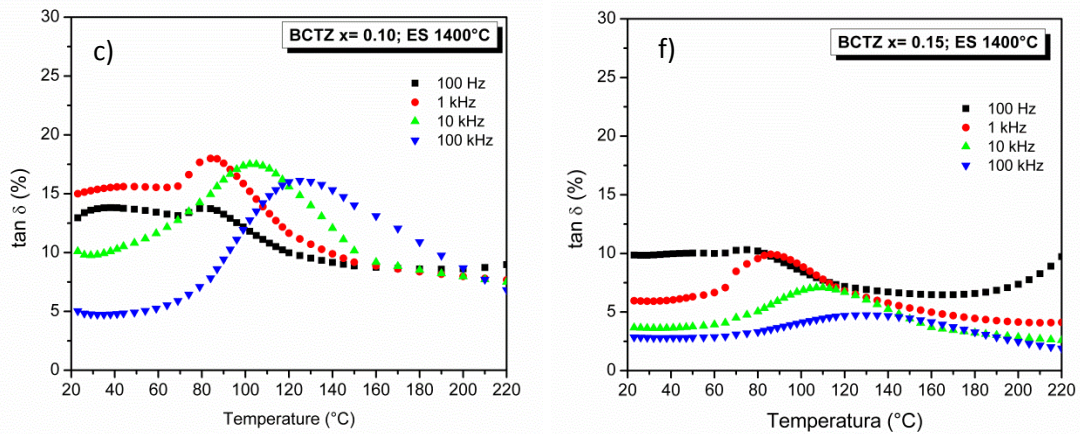


Figura 4.21 Tan δ de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ (a,b,c); $x=0.15$ (d,e,f).

Cabe señalar que el aumento de Ca^{2+} disminuye las pérdidas dieléctricas del material, sin embargo, aunque también resulten menores estos valores a medida que se incrementa la frecuencia, en este tipo de compuestos no se obtienen permitividades elevadas.

5.5.2.2. MUESTRAS SINTETIZADAS POR PECHINI

Tanto en las muestras obtenidas por ES como las de MP se busca que este tipo de compuestos piezoeléctricos tengan una tan δ pequeña, ya que esto le permite al material que sea utilizado para diversas aplicaciones en donde se aproveche una completa transformación de la energía. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las cerámicas sinterizadas a alta y baja temperatura.

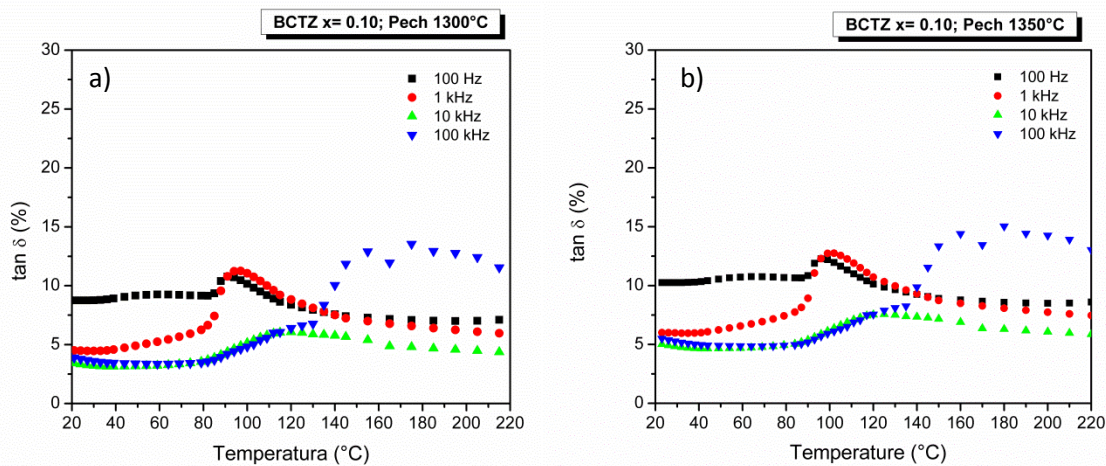


Figura 4.22 Tan δ de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ mediante Pechini a alta temperatura.

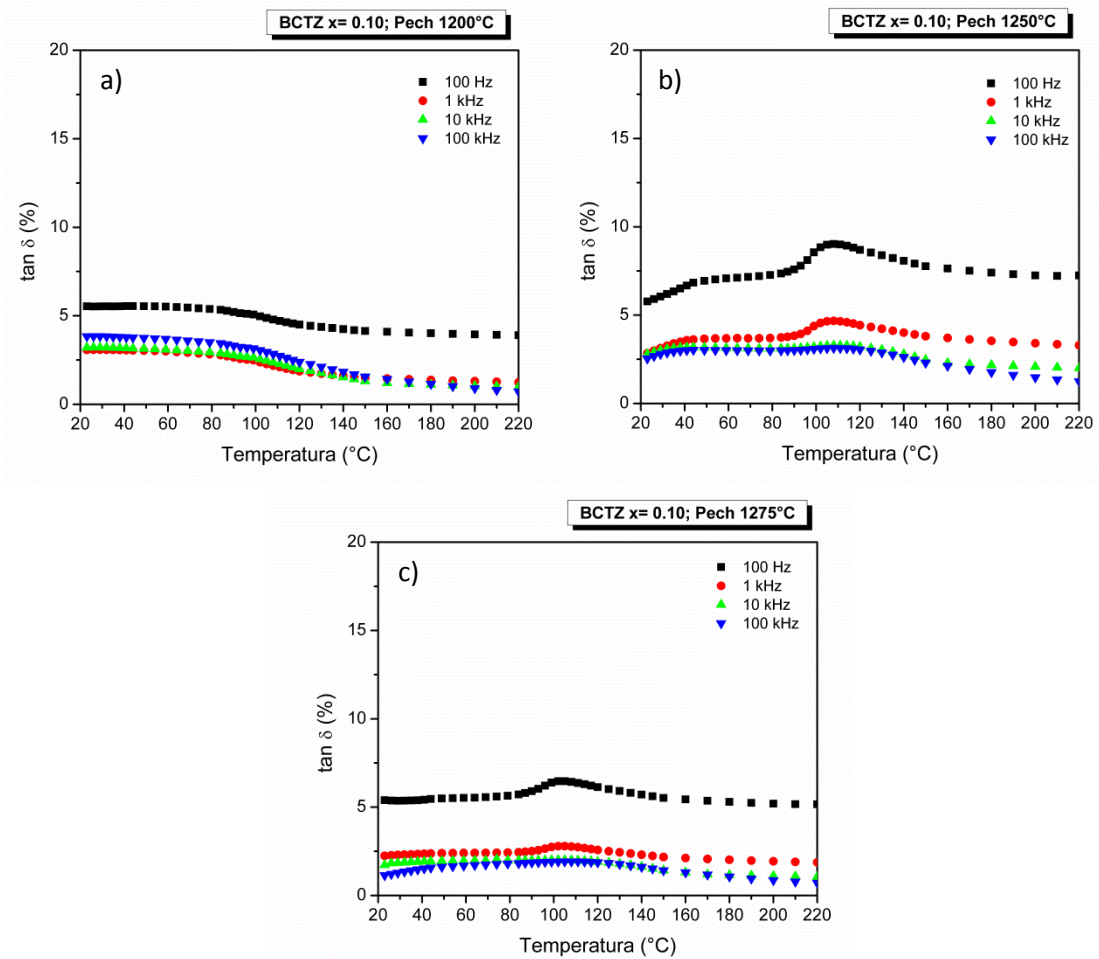


Figura 4.23 $\tan \delta$ de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ mediante Pechini a baja temperatura.

De forma contraria a los materiales sintetizados por ES las pérdidas dieléctricas, en los materiales obtenidos por MP a alta temperatura disminuyen casi a la mitad de (figura 4.22). Al mismo tiempo se obtienen valores muchos menores en los compuestos sinterizados a baja temperatura (figura 4.23). El tamaño de grano es, nuevamente, una variable determinante en el desempeño de los cerámicos tipo BCTZ, denotando, en este caso valores menores para las muestras sinterizadas a baja temperatura. A pesar de tener una resistencia mínima al paso de corriente, la T_C resulta ser un valor limitante para la aplicación de estas cerámicas en actividades con gradientes de temperatura elevados.

5.5.3. PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS

La magnitud de la polarización remanente (P_r) y del campo coercitivo (E_C) son dos parámetros importantes a considerar en los materiales ferroeléctricos. El comportamiento de los ciclos que se presentan a continuación se atribuye a la conductividad que el material genera y demuestra el grado de polarización que éste pueda alcanzar. Los

materiales que se obtuvieron a través de esta investigación resultaron ser ferroeléctricos suaves.

5.5.3.1. MUESTRAS SINTETIZADAS POR ESTADO SÓLIDO

Las figuras 4.24 y 4.25 muestran los ciclos ferroeléctricos para las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ y $x=0.15$, respectivamente. En estos diagramas es posible apreciar que a medida que se incrementa la temperatura de sinterización en el material se obtienen ciclos saturados.

El efecto que tiene el límite de grano, en la polarización del material, se divide en dos facetas. Por un lado, en esta región se tiene una permitividad baja. Al mismo tiempo las cargas eléctricas que se encuentran alojadas no son incluidas en la carga superficial del material. Este fenómeno es posible observarlo a través de la muestra sinterizada a 1200°C obtenida por el MP. El tamaño de grano, en este caso, no permite obtener un ciclo ferroeléctrico saturado.

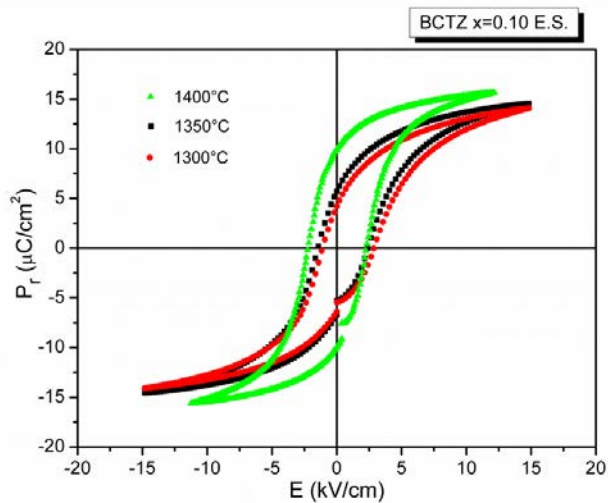


Figura 4.24 Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ sintetizado por estado sólido.

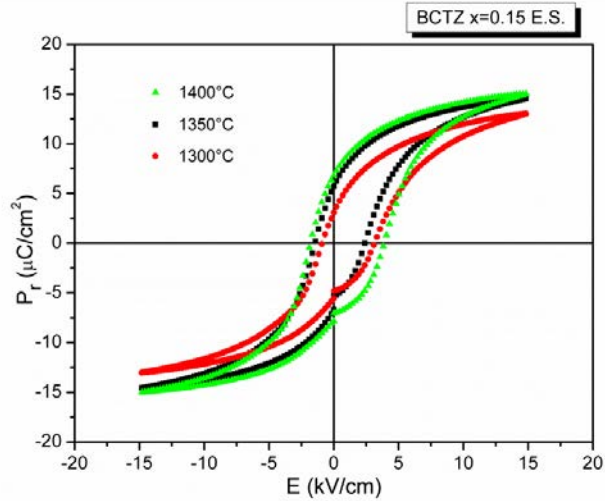


Figura 4.25 Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas tipo BCTZ x=0.15 sintetizado por estado sólido.

BCTZ x=0.10	2P _r (µC/cm ²)	2E _c (kV/cm)	Tamaño de grano (µm) (aprox.)
1300°C	9.52	3.59	12.1
1350°C	10.94	4.02	15.9
1400°C	19.90	4.46	20.0

BCTZ x=0.15	2P _r (µC/cm ²)	2E _c (kV/cm)	Tamaño de grano (µm) (aprox.)
1300°C	8.66	3.70	11.5
1350°C	12.39	4.14	16.5
1400°C	14.50	9.37	21.1

Tablas 4.5 y 4.6. Valores de polarización remanente y campo coercitivo de cerámicas BCTZ sintetizadas por estado sólido

En ambas muestras el E_c y la P_r aumentan a medida que se incrementa el tamaño de grano (tabla 4.5 y 4.6). El E_c , por un lado, es mayor para las muestras con $x=0.15$ a 1400°C en comparación al sistema con $x=0.10$, sin embargo en los valores de P_r sucede totalmente lo contrario. La barrera energética que existe al momento de invertir el campo eléctrico resulta menor en muestras con un tamaño de grano mayor ^[52].

5.5.3.2. MUESTRAS SINTETIZADAS POR PECHINI

De igual forma que en las muestras sintetizadas por ES, a medida que el tamaño de grano incrementa, el ciclo ferroeléctrico adquiere una mejor saturación. Sin embargo los resultados obtenidos en las muestras sintetizadas por el MP a alta (figura 4.26) y a baja temperatura (figura 4.27) permiten observar la evolución de los ciclos ferroeléctricos con respecto a la temperatura de sinterización.

Los defectos que se tienen en las diferentes muestras (ES y MP) migran hacia las fronteras de grano, creando “campos eléctricos internos” de baja intensidad, los cuales tienden a alinearse con los dipolos de los dominios ferroeléctricos. Cabe señalar que todos los ciclos obtenidos son susceptibles a perder el grado de polarización al estar sometidos a constantes deformaciones mecánicas o a gradientes de temperaturas cercanos a la T_C .

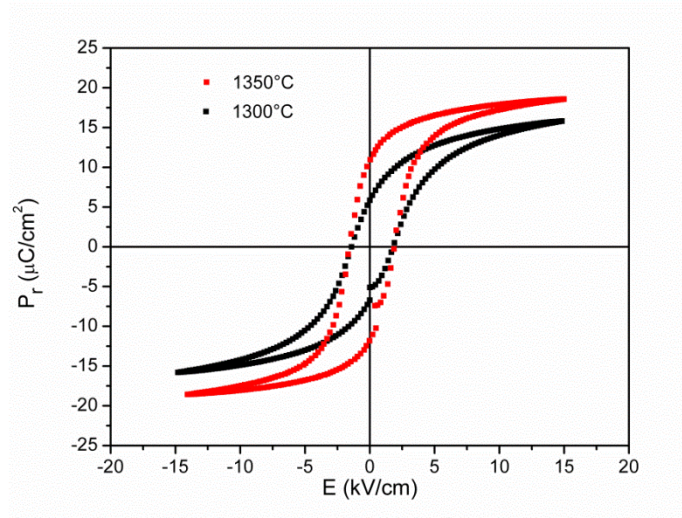


Figura 4.26 Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ por sintetizados por Pechini *alta temperatura*.

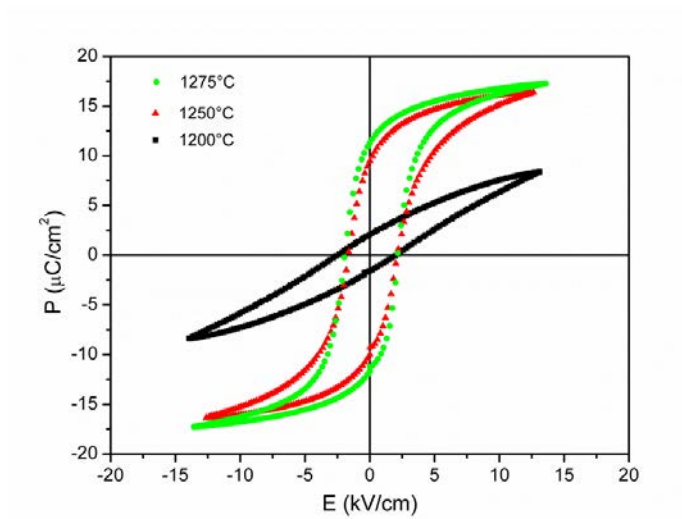


Figura 4.27 Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$ por sintetizados por Pechini *baja temperatura*.

BCTZ x=0.10 Alta temp	2P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	2E_c (kV/cm)	Tamaño de grano (μm) (aprox.)
1300°C	11.71	3.16	1.0
1350°C	22.56	3.38	2.5

BCTZ x=0.10 Baja temp.	2P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	2E_c (kV/cm)	Tamaño de grano (μm) (aprox.)
1200°C	3.69	4.47	0.4
1250°C	19.18	3.92	4.6
1275°C	23.30	4.12	15.2

Tabla 4.7 y 4.8. Valores de polarización remanente y campo coercitivo de cerámicas BCTZ sintetizadas por Pechini alta y baja temperatura, respectivamente.

Los valores obtenidos de P_r y E_c en las muestras sintetizadas por el MP (tabla 4.7 y 4.8) son mayores que los de ES. Para la muestra a 1200°C (baja temperatura, tabla 4.8) el valor de la $2E_c$ es mayor que los obtenidos a 1250°C o 1275°C, sin embargo el ciclo de este compuesto (figura 4.27) no permite concluir que el material obtenido es completamente ferroeléctrico debido a sus propiedades dieléctricas (figura 4.22 (a)) y a sus propiedades piezoeléctricas. Este compuesto no alcanzó un se polarizó completamente.

5.5.3.3. EVOLUCIÓN DE LOS CICLOS FERROELÉCTRICOS CON TEMPERATURA.

Los diagramas presentados a continuación muestran la variación de los ciclos ferroeléctricos conforme el material es sometido a cambios de temperatura. Con estos resultados, en conjunto con los obtenidos en la permitividad dieléctrica se logra observar cómo es que los materiales sintetizados pierden el efecto ferroeléctrico a medida que el sistema se acerca a la T_c , producto de un cambio de fases hacia una estructura paraeléctrica (cúbica). Al final de cada imagen se incluye, también, la evolución de los parámetros P_r y E_c con respecto a la temperatura.

En las figuras 4.28 a 4.30, para $x=0.10$, y en las figuras 4.31 a 4.33, para $x=0.15$, la resistencia que tienen los materiales por parte de las muestras con mayor tamaño de partícula, para perder la propiedad ferroeléctrica, se atribuye a los esfuerzos de tensión interna que existen en la muestra ^[53]. El movimiento de los dominios juega un papel importante con respecto a la depolarización térmica. La transformación que sufre la estructura cristalina es ocasionada por la distorsión de los ejes de la celda unitaria modificando a los ejes conforme a la dirección de la carga aplicada.

$(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ES.

Sinterizado a 1400°C

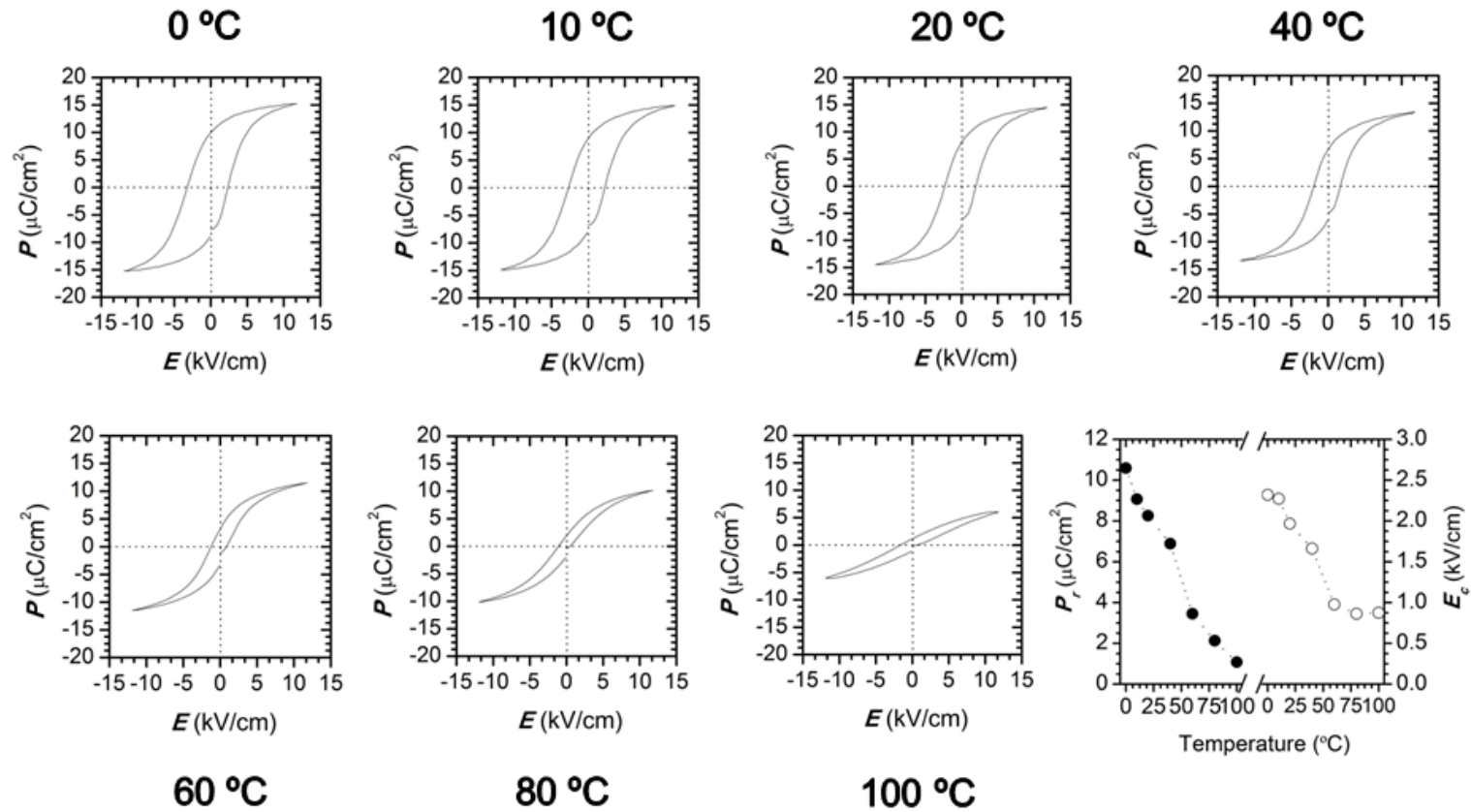


Figura 4.28 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$, ES 1400°C .

$(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ES.

Sinterizado a 1350°C

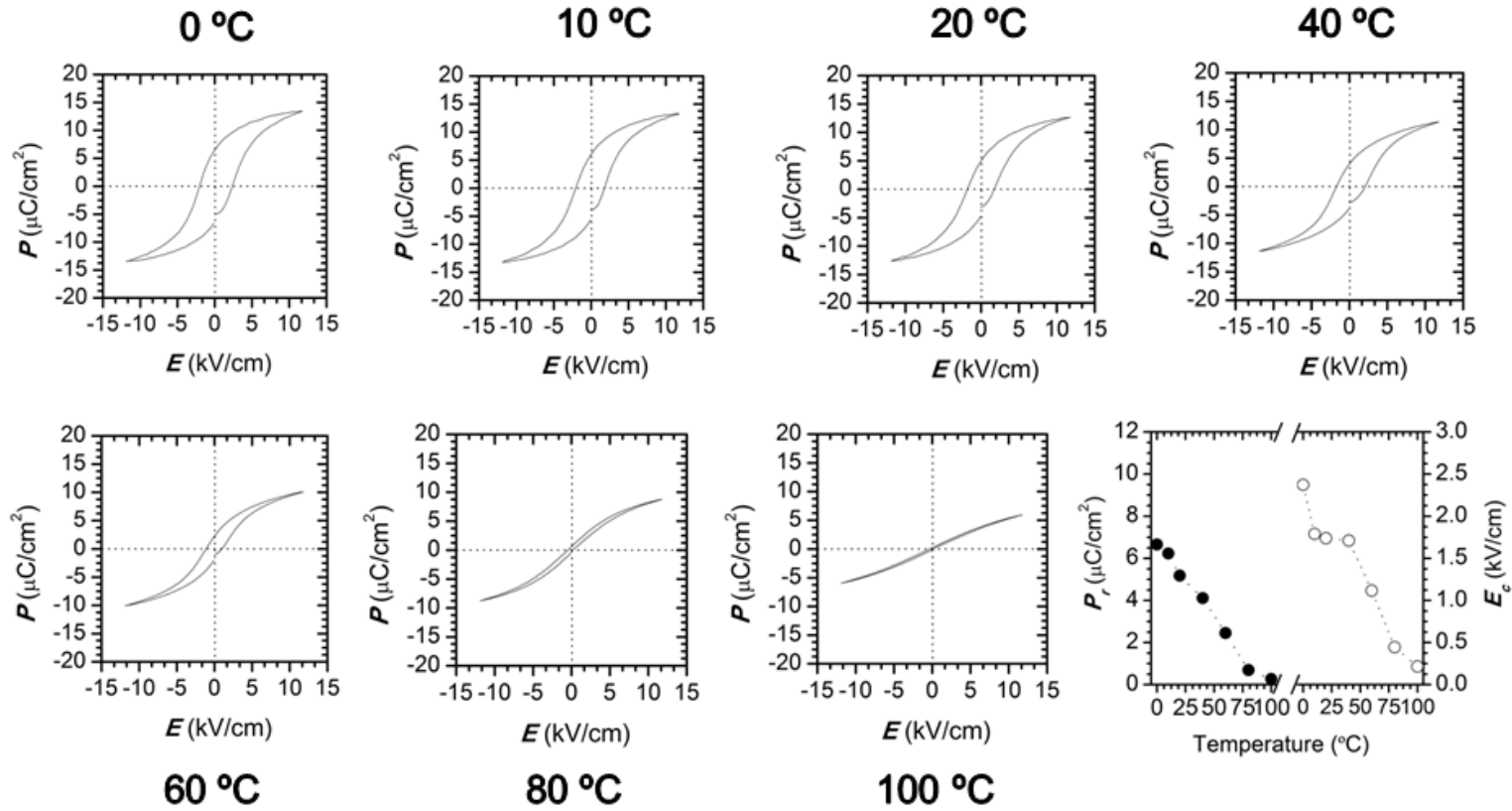


Figura 4.29 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$, ES 1350°C .

(Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ ES.

Sinterizado a 1300°C

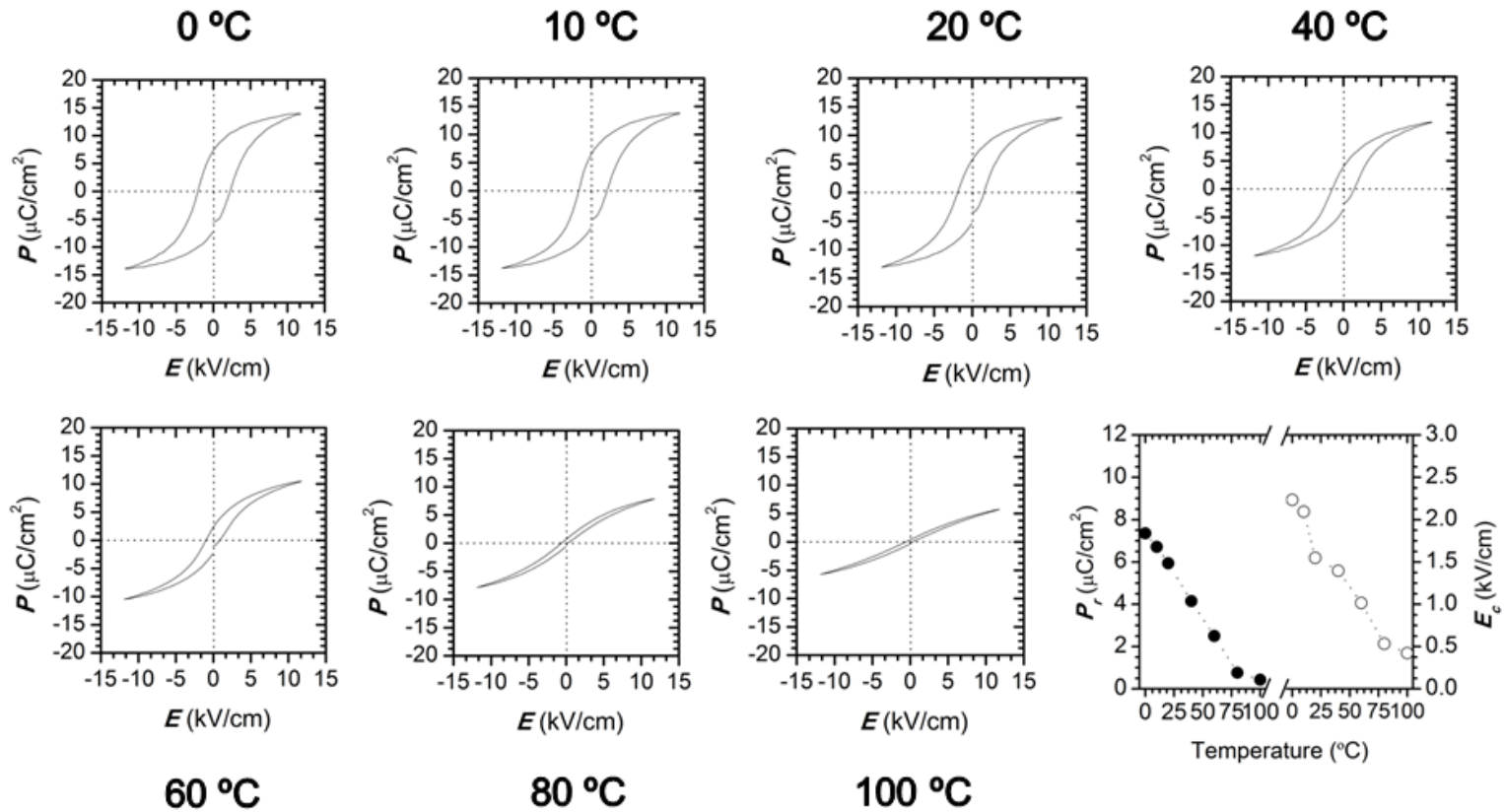


Figura 4.30 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ x=0.10, ES 1300°C.



Sinterizado a 1400°C

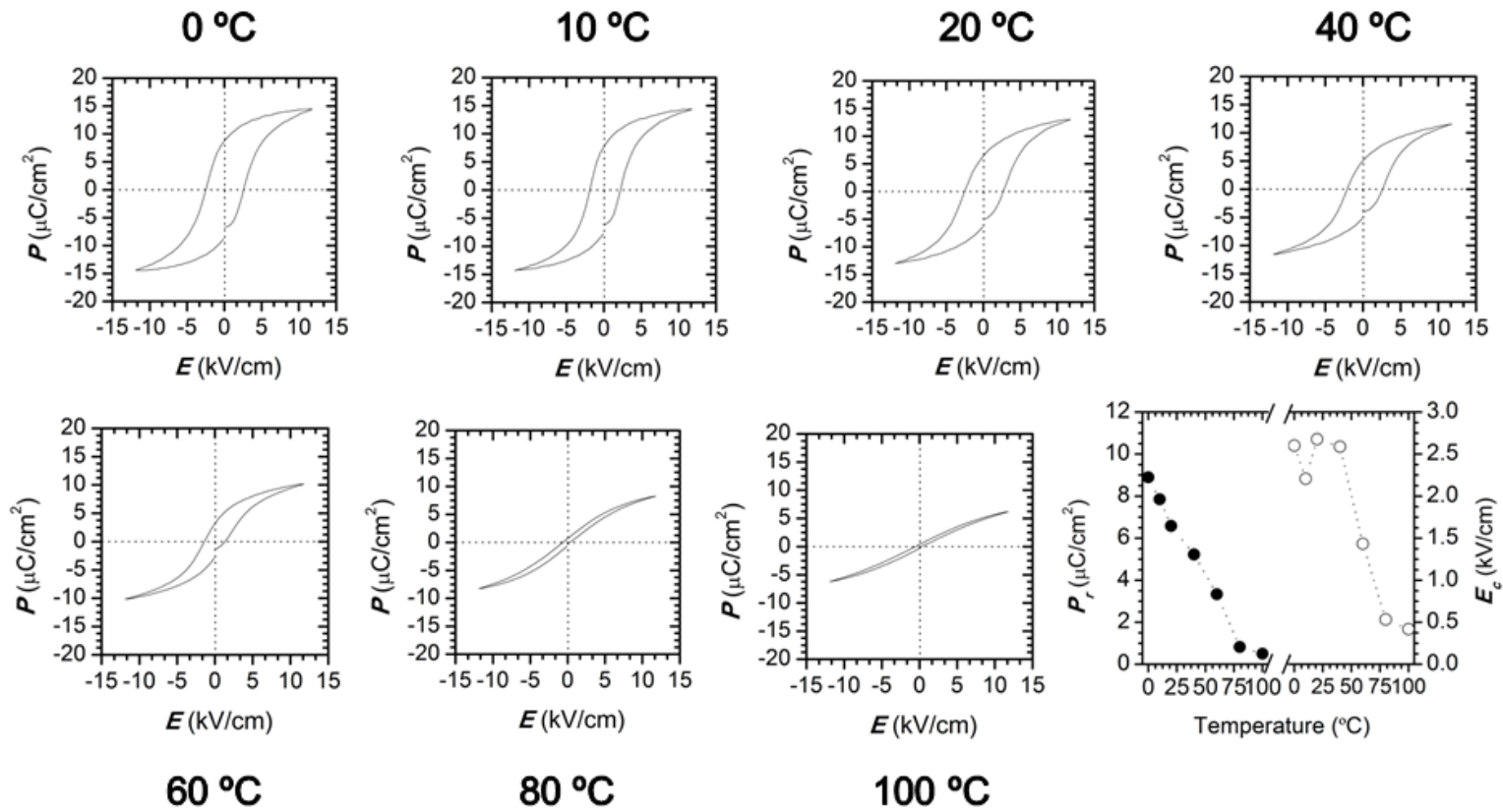


Figura 4.31 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.15$, ES 1400°C.

$(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ES.

Sinterizado a 1350°C

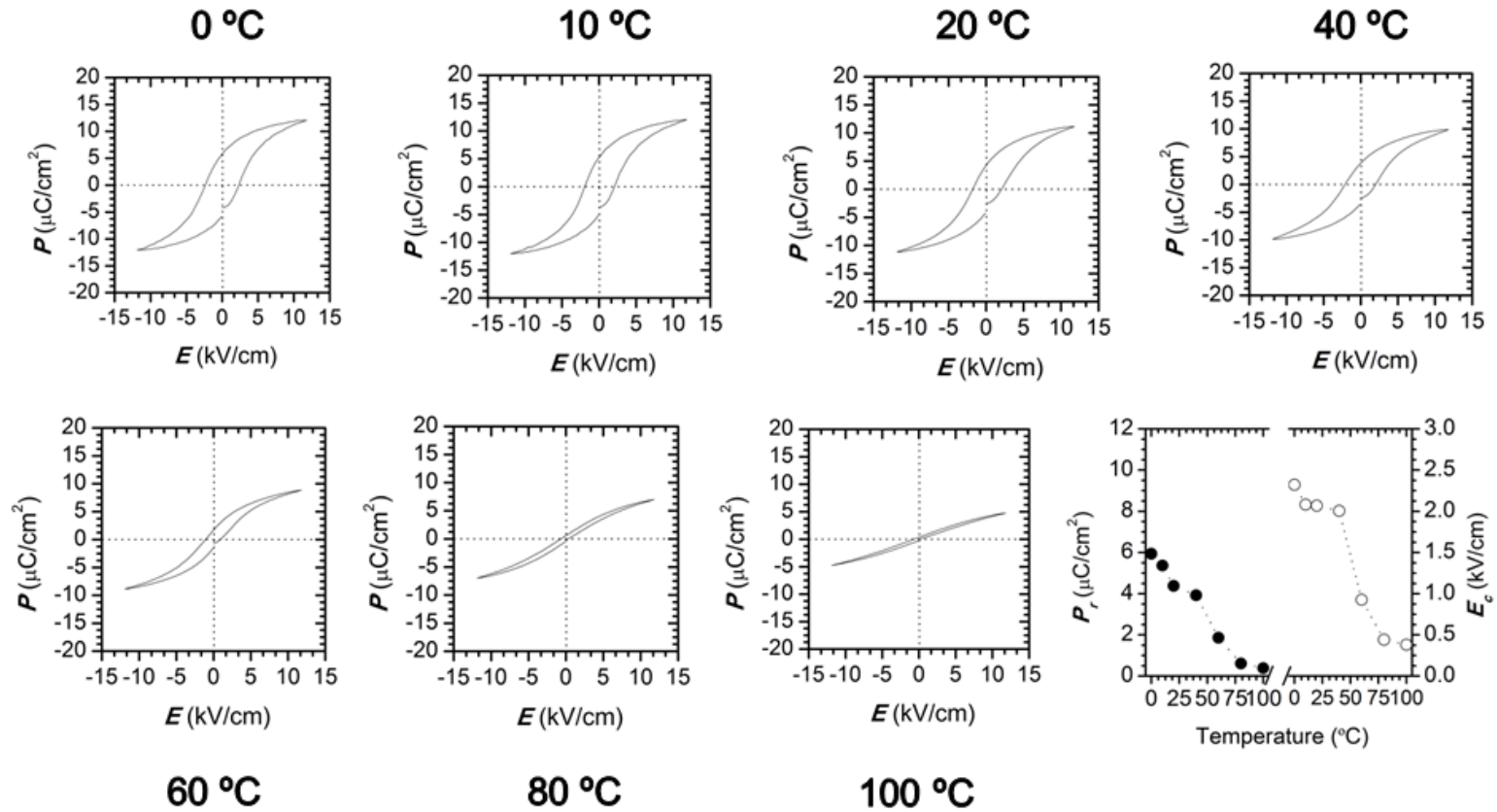


Figura 4.32 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.15$, ES 1350°C .

(Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ ES.

Sinterizado a 1300°C

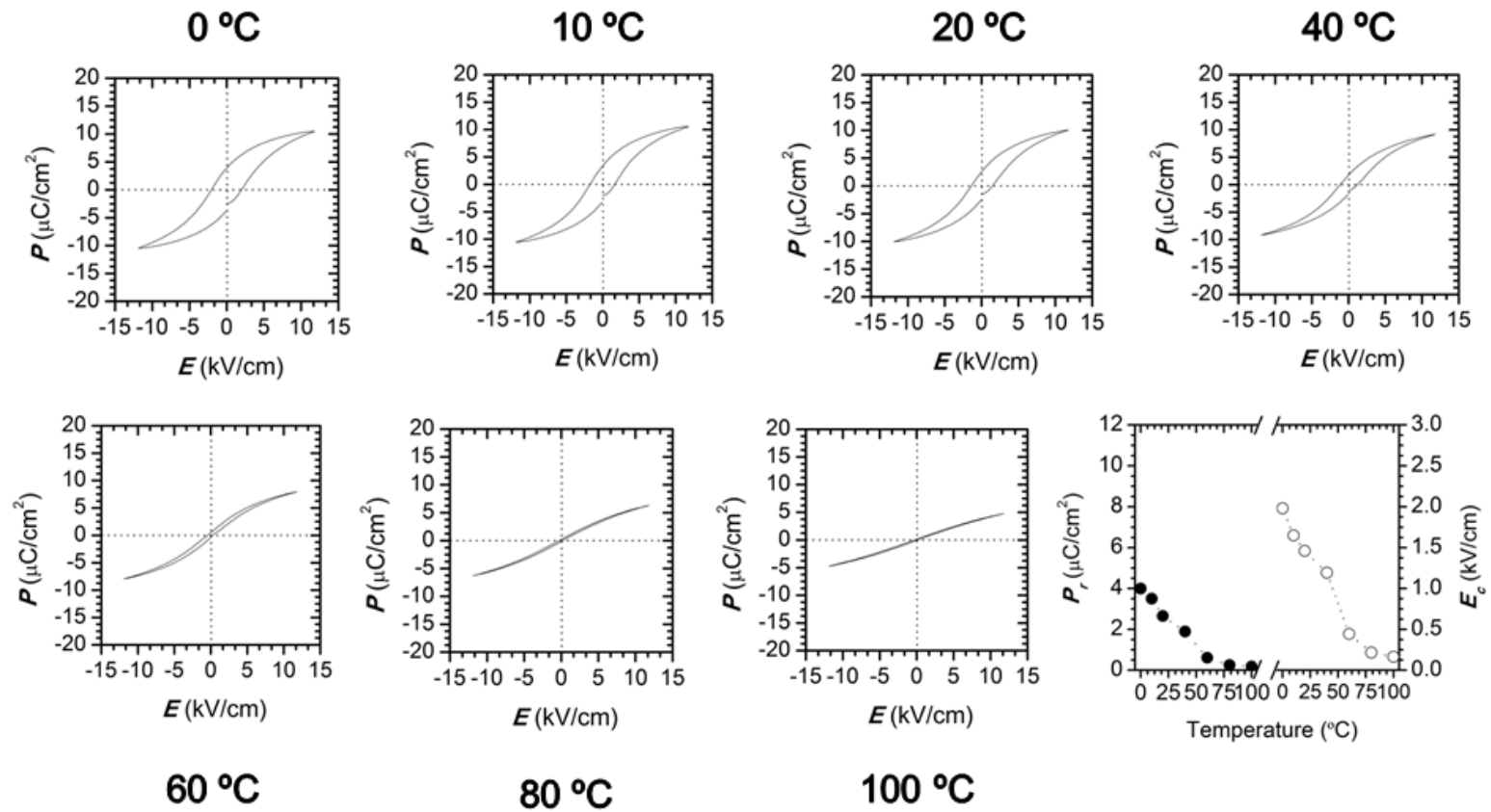


Figura 4.33 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ x=0.15, ES 1300°C.

$(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ Pechini.

Sinterizado a 1350°C

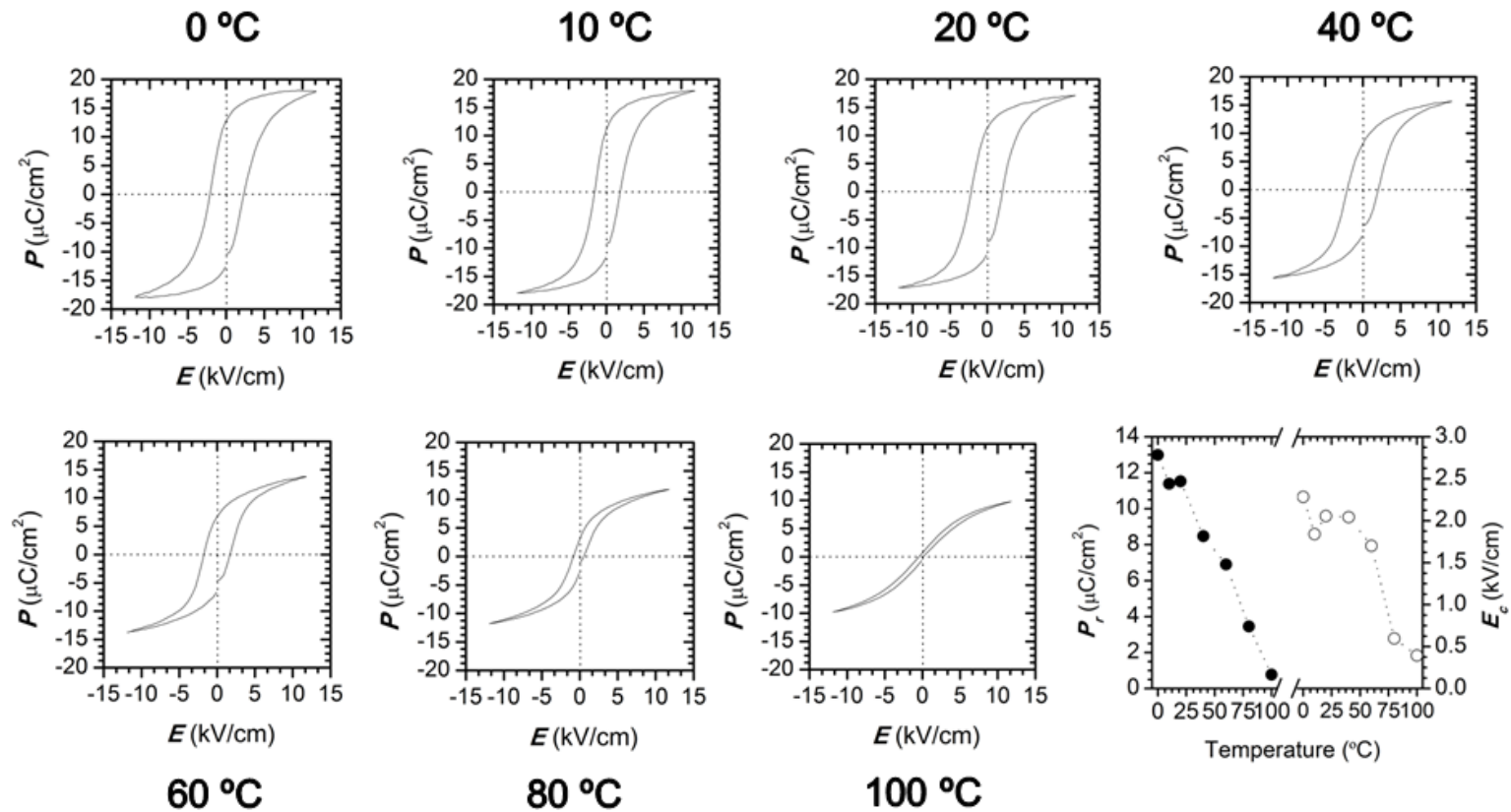
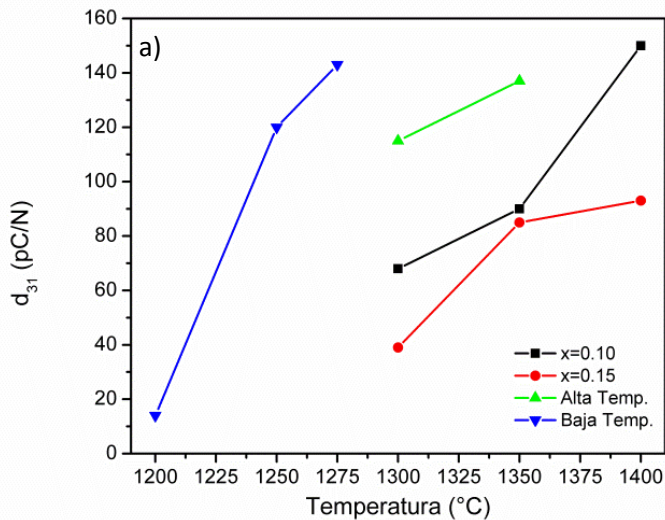


Figura 4.34 Ciclos ferroeléctricos vs. Temperatura de las cerámicas tipo BCTZ $x=0.10$, Pehini 1400°C .

El proceso de polarización para hacer un material piezoeléctricamente activo se visualiza como un reordenamiento temporal de los dominios de 90° [54]. Existen diferentes teorías [55] donde se relaciona los parámetros ferroeléctricos con diversas constantes piezoeléctricas y viceversa. Los valores calculados para (d_{33} , d_{31} , k_p , entre otras) se muestran en la siguiente sección. Estos valores dependen, como se ha venido observando, en gran medida al tamaño de grano que presente la muestra, sin embargo se han logrado determinar los mejores rendimientos para materiales tipo BCTZ con un tamaño de grano entre 5 y $20 \mu\text{m}$.

5.5.4. PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS

Como se ha visto hasta el momento, tanto la temperatura de sinterización, y por ende el tamaño de grano, tienen un papel muy importante en la determinación de las propiedades de los materiales tipo BCTZ. Estos cerámicos alcanzan valores máximos al momento en que experimenta una transformación de fase polimórfica [56-57]; en este caso una estructura pseudocúbica con desviaciones de tipo tetragonal o romboedral. En la siguiente figura (4.35) se observa el comportamiento que tienen las tres constantes piezoeléctricas características (d_{33} , d_{31} , k_p) con respecto a la temperatura con la que se sinterizó el material.



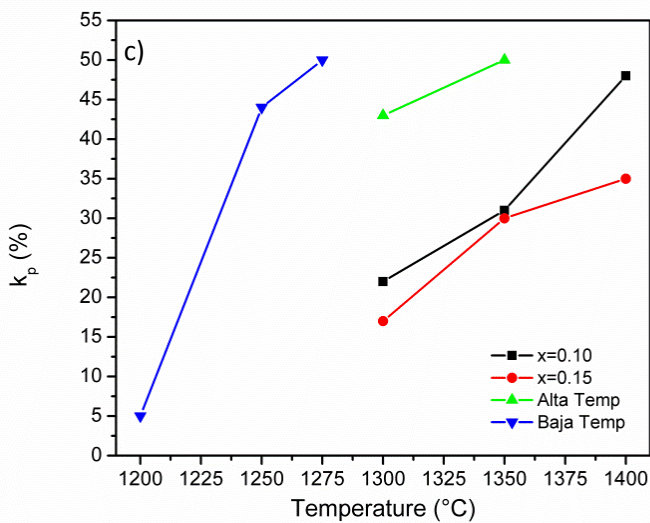
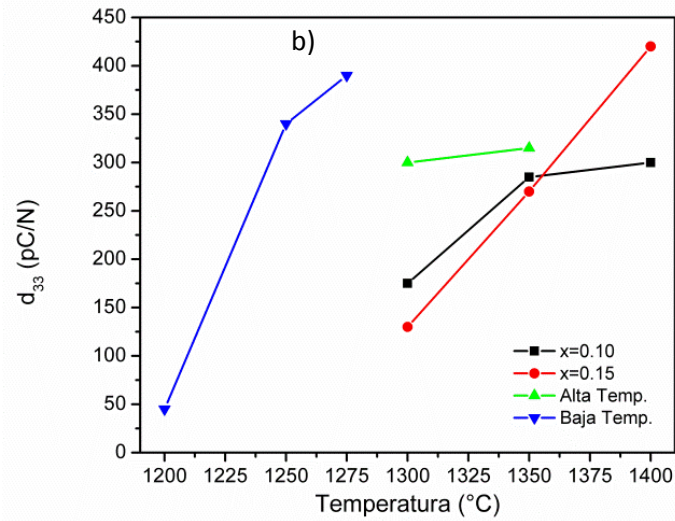


Figura 4.35 Propiedades piezoeléctricas: a) Constante d_{31} b) Constante d_{33} c) Factor de acoplamiento mecánico (k_p)

El método utilizado para el cálculo de las constantes piezoeléctricas implica la obtención de las curvas de admitancia de las muestras, en el intervalo donde se incluya la resonancia y anti-resonancia en el modo radial (ejemplo figura 4.36). Esto permite modelar la respuesta que presenta el material incluyendo la parte imaginaria de la conductancia y admitancia, de manera que resulta posible determinar de forma adecuada los valores y las pérdidas en el material, sin importar el mecanismo que estas conllevan.

Las constantes d_{33} , d_{31} y k_p (figura 4.35) aumentan conforme a la temperatura de sinterización. El tamaño de grano, entre más grande, facilita la rotación de los dominios presentes en el material.

Los valores obtenidos reflejan, por un lado, que el método de síntesis y los tratamientos térmicos aplicados influyen en la magnitud de las propiedades eléctricas del material. Sin embargo, para que estos componentes puedan ser desarrollados industrialmente es necesario establecer parámetros termodinámicos no tan elevados, con la finalidad de no tener grandes pérdidas energéticas. Es por esto que se propone la síntesis de materiales por el MP a baja temperatura como una ruta alternativa. Además, sus propiedades piezo-ferroeléctricas son mejores en comparación con las obtenidas por ES con la gran diferencia que se obtienen entre 100 y 150°C menos.

La tabla 4.9 muestra las diferentes constantes piezoeléctricas calculadas para cada material utilizando el método desarrollado por Allemany et al. Cabe señalar que estos resultados se obtuvieron 24 h después de polarizadas las muestras a 2 kV/mm durante 30 min.

El efecto que tiene el tamaño grano está completamente relacionado por el movimiento de las paredes de dominio de 90° [50, 58-59]. Para confirmar la dificultad que tiene la movilidad de las paredes de dominio en las cerámicas tipo BCTZ hemos obtenido las gráficas de impedancia en el modo de resonancia radial para las muestras sintetizadas por el MP a baja temperatura (figura 4.35). Se sabe que para un *estado ideal* de polarización el ángulo de la fase, localizada entre la frecuencia de resonancia y antiresonancia, debe aproximarse a los 90° . En los diagramas mostrados en la figura 4.35 es posible apreciar que la fase θ para las muestras sintetizadas a 1250°C y 1275°C (4.2 y 18.2 μm , respectivamente) alcanzan prácticamente los 90° , indicando que la cerámica está polarizada. Los resultados corresponden a la teoría que manifiesta que a medida que el tamaño de grano se incrementa se obtiene una mejor polarización del sistema.

		CONSTANTES PIEZOELECTRICAS							
BCTZ	Temp. de sinterización (°C)	d_{33} (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	k_p (%)	$-s_{12}^E$ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	s_{11}^E ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	N_p (%)	g_{33} (10^{-3} Vm/N)	g_{31} (10^{-3} Vm/N)
x=0.10	1300	175	68	22	4.27	11.80	2774.2	6.59	2.56
	1350	285	96	31	3.36	11.28	2746.4	11.77	4.03
	1400	300	150	48	3.35	11.01	2735.4	11.95	5.89
x=0.15	1300	130	39	17	6.23	13.56	2915.2	8.40	2.52
	1350	270	85	30	6.18	13.10	2874.0	11.72	4.04
	1400	420	93	35	4.53	10.71	2799.1	17.74	4.52
x=0.10 alta temp.	1300	300	115	43	3.26	10.88	2728.1	15.54	5.96
	1350	315	137	50	2.18	10.09	2701.2	15.96	6.94
x=0.10 baja temp.	1200	45	14	5	9.77	17.11	2801.9	2.36	0.70
	1250	390	120	49	3.44	11.40	2691.6	14.42	6.40
	1275	340	143	50	2.89	11.05	2689.0	17.04	7.18

Tabla 4.9 Propiedades piezoeléctricas calculadas para las diferentes muestras sintetizadas.

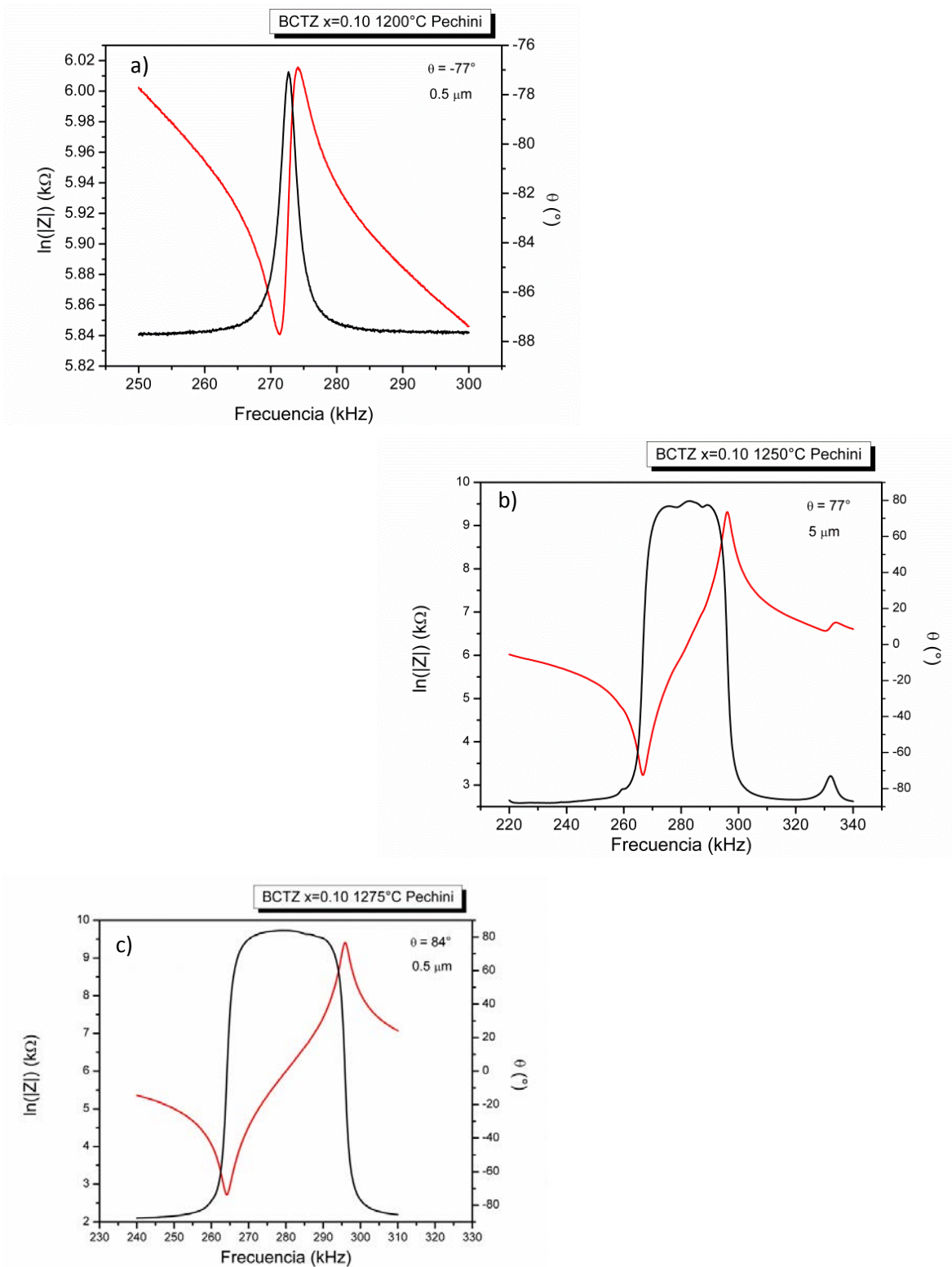


Figura 4.35 Frecuencias de resonancia, antiresonancia y fase de las muestras sintetizadas por Pechini $x=0.10$ a baja temperatura.

ALGUNAS APLICACIONES PARA MATERIALES TIPO BCTZ

Los valores de las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas obtenidos para las diferentes composiciones estudiadas demuestran que estos materiales pueden ser empleados como actuadores o sensores. En la tabla se comparan algunos parámetros piezoeléctricos de materiales comerciables a base de BaTiO₃ y PZT.

PARÁMETRO	MATERIAL							
	P3*	P-6C*	P-6E*	PZ46 [†]	BCTZ			
					x= 0.10	x=0.15	Alta	Baja
k_p (%)	22	39	46	3	48	35	50	50
$-d_{31}$ (pC/N)	44	3	94	2	150	93	137	143
d_{33} (pC/N)	133	135	235	18	300	420	315	340
T_c (°C)	120	320	270	650	105 -110°C			
S_{11}^E (10 ⁻¹² m ² /N)	8.7	9.4	11.1	11	11.0	10.7	10.1	11.0
$-S_{12}^E$ (10 ⁻¹² m ² /N)	2.6	3.0	3.6	---	3.3	4.5	2.2	2.9
$-g_{31}$ 10 ⁻³ Vm/N	5	8	8	2	6	4	7	7
g_{33} 10 ⁻³ Vm/N	14	19	19	17	12	18	16	17
<i>Aplicación</i>	Sonares	Sensores de Movimiento	Sensores	Sensores de alta temperatura	-----			

*P3-BaTiO₃ con aditivos; P-6C y P-6E cerámicos de PZT. Compuestos comercializados por la empresa MURATA®. †PZ46 material a base de titanio y bismuto. Datos obtenidos de la empresa FERROPERM PIEZOCERAMICA A/S®

Tabla 4.9 Comparativa de materiales piezoeléctricos comerciales y sintetizados.

La aplicación específica de cada material demanda ciertas características particulares, dependiendo de la utilidad que se le dé a éste. De esta manera se establece que los materiales desarrollados en esta investigación muestran excelentes propiedades que les permite competir con diversos materiales que actualmente son comerciables, con la gran ventaja de ser libres de plomo.



CONCLUSIONES

CAPÍTULO 6

6.1. CONCLUSIONES

La síntesis de los materiales cerámicos tipo BCTZ se desarrolló satisfactoriamente mediante reacción en ES y MP. Para ES se varió la concentración de Ba^{2+} y Ca^{2+} con $x=0.10$ y $x=0.15$, y en el MP se sinterizó el material mediante dos procesos térmicos diferentes: alta ($>1300^{\circ}C$; 2h) y baja ($<1300^{\circ}C$; 5h) temperatura.

A través de la caracterización del material mediante, la difracción de rayos X, se logró observar una fase perovskita para todos los materiales sintetizados y sinterizados a diferente temperatura. En los materiales sintetizados por el MP se obtuvo una base pura a $700^{\circ}C$ mientras que las muestras de ES la fase secundaria desapareció conforme la muestra se introdujo al proceso de sinterización. Así mismo las reflexiones de ambos sistemas se desplazan hacia ángulos menores haciendo referencia a un cambio en el volumen de la celda. Por su parte el ancho de las reflexiones, para las muestras sintetizadas por MP son mayores señalando la obtención de un tamaño de partícula menor.

Mediante SEM se logró observar los diferentes tamaños de grano obtenidos y se percibió una notable dependencia entre este con la temperatura de sinterización. Este resultado hace referencia al % de densificación en la muestra, donde a medida que se incrementa la temperatura de sinterización el material cerámico se hace mucho más denso.

Los resultados obtenidos en los diferentes parámetros eléctricos analizados, demuestran una clara dependencia con el tamaño de grano y por ende con la temperatura de sinterización. En el cálculo de la permitividad dieléctrica se aprecia una notable caída de la T_c ($\sim 10^{\circ}C$) a medida que se incrementa la temperatura de sinterización. Así mismo, la diferencia en el tamaño de partícula que se obtiene en con los dos método hace que las pérdidas dieléctricas sean menores para las muestras sintetizadas por el MP.

A través de los ciclos ferroeléctricos se logra apreciar que el tamaño de grano juega un papel muy importante facilitando la polarización de los dominios en granos con mayor tamaño. Sin embargo los cerámicos BCTZ son propensos a perder su capacidad ferroeléctrica al estar sometidos a grandes esfuerzos mecánicos o a temperaturas cercanas a la T_c . Esto nos demuestra que los materiales sintetizados son materiales ferroeléctricos suaves.

Las propiedades piezoeléctricas aumentan linealmente en relación al tamaño de grano. Se observó que las propiedades óptimas para los materiales desarrollados se obtienen en muestras con granos entre $5-15 \mu m$. De esta forma, en las muestras sintetizadas por el MP fue posible

obtener cerámicos con mayor porcentaje de densificación debido a que los polvos tienen un menor tamaño de partícula.

Como trabajo a futuro se sugiere hacer estudios cristalográficos más finos para poder determinar el tipo de estructura que existe en el sistema. Así mismo buscar otras alternativas de síntesis (ej. Hidrotermal asistido por microondas, SPS, Sol-Gel) con la finalidad de mejorar las condiciones de síntesis, sinterización y tamaño de grano para poder enfocar el procedimiento hacia la industria. De la misma forma se hace la invitación para trabajar con otros elementos que modifiquen el E_c o la T_c del material tratando de no perjudicar las variables piezoeléctricas del material con la finalidad de desarrollar componentes que resistan gradientes de temperatura y presión en diversos ambientes.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Barry Carter, C., Grant Norton, M. Ceramic Materials: Science and Engineering. New York: Springer Science + Business Media. (2007).
2. R. Askeland, D. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Thompson Editores, S.A. de C.V. (1998).
3. Xin-Gui. Tang, H. Chan. Effect of grain size on the electrical properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ relaxor ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* 97, 034109 (2005).
4. S. Mahajan, O.P. Thakur, D.K. Bhattacharya, K. Sreenivas. A comparative study of Ba_{0.95}Ca_{0.05}Zr_{0.25}Ti_{0.75}O₃ relaxor ceramics prepared by conventional and microwave sintering techniques. *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 858-62.
5. J. Wu, D. Xiao, B. Wu, W. Wu, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang. Sintering temperature-induced electrical properties of (Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ lead-free ceramics. *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1281-1284.
6. S. Ye, J. Fuh, L. Lu. Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties and relaxor behavior of lead-free Ba(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ piezoelectric ceramics. *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 396-402.
7. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang. High piezoelectric d₃₃ coefficient of lead-free (Ba_{0.93}Ca_{0.07})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ ceramics sintered at optimal temperature. *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 396-402.
8. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang. High piezoelectric d₃₃ coefficient in (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O₃ lead-free ceramics with relative high Curie Temperature. *Mater. Lett.* 64 (2010) 2325-2327.
9. J. Wu, D. Xiao, Y Y Wang, L. Wu, Y Jiang, and J. Zhu. K/Na ratio dependence of the electrical properties of [(K_xNa_{1-x})_{0.95} Li_{0.05}] (Nb_{0.95} Ta_{0.05}) Lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2385-87
10. J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang. Composition and poling condition-induced electrical behavior of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 891-898.
11. M.A. Alario y Franco. Los materiales: de las cerámicas a los superconductores pasando por los diamantes. Real Academia de Ciencias, Madrid, 2000.
12. W.D. Callister Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. (1995). Ed. Reverté.
13. W.F. Smith. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. (1993). Ed. McGraw Hill.
14. R. Riedel & I-Wei Chen. Ceramics Science and Technology. Volume 2: Properties. (2010).Ed. Wiley-VCH
15. J. Holterman & P. Groen. An introduction to piezoelectric materials and components. (2012) Stichting Applied Piezo.

16. Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla. Dielectric behavior of Ba (Ti_{1-x}Zr_x)O₃ single crystals. *J Appl. Phys.* 88 (2000) 410.
17. P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system.
18. W.F. Liu, X.B. Ren. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 257602.
19. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-free piezoceramics. *Nature* 2004; 432 (7013): 84-7.
20. Cross E. Materials science: lead-free at last. *Nature* 2004; 432 (7013):24-5
21. Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE®). Murata Manufacturing Co.
22. Priyanka Arora Jha, A.K. Jha. Influence of processing conditions on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics. *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 580-5.
23. X.S. Wang, H. Yamada, and C.N. Xu. Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO₃-CaTiO₃ ceramics. *Appl. Phys. A.* 81, 11-3 (2005).
24. G.H. Haertling. Ferroelectric Ceramics: history and Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797-818.
25. Kenju Uchino. Ferroelectric Devices. (2000) Ed. Marcel Dekker, Inc.
26. A. Safari, E. Koray Akdogan. Piezoelectric and coustic materials for transducer applications. Springer, New York 2008.
27. M.H. Frey, D.A. Payne. Grain-effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys. Rev. B.* 54, 5 (1996) 3158-68.
28. J.F. Fernández, P. Durán, C. Moure. Materiales cerámicos ferroelétricos y sus aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32 (1993), 1,5-15.
29. Anthony R. West. Solid state chemistry and its applications. (1984) John Wiley & Sons Ltd.
30. M.N. Rahaman. Ceramic processing and sintering. Marcel Dekker, Inc. New York.
31. M. Pechini, U.S. Patent No. 3,330,697. July 11, 1967.
32. Nicholas G. Eror, Harlan U. Anderson. Polymeric precursor synthesis of ceramic materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 73 (1986) 571-7.
33. Paul A. Lessing. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin.* 68. 5. (1989)
34. Pedro Bosch Giral, Victor Hugo Lara Corona. Difracción y fluorescencia de rayos x. Editorial Terracota, S.A. de C.V. 2010. México.
35. B.D. Cullity & S.R. Stock. Elements of X-ray diffraction. Prentice Hall; 3ed. (2001)
36. Sandra E. Dann. Reactions and characterization of solids. The royal society of chemistry (2000).

37. L. Pardo, K. Brebøl. Properties of Ferro-piezoelectric ceramic materials in the linear range: determination from impedance measurements at resonance. *Multifunctional polycrystalline ferroelectric materials*. Springer Science+Business Media B.V. 2011.
38. C. Alemany, A. M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola. Automatic determination of Complex Material Constants of Piezoelectric Lossy Materials in the Radial Mode. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 (1995) 945-956.
39. M. Algueró, C. Alemany, L. Pardo, A. M. González. Method of obtaining the Full Set of Linear Electric, Mechanical and Electromechanical Coefficients and all Related Losses of a Piezoelectric Ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 209-215
40. SW. Zhang, H. Zhang, BP. Zhang, G. Zhao. Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$ ceramics sintered in a protective atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3235-42.
41. Hennings, D.F.K. and Schreinemacher. H., Ca-acceptors in dielectric ceramics sintered in a reductive atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995 15, 795-800.
42. Villafuerte Castrejón, M. E. Caracterización de soluciones sólidas de niobato y tantalato de litio contaminadas con iones de Eu^{3+} y Mn^{2+} . Tesis. División de ciencias básicas e ingeniería. UAM
43. Dai, Y.J. and Zhang, X. W., Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(1-x)(0.98\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.02\text{LiTaO}_3) - x(0.96\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.04\text{BaTiO}_3)$ piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, 28, 3193-8.
44. Wu, J. G., Xiao, D. Q. and Wang, Y. Y., Effects of K/Na ratio on the phase structure and electrical properties of $(\text{K}_x\text{Na}_{0.96-x}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.91}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ lead/free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 242909.
45. Du, H. L. Zhou, W. C., Luo, F. and Zhu, D. M., an approach to further improve piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 202907.
46. Shannon, R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A*, volume 32, number 5, 1976, pp. 751–767.
47. Li W, Xu Z, Chu R, Fu P, Zang G. High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. *Materials Letters* 2010; 64 (21): 2325-7.
48. Z. Yu, C. Ang, R. Y. Guo, and A. S. Bhalla, Ferroelectric-Relaxor Behavior of $\text{BaTi}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ Ceramics. *J. Appl. Phys.*, 92, 2656-7 (2002)
49. L. Zhang, W. L. Zhong, Y.G. Wang, and P.L Zhang. The cell volume effect in Barium Strontium Titanate. *Solid State Commun.* 104, 263-6 (1997).
50. G. Arlt, D. Hennings, and G. DeWith, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 58, 1619-25 (1985).

51. O.P. Thakur, C. Prakash, A.R. James, Enhanced dielectric properties in modified barium titanate ceramics through improved processing. *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 548-51.
52. C.C. Leu, C. Y. Chen, C. H. Chien, et al. Domain structure study of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films by scanning capacitance microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 82 (20) (2003) 3493-3495.
53. H. X. Yan, M. J. Reece, J. Liu, Z. J. Shen, Y. M. Kan, and P.L. Wang. Effect of texture on dielectric properties and thermal depoling of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* 100, 076103 (2006)
54. M. Mcquarrie. Role of domain processes in polycrystalline barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 39. 54-9 (1956)
55. M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, and L. E. Cross. Thermodynamic theory of the lead-zirconate-titanate solid solution system. Part I: phenomenology. *Ferroelectrics*, 99, 13-25 (1989).
56. J. L. Zhang, X. J. Zong, I. Wu, Y. Gao, P. Zheng, and S. F. Shao. Polymorphic phase transition and excellent piezoelectric performance of $(\text{K}_{0.55}\text{Na}_{0.45})_{0.965}\text{Li}_{0.035}\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_3$ Lead-free ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 022909, 3pp (2009).
57. S.J. Zhang, R. Xia, and T. T. Shrout. Piezoelectric properties in perovskite $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Lead-free ceramics. *J. Appl. Phys.* 100. 104108, 6pp (2006).
58. S.F. Shao, J. L. zhang, Z. Zhang, P. Zheng, M. L. Zhao, J. C. Li and C. L. Wang. High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO_3 ceramics obtained through solid-state reaction route. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 125408 (2008)
59. M. Demartin and D. Damjanovic. Dependence of the direct piezoelectric effect in coarse and fine grain barium titanate ceramics on dynamic and static pressure. *Appl. Phys. Lett.* 68, 3046 (1996)
60. López Juárez, R. Síntesis y caracterización de materiales piezoeléctricos libres de plomo. Tesis. Posgrado en ciencia e ingeniería de materiales. IIM-UNAM
61. W. Cai, C. Fu, J. Gao, H. Chen. Effects of grain size on domain structure and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics. *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 870-3
62. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang. Piezoelectric and Dielectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ Lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2942-4.
63. P. Wang, Y. Li, Y. Lu. Enhanced piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2005-12.
64. T-H. Hsieh, S-C. Yen, D-T. Ray. A study on the synthesis of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceram. Int.* 38 (2012) 755-9.
65. S-W. Zhang, H. Zhang, B-P. Zhang, S. Yang. Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 131-5.

66. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang. Enhanced ferroelectric properties in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 517-20.
67. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang. Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Physica B.* 405 (2010) 4513-4516.
68. J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai. Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 95; 6, 1998-2006 (2012)
69. C-X. Li, B. Yang, S-T. Zhang, F-M. Wu, W-W. Cao. Phase transition and electrical properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ Ceramics. 95; 12, 3901-3905 (2012).
70. T. Hoshina, K. Takizawa, J. Li, T. Kasama, H. Kakemoto, T. Tsurumi. Domain size effect on dielectric properties of barium titanate ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 7607-7611.
71. <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>
72. <http://www.scienceinschool.org/2012/issue24/crystals>
73. http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic33-02-008_3.html
74. <http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>

ANEXOS

ANEXOS

ANEXOS*EJEMPLO 1:*

CÁLCULO DE DENSIDADES EXPERIMENTALES DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS:

BCTZ x=0.10 1350°C (ES)

$$\rho = \frac{(\text{Peso en aire} - (0.00129)\text{Peso en agua})}{\text{Peso en aire} - \text{Peso en agua}}$$

Peso en aire: 0.5212 g.

Peso en agua 0.4272 g.

$$\rho = \frac{(0.5212 - (0.00129) * 0.4272)}{(0.5212 - 0.4272)} = 5.5388 = \mathbf{5.54 \text{ g/cm}^3}$$

EJEMPLO 2:

CÁLCULO DE % DE DENSIFICACIÓN DE LAS PASTILLAS OBTENIDAS:

DE LA ECUACIÓN 8

$$\rho = \frac{(\text{átomos por celda})(\text{masa atómica})}{(\text{volumen de la celda})(\text{Numero de avogadro})}$$

Recordando que el volumen de la celda se obtiene:

$$V = a^2 * c$$

Para el compuesto BCTZ x=0.10 (ES) se obtiene una densidad calculada de 5.85 g/cm³.

Por lo tanto para el porcentaje de densidad establecemos una regla de 3

$$\begin{array}{rcl} 5.85 \text{ g/cm}^3 & \text{-----} & 100\% \\ 5.54 \text{ g/cm}^3 & \text{-----} & X \end{array}$$

Donde X= **94.7% de densificación**

CÁLCULO DE OTROS PARÁMETROS PIEZOELÉCTRICOS ^[38,39]:

$$S_{12}^E = \frac{1}{\left[\frac{1}{(\sigma^P)^2} - 1 \right] (c_{11}^P)(\sigma^P)}$$

$$S_{11}^E = - \left(\frac{S_{12}^E}{\sigma^P} \right)$$

$$Np = Fr * d$$

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_{33}^T}$$

$$g_{31} = \frac{-d_{31}}{\varepsilon_{33}^T}$$

