



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA
SOLUCIÓN SÓLIDA $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

BRENDA CARREÑO JIMÉNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTA: Profesora: Guillermina González Mancera
VOCAL: Profesor: José Martín Enrique Carreto Cortés
SECRETARIO: Profesor: Rigoberto López Juárez
1ER. SUPLENTE: Profesor: Luis Emilio Orgaz Baque
2DO. SUPLENTE: Profesora: Itzel Reyes Chaparro

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DEPARTAMENTO DE MATERIALES METÁLICOS Y CERÁMICOS, LABORATORIO B002, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rigoberto López Juárez

SUPERVISOR TÉCNICO

M. Armando Reyes Montero

SUSTENTANTE:

Brenda Carreño Jiménez



DEDICATORIAS

Este logro tan grande en mi vida, pero que representa sólo uno de varios escalones, se lo dedico principalmente a mis padres,

Víctor Hugo Carreño González y Teresa Jiménez Cabrera.

Por su amor, sus cuidados, sus consejos, sus ánimos y sus llamadas de atención que siempre ayudaron a construir la persona en la que ahora me he convertido.

Para mi hermana Karla Carreño Jiménez, mi retoño,
porque aunque no soy la mejor hermana, ni la mejor compañera, ni la mejor guía siempre sigue mis pasos.

A mis hermanos, Pablo Jesús Carreño Jiménez y Sofía Carreño Jiménez,
por sus juegos y travesuras, porque me enseñan que nunca debo dejar de sentirme niña y sonreír, aparte de darme las ganas para salir adelante.

¡Recuerden que esto y lo que sigue es por ustedes cinco!

¡Los amo!



A mi tía Gladys Carreño González, por enseñarme que las metas se logran con disciplina y constancia. Gracias por escucharme, apoyarme y creer en mí, porque a veces creo que sin tu guía no sabría de lo que soy capaz.

A mi tía Edith Carreño González, quien ha estado al pendiente de mí y siempre tiene un buen consejo para llevar la vida más fácil.

A mis abuelos, mis tíos, mis primos, mis amigos que siempre están ahí y me hacen ver lo divertido de la vida.

¡Gracias por la enorme y amorosa familia que me tocó!

A todos ustedes por creer en mí cuando había momentos en los que ni yo lo hacía, por impulsarme a seguir a pesar de tantas dificultades.

¡Los adoro!



AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Rigoberto López Juárez, por transmitirme sus conocimientos desde Morelia, Michoacán y estar al pendiente de los avances que se iban logrando paso a paso.

A la Dra. María Elena Villafuerte, que desde la primera práctica en cuarto semestre de la carrera me enamoró del estudio de los materiales, el estado sólido y del Instituto de Investigaciones en Materiales, por aceptarme en su equipo de trabajo y permitirme escuchar sus anécdotas académicas que incrementaron mi curiosidad por descubrir nuevos horizontes de la química y sobre todo por sus consejos para seguir un camino de muchas aventuras para conocer el mundo y la investigación.

Al M. Armando Reyes Montero, quien ha sido mi guía con su ayuda y sus consejos. Le agradezco por su tiempo y paciencia para enseñarme cada una de las herramientas que necesité al realizar esta tesis y alentarme a salir de mi zona de confort participando en eventos de divulgación científica.

Le agradezco también, a la M.C. Adriana Tejeda del Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo en la interpretación de los difractogramas de rayos X.

Al Dr. Federico González García del departamento de Ingeniería de procesos e Hidráulica de la UAM Iztapalapa por las sesiones de Difracción de Rayos X.

Al Dr. Omar Novelo y al Fís. Josué Esau Romero Ibarra, ambos del Instituto de Investigaciones en Materiales, por las sesiones de SEM y el apoyo en la interpretación en el análisis EDS.

Al Dr. Guillermo Manuel Herrera Pérez, del departamento de Física de Materiales del CIMAV de CHIHUAHUA, por el apoyo en el análisis piezoeléctrico por PFM.

Al M. Jesús Alejandro Peña Jiménez por sus consejos a cualquier hora y día de la semana, por tenerme la paciencia de explicarme el mundo de las perovskitas y quien desde que pisé por primera vez el laboratorio de cerámicos avanzados del IIM no ha hecho más que creer en mí y festejar conmigo mis pequeños logros. Gracias por ser además de un colega un gran amigo.



A mis compañeros de laboratorio, Salvador Rea, Rodrigo Vivar, Andrés Barrios, Jonathan Saviñón, así como a Jonathan Zamora, con quienes he compartido muchas experiencias y sus consejos siempre han sido de gran utilidad.

A la Facultad de Química, al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Universidad Nacional Autónoma de México, porque han sido mi segunda casa, una parte crucial en mi formación académica y por permitirme utilizar sus instalaciones para el desarrollo de mi investigación.

Agradezco finalmente el apoyo financiero otorgado por el proyecto PAPIIT-UNAM (IN102715) para el desarrollo de mi tesis. Y a la Sociedad Mexicana de Materiales por la beca otorgada para presentar parte de mis resultados en el International Materials Research Congress en Cancún, en Agosto 2015.



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	I
MOTIVACIÓN.....	III
OBJETIVOS	IV
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	1
MATERIALES CERÁMICOS	3
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	4
TIPOS DE ENLACE	7
• <i>Iónico</i>	7
• <i>Covalente</i>	8
• <i>Metálico</i>	8
• <i>Molecular</i>	8
ESTRUCTURAS CRISTALINAS	9
DEFECTOS	11
• <i>Puntuales (dimensión nula)</i>	11
• <i>Defectos Lineales (unidimensional)</i>	11
• <i>Defectos Superficiales (bidimensional)</i>	12
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA.....	12
MATERIALES ELECTROCERÁMICOS	14
• <i>Dieléctricos</i>	14
• <i>Materiales piezoeléctricos</i>	17
• <i>Materiales ferroeléctricos</i>	22
FERROELÉCTRICOS RELAXORES.....	24
MÉTODOS DE SÍNTESIS	26
• <i>Estado sólido</i>	26
• <i>Pechini</i>	26
• <i>Hidrotermal asistido por microondas</i>	27
MOLIENDA	29
SINTERIZACIÓN	30
TÉCNICAS DE ANÁLISIS	30
• <i>Difracción de Rayos X</i>	30
• <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	31
• <i>Microscopía de Piezofuerza (PFM)</i>	35
CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	36
SÍNTESIS POR EL MÉTODO PECHINI.....	37
SÍNTESIS POR HIDROTHERMAL ASISTIDO POR MICROONDAS.....	39
MOLIENDA	40
SINTERIZACIÓN	40
ANÁLISIS POR SEM	40
ELECTRODOS.....	41



MEDICIONES FERROELÉCTRICAS, DIELECTRICAS Y PIEZOELÉCTRICAS	41
• <i>Propiedades Ferroeléctricas</i>	41
• <i>Propiedades Dieléctricas</i>	42
• <i>Propiedades Piezoeléctricas</i>	42
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
SÍNTESIS DE BST POR HM Y PECHINI	44
• <i>DRX</i>	44
• <i>FESEM</i>	46
SINTERIZACIÓN DE BST A 1300°C	48
• <i>DRX</i>	48
• <i>FESEM</i>	50
• <i>Densidad</i>	51
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	54
CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA	55
• <i>Ciclos ferroeléctricos</i>	55
• <i>PFM</i>	59
• <i>Parámetros piezoeléctricos</i>	61
• <i>Permitividad dieléctrica</i>	63
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXOS	79
<i>PFM</i>	79



Índice de Figuras

<i>Figura 1.- Ciencia e Ingeniería de Materiales</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2.- Materiales metálicos</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3.- Los materiales semiconductores son utilizados en dispositivos electrónicos.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4.- Materiales poliméricos.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5.- Los materiales compuestos pueden ser de tipo laminar, fibroso o particulado.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 6.- Materiales cerámicos avanzados.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 7.- Las 14 redes de Bravais.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 8.- Tipos de defectos puntuales en una red cristalina.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9.- Tipos de defectos lineales en una red cristalina.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 10.- Defecto superficial donde a) son los granos y b) las frontera de grano</i>	<i>12</i>
<i>Figura 11.- Estructura tipo perovskita</i>	<i>12</i>
<i>Figura 12.- Esquema de bandas, ilustra la diferencia energética que se necesita para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, en un material dieléctrico</i>	<i>14</i>
<i>Figura 13.- Esquema de una celda hexagonal de SiO.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 14.- Efecto directo de un piezoelectrico. Donde una perturbación mecánica en el material provoca una corriente eléctrica. En el inciso a) Se observa que el material se encuentra en reposo; b)Al material se le aplica un campo eléctrico negativo provocando una tensión; c)El material es perturbado con un campo eléctrico positivo y el material se comprime.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 15.- Efecto indirecto de un piezoelectrico. Donde una perturbación eléctrica en el material provoca una deformación en el material. a) El material se encuentra en reposo; b) el material es perturbado al tensionarlo produciendo una corriente eléctrica; c) El material se comprime y produce una corriente de signo contrario.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 16.- Ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico</i>	<i>23</i>
<i>Figura 17.- Dos muestras sometidas a calentamiento</i>	<i>27</i>
<i>Figura 18.- Molino de aspas</i>	<i>29</i>
<i>Figura 19.- Molino de bolas</i>	<i>29</i>
<i>Figura 20.- Rayos X interaccionando con los planos de un cristal</i>	<i>30</i>
<i>Figura 21.- Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 22.- Tipos de cátodos.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 23.- Esquema del circuito del Microscopio de Fuerza Piezoelectrica</i>	<i>35</i>
<i>Figura 24.- Síntesis por el método de Pechini</i>	<i>38</i>
<i>Figura 25.- Microondas Mars 6</i>	<i>39</i>
<i>Figura 26.- Molino planetario Fritsch, modelo pulverisette 6</i>	<i>40</i>
<i>Figura 27. Prensa Specas, para la conformación de pastillas cerámicas</i>	<i>40</i>



Figura 28.- Equipo RADIANT adaptado a una mufla para medir ciclos ferroeléctricos con variaciones térmicas. 41

Figura 29.- Difractograma de las soluciones sólidas en polvo sintetizadas por el método de HM. Se observa que hay una fase tipo perovskita libre de impurezas..... 44

Figura 30.- Difractograma de las soluciones sólidas en polvo sintetizadas por el método de Pechini. Se muestra una fase tipo perovskita con pequeñas impurezas identificadas como BaCO₃. 45

Figura 31.- Micrografías de los polvos cerámicos, las imágenes a) BST05 b) BST10, c) BST15 fueron muestras sintetizados por HM; las imágenes d) BST05, e) BST10, f) BST15 fueron muestras sintetizadas por Pechini. Se observa una variación en el tamaño de grano dependiendo la cantidad de Sr²⁺ presente en la muestra. Donde la concentración de Sr²⁺ va de menor a mayor..... 47

Figura 32.- Difractograma de las pastillas sintetizadas por el método de HM sometidas a un tratamiento térmico de 1300°C por 4 horas. Se observa un pequeño corrimiento a ángulos más altos, consecuencia del Sr²⁺ presente en la solución sólida. 48

Figura 33.- Difractograma de las pastillas sintetizadas por el método de Pechini sometidas a un tratamiento térmico de 1300°C por 4 horas. Se observa que se eliminó la impureza de BaCO₃ presente en los polvos..... 49

Figura 34.- Micrografías de las pastillas cerámicas, las imágenes a) BST05 b) BST10, c) BST15 fueron muestras sintetizados por HM; las imágenes d) BST05, e) BST10, f) BST15 fueron muestras sintetizadas por Pechini. Se observan diferentes tamaños de grano, dependiendo la cantidad de Sr²⁺ presenta en la solución sólida. Donde la concentración de Sr²⁺ va de menor a mayor 50

Figura 35.- Análisis termogravimétrico de la resina del compuesto BST15 sintetizados por el método de Pechini..... 54

Figura 36.- Ciclos ferroeléctricos de todas las muestras sintetizadas por ambos métodos, comparando en cada uno el voltaje de trabajo. Se observa cómo cambian los ciclos dependiendo el voltaje del campo eléctrico..... 55

Figura 37.-Comparación del campo coercitivo y la polarización remanente con forme la temperatura aumenta. Describiendo el proceso ilustrando el cambio de la fase ferroeléctrica a paraeléctrica. 57

Figura 38.- Comparación de los ciclos ferroeléctricos de cada composición sintetizada por cada método. 58

Figura 39.- Mariposa característica del análisis por PFM de una muestra ferroeléctrica como lo es el BST15 donde se relaciona el desplazamiento en función del voltaje. 59

Figura 40.- Diagrama del análisis de PFM para la muestra BST15 sintetizada por Pechini. 60

Figura 41.- Tendencia del d₃₃ al aumentar la cantidad de Sr²⁺ en la solución sólida BST..... 61

Figura 42.- Tendencia del d₃₁ al aumentar la cantidad de Sr²⁺ en la solución sólida BST..... 62

Figura 43.- Tendencia de K_p al aumentar la cantidad de Sr²⁺ en la solución sólida BST 62

Figura 44.- Medidas de permitividad dieléctrica en cada una de las muestras de BST sintetizadas por ambos métodos. 64



<i>Figura 45. Permitividad dieléctrica a 1 kHz de las muestras sintetizadas por el método de HM.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 46. Permitividad dieléctrica a 1 kHz de las muestras sintetizadas por el método de Pechini.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 47. Tangente de pérdida en cada una de las muestras de</i>	<i>66</i>
<i>Figura 48. Cálculo de γ para determinar si un material tiene propiedades relaxoras para las muestras sintetizadas por HM.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 49. Cálculo de γ para determinar si un material tiene propiedades relaxoras para las muestras sintetizadas por Pechini.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 50.- Esquema de la orientación de la polarización dentro de un dominio, dependiendo la alineación del campo eléctrico.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 51. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST05 sintetizado por HM</i>	<i>80</i>
<i>Figura 52. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para BST05 sintetizado por Pechini.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 53. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST10 sintetizado por HM</i>	<i>80</i>
<i>Figura 54. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST10 sintetizado por Pechini</i>	<i>80</i>
<i>Figura 55. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST15 sintetizado por HM</i>	<i>80</i>
<i>Figura 56. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST15 sintetizado por Pechini</i>	<i>80</i>



Índice de Tablas

<i>Tabla 1.- Sistemas Cristalinos.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2.- Tipos de Polarización.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 3.- Métodos de Resonancia.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 4.- Comparación de las propiedades eléctricas entre un material ferroeléctrico normal y un relaxor</i>	<i>25</i>
<i>Tabla 5.- Límites de resolución y aumentos de los tipos de SEM.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 6.- Parámetros de red calculados a partir del difractograma.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 7.- Densidad de pastilla del BST sinterizada a 1300°C por 4 horas.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 8.- Propiedades físicas de las pastillas cerámicas de BST.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 9.- Propiedades eléctricas de las soluciones sólidas BST.....</i>	<i>69</i>

Índice de Ecuaciones

<i>Ecuación 1.- Cálculo del parámetro de red.....</i>	<i>13</i>
<i>Ecuación 2.- Cálculo del factor de tolerancia.....</i>	<i>13</i>
<i>Ecuación 3.- Cálculo de la permitividad relativa.....</i>	<i>16</i>
<i>Ecuación 4.- Relaciones matemáticas del efecto piezoeléctrico directo e inverso.....</i>	<i>18</i>
<i>Ecuación 5.- Parámetro de distorsión piezoeléctrica.....</i>	<i>19</i>
<i>Ecuación 6.- Coeficiente de voltaje de salida.....</i>	<i>19</i>
<i>Ecuación 7.- Coeficiente de acoplamiento electromecánico.....</i>	<i>20</i>
<i>Ecuación 8.- Cálculo del desplazamiento eléctrico.....</i>	<i>22</i>
<i>Ecuación 9.- Ley de Curie-Weiss.....</i>	<i>24</i>
<i>Ecuación 10.- Ley de Curie-Weiss modificada.....</i>	<i>24</i>
<i>Ecuación 11.- Ley de Bragg.....</i>	<i>30</i>
<i>Ecuación 12.- Cálculo de la densidad teórica.....</i>	<i>51</i>
<i>Ecuación 13.- Relación de la distancia interplanar con respecto a los parámetros de red en una celda tetragonal.....</i>	<i>51</i>
<i>Ecuación 14.- Cálculo de la densidad experimental.....</i>	<i>52</i>
<i>Ecuación 15.- Ecuación para determinar el valor de d_{33}.....</i>	<i>60</i>



Introducción

Los grandes avances en la ciencia e ingeniería de materiales se deben a la ardua investigación que realizan día a día químicos, físicos, ingenieros, matemáticos, biólogos y muchas otras ciencias que en conjunto desarrollan materiales con aplicaciones específicas. Los cerámicos avanzados son muestra de ellos, ya que son utilizados desde la milicia, la medicina hasta la aeronáutica.

Los cerámicos piezoeléctricos datan de 1880. En los últimos años, la solución sólida de titanato-zirconato de plomo (PZT) ha resultado ser el mejor material piezoeléctrico sintetizado, gracias a sus diversas características que posee (parámetros piezoeléctricos, ferroeléctricos y dieléctricos), además de su temperatura de Curie (T_c). Sin embargo, durante el procesamiento del PZT se emiten vapores tóxicos que afectan tanto la salud humana como al medio ambiente.

Por esta razón, la Unión Europea ha implementado normas para la regulación de su uso y comercialización, impulsando así la investigación de piezocerámicos libres de plomo. Algunos de los materiales que se han investigado están diseñados a base de niobatos y titanatos de elementos alcalinos, alcalinoterreos, y lantánidos. Las propiedades de estos cerámicos hasta ahora no han igualado las del PZT, pero cada nuevo piezoeléctrico puede tener diferentes usos dependiendo de sus propiedades eléctricas.

Un ejemplo de cerámicas avanzadas libres de plomo es la solución sólida formada por BaTiO_3 (BT) y SrTiO_3 (ST); que tiene un porcentaje de solubilidad del cien por ciento, ampliando el rango de estudio de la solución sólida $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST). En la presente tesis se analiza el efecto que tiene la sustitución de iones Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}}=1.35 \text{ \AA}$) por Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}}=1.13 \text{ \AA}$) dentro de la estructura cristalina en la relación estequiométrica 5, 10 y 15 % mol. Estos materiales en general son candidatos prometedores en dispositivos electrónicos como aislantes de microondas[1], sin embargo, se requieren de diversas características para un empleo adecuado: material libre de fases secundarias, estequiometría definida y microestructura homogénea[2].



El BST, al igual que el BT, es usado comúnmente en dispositivos electrónicos como transductores, actuadores piezoeléctricos, interruptores térmicos, dispositivos de almacenamiento de memoria, memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAMs) [3], condensadores, anillos aislantes,[4] en dispositivos de microondas[5], [6], etc. Diversos estudios se han realizado con variaciones en la proporción de Ba^{2+} y Sr^{2+} [7]–[12] demostrando el efecto que tienen en la Temperatura de Curie (T_c) [13], [14], en el tamaño de grano y por ende en las propiedades finales del material [15]



Motivación

El BaTiO_3 es una de las cerámicas piezoeléctricas libres de plomo más utilizadas hoy en día por sus amplias aplicaciones, ya que este compuesto permite formar diferentes soluciones sólidas con diversas propiedades eléctricas dependiendo del dopaje que se introduzca. El interés de esta investigación surge por la necesidad de encontrar alternativas viables: BST, a productos actualmente comerciables: PZT, usando métodos de síntesis y procesamientos innovadores que reduzcan la energía aplicada o los tiempos invertidos.



Objetivos

- Objetivo General

Sintetizar la solución sólida $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) con tres diferentes composiciones de Sr^{2+} , ($x=0.05, 0.10, 0.15$ mol), mediante dos rutas de síntesis y realizar su caracterización cristalográfica, morfológica y finalmente determinar sus parámetros eléctricos para comparar los cambios entre cada composición y con algunos piezoeléctricos comerciales.

- Objetivos Particulares

1. Encontrar las condiciones óptimas de síntesis en cada método para obtener polvos cerámicos puros.
2. Caracterizar por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) los polvos cerámicos y pastillas obtenidas.
3. Conformar pastillas densas por medio de tratamiento térmico.
4. Calcular experimentalmente parámetros físicos del material (tamaño de grano, densidad, volumen de la celda unitaria)
5. Determinar las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de cada una de las composiciones.
6. Analizar el efecto de la sustitución de Ba^{2+} por Sr^{2+} en las propiedades del $BaTiO_3$ así como el uso de diferentes métodos de síntesis



CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES



La historia de los materiales se puede remontar hasta la prehistoria, donde los seres primitivos utilizaban madera, cuero, minerales, huesos, arcillas, entre otros, para funciones básicas como la caza, producción y protección para su supervivencia. A esta etapa se le conoce como la edad de piedra, la más antigua de la humanidad. Después tenemos la edad de los metales, dividida en tres: edad de cobre, edad de bronce y edad de hierro

Muchos años adelante, la metalurgia tuvo auge en la Revolución Industrial, donde los metales comenzaron a tener diversas aplicaciones en la milicia, transporte e industria promoviendo la sustitución de la mano de obra. Así mismo, surgen las “cerámicas avanzadas”, materiales con diferentes usos tecnológicos y comerciables, algunas de ellas con propiedades óptimas por la sustitución de algunos metales.

A finales del siglo XIX hubo grandes avances en los materiales gracias a:

- i. Descubrimiento de los rayos X y su aplicación.
- ii. Relación de la estructura cristalina con las propiedades de los materiales.

De esta forma, surge la ciencia e ingeniería de materiales. Ésta se dedica al estudio de los materiales considerando cuatro importantes aspectos, los que determinarán la caracterización completa de un material. (Figura 1)

- Síntesis y procesamiento
- Estructura y composición
- Propiedades
- Funcionamiento o aplicación



Figura 1.- Ciencia e Ingeniería de Materiales

Para entender el comportamiento y las propiedades de un material es esencial entender su estructura. Esta puede ser considerada en varios niveles, ya que cada uno influye en el comportamiento final. La configuración electrónica, por ejemplo, provoca efectos en las propiedades como el color, la conductividad eléctrica y el comportamiento magnético. El arreglo de los electrones, por su parte, influirá en la forma que se unirán los átomos, a su vez, este enlace provocará un impacto en la estructura cristalina.[16]

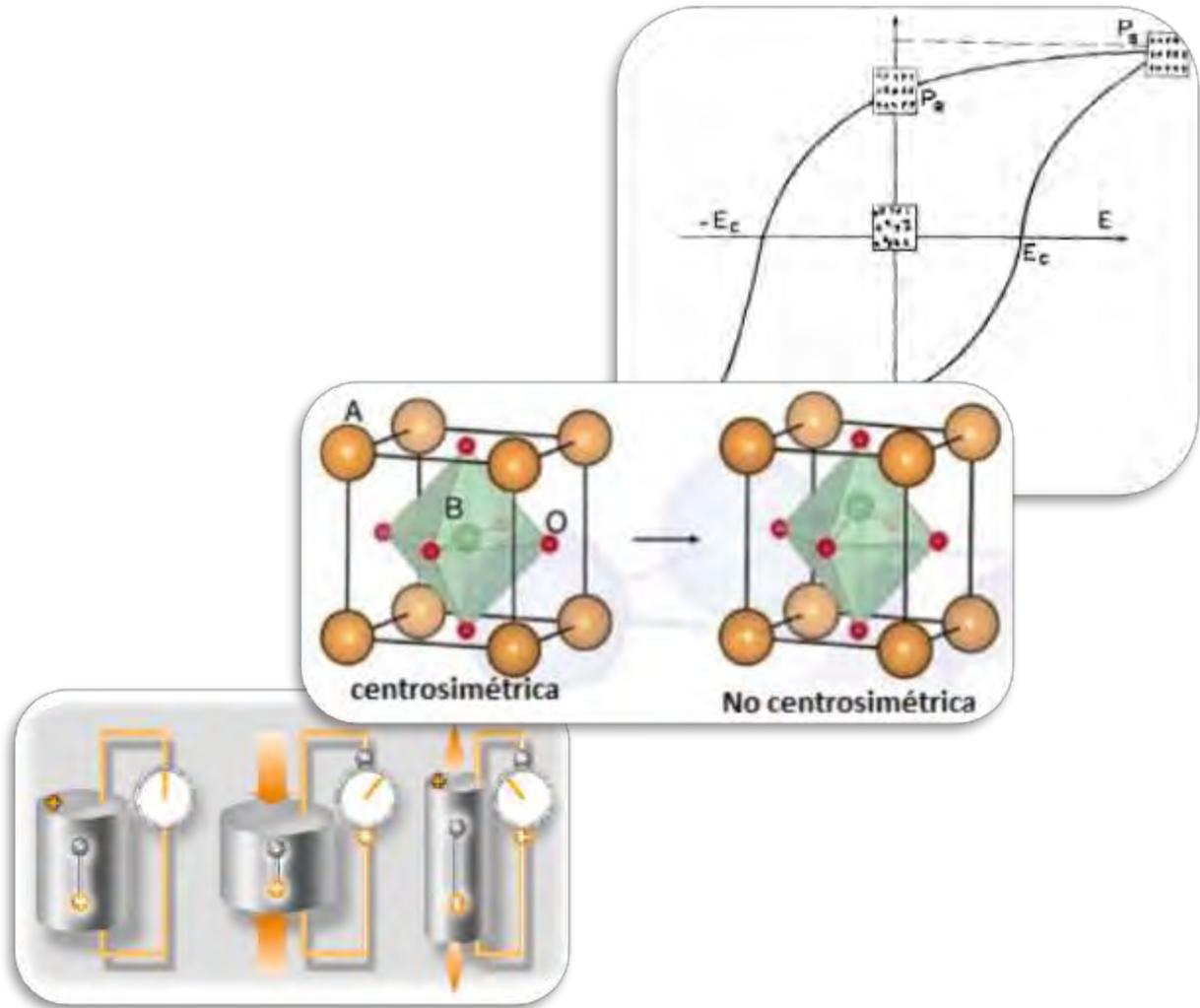


Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos se pueden dividir en dos clases: los cerámicos tradicionales utilizados como vasijas, ladrillos, etc., los cuales son producidos mediante métodos empíricos usando como materia prima arcilla y/o caolín principalmente, y donde no hay un control estricto de la composición y pureza de los mismos. Por otro lado, los cerámicos avanzados, donde se busca adecuar y conocer sus características mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas, lo que enfoca sus funciones en aplicaciones puntuales.

Los materiales piezoeléctricos datan desde 1880, cuando los hermanos Curie publican su primer artículo sobre piezoelectricidad. Ellos descubrieron el efecto directo característico de estos, donde al aplicar una deformación al material se produce electricidad[17]. Más tarde, el físico Lippman originario de Luxemburgo, predijo el efecto inverso, teoría que corroboraron los hermanos Curie en 1881. Muchos científicos como Kelvin, Duhem, Pockels, Voigt estuvieron involucrados en la investigación de este fenómeno, en especial este último ya que relacionó el efecto eléctrico producido en la estructura cristalina del material, Max Born, Bragg y Gibbs fueron partícipes del desarrollo de la piezoelectricidad en los años 90's [18].

Después del descubrimiento del efecto piezoeléctrico, sus avances fueron progresando rápidamente, ya que su principal uso fue bélico. En 1917, la primera aplicación fue el transductor de Langevin que consistió en una lámina de cuarzo puesta entre dos láminas de acero con el que se podían generar ondas ultrasónicas. Durante la segunda guerra mundial la investigación sobre el fenómeno piezoeléctrico fue crucial, ya que se descubrieron nuevos materiales como: el titanato de bario (BT) y el titanato zirconato de plomo (PZT). Estos descubrimientos, con carácter militar, ayudaron al desarrollo de la industria electrónica, principalmente la informática.[19]–[21]



CAPÍTULO II.

MARCO TEÓRICO



La ciencia e ingeniería de materiales ha clasificado a la materia en cinco grupos: Metales, polímeros, semiconductores, materiales compuestos y cerámicos. [22]

- Metales

Los metales y las aleaciones tienen muchas propiedades útiles en ingeniería, por lo cual sus aplicaciones en este campo están muy generalizadas. Por ejemplo, el hierro y sus aleaciones como el acero, representan casi un 90% de la producción mundial de metales, sobre todo por su satisfactoria combinación de resistencia, tenacidad y ductilidad a costos muy bajos. En cuanto a las aleaciones se pueden clasificar en ferrosas (base hierro) y no ferrosas (base cualquier otro metal). (Figura 2)



Figura 2.- Materiales metálicos

- Semiconductores

Los semiconductores tienen una conducción intermedia entre los aislantes cerámicos y los conductores metálicos. Los semiconductores han activado la era de la informática. En algunos de ellos, se puede controlar el valor de la conductividad, lo que permite usarlos en dispositivos electrónicos como transistores, diodos y circuitos integrados (Figura 3). En muchas aplicaciones se necesita monocristales grandes de materiales semiconductores, los cuales se cultivan de materiales fundidos.

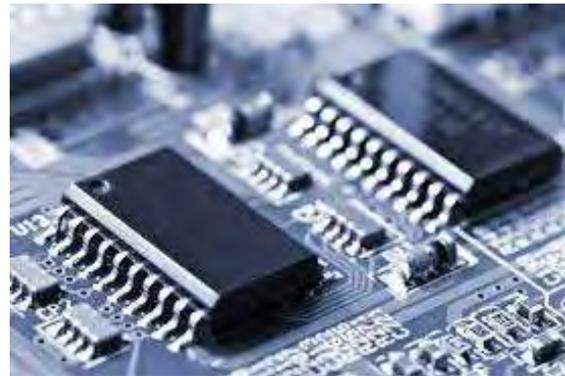


Figura 3.- Los materiales semiconductores son utilizados en dispositivos electrónicos.



- Polímeros

La palabra polímero significa “muchas partes”. Por lo tanto, un material polimérico está constituido por muchas partes unidas químicamente (Figura 4). Existen dos grandes grupos en los que se encuentran divididos los polímeros: los plásticos y los elastómeros. Los plásticos son un grupo grande y variado de materiales sintéticos, que se procesan para darles formas por modelado o deformación. Existen muchos tipos de plásticos como el nylon y el polietileno, los plásticos están divididos en dos clases: los termoplásticos y los termofijos. En el caso de los elastómeros o cauchos pueden alcanzar una deformación elástica muy grande cuando se les aplica una fuerza, y recuperar su forma original cuando cesa la fuerza.



Figura 4.- Materiales poliméricos

- Materiales compuestos

Un material compuesto es un sistema formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más micro o macro-constituyentes, que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí. La importancia que tiene para la ingeniería un material compuesto es que dos o más materiales diferentes se combinan para formar otro cuyas propiedades son superiores a las de sus componentes individuales. (Figura 5)

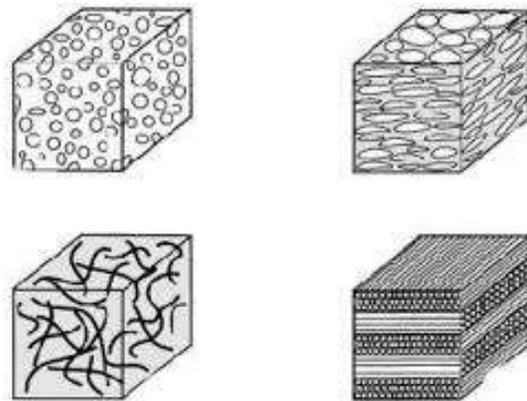


Figura 5.- Los materiales compuestos pueden ser de tipo laminar, fibroso o particulado.



- Cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica y térmica, buena estabilidad química y térmica, y elevada resistencia a la compresión. (Figura 6)



Figura 6.- Materiales cerámicos avanzados

Los materiales cerámicos avanzados presentan diferentes propiedades como, eléctricas, magnéticas, mecánicas, térmicas, ópticas, entre otras, que dictarán sus aplicaciones. Una parte importante para describir sus propiedades son los enlaces entre los átomos del material y los arreglos que determinan la microestructura.

Tipos de enlace

El enlace presente en las estructuras cristalinas describe las interacciones entre los átomos y está determinada en primer lugar por la capa electrónica de interacción o capa de valencia. Esta característica es a veces una pauta para la clasificación de los sólidos en moleculares, iónicos, covalentes y metálicos.

- Iónico

Las interacciones existentes en este tipo de cristales son principalmente coulombianas entre los iones cargados, aunque también existen repulsiones, tanto por los iones de cargas iguales como a la acción de exclusión del principio de Pauli.

En virtud de que el enlace iónico no es dirigido ni saturado, para los cristales iónicos son característicos los grandes números de coordinación. Los números de coordinación de los cationes, cuya dimensión es menor a la de los aniones, dependen de la razón $\frac{r_c}{r_a}$ (r_c radio iónico del catión; r_a radio iónico del anión).

A los materiales iónicos pertenecen la mayoría de los dieléctricos con alto valor de resistividad. La conductividad eléctrica de los cristales iónicos a temperatura ambiente es menor que la de los metales en más de veinte órdenes, ya que la conducción se debe fundamentalmente a los iones.



La estabilidad de los materiales iónicos se debe a que las distancias entre las cargas de signos contrarios son menores que las distancias entre los de igual signo.

- Covalente

Los materiales covalentes son sólidos cuya estructura cristalina se forma a expensas de la compartición de electrones. Este tipo de sustancias por regla son semiconductores. Un rasgo característico es su fuerte direccionalidad en el espacio, es decir, que se forma en aquellas direcciones en la cuales se localiza la densidad electrónica, por esta razón los cristales covalentes poseen una gran dureza y fragilidad.

- Metálico

Este tipo de materiales tienen una alta conductividad eléctrica, poseen brillo metálico debido al gran coeficiente de reflexión de las ondas electromagnéticas, tienen una gran plasticidad, etc. Estas características se deben a la existencia de electrones libres. El enlace metálico se produce cuando las interacciones atómicas de los elementos electropositivos con sus electrones exteriores de valencia están débilmente ligados con el núcleo.

En los metales los electrones libres no solo determinan las propiedades eléctricas, sino también la estructura cristalina. La mayoría de los metales cristalizan en estructuras que responden al empaquetamiento más compacto de los átomos con números de coordinación máximos, es decir, igual a 12.

Otra característica de los metales es su dependencia a las coordinaciones exteriores, ya que un mismo elemento puede cristalizar en forma de estructuras distintas, llamado polimorfismo.[23]

- Molecular

Una de las características es que las partículas se mantienen unidas en el cristal por fuerzas de Van der Waal muy débiles. Las fuerzas moleculares tienen que ver con la polarizabilidad, ya que determinan las propiedades ópticas de los cristales, en particular la dispersión de la luz, por eso se les denomina fuerzas de dispersión.



Estructuras cristalinas

Los sólidos pueden clasificarse en dos categorías: cristalinos y amorfos. Los sólidos cristalinos son estructuras con un ordenamiento de sus átomos, moléculas o iones a largo alcance. Algunos materiales cristalinos son los metales y minerales. En cambio los sólidos amorfos presentan un ordenamiento a corto alcance [24], [25].

Los cristales, aunque sólo sea respecto a alguna de sus propiedades, son anisotrópicos, es decir, sus propiedades dependen de la dirección en la que se mide la propiedad. Las sustancias sólidas se encuentran en forma de monocristales y policristales. Los monocristales son materiales formados por un solo cristal grande, estos suelen usarse en muchas aplicaciones electrónicas y ópticas, por ejemplo los chips de las computadoras que son monocristales de Si hasta de 30 cm de diámetro, mientras que los policristales están formados por muchos cristales pequeños con diversas orientaciones en el espacio. Estos cristales más pequeños se llaman granos. Un material policristalino tiene varios monocristales diminutos y los bordes entre ellos se llaman frontera de grano.[22]

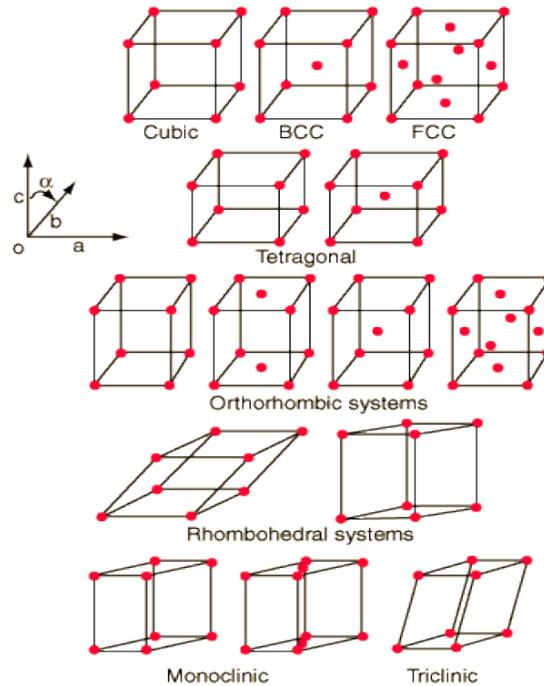


Figura 7.- Las 14 redes de Bravais

Una particularidad de la estructura de las sustancias cristalinas es la existencia de una correlación en la disposición mutua de los átomos o moléculas a distancias mayores a la interatómica media. Esta correlación se debe al equilibrio de muchas fuerzas o procesos que se producen durante las interacciones de los átomos y las capas electrónicas específicas.



Los cristales son sustancias donde sus partículas (iones, átomos o moléculas) están dispuestos con rigurosa periodicidad, formando una estructura cristalina geoméricamente regular.

Debido a esto, y la simetría de la estructura, los cristales son homogéneos y anisotrópicos. Un cristal se dice que es homogéneo si para un punto cualquiera, tomado dentro de él a varios nanómetros de distancia, existe otro punto totalmente idéntico al primero por sus propiedades.[23]

Los sólidos cristalinos presentan redes espaciales que describen el ordenamiento tridimensional. Cada red espacial puede describirse especificando la posición de los átomos en una celda unitaria; esta es la representación más pequeña a lo largo de la red cristalina que conserva las características generales.[22], [26]

Una celda unitaria está descrita por su forma y tamaño, como las longitudes axiales a , b , y c y los ángulos interaxiales α , β y γ , conocidos como parámetros de red. [22] Existen 14 tipos de celdas unitarias o redes de Bravais (Figura 7) agrupadas en siete sistemas cristalinos (Tabla 1).

Tabla 1.- Sistemas Cristalinos

Sistema cristalino	Longitudes	Ángulos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$
Romboédrica	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Defectos

Los cristales reales no son perfectos, ya que poseen desviaciones de las estructuras ideales. Existen tres tipos de defectos: puntuales, lineales y superficiales. Esto es lo que hace interesante a los materiales, ya que los defectos en las estructuras cristalinas serán los responsables de las diversas propiedades que los materiales presenten.

- Puntuales (dimensión nula)

Los defectos puntuales (Figura 8) involucran la inserción sustitucional o intersticial de un átomo de distinto tamaño y/o carga respecto del elemento que está sustituyendo. Igualmente, este tipo de defectos puede incluir la formación de vacancias de cationes y/o aniones al agregar elementos de menor o mayor carga con respecto de los iones constituyentes del material. Este tipo de defectos comúnmente

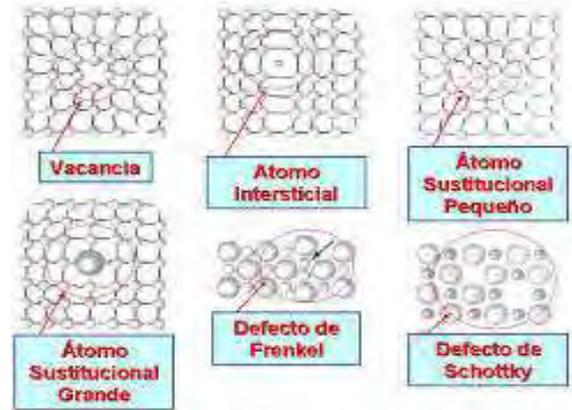


Figura 8.- Tipos de defectos puntuales en una red cristalina

promueven distorsiones en la red cristalina, de tal manera que se generan esfuerzos de compresión o tensión, según corresponda. La concentración de defectos puntuales aumenta la energía interna del cristal y su entropía.[23] Estos defectos o imperfecciones pueden ser generados en el material mediante movimiento de los átomos al ganar energía por calentamiento, o al agregar intencionalmente una cierta cantidad de un elemento de interés, clasificándolos en: vacancias, defectos intersticiales y defectos sustitucionales.[26]

- Defectos Lineales (unidimensional)

Las dislocaciones son defectos lineales que son ocasionadas por el proceso de solidificación del material o al deformarlo (Figura 9). Estas son de mayor importancia en el comportamiento de metales, donde la alta concentración de estos defectos modifica de manera muy importante las propiedades mecánicas.

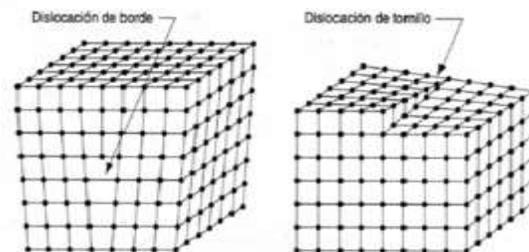


Figura 9.- Tipos de defectos lineales en una red cristalina



- Defectos Superficiales (bidimensional)

Los defectos superficiales son las fronteras de grano o planos que separan un material en regiones de una misma estructura cristalina, pero con orientación cristalográfica distinta (Figura 10). También existen las maclas, los bordes de ángulos cerrados, los bordes de ángulos abiertos, torsiones y fallas de apilamiento.

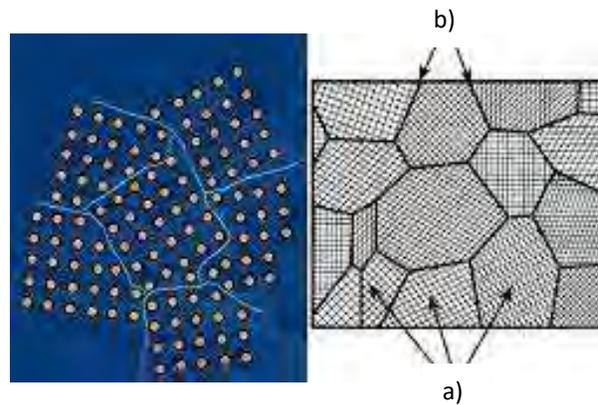


Figura 10.- Defecto superficial donde a) son los granos y b) las frontera de grano

Estructura tipo perovskita

Existen estructuras iónicas con fórmula general ABX_3 llamadas perovskitas.[27] Las perovskitas (Figura 11) tienen una celda unitaria cúbica primitiva. Existen dos formas de representarla, una de ellas es donde los cationes B^{n+} se encuentran en las esquinas de la celda cúbica, los cationes A^{m+} están ubicados en el centro de la celda y los aniones X^{r-} en las aristas del cubo. Por otro lado, podemos representarla como una celda cúbica en donde las esquinas están ocupadas por cationes A^{m+} , en el centro están los cationes B^{n+} y en las caras los aniones X^{r-} . Cada ion tiene una coordinación con los demás iones, A^{m+} se coordina con 12, B^{n+} con 6 y X^{r-} con 6 iones.

La estructura perovskita cúbica puede presentar distorsiones, formando estructuras no centro simétricas, las cuales se presentan a bajas temperaturas. Las distorsiones están relacionadas con el tamaño de los iones A^{m+} y B^{n+} , los cuales deben ser adecuados para adaptarse a los sitios generados por el resto de la estructura.

En una estructura perovskita cúbica ideal las longitudes de enlace están relacionadas con la dimensión de la celda unitaria. (Ecuación 1)

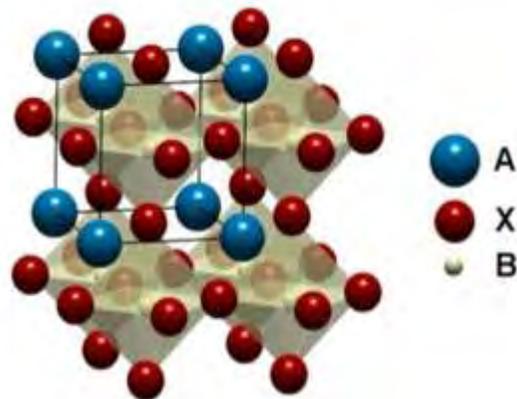


Figura 11.- Estructura tipo perovskita



Ecuación 1.- Cálculo del parámetro de red

$$a = \sqrt{2r_{A-X}} = 2r_{B-X}$$

Las longitudes de enlace de cada elemento, el estado de oxidación y el número de coordinación de cada uno, generalmente caen dentro del rango. Para saber si un átomo cumple con los requisitos se debe saber el grado de distorsión el cual está dado por un factor de tolerancia t (Ecuación 2):

Ecuación 2.- Cálculo del factor de tolerancia

$$t = \frac{\sqrt{2}r_{A-O}}{2r_{B-O}}$$

Por lo general existen rangos en el factor de tolerancia que definen a los sistemas cúbicos y permiten saber si este se ha distorsionado ($0.9 < t < 1.0$ sistema cúbico; $t > 1.0$ es un sistema no centro simétrico, en este caso nos indica que el catión B^{n+} es más grande de lo necesario). Sin embargo, si el factor es ligeramente mayor la estructura se distorsiona pero sigue siendo una perovskita, como es el caso del $BaTiO_3$, $t=1.06$. [28]

El $BaTiO_3$ tienen una estructura perovskita tetragonal a temperatura ambiente, $a=3.995$, $c=4.034$, debido a que el Ti^{4+} es un ion muy pequeño para ocupar un hueco octaédrico, lo que ocasiona que el enlace Ti-O se desplace hacia uno de los oxígenos que afecta a las demás celdas y crean un gran momento dipolar en todo el material. [26]



Materiales electrocerámicos

- Dieléctricos

La naturaleza de los dieléctricos se puede explicar por medio de teoría de bandas, donde la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y separada de la banda de conducción por una banda prohibida ancha, de más de 2 o 3 eV (Figura 12). En un cristal con esta estructura electrónica, un campo exterior no puede crear corriente eléctrica, ya que la energía de los electrones puede variar en la banda llena.

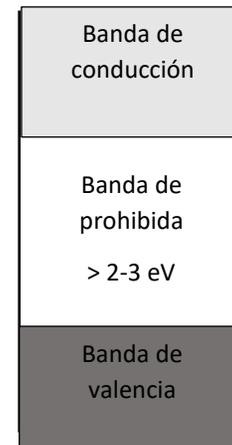


Figura 12.- Esquema de bandas, ilustra la diferencia energética que se necesita para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, en un material dieléctrico

La estructura electrónica de los átomos que forman el sólido no es el único factor que condiciona la diferencia en la ocupación de las bandas, se ha observado que el tipo de enlace desempeña un papel importante, y que el carácter de la ocupación de las bandas energéticas depende también de la estructura del cristal.[23]

Las propiedades físicas importantes de los dieléctricos son la polarización, conductividad, pérdidas dieléctricas, entre otras. Existen algunos materiales que transforman la energía mecánica o térmica en eléctrica (piezoeléctricos y piroeléctricos). Otros son utilizados para detectar, amplificar y modular señales eléctricas y ópticas.

➤ Conductividad eléctrica

Los dieléctricos tienen una conductividad intrínseca casi insignificante, a causa de la amplia banda prohibida entre las bandas de valencia y de conducción. No obstante, si en el dieléctrico hay átomos de impurezas, pueden surgir portadores de carga libres a expensas de la actividad térmica de los niveles de impurezas.

Si las impurezas tienen carácter donador, los portadores de carga mayoritarios serán los electrones, y los minoritarios, los huecos, llamándose así dieléctricos por exceso o del tipo *n*. En cambio, si la impureza es aceptora, los portadores de carga mayoritarios serán los huecos. En este caso se dice que el dieléctrico es por defecto o del tipo *p*.



Existen diferentes mecanismos para generar un fenómeno de conducción, como son los térmicos, electrónicos y por polarones. La conducción por polarones se produce cuando los electrones o los huecos están fuertemente ligados con la red cristalina. Si la concentración de portadores de carga libres es baja, en el dieléctrico puede existir un campo eléctrico que haga que las cargas ligadas se desplacen (polarización). La conducción por polarones es característica de los cristales iónicos, en los cuales la interacción coulombiana entre los electrones y los iones, que se forman en la estructura cristalina, es particularmente grande.

➤ Polarización

Faraday realizó un experimento con condensadores, los cuales llenó con un material dieléctrico, observando que la capacidad del mismo aumentaba ϵ veces. Estableciendo entonces que el valor de ϵ_r , llamada permitividad o constante dieléctrica, sólo depende de las propiedades del dieléctrico.

La permitividad se puede definir como la capacidad de un material a ser polarizado por un campo eléctrico. La constante dieléctrica es la razón de la permitividad del material entre la permitividad al vacío (ϵ_0), para $k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, llamada permitividad relativa. Esta determinará el grado de polarización eléctrica de la sustancia cuando se somete a un campo eléctrico externo y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material, además de relacionarse con la susceptibilidad. Una alta permitividad hará que se necesite un campo eléctrico pequeño para que la carga eléctrica se pueda almacenar en el material, y por consiguiente a un potencial menor, aumentando la capacitancia del mismo, por ejemplo, un condensador.

Existen varios procesos que contribuyen a la polarización: el desplazamiento de las capas electrónicas de los átomos e iones, el desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos, la orientación en el campo eléctrico de las moléculas que poseen momento dipolar permanente y otros.

Para poder caracterizar los diversos tipos de polarización hay que conocer no sólo la naturaleza de las partículas que determinan la polarización, sino también las peculiaridades de las interacciones interatómicas e intermoleculares. Si las fuerzas que tienden a revertir a la posición inicial las partículas desplazadas por el campo eléctrico



tienen carácter elástico, se dice que la polarización es elástica. Si por el contrario, los electrones, iones o dipolos al desplazarse en el campo a expensas de la energía térmica saltan barreras de potencial, la polarización recibe el nombre de térmica.

Tabla 2.- Tipos de Polarización

Elástica	Térmica
<ul style="list-style-type: none"> • Si el dieléctrico tiene enlace químico iónico, y está bajo la acción de un campo eléctrico los iones positivos se desplazarán respecto a los negativos. • El tiempo que tarda en establecerse la polarización iónica es, por lo general, de 10^{-14} a 10^{-15} s • Por lo tanto, dicha polarización tiene tiempo de establecerse totalmente en los campos alternos, incluso en las frecuencias altas (10^{10}-10^{11} Hz). 	<ul style="list-style-type: none"> • Las partículas que son afectadas por este tipo de polarización son electrones, iones y dipolos. • El momento dipolar inducido por el campo exterior viene determinado no solo por la intensidad de dicho campo, sino también por la intensidad del movimiento térmico de las partículas que participan en la polarización. • Por lo tanto existen tres tipos de polarización térmica: dipolar térmica, iónica térmica y electrónica térmica

De la relación entre la permitividad y la polarizabilidad podemos deducir que el parámetro macroscópico más importante de un dieléctrico es la permitividad (ϵ), relacionada con la magnitud de la polarización P y la intensidad del campo E por medio de la Ecuación 3

Ecuación 3.- Cálculo de la permitividad relativa

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}$$

En los materiales dieléctricos con estructuras carentes de centro de simetría, además de los mecanismos antes estudiados de polarización, inducida por un campo exterior, es posible la polarización forzada, en la cual el momento dipolar se produce bajo la acción de un esfuerzo mecánico (piezopolarización), bajo la influencia de los cambios de temperatura (piropolarización) o bajo la influencia de radiaciones (fotopolarización).



En el caso de la piezopolarización, un ejemplo es el cuarzo. Este posee una celda unitaria hexagonal del SiO₂, en la cual se suceden alternadamente los iones positivos y negativos. Se ve con facilidad que, en ausencia de un esfuerzo exterior, el momento dipolar de la celda es nulo. (Figura 13)

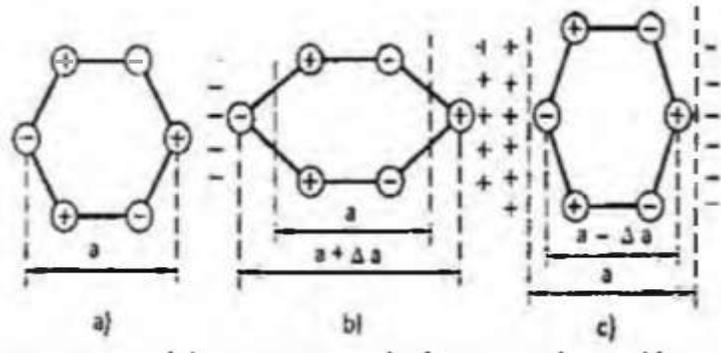


Figura 13.- Esquema de una celda hexagonal de SiO₂

- Materiales piezoeléctricos

Los materiales piezoeléctricos se utilizan como potentes emisores y receptores sensibles de ultrasonido, estabilizadores de frecuencias, filtros eléctricos de frecuencias, y transformadores de tensión y de corriente, entre otras aplicaciones.[23]

Existen materiales piezoeléctricos ferroeléctricos y no ferroeléctricos. Los no ferroeléctricos presentan una asimetría predeterminada necesaria para que aparezca la piezoelectricidad debido a la estructura atómica de la red; por lo tanto, la piezoelectricidad se presenta por el desplazamiento de átomos dentro de las celdas unitarias individuales del material. En los ferroeléctricos no existe esta asimetría excepto por debajo de la temperatura de Curie, sin embargo, para minimizar el campo de despolarización y el estrés mecánico, los cristales se dividen en dominios ferroeléctricos, es decir, en regiones con diferentes direcciones de polarización de saturación. Para inducir la asimetría en estos materiales se necesita procedimientos de polarización para la orientación adecuada de los dipolos.[29]

En resumen, los piezoeléctricos son materiales que con una tensión mecánica produce una carga eléctrica o al aplicar un campo eléctrico produce una deformación mecánica. Es decir, cuando el material piezoeléctrico está sometido a un estrés T , produce una polarización P la cual es lineal en función de T : $P=dT$, llamado efecto *directo* como se observa en la Figura 14. En cambio, cuando un piezoeléctrico se somete a un campo eléctrico E , se produce una distorsión S la cual es lineal en función del campo eléctrico: $S=dE$, llamado efecto *inverso* como ocurre en la Figura 15.



Figura 14.- Efecto directo de un piezoelectrico. Donde una perturbación mecánica en el material provoca una corriente eléctrica. En el inciso a) Se observa que el material se encuentra en reposo; b) Al material se le aplica un campo eléctrico negativo provocando una tensión; c) El material es perturbado con un campo eléctrico positivo y el material se comprime.

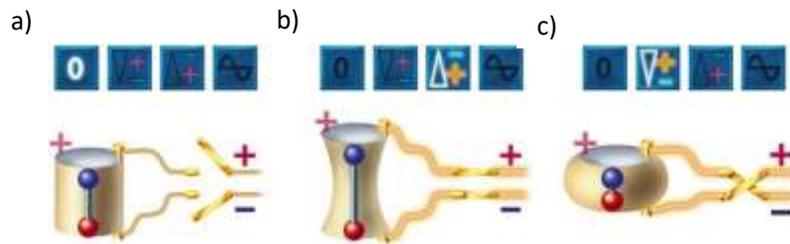


Figura 15.- Efecto indirecto de un piezoelectrico. Donde una perturbación eléctrica en el material provoca una deformación en el material. a) El material se encuentra en reposo; b) el material es perturbado al tensionarlo produciendo una corriente eléctrica; c) El material se comprime y produce una corriente de signo contrario.

Para un piezoelectrico cerámico, las relaciones que asocian ambos efectos se describen en la Ecuación 4.

Ecuación 4.- Relaciones matemáticas del efecto piezoelectrico directo e inverso

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m$$

$$D_n = d_{nj} T_j + \epsilon_{nm}^T E_m$$

Donde: D: desplazamiento eléctrico; E: campo eléctrico aplicado; T: esfuerzo mecánico aplicado; S: deformación del material; d: coeficiente piezoelectrico; s: deformación por unidad de carga aplicada; ϵ : permitividad, m,n = 1,2,3; i,j = 1,2,...,6.

➤ **Parámetros piezoelectricos**

Para caracterizar un material piezoelectrico existen muchos parámetros que describen el funcionamiento de estos, hablándonos de la eficiencia del material.



- Distorsión piezoeléctrica

El parámetro de distorsión piezoeléctrica es resultado de la aplicación de un campo eléctrico con una resistencia uniforme. Se puede obtener mediante la .

Ecuación 5.

Ecuación 5.- Parámetro de distorsión piezoeléctrica

$$d = k \sqrt{\frac{\varepsilon^T}{Y^E}}$$

Donde ε^T : constante dieléctrica, Y^E : módulo de Young, k : coeficiente de acoplamiento electromecánico.

Dependiendo de la dirección en la que se aplique la distorsión y la dirección en la que se obtenga el voltaje resultante existen tres constantes:

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\frac{\varepsilon_{31}^T}{Y_{31}^E}} \quad d_{33} = k_{33} \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^T}{Y_{33}^E}} \quad d_{15} = k_{15} \sqrt{\frac{\varepsilon_{15}^T}{Y_{15}^E}}$$

- Voltaje de salida

El coeficiente de voltaje de salida se refiere a la intensidad del campo que resulta de una tensión uniforme aplicada bajo ningún desplazamiento eléctrico, descrito por la Ecuación 6.

Ecuación 6.- Coeficiente de voltaje de salida

$$g = \frac{d}{\varepsilon^T}$$

Y dependiendo de la dirección en la que se realice podemos tener tres respuestas:

$$g_{31} = \frac{d_{31}}{\varepsilon_{33}^T} \quad g_{33} = \frac{d_{33}}{\varepsilon_{33}^T} \quad g_{15} = \frac{d_{15}}{\varepsilon_{33}^T}$$

- Coeficiente de acoplamiento electromecánico

Representa la eficiencia piezoeléctrica de un material, es decir, la eficiencia de convertir energía eléctrica en energía mecánica. Y se define como la raíz cuadrada de la mitad de la energía acumulada dentro del cristal en forma mecánica entre la energía eléctrica suministrada al material.



El coeficiente de acoplamiento electromecánico depende de los modos de resonancia, por lo tanto para el caso de un disco la Ecuación 7 describe su comportamiento.

Ecuación 7.- Coeficiente de acoplamiento electromecánico

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

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

Donde: i es el eje en el que se genera la respuesta mecánica o eléctrica; j el eje en el que se aplica un esfuerzo mecánico o una carga

Dependiendo de la dirección en la que se aplique la distorsión y la dirección en la que se obtenga la respuesta podemos tener dos acoplamientos: k_{31} y k_{33} .

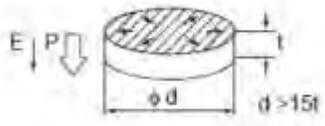
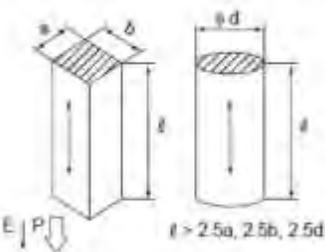
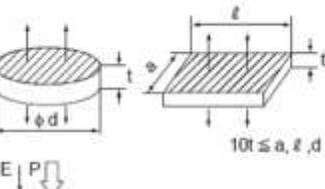
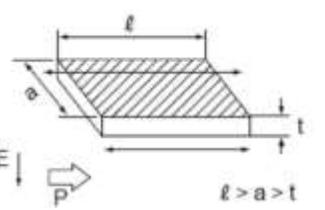
➤ Métodos de Resonancia

Los piezoeléctricos cerámicos tienen varios modos de vibración que dependen de la forma del material, la orientación de la polarización y de la dirección del campo eléctrico aplicado. Cada una de estos modos vibracionales tiene una única frecuencia de resonancia y ciertas características piezoeléctricas que se pueden observar mientras el electrocerámico no sobrepase su temperatura de Curie (T_c).

La Tabla 3 recopila los modos de vibración dependiendo la forma del material, describe la relación de la frecuencia de resonancia y los parámetros piezoeléctricos. [30]



Tabla 3.- Métodos de Resonancia

Modo de Vibración	Forma del material	Frecuencia de resonancia	Constantes piezoeléctricas					
			K	d	g	γ^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}



- Materiales ferroeléctricos

Los ferroeléctricos son utilizados en varios dispositivos como dieléctricos de alta permitividad, sensores piroeléctricos, dispositivos piezoeléctricos y electroópticos, entre otros. Muchas de las aplicaciones tecnológicas piezoeléctricas utilizan hoy en día materiales ferroeléctricos debido a una transformación electromecánica alta y eficiente, de la energía y la polarización remanente que se produce en estos materiales, pueden ser orientadas en una dirección mediante la aplicación de un campo eléctrico externo.

Para que exista este fenómeno el material debe poseer una polarización. Los llamados dieléctricos están constituidos por átomos con carga positiva y negativa, que al ser sometidos a un campo eléctrico, el cátodo atrae a los cationes y el ánodo a los aniones, debido a una interacción electrostática. Los electrones pueden sufrir una deformación causando un dipolo electrónico. Este fenómeno se expresa cuantitativamente como la suma de los dipolos eléctricos por unidad de volumen [C/m^3].

La polarización eléctrica tiene tres orígenes o contribuciones:

- Electrónico: (frecuencias arriba de THz-PHz ($10^{12} - 10^{15}$ ciclos/segundo))
- Iónico: frecuencias superiores a GHz-THz ($10^9 - 10^{12}$ ciclos/segundo)
- Reorientación de los dipolos permanentes: frecuencias arriba de MHz-GHz ($10^6 - 10^9$ ciclos/segundo).

El grado de polarización que cada mecanismo le aporta al total de polarización del material depende de la frecuencia del campo aplicado. Esta es la razón por la cual los materiales ferroeléctricos con dipolos permanentes no pueden usarse para materiales aislantes de microondas, su permitividad es relativamente alta a bajas frecuencias (kHz), pero decrece significativamente cuando incrementa la frecuencia del campo aplicado.

Comparando los condensadores convencionales, los dieléctricos pueden almacenar más carga eléctrica debido a la polarización (P). El valor físico correspondiente al almacenamiento de la carga eléctrica por unidades de área es llamado desplazamiento eléctrico (D) y se relaciona con el campo eléctrico E según la Ecuación 8:

Ecuación 8.- Cálculo del desplazamiento eléctrico

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon \epsilon_0 E$$



Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.854×10^{-12} F/m); ϵ es la permitividad relativa.

La ferroelectricidad depende de la estructura cristalina, los centros de carga positiva y negativa pueden no coincidir siempre sin la aplicación de un campo eléctrico externo. Tales cristales poseen una polarización espontánea. Cuando la polarización espontánea del dieléctrico puede revertirse por un campo eléctrico es llamado ferroelectricidad.

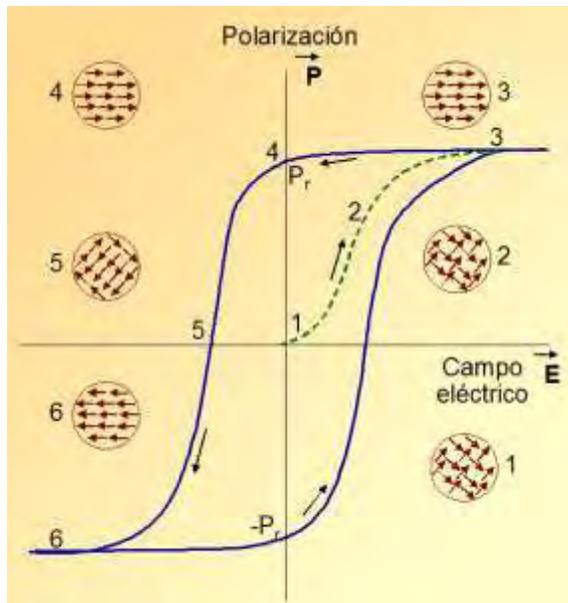


Figura 16.- Ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico

En la Figura 16 se observa un ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico, el punto 1 muestra los dominios ferroeléctricos orientados al azar, con forma se aplica un campo eléctrico los dipolos se orientan en la dirección del campo aplicado hasta llegar al punto 3, de saturación. Al quitar el campo eléctrico los dipolos se relajan y algunos de ellos regresan a su estado original, en el punto 4 muestra una polarización remanente, consecuencia de los dipolos que a pesar de no haber un campo eléctrico aplicado siguen orientados. Posteriormente se aplica un campo de signo contrario para revertir la

polarización de los dipolos, realizando la misma metodología. En el punto 5 podemos observar el campo coercitivo, la energía necesaria para despolarizar la muestra, el punto 6 es la polarización de saturación pero con el campo eléctrico de signo contrario.

Sin embargo no todos los dieléctricos son ferroeléctricos, los cristales pueden clasificarse en 32 grupos puntuales acorde con la simétrica cristalográfica, y estos grupos puntuales se dividen en dos clases, una con centro de simetría y otra sin centro de simetría.

Hay 21 grupos puntuales que no tienen centro de simetría, los cristales pertenecientes a 20 de estos grupos puntuales, sus cargas positivas y negativas son generadas en la superficie del material cuando se aplica un estrés, estos materiales son conocidos como piezoeléctricos.[31]



Considerando que el momento dipolar resulta del desplazamiento de uno de los iones dentro de la red cristalina, estos provocan vibraciones a temperaturas finitas. Un ejemplo es el BaTiO₃, que exhibe un desplazamiento iónico a temperatura ambiente. Por esta razón, las estructuras son deformadas, esto ocurre en las cerámicas que aunque son duras mecánicamente, se expanden o contraen dependiendo del cambio en los parámetros.

Ferroeléctricos Relaxores

A partir de 1950 investigadores soviéticos, como G. A. Smolenskii [17] sintetizaron ciertos materiales ferroeléctricos con estructura perovskita compleja y propiedades diferentes a los ferroeléctricos normales, entre las que destacan la transición de fase difusa y la relajación dieléctrica. Esta propiedad se debe a la dependencia que existe entre las propiedades del material y la frecuencia del campo aplicado.

La permitividad dieléctrica nos puede hablar del carácter ferroeléctrico del material, un ferroeléctrico normal se describe con ley de Curie-Weiss. (Ecuación 9)

Ecuación 9.- Ley de Curie-Weiss

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_0}{C} \quad (T > T_C)$$

Donde T_0 y C son la temperatura y constante de Curie-Weiss, respectivamente.

Para saber si nuestro material es un ferroeléctrico normal se puede modificar la Ecuación 10 para observar la transición difusa mediante el coeficiente γ . (Ecuación 10) [32]

Ecuación 10.- Ley de Curie-Weiss modificada

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)\gamma}{C}$$

Donde ε_m y T_m es la permitividad dieléctrica y la temperatura respectivamente en la que ocurre la transición ferroeléctrica-paraeléctrica, γ es el coeficiente de transición de fase difusa.



Un material ferroeléctrico se define como relaxor si su transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica tiene lugar en un rango de temperaturas (región de Curie), y si la respuesta dieléctrica presenta dispersión con la frecuencia, es decir, el máximo de la permitividad dieléctrica se reduce y se desplaza a temperaturas mayores al incrementar la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La Tabla 4 señala las características de un material relaxor comparándolas con las de un material ferroeléctrico normal.

Las características de un ferroeléctrico relaxor pueden presentarse tanto en materiales procesados en forma de cerámicas como en monocristales, lo cual indica que no es un fenómeno originado en la morfología y orientación de grano, aunque los parámetros microestructurales influyen en las propiedades finales de los materiales. Particularmente en las cerámicas, parece influir el método de síntesis y el procesamiento que se le dé a las muestras.

Tabla 4.- Comparación de las propiedades eléctricas entre un material ferroeléctrico normal y un relaxor

RELAXOR	FERROELÉCTRICO
Transición de fase difusa en torno a la temperatura de máxima permitividad	Transición de primer o segundo orden en la Temperatura de Curie
Dispersión fuerte de la respuesta dieléctrica con la frecuencia. (radio frecuencias)	Débil dispersión de la respuesta dieléctrica con la frecuencia.
Polarización remanente débil	Polarización remanente notable
No se observa estructura de dominios en el rango de Curie, tan solo a bajas temperaturas y aplicando un campo alterno.	Estructura de dominios a temperaturas menores que la de transición ferroeléctrica.
Débil anisotropía óptica (simetría pseudo-cúbica)	Fuerte anisotropía óptica (birrefringencia)
No hay desdoblamiento de líneas de DRX (estructura pseudo cúbica)	Desdoblamiento de líneas en DRX deformación espontánea en la transición de fase



Algunas de las principales aplicaciones de los materiales ferroeléctricos relaxores en el ámbito tecnológico son condensadores y transductores. La aplicación como condensadores se basa en una permitividad elevada. Materiales como el niobato manganato de plomo (PMN) y el niobato zirconato de plomo (PZN) han sido utilizados en el diseño de condensadores cerámicos multicapa. Varios estudios hablan sobre el fenómeno de electrostricción, el cual permite el empleo de los relaxores cerámicos como piezoeléctricos inducidos en dispositivos como posicionadores de presión, espejos deformables, micromotores, transductores ultrasónicos, etc.[33]

Métodos de síntesis

Existen varios métodos de síntesis, algunos de los más comunes son estado sólido, coprecipitación, sol-gel, hidrotermal, microondas; otros como el método de Pechini e hidrotermal asistido por microondas son conjunto de dos métodos que mejoran el aprovechamiento de energía haciendo más eficientes los tiempos de síntesis y obteniendo compuestos puros. A continuación, se describen tres métodos:

- Estado sólido

Consiste en la molienda de los precursores, los cuales pueden ser carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos, acetatos, oxalatos, alcóxidos, u otras sales. La molienda se realiza en un mortero de ágata para evitar contaminar la mezcla de precursores, se debe homogeneizar muy bien con la ayuda de un medio líquido, por lo general se utiliza acetona o etanol (solvente). Después de un tiempo razonable de molienda se debe secar completamente para poder iniciar la calcinación. Este proceso se realiza a temperaturas altas, dependiendo de los reactivos de partida ya que algunos se evaporan, alterando la estequiometría de la reacción. El tamaño de cristal obtenido mediante esta síntesis es del orden de micrómetros, lo que beneficia a un material piezoeléctrico.[9], [12], [34]–[37]

- Pechini

Se han realizado diversos estudios sobre nuevos métodos de síntesis de materiales cerámicos para un mejor aprovechamiento de energía y la obtención de fases puras. Este es el caso del método de Pechini, que se desarrolló en 1967 por Maggio P. Pechini[38]. La patente original para el proceso indica que ciertos ácidos alfa hidroxicarboxílicos



forman quelatos, compuestos que en presencia de calor y alcoholes polihidroxiados favorece la esterificación[39].

El método de Pechini es la modificación de sol-gel debido a sus equilibrios desfavorables, los iones metálicos de acetatos, carbonatos, nitratos o alcóxidos de partida son complejados en una solución de ácidos carboxílicos, como es el ácido cítrico. Este se calienta con un alcohol polihidroxiado, tal como es el etilenglicol, para su poliesterificación. Durante la eliminación del exceso de líquido se forma una resina polimérica, la cual se calcina para descomponer la parte orgánica y obtener los polvos cerámicos[40]. De esta forma se asegura la homogeneidad química del compuesto. Las temperaturas de calcinación que se utilizan para este método van desde 500 hasta los 1000 °C, dependiendo del material a sintetizar. [8], [26], [41], [42]

- Hidrotermal asistido por microondas

El desarrollo de tecnología basada en la energía de las microondas tuvo su auge en la Segunda Guerra Mundial. Posteriormente se descubrió accidentalmente que la energía irradiada aumentaba la temperatura interna de la comida, por lo que en 1954 se comienza a comercializar. Pero no fue hasta mediados de los 80's que fueron utilizadas para síntesis química.[43]

En 1975 Sutton observó que la radiación de microondas calentaba los materiales cerámicos[44] y en los años 90's el investigador Sridhar Komarnei comenzó el estudio del método hidrotermal asistido por microondas en la Universidad de Pensilvania. Las ventajas de este método son la aplicación de presiones altas, temperatura no tan elevadas y calentamiento homogéneo, además de obtener tamaños de grano nanométricos.[2], [45], [46]

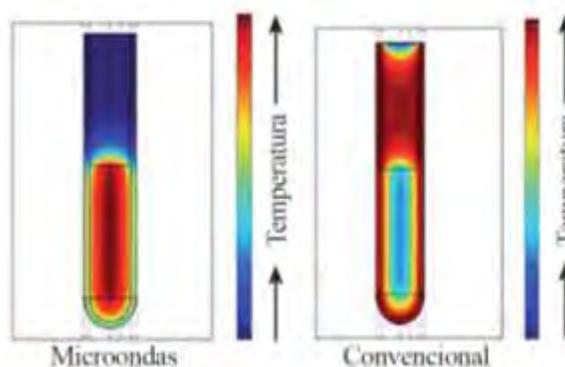


Figura 17.- Dos muestras sometidas a calentamiento

Aunque la radiación de microondas es de baja energía, el calentamiento de los materiales se debe al campo eléctrico alterno, provocando un rápido movimiento de las especies



polares que tratan de alinearse con el campo, la resistencia a dicho movimiento es el que genera calor, como se muestra en la Figura 17 donde se compara el calentamiento por microondas y por difusión.[47]

Una parte importante de las reacciones asistidas por microondas son los solventes. Algunos de los factores que caracterizan la polarización de un solvente son la constante dieléctrica, el momento dipolar, las pérdidas dieléctricas, la tangente de pérdida y la relajación dieléctrica que afectan la absorción de la energía.

Las principales características del calentamiento por microondas son:

- La radiación penetrante: La transferencia de energía se hace directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético. Que a diferencia de un calentamiento convencional la energía es transferida por conducción y convección.[48]
- Calentamiento rápido: El empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de proceso respecto a las síntesis convencionales.
- Calentamiento selectivo de los materiales: Se puede realizar un calentamiento selectivo dependiendo las características del material (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y la habilidad para acoplarse al campo eléctrico y/o magnético de las microondas. Si el material no se acopla al campo se necesita adicionar un susceptor de la radiación.[49]
- Efecto no térmico: Son efectos atípicos del calentamiento por microondas por la presencia de algún tipo de efecto entre el campo eléctrico y la interacción entre las partículas.[50]

El calentamiento por microondas ha revolucionado los métodos de síntesis gracias a la interacción de las ondas electromagnéticas con los solventes y precursores utilizados, disminuyendo tanto el tiempo de reacción como las temperaturas y presiones empleadas. En este proyecto de tesis se utilizó el Microondas Mars 6, el cual tiene una temperatura máxima de calentamiento de 250°C, presión máxima de 1500 Psi, y se utilizaron 70 mL como capacidad de los reactores. Los tiempos de reacción no sobrepasaron los 30 minutos, ya que se ha observado que es el tiempo máximo para tener una reacción



eficiente. Es importante conocer la cinética de reacción ya que nos ayudará a tener un buen uso de los reactores y el microondas, [43]

Molienda

Algunos materiales después de ser sintetizados presentan aglomeraciones, por lo que requieren un tratamiento de molienda para eliminar agregados[51]. En el proceso de molienda, las partículas experimentan tensión mecánica en los puntos de contacto debido a la compresión con el medio del molino o con otras partículas.

Existen diferentes tipos de molinos, dependiendo el mecanismo de molienda. En el caso de los molinos que utilizan un medio de molienda como los de bola o los de barras (Figura 19), trituran el producto por la compresión, impacto y fricción entre los medios móviles y las partículas.

La Figura 18 es el esquema de un molino de bolas el cual se puede utilizar para producir polvos finos desde 10 mm. [27], [40] El material se fragmenta principalmente a través de golpes de alta energía proporcionados por las bolas de molienda dentro de un recipiente rotatorio.

Los medios de molienda esféricos son usados dentro de un recipiente en agitación que ocasiona colisiones entre las bolas o las bolas y el medio. Estos molinos los podemos categorizar dependiendo el tipo de movimiento que puede ser de caída, agitación o vibración.

Existen también molinos planetarios, que se utilizan perlas de zirconia, estos realizan un giro aplicando fuerza centrípeta a la muestra, mientras que las perlas se colisionan.

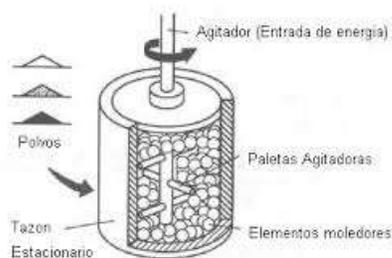


Figura 18.- Molino de aspas



Figura 19.- Molino de bolas



Sinterización

El proceso de sinterización consiste en que los polvos al ser sometidos a tratamientos térmicos no sufren una fundición, sino una unión entre partículas reduciendo las porosidades del material, llamado densificación. Este proceso es a causa de la difusión atómica en estado sólido.

La fuerza motriz para la sinterización es la reducción de la energía libre en la superficie de la masa consolidada, esta reducción es debido a la difusión que conduce a la densificación por transporte de materia desde dentro de los granos hasta los poros, o por el crecimiento de la microestructura, provocando un reordenamiento de materia entre diferentes partes de la superficie del poro, disminuyendo el volumen de estos.[40]

Técnicas de análisis

- Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalográfica de un material. Este método consiste en la incidencia de un haz de rayos X del mismo orden de magnitud que el espaciamiento interatómico del material, donde la radiación se dispersa en todas direcciones. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados, teniendo contribuciones constructivas, este fenómeno se conoce como difracción (Figura 20) este fenómeno se puede describir por medio de la ecuación 11.

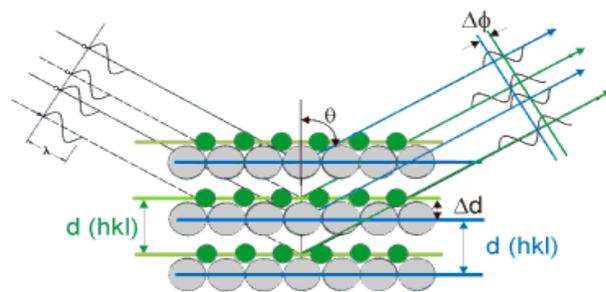


Figura 20.- Rayos X interaccionando con los planos de un cristal

Ecuación 11.- Ley de Bragg

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$$

Donde: θ : Mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz; λ : longitud de onda de los rayos X; d_{hkl} : distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo



- Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica surge con la construcción del microscopio electrónico de transmisión (TEM) en 1931 por Erns Ruzka. Y en 1965 la compañía Cambridge Scientific Instruments comercializó el primer microscopio electrónico de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (Figura 21) es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de una muestra, por medio de un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido (entre 4nm y 200nm) por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de solenoides (bobinas). Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada uno de ellas. Finalmente se produce una imagen en el monitor que puede ser almacenada de forma digital.[52]



Figura 21.- Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por la columna electro óptica, que a su vez está conformada por el cañón, las lentes electromagnéticas y la cámara del espécimen. Dentro del cañón una de las partes importantes es el cátodo, que es la fuente de electrones. La Figura 22 muestra las fuentes utilizadas actualmente, como el filamento de tungsteno, el filamento de hexaboruro de lantano y el cátodo de emisión de campo, en la Tabla 5 se describen las características de cada uno de los cátodos.



En particular el cátodo de emisión de campo no funciona por efecto termoiónico como los otros dos, sino por la acción de dos placas que funcionan como ánodos. Cuando el cátodo es conectado a un potencial negativo relativo al ánodo, el campo eléctrico en la punta del filamento es tan fuerte que se reduce la barrera que evita que los electrones salgan de la punta y como resultado los electrones salen fuera del cátodo sin necesidad de energía térmica. Además la resolución y los aumentos con respecto a los otros dos tipos de cátodos mejoran mucho.[53]

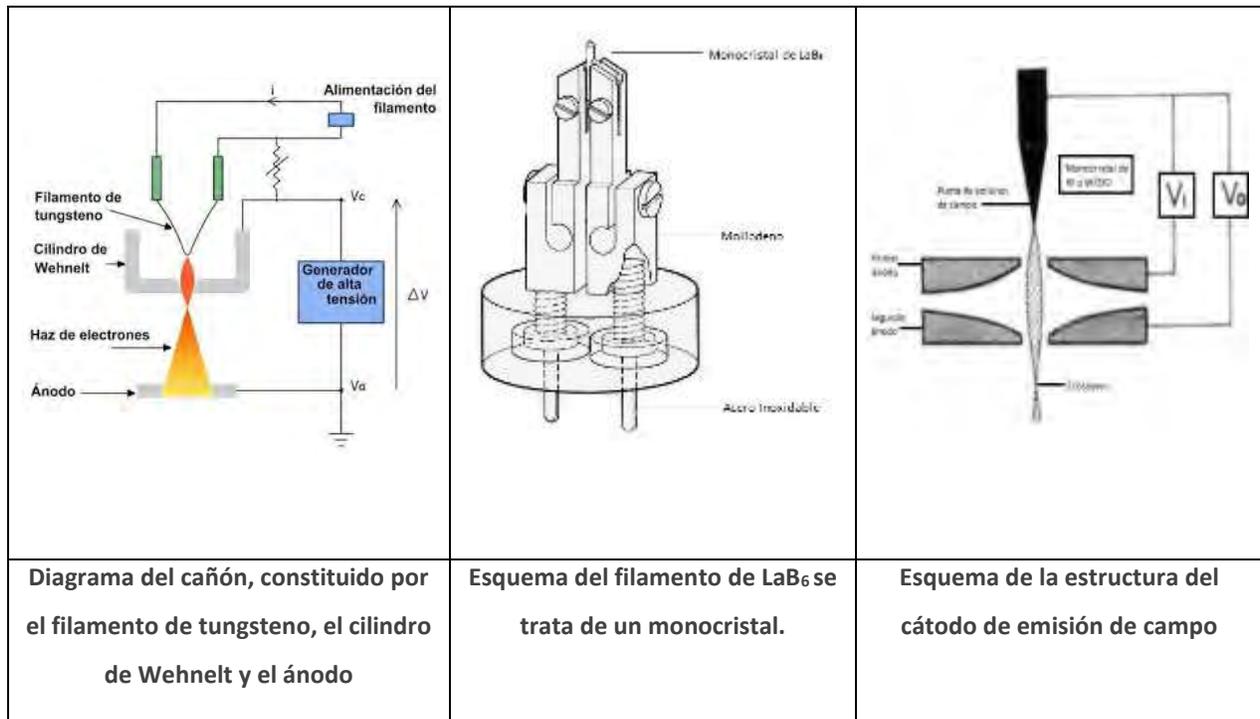


Figura 22.- Tipos de cátodos.

Tabla 5.- Límites de resolución y aumentos de los tipos de SEM

Microscopio Electrónico de Barrido	Resolución (nm)	Mínimos Aumentos	Máximos Aumentos
Efecto Termoiónico	3-4	10X	300 000X
Emisión de Campo	1	25X	1 000 000X



Las señales que se emiten por el haz de electrones después de interactuar con la muestra tienen diferentes intensidades, por lo que se requiere de diferentes tipos de detectores, los cuales se describen a continuación:

- Sistema de detección

El microscopio electrónico de barrido tiene un sistema que se encarga de coleccionar diferentes señales que surgen del espécimen debido a la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra. Estas radiaciones proporcionan diferentes clases de información si se coloca un detector específico para cada una de ellas. Los dos principales detectores son 1) Scintillador y 2) de estado sólido.

1) Scintillador

Es usado ampliamente para la detección de electrones secundarios y en menor proporción para electrones retrodispersados. Consiste principalmente en una jaula de Faraday, como colector el scintillador que es un tubo de cristal o cuarzo, un fotomultiplicador y el preamplificador.

2) Detector de estado sólido

Es un semiconductor delgado y plano. Existen dos, para detectar electrones retrodispersados y otro para la colección de rayos X.

- Tipos de Señales

Dentro de las señales que un haz de electrones nos puede proporcionar de una muestra son los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, fluorescencia de rayos X, electrones Auger, y la radiación continua. Solo hablaremos de las tres primeras radiaciones ya que son los tipos de radiaciones más utilizados en el análisis de electrocerámicos y en este proyecto de tesis.

1) Electrones secundarios

Esta señal tiene la mayor densidad comparada con las demás mencionadas y por lo tanto, la mayor resolución. Los electrones secundarios se generan a profundidades diferentes de la muestra, pero debido a que son electrones de baja energía (menor a 5eV), sólo los



electrones cerca del detector podrán ser colectados. Por lo tanto este tipo de señal nos proporciona información solo de la topología o relieve de la muestra.

2) Electrones retrodispersados

A diferencia de los electrones secundarios, los electrones retrodispersados tienen mayor energía, $>5\text{eV}$, y pueden producirse desde una mayor profundidad hasta la superficie de la muestra y llegar al detector. Esta señal se produce cuando un electrón en el haz de electrones interactúa con el núcleo de un átomo, rebotando hacia afuera de la muestra sin pérdidas de energía. Esta señal no tiene tanta resolución ni lleva tanta información topológica como los electrones secundarios, sin embargo, proporciona información acerca de la composición química por medio del contraste de imagen, es decir, la brillantez de la imagen dependerá del número atómico del elemento, a mayor brillantez mayor será el número atómico de dicho elemento y viceversa.

3) Rayos X característicos

Esta señal se produce después de que un electrón es sacado de su órbita por el haz de electrones, entonces el átomo se vuelve inestable y para regresar a su estado basal otro electrón del orbital siguiente o de cualquier otro llena esa vacancia. Sin embargo, la energía de estos orbitales es diferente, y al llenar el hueco la diferencia de energía entre los orbitales libera un haz de rayos X.

Un análisis muy importante además de conocer la topología de la muestra es la composición química, la cual se realiza por medio de microanálisis químico llamado EDS. Esta técnica se realiza por dispersión de energía de rayos X. Se caracteriza por analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico $Z > \text{Be}$, y la concentración mínima de detección varía desde un 0.1% a 1% en peso. [54]



- Microscopía de Piezofuerza (PFM)

La técnica de microscopía de piezofuerza se introdujo en 1992 por Guenther y K Dransfeld para detectar estructuras de dominio en las películas de copolímeros ferroeléctricos [55]. Poco después se convirtió en un método más eficaz para el estudio a nano escala y el control de los dominios ferroeléctricos en cristales y películas delgadas. Después en 1994, K. Franke y colaboradores dieron a conocer imágenes del PZT analizados con PFM y en 1996, T. Hidaka presentó la medición de ciclos de histéresis locales. Desde entonces, el análisis por PFM se ha convertido en una poderosa herramienta para realizar estudios de configuraciones de dominios a nano escala, dominios de comportamiento dinámico incluyendo la nucleación de dominios y el crecimiento, la polarización y la inversión, la relajación de polarización y espectroscopia de histéresis local.

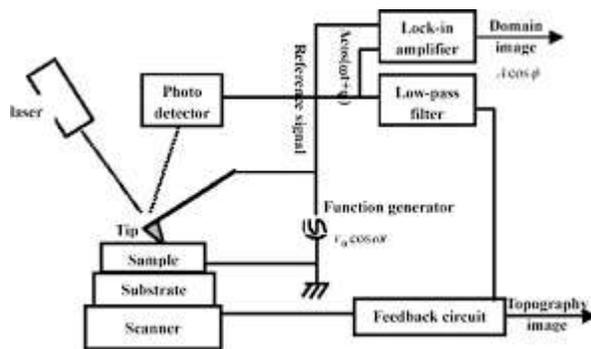


Figura 23.- Esquema del circuito del Microscopio de Fuerza Piezoeléctrica

El análisis de microscopía por piezofuerza está basado en la técnica de microscopía de fuerza atómica utilizado para caracterizar los dominios ferroeléctricos de cerámicas funcionales a nano escala.[56]–[58]

El método de análisis está basado en el efecto piezoeléctrico inverso, las imágenes obtenidas son por medio de la detección de la vibración del piezoeléctrico bajo el efecto de

un campo eléctrico alterno aplicado (Figura 23). El mecanismo de trabajo es por medio de dos procesos: la exploración de una sonda sobre la superficie del material y la aplicación de un campo alterno entre la punta de la sonda y el electrodo inferior de la muestra. La intensidad del láser reflejada por la parte posterior del PFM se detecta por un fotodiodo, y la señal recolectada refleja las vibraciones piezoeléctricas que posteriormente serán amplificadas.[59]



CAPÍTULO III.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Se llevó a cabo la síntesis de las soluciones sólidas $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (con $x = 0.05, 0.10$ y 0.15 mol), por dos métodos de química suave, usando temperaturas menores a 1000°C . Estos métodos fueron Pechini (Sol-gel modificado) e Hidrotermal asistido por microondas, utilizando como precursores en ambos métodos acetato de bario con pureza del 99%, acetato de estroncio e isopropóxido de titanio (IV) con pureza del 97%. Todos los reactivos de SIGMA-ALDRICH®.

A continuación, se describen el procedimiento de la síntesis de las tres composiciones por ambos métodos:

Síntesis por el método Pechini

En un vaso de precipitados se disolvieron los acetatos de bario y estroncio en agua destilada. En otro vaso de precipitados se disolvió el isopropóxido de titanio IV en 50 mL de etanol, a este último se le adicionó ácido cítrico en una relación estequiométrica (1:4), para formar el quelato con el Ti^{4+} , al tener una solución homogénea se vertió la cantidad estequiométrica de etilenglicol (1:16), para la esterificación. Esto permitirá que el ion de titanio no se precipite cuándo se adicione la solución acuosa de los iones de bario y estroncio, esta parte del proceso se realizó a temperatura ambiente.

Posteriormente al incorporarse todos los cationes la disolución se tornó turbia, lo que requirió aumentar la temperatura a 80°C para homogeneizarla. Esta solución de pH 3 se neutralizó con hidróxido de amonio y se elevó la temperatura hasta 120°C para la evaporación de todos los disolventes orgánicos lo que provoca que la solución tome un color ambar, indicio de la formación de la resina polimérica

Para finalizar, la resina requirió de un tratamiento térmico previo a la calcinación de 300°C por media hora, para la calcinación de la parte orgánica y favorecer el acercamiento de los cationes y formar el compuesto deseado se utilizaron temperaturas desde 600°C hasta 900°C por una hora. El proceso se realizó en un horno THERMOLYNE modelo 46100. La Figura 24 ilustra el diagrama de flujo para el método de Pechini.

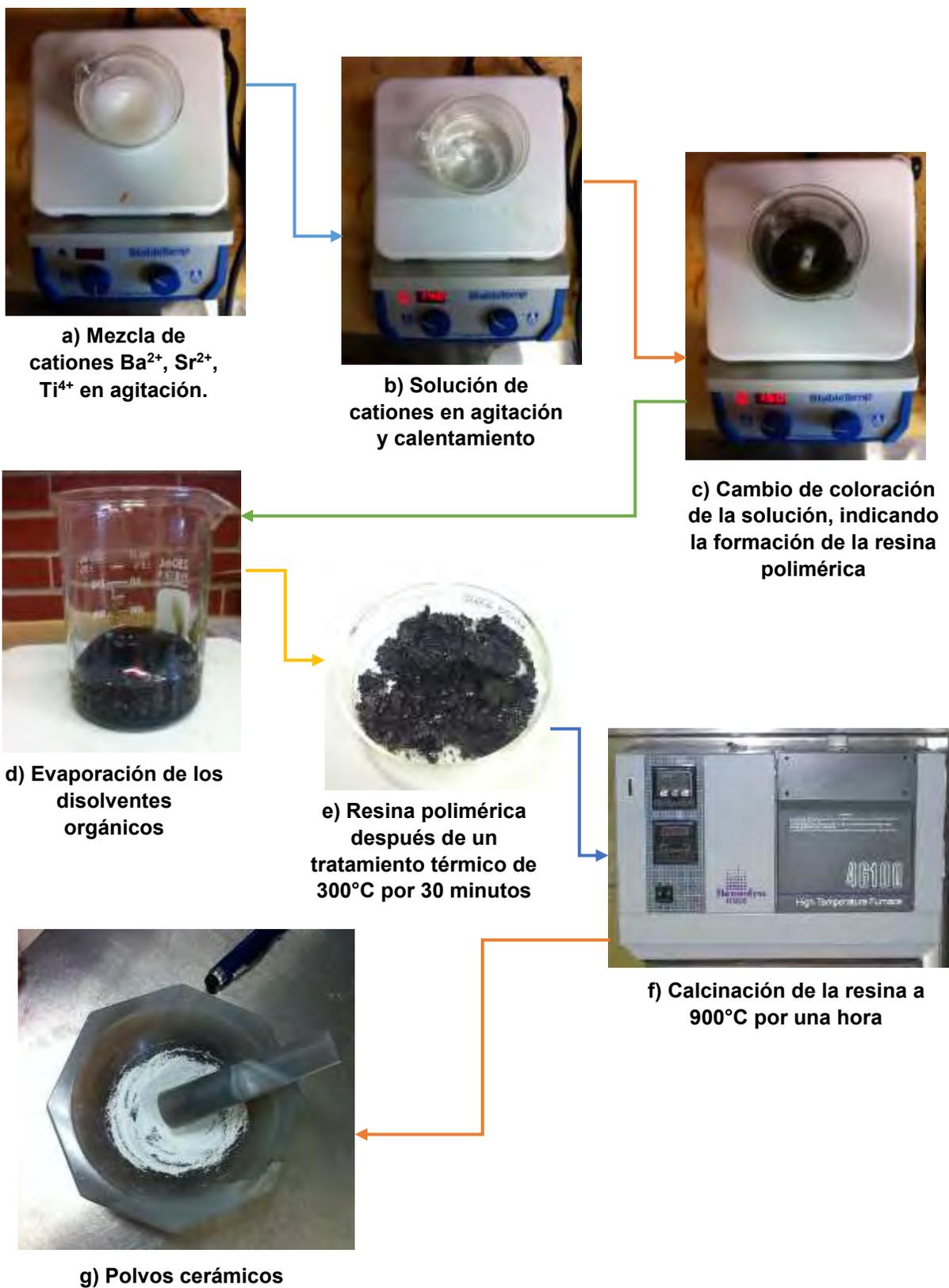


Figura 24.- Síntesis por el método de Pechini



Síntesis por Hidrotermal asistido por microondas

En la síntesis mediante el método hidrotermal asistido por microondas, se utilizó un equipo CEM, modelo Mars 6 (Figura 25) , el cual trabaja con una potencia de 1800 W, posee un sensor de presión que mide y controla hasta 1500 Psi, una frecuencia de 2.45 GHz[60], el cual cuenta con 6 reactores, para realizar reacciones simultaneas. En este caso se realizaron tres, ya que son el número de composiciones de nuestro interés.



Figura 25.- Microondas Mars 6

En cada reactor se colocaron las cantidades estequiométricamente necesarias para sintetizar las tres soluciones sólidas, adicionando como medio de reacción un mineralizador. Este solvente debe interactuar con las microondas eficientemente, este acoplamiento aumenta la temperatura en el seno de la reacción y aumenta su rapidez. Algunos mineralizadores son bases de metales alcalinos, sales alcalinas, sales orgánicas, entre otros [43].

Dentro de la literatura para sintetizar BST se encontró el uso de dos mineralizadores, el NaOH y el KOH, en cada artículo utilizaron diferentes concentraciones que iban desde los 4M hasta 12M [10], [61], pero síntesis anteriores de otras soluciones solidas dentro del grupo de trabajo habían empleado concentraciones menores, así que se probó con una concentración 2M para ambos mineralizadores.

Los reactores fueron sellados y se montaron en el microondas. La síntesis se llevó a cabo durante media hora con monitoreo de temperatura y presión. La temperatura de síntesis se realizó a 100, 110 y 120°C, para cada composición con el fin de encontrar la temperatura ideal de síntesis. El polvo cerámico obtenido se filtró y lavó hasta que las aguas madres fueran neutras. Los compuestos obtenidos se secaron en una estufa BINDER® a 100°C por 2 horas.

Después de la síntesis las muestras de ambos métodos necesitaron un proceso de molienda, el cual está descrito en el siguiente párrafo:



Molienda

A cada muestra se le sometió a un tratamiento de molienda en un molino Fritsch®, modelo pulverisette 6, por 10 horas a 200 revoluciones por minuto (Figura 26). Esto para homogeneizar el tamaño de grano y deshacer las aglomeraciones que se pudieran formar durante la síntesis. En el caso de los polvos cerámicos sintetizados por el método de HM se realizó un tratamiento térmico posterior de 900°C por una hora para promover el tamaño de grano. Después las muestras fueron analizadas por DRX para posteriormente ser sometidas a tratamientos térmicos para su densificación, como se describe en el apartado siguiente.



Figura 26.- Molino planetario Fritsch, modelo pulverisette 6

Sinterización

Los polvos cerámicos obtenidos con una sola fase tipo perovskita se compactaron en forma de disco con una presión de 2 Toneladas en una prensa Specac® (Figura 26), posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico de 4 horas a 1300°C con una rampa de calentamiento de 7°C por minuto. Realizado este procedimiento, se midió la densidad de las pastillas por el método de Arquímedes y se determinó el porcentaje de densificación. Posteriormente se analizaron mediante SEM (la preparación de la muestra y las especificaciones del microscopio se describen en el siguiente punto).



Figura 27. Prensa Specac, para la conformación de pastillas cerámicas

Análisis por SEM

Los polvos y las pastillas fueron analizados con un FESEM marca JEOL modelo JSM-7600F, bajo un voltaje de 5-10 kV y distancia de trabajo entre 6 y 8 mm, para observar su microestructura. Ambos fueron montados en porta-muestras cilíndricos de latón adheridos



con cinta de grafito. Las señales empleadas fueron electrones secundarios para las muestras en polvo y electrones retrodispersados para las pastillas cerámicas.

Electrodos

Los materiales cerámicos son materiales no conductores, por lo que para “activarlas” es necesario someterlas a un proceso de polarización. Para esto, las pastillas deben tener una previa preparación, primero se pulen hasta un espesor de 1.0 mm, para facilitar el uso de campos eléctricos bajos en relación al espesor de la muestra. El segundo paso es recubrir ambas caras de la pastilla con pintura de plata y someterlas a tratamiento térmico de 600°C. Esto nos sirve para realizar la caracterización eléctrica de las muestras, cada una de las propiedades se obtiene de diferentes equipos, como se describe a continuación.

Mediciones ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas.

- Propiedades Ferroeléctricas

Para determinar las propiedades ferroeléctricas del BST sintetizado se utilizó un medidor de ciclos de histéresis, RADIANT RT66B (Figura 28), para aplicar un campo eléctrico mientras se mide la respuesta de polarización del material en sus variables de polarización de saturación, polarización remanente y campo coercitivo.

Se realizaron mediciones con diferentes propósitos. La primera medición se realizó a temperatura ambiente variando el voltaje del campo aplicado, desde 100 V hasta 900 V. La segunda medición se realizó fijando el voltaje a 900 V y variando la temperatura con incrementos de 15 °C desde temperatura ambiente hasta 130°C. Esto para conocer la evolución de las propiedades ferroeléctricas con respecto a la temperatura.



Figura 28.- Equipo RADIANT adaptado a una mufla para medir ciclos ferroeléctricos con variaciones térmicas.



- Propiedades Dieléctricas

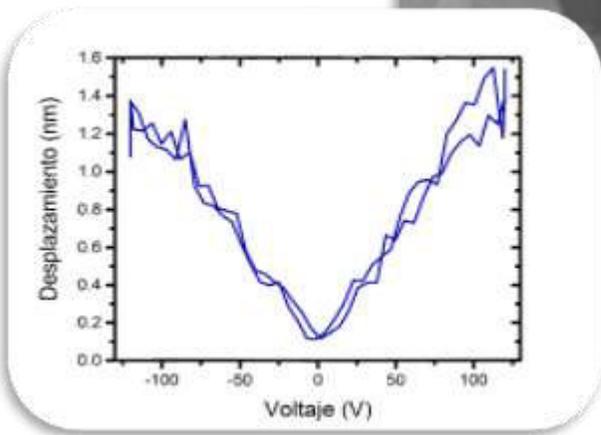
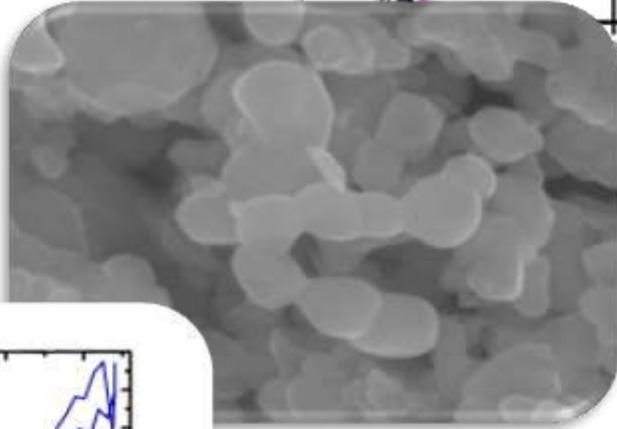
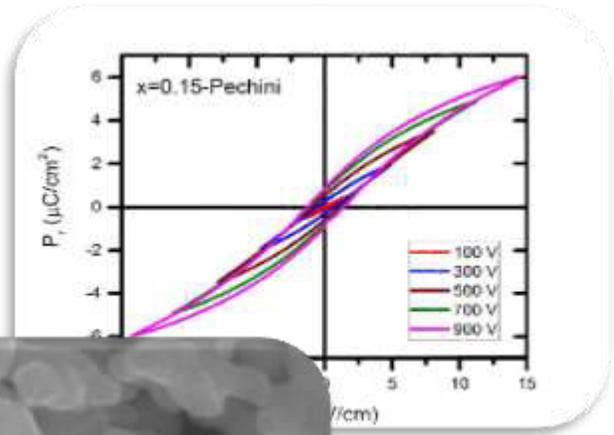
Para medir la permitividad dieléctrica de la muestra se utilizó un analizador de impedancias marca Agilent 4294-A con el cual se hace “pasar” una corriente eléctrica en la muestra y se mide la frecuencia a la cual responde la cerámica. En conjunto, se ocupó una mufla THERMOLINE la cual nos permitió someter la muestra a diferentes temperaturas y así determinar la Temperatura de Curie del material y la permitividad dieléctrica.

- Propiedades Piezoeléctricas

El primer paso en la medición de propiedades piezoeléctricas es la polarización de los dipolos presentes en la muestra. La polarización se realiza por treinta minutos para alinear la mayor cantidad de dominios posible. Para las pastillas de BST en las tres composiciones el voltaje aplicado fue de 2 kV.

En cuanto a las propiedades piezoeléctricas se realizaron mediciones de d_{33} en el equipo APC International® modelo YE2730A d_{33} METER

Otras medidas de piezoelectricidad se hicieron en un PFM. Para realizar estas mediciones las pastillas se pulieron a término espejo, en la prueba no importa significativamente el espesor de la muestra ya que es un análisis en la superficie del material. Posteriormente se montó en el equipo y una punta con una diferencia de potencial realizó un barrido sobre la muestra.



CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS



Síntesis de BST por HM y Pechini

- DRX

El análisis de DRX de los polvos sintetizados por el método de Pechini e HM para las tres composiciones a diferentes temperaturas fue comparado con el BaTiO_3 (JCPDS-005-06026), indicado con líneas verticales en cada difractograma. Cada uno muestra una fase tipo perovskita pero con pequeños corrimientos en las reflexiones características.

Mediante el método de HM (Figura 29), se sintetizaron los polvos cerámicos a 100 °C, 110 °C y 120 °C por 30 min., las muestras puras se obtuvieron a 110°C para todas las composiciones. Por otro lado, en el caso del método de Pechini las temperaturas a las cuales se obtuvieron las fases perovskita dependió de la solución sólida: BST05 a 700°C, BST10 a 800°C y BST15 a 900°C todas por una hora. Para minimizar las variantes en el experimento y tener mayor rango de comparación se optó por calcinar todas las composiciones a 900°C, sin embargo, en las composiciones BST05 y BST10 se observa una pequeña impureza identificada como BaCO_3 . (Figura 30).

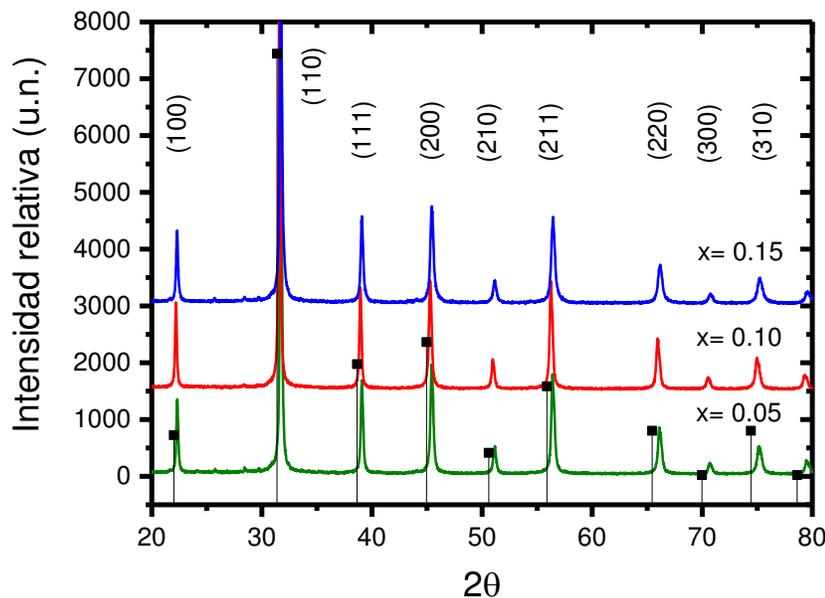


Figura 29.- Difractograma de las soluciones sólidas en polvo sintetizadas por el método de HM. Se observa que hay una fase tipo perovskita libre de impurezas.



Otra característica que se muestra en los difractogramas es que a mayor cantidad de Sr^{2+} en la solución sólida las reflexiones características se recorren a ángulos 2θ mayores, esto se debe a que la distancia interplanar disminuye por el menor tamaño del radio iónico del estroncio comparado con el del bario ($r_{\text{Sr}^{2+}}=1.13 \text{ \AA} < r_{\text{Ba}^{2+}}=1.35 \text{ \AA}$), y al aumentar la cantidad de Sr^{2+} aumentan las distorsiones.

Una red presenta distorsiones en su sistema cristalino debido a las interacciones electrostáticas de los iones y el tamaño de los radios iónicos, como es el caso del sistema cristalino del BaTiO_3 que a temperaturas mayores a la de Curie es cúbica, por debajo de esta temperatura va del tetragonal, pasando por el romboédrico y por último ortorrómbico.[28]

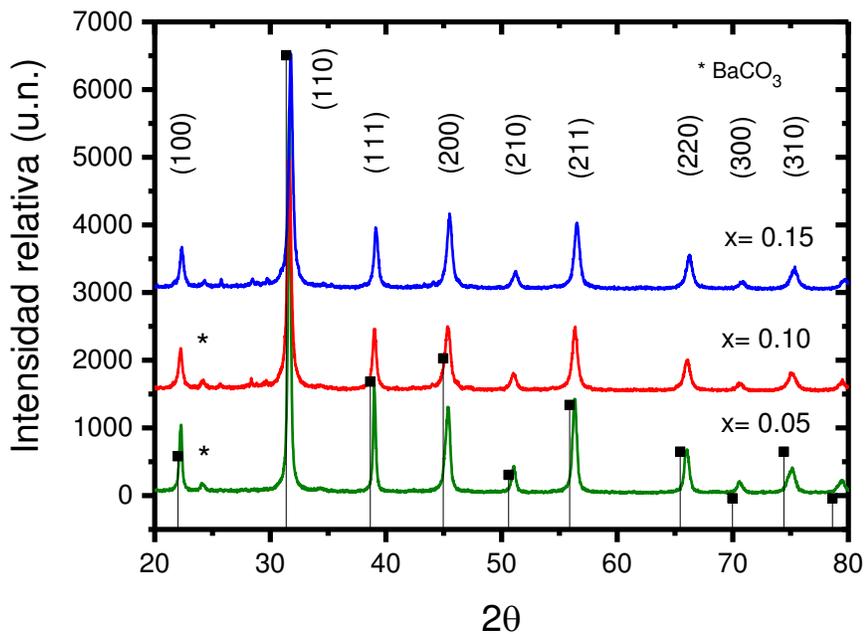


Figura 30.- Difractograma de las soluciones sólidas en polvo sintetizadas por el método de Pechini. Se muestra una fase tipo perovskita con pequeñas impurezas identificadas como BaCO_3 .



- FESEM

Una de las principales herramientas para conocer la morfología del material es el análisis por SEM. La Figura 31 muestra la forma de los granos de las soluciones sólidas de BST, para acortar el nombre de las muestras se optó por identificar cada composición como BST05 para $x=0.05$, BST10 para $x=0.10$ y BST15 para $x=0.15$, donde x es la cantidad de Sr^{2+} en la solución sólida.

Las imágenes fueron tomadas con electrones secundarios para observar el tamaño de grano que va cambiando dependiendo la cantidad de Sr^{2+} en solución sólida, entre más iones de Ba^{2+} sean sustituidos por Sr^{2+} el tamaño va disminuyendo ya que el radio iónico como se había mencionado anteriormente es más pequeño en el Sr^{2+} .

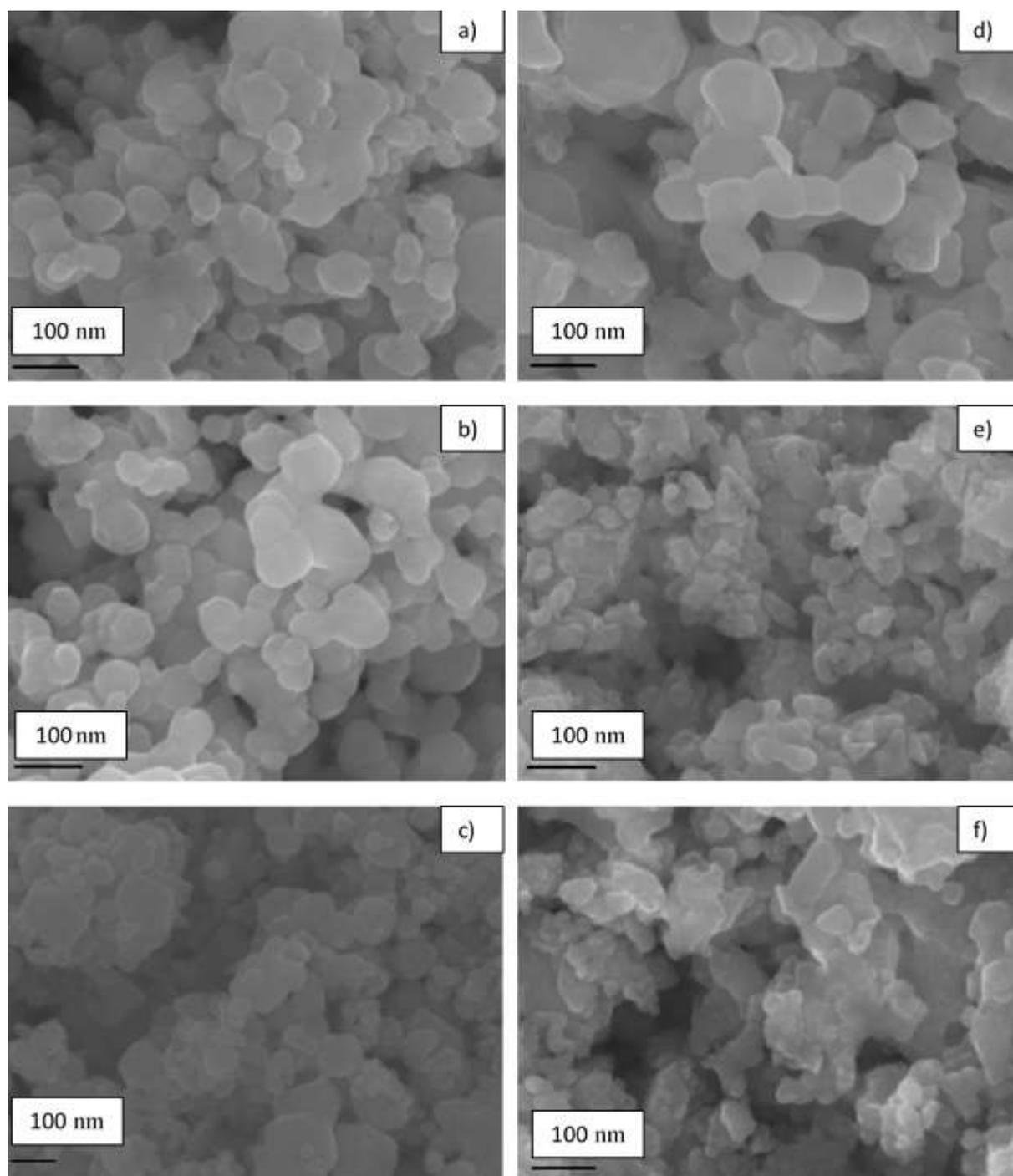


Figura 31.- Micrografías de los polvos cerámicos, las imágenes a) BST05 b) BST10, c) BST15 fueron muestras sintetizados por HM; las imágenes d) BST05, e) BST10, f) BST15 fueron muestras sintetizadas por Pechini. Se observa una variación en el tamaño de grano dependiendo la cantidad de Sr^{2+} presente en la muestra. Donde la concentración de Sr^{2+} va de menor a mayor



Sinterización de BST a 1300°C

Los polvos cerámicos son conformados en discos y recibieron un tratamiento térmico de 1300°C por 4 h. Con este proceso el tamaño de grano sufrió un aumento por difusión, desapareciendo las porosidades de la muestra, obteniendo un material denso. Los electrocerámicos dependen mucho del tamaño de grano que tengan, pues dentro de sus propiedades las fronteras de grano y las porosidades principalmente, provocarán pérdidas eléctricas.

- DRX

Los difractogramas de cada composición sintetizadas por ambos métodos, y posteriormente sinterizadas, presentan una fase pura tipo perovskita. Estos difractogramas tiene como referencia el del BaTiO₃, resaltando un corrimiento de las señales a ángulos mayores. Lo que indica que se tiene una solución sólida.

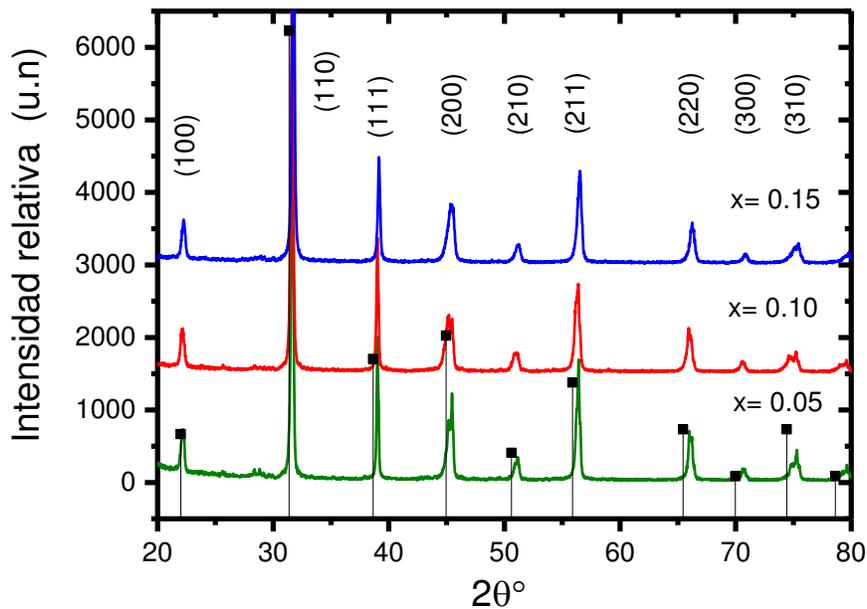


Figura 32.- Difractograma de las pastillas sintetizadas por el método de HM sometidas a un tratamiento térmico de 1300°C por 4 horas. Se observa un pequeño corrimiento a ángulos más altos, consecuencia del Sr²⁺ presente en la solución sólida.

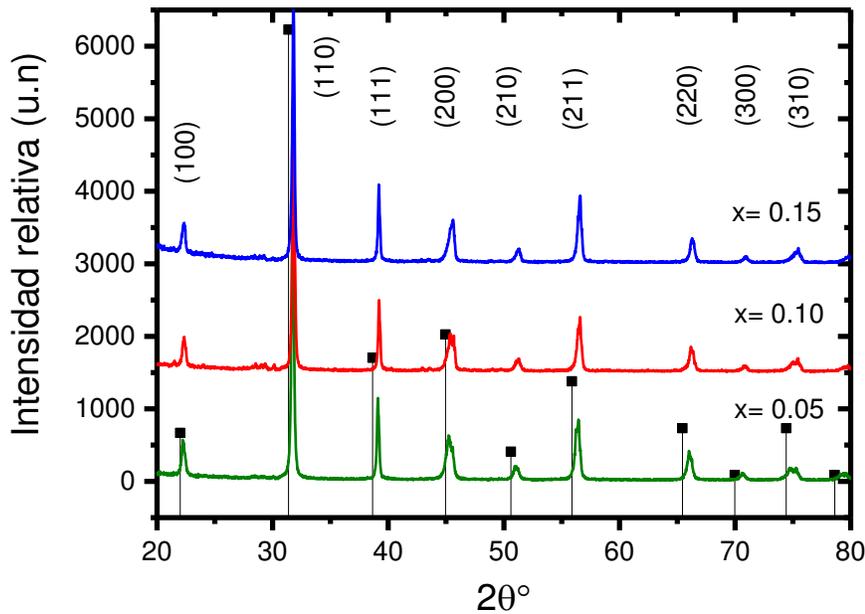


Figura 33.- Difractograma de las pastillas sintetizadas por el método de Pechini sometidas a un tratamiento térmico de 1300°C por 4 horas. Se observa que se eliminó la impureza de BaCO_3 presente en los polvos.

Comparando los difractogramas de los polvos cerámicos con respecto a las pastillas ya densificadas se observa que en los compuestos sintetizados con el método de Pechini se eliminan las impurezas y se obtiene las seis muestras con una fase perovskita pura (Figura 33).

Otro rasgo interesante es el ancho de los picos, pues nos habla de la cristalinidad del compuesto, en este caso al comparar los picos de los difractogramas de las pastillas con respecto a los polvos cerámicos se observa una disminución en el ancho de las reflexiones, esto quiere decir que es un material mucho más cristalino (Figura 32).

Dentro del conjunto de reflexiones características de la estructura perovskita podemos resaltar la del plano (200) ya que en cada una de las composiciones se observan diferencias, esto se debe a un posible cambio de fase respecto a la cantidad de dopaje en el sistema.



- FESEM

Las Figura 34 muestra las micrografías de las pastillas sintetizadas por HM y Pechini sinterizadas a 1300°C por 4 horas, tomadas con electrones retrodispersados.

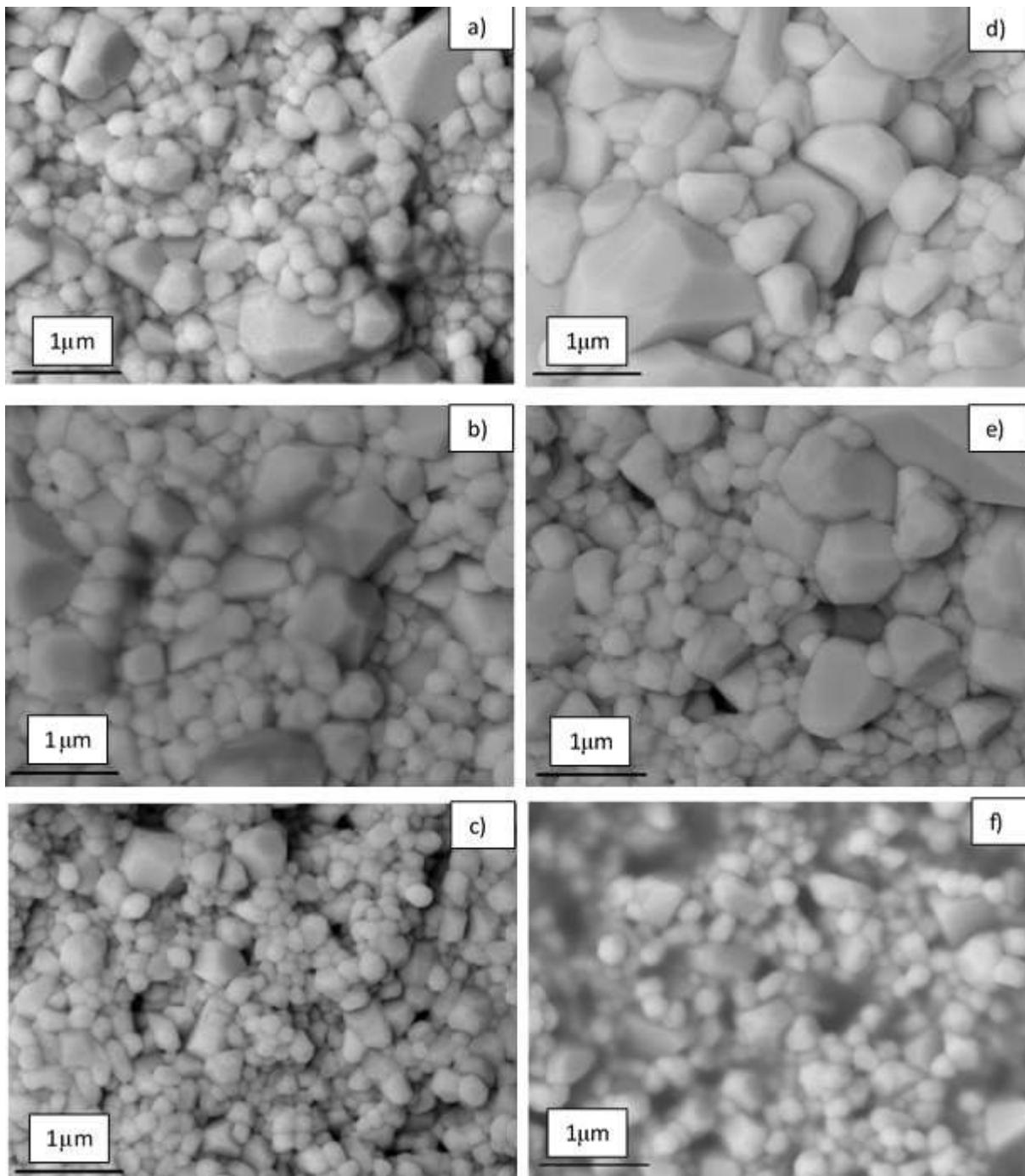


Figura 34.- Micrografías de las pastillas cerámicas, las imágenes a) BST05 b) BST10, c) BST15 fueron muestras sintetizados por HM; las imágenes d) BST05, e) BST10, f) BST15 fueron muestras sintetizadas por Pechini. Se observan diferentes tamaños de grano, dependiendo la cantidad de Sr^{2+} presenta en la solución sólida. Donde la concentración de Sr^{2+} va de menor a mayor



En las micrografías se observa diferentes tamaños de grano que en promedio es de 0.5 μm aproximadamente, además, no hay presencia de fases secundarias, los datos están recopilados en la Tabla 6. Las porosidades del material son mínimas, es decir, son materiales con un alta densificación, corroborándolo con las medidas de densidad.

Los dos tamaños de grano se pueden atribuir a una composición porcentual de cada uno de los iones en diferente proporción. Para corroborar esta hipótesis se realiza un análisis cualitativo llamado EDS, donde se determina que elementos están presentes

- Densidad

La densidad de las pastillas se calculó tanto teórica como experimentalmente, con el fin de obtener el porcentaje de densificación de las pastillas analizadas. Para el cálculo de la densidad teórica se utiliza la Ecuación 12, la cual es a partir de sus parámetros de red y los pesos atómicos de los iones involucrados.

Ecuación 12.- Cálculo de la densidad teórica

$$\rho = \frac{n \sum A_c + A_a}{V_{\text{celda}} NA}$$

Donde: n=número de iones en la fórmula; A_c =masa de los cationes en el compuesto; A_a =masa de los aniones en el compuesto; V_c = volumen de la celda unitaria; NA= número de Avogadro (6.022×10^{23} iones por mol)

Para obtener el volumen de la celda a partir del difractograma se calcula primero la distancia interplanar en base a los ángulos de las reflexiones características y la ley de Bragg. Esta nos servirá para calcular los parámetros de red a partir de la Ecuación 13:

Ecuación 13.- Relación de la distancia interplanar con respecto a los parámetros de red en una celda tetragonal

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Donde: d=distancia interplanar; h,k,l=índices de Miller; a,c= parámetros de red

El valor de los parámetros de red de las soluciones sólidas, sintetizada por cada método se muestra en la Tabla 6.



Tabla 6.- Parámetros de red calculados a partir del difractograma

Método de síntesis	Composición	a (Å)	c (Å)
HM	BST05	3.9938	3.9971
	BST10	3.9997	4.0009
	BST15	3.9908	3.9841
Pechini	BST05	3.9965	3.9989
	BST10	3.9954	3.9951
	BST15	3.9861	3.9729

Para obtener la densidad experimentalmente de una pastilla se utiliza el método de Arquímedes, el cual consiste en la medición de la masa de la pastilla en dos medios diferentes bajo condiciones normales de presión y temperatura, primero en aire y después en una sustancia de referencia, en este caso agua desionizada. Posteriormente, los valores medidos se sustituyen en la Ecuación 14 para calcular la densidad experimental.

Ecuación 14.- Cálculo de la densidad experimental

$$\rho = \frac{M_{aire} - (0.00129)(M_{agua})}{M_{aire} - M_{agua}}$$

Donde: ρ : Densidad de la muestra; *Factor de conversión*: 0.00129 g/cm³; M_{aire} : Masa de la pastilla en el aire; M_{agua} : Masa de la pastilla en agua

En la Tabla 7 se compara la densidad teórica calculada a partir de los índices de Miller de los difractogramas con la densidad experimental al utilizar el método de Arquímedes. Las mediciones se hicieron para las tres composiciones por ambos métodos.



Tabla 7.- Densidad de pastilla del BST sinterizada a 1300°C por 4 horas

Método de Síntesis	Solución sólida	Densidad teórica ($\frac{g}{cm^3}$)	Densidad experimental ($\frac{g}{cm^3}$)
HM	BST05	6.0085	5.5366
	BST10	5.9207	5.6499
	BST15	5.9069	5.4503
Pechini	BST05	5.9978	5.4629
	BST10	5.9420	5.5738
	BST15	5.9378	5.4264

La Tabla 8 muestra los porcentajes de densificación, observando que son pastillas con un porcentaje mayor al 90%, lo que significa que la pastilla presenta muy pocas porosidades. En cuanto al tamaño de granos todas las muestras tienen granos menores a una micra, esto provoca que haya más fronteras de grano repercutiendo en las propiedades eléctricas del material.

Tabla 8.- Propiedades físicas de las pastillas cerámicas de BST

Método de síntesis	Composición	% de densificación	Tamaño de grano (micras)
HM	BST05	92.1461	0.563
	BST10	95.4262	0.409
	BST15	92.2701	0.316
Pechini	BST05	91.0817	0.307
	BST10	93.8034	0.442
	BST15	91.3874	0.302



Análisis termogavimétrico

Se realizó un análisis termogavimétrico de la muestra BST15 de la resina sintetizada por Pechini.

En la Figura 35 se observa el rango de temperaturas a la que se realizó la calcinación de la resina polimérica, de 400 a 700 °C. La curva a) nos habla del cambio en el peso de la muestra con respecto al aumento de temperatura, a 550 °C el peso perdido de la muestra se atribuye al desprendimiento de CO₂ y H₂O. La curva b) se refiere al flujo de calor con forme aumenta la temperatura, de 475 a 525 °C se observa que hay un gran flujo de calor de la muestra hacia el medio ya que las reacciones de combustión son exotérmicas, este intervalo coincide con la pérdida de peso durante la calcinación de la resina, después de esta temperatura, disminuye hasta llegar a un punto estable después de 550 °C, Esta meseta en las dos líneas se refieren a la muestra en el equilibrio, es decir, se ha logrado la calcinación de la parte orgánica de la resina, obteniendo los polvos sintetizados.

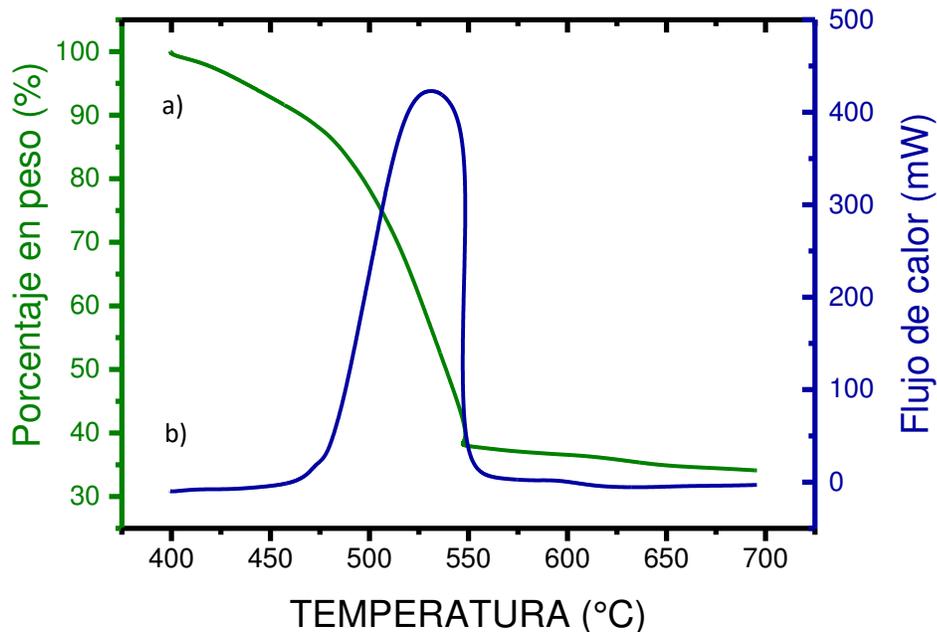


Figura 35.- Análisis termogavimétrico de la resina del compuesto BST15 sintetizados por el método de Pechini



Caracterización eléctrica

- Ciclos ferroeléctricos

Los ciclos de histéresis se midieron a diferentes voltajes, desde 100V hasta 900V, a temperatura ambiente.

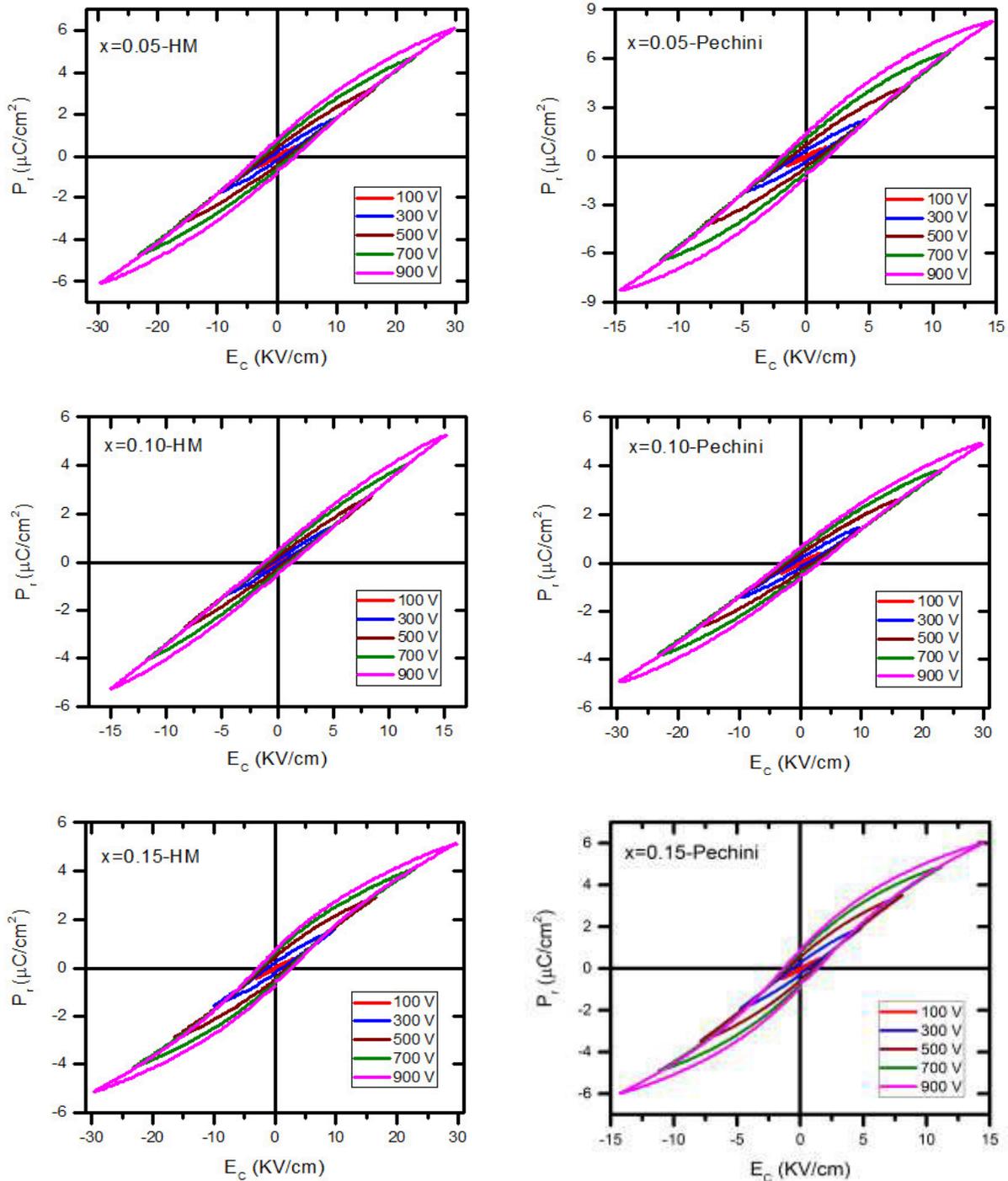


Figura 36.- Ciclos ferroeléctricos de todas las muestras sintetizadas por ambos métodos, comparando en cada uno el voltaje de trabajo. Se observa cómo cambian los ciclos dependiendo el voltaje del campo eléctrico



En la Figura 36 las muestras que presentan una mejor polarización son a $x=0.15$ mol, por ambos métodos de síntesis, aunque los compuestos sintetizados por el método de Pechini describen un mejor ciclo de histéresis en comparación con las muestras sintetizadas por el método de HM.

Esto se puede atribuye al tamaño de grano, las fronteras de grano y las porosidades que existan en el material, ya que son perdidas eléctricas que se experimentan y reducen la polarización del material.

En los ciclos ferroeléctricos, al aplicar un campo de 900V la polarización de saturación y remanente son claras, por lo tanto la Figura 37 describe la tendencia del campo coercitivo y la polarización de saturación variando la temperatura. Cada conjunto de mediciones determinan cualitativamente la temperatura a la que ocurre la transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica. En los anexos se encuentran todas las mediciones de los ciclos y se observa cómo se van ensanchando y perdiendo la forma de un ciclo característico de histéresis.

La Figura 38 muestra ciclos medidos a temperatura ambiente y mismo voltaje de polarización (900 V), los cuales comparan el cambio en el comportamiento de la histéresis según la composición. La muestra BST10 presenta un comportamiento distinto al que se esperaba, es decir, que el ciclo de histéresis se encontrara entre los ciclos de composiciones $x=0.05$ y 0.15 de Sr^{2+} . Esto se puede deber a la presencia de impurezas o porosidades que provocan pérdidas eléctricas en el material, las cuales posiblemente por el límite de detección de DRX no se pudieron observar, o en el caso de SEM que no se haya observado toda la superficie de la muestra.

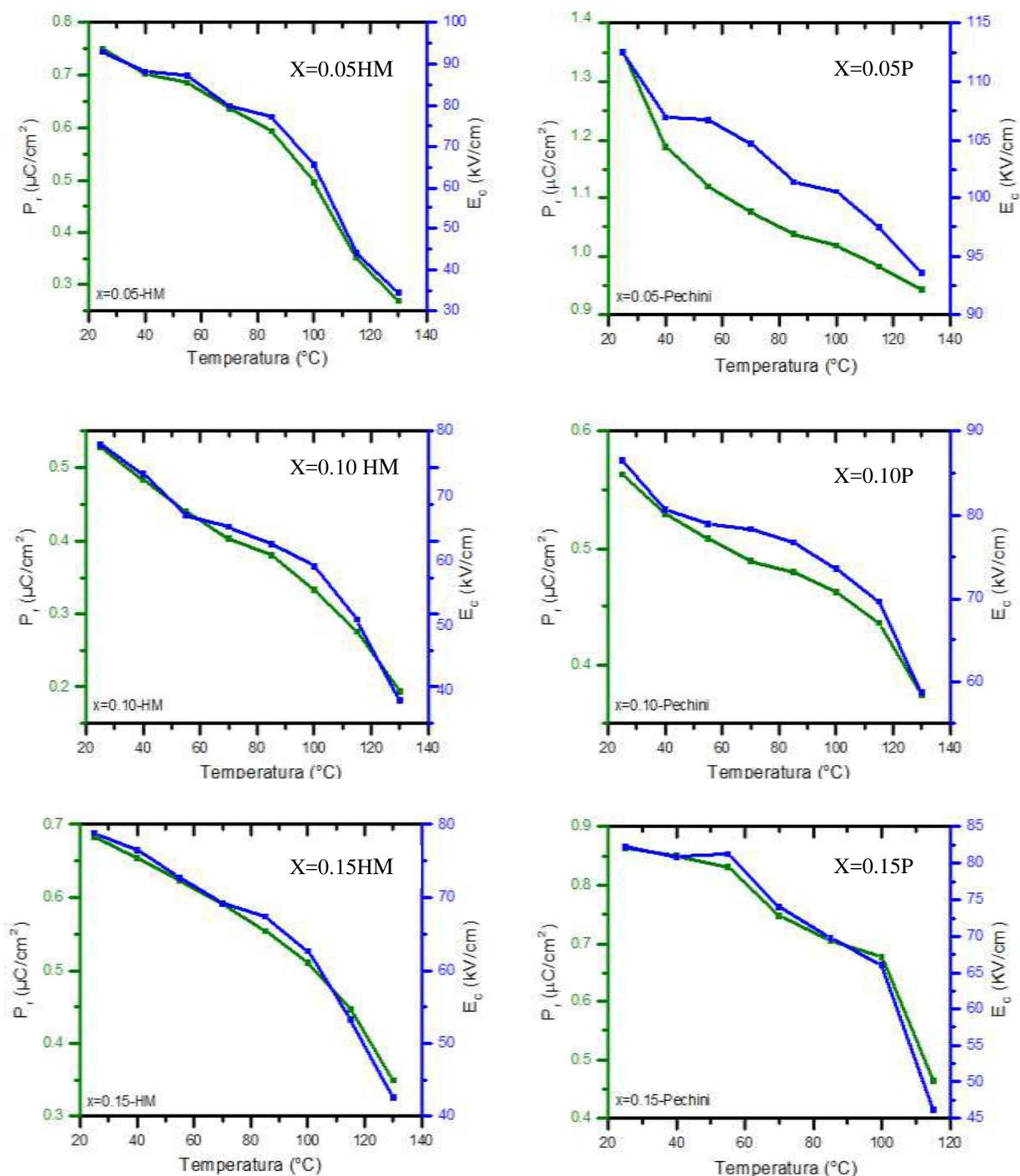


Figura 37.-Comparación del campo coercitivo y la polarización remanente con forme la temperatura aumenta. Describiendo el proceso ilustrando el cambio de la fase ferroeléctrica a paraeléctrica.

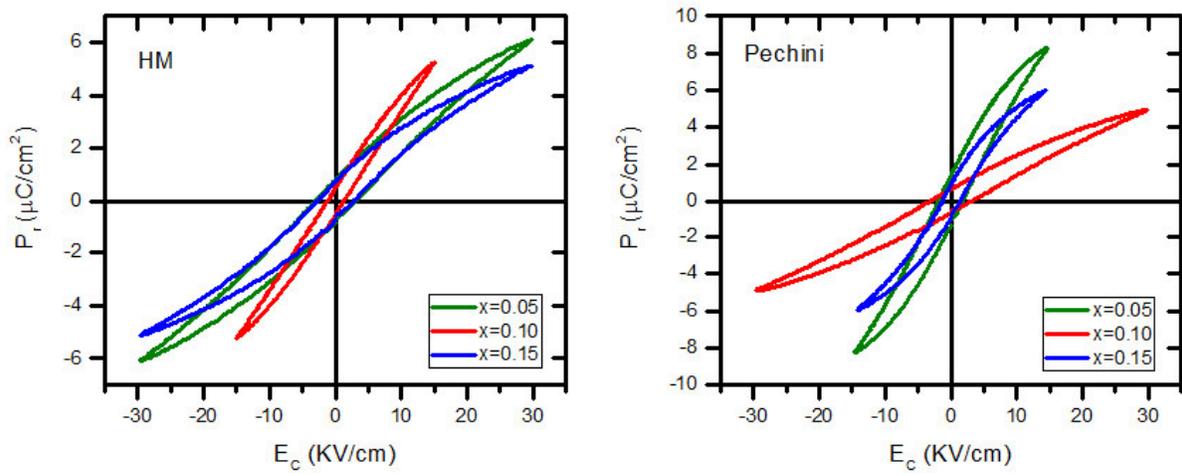


Figura 38.- Comparación de los ciclos ferroeléctricos de cada composición sintetizada por cada método.



- PFM

Otro análisis característico de los materiales ferroeléctricos que se relaciona con las propiedades piezoeléctricas es la microscopía de piezofuerza. Para este análisis la muestra debe ser pulida a término espejo y ser electrodata con plata.

Durante la medición, se aplica un pequeño voltaje de corriente alterna (AC) por medio de una punta conductora, para observar la superficie de la muestra mediante impulsos eléctricos y la respuesta piezoeléctrica.

De este análisis se obtienen dos tipos de curvas, la Figura 39 es una gráfica de desplazamiento en función del voltaje (D-V), estas tienen la característica de formar una mariposa si el material es un material ferroeléctrico, el voltaje utilizado para la prueba fue de -120 V a 120 V. Cada punto del ciclo D-V contiene información sobre la deformación bajo un campo eléctrico aplicado.

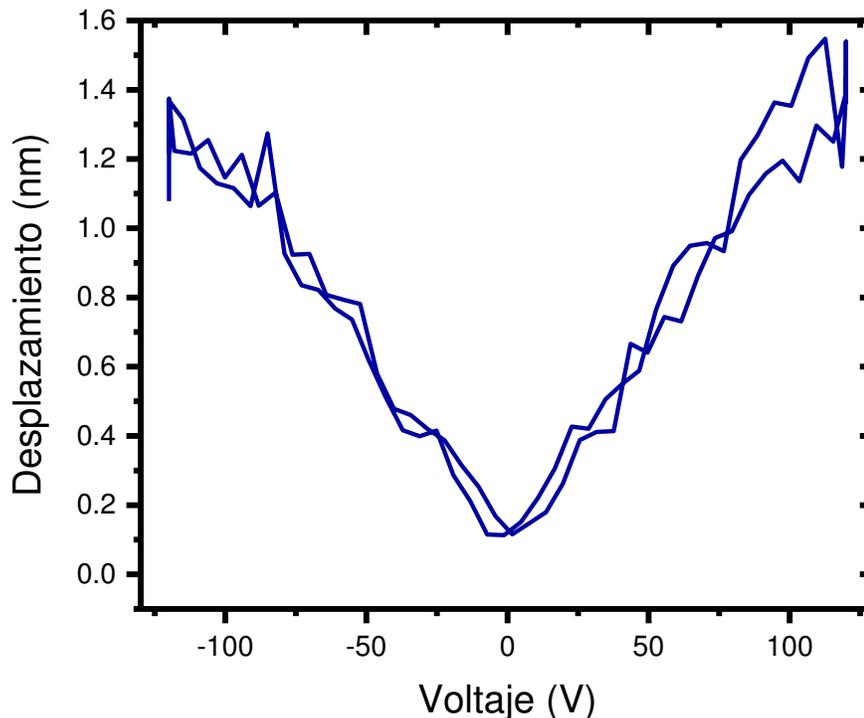


Figura 39.- Mariposa característica del análisis por PFM de una muestra ferroeléctrica como lo es el BST15 donde se relaciona el desplazamiento en función del voltaje.



La Figura 40 muestra una gráfica del parámetro de distorsión piezoeléctrica en función del voltaje (d_{33} -V), el valor del d_{33} se determina mediante la Ecuación 15: Ecuación 15

Ecuación 15.- Ecuación para determinar el valor de d_{33}

$$d_{33} = \frac{D - D_I}{V - V_I}$$

Donde: D es el valor medido de la deformación piezoeléctrica; V es el voltaje aplicado en cada punto de la curva D-V; D_I es la deformación piezoeléctrica; V_I es el voltaje aplicado en la intersección[62]

Algunas veces el valor de d_{33} calculado a partir de la curva D-V tiene desviaciones en los valores obtenidos con respecto a los reales. Esto es debido a diversas razones, una de ellas es la punta del PFM ya que no siempre se mantiene en una posición vertical durante el análisis y los datos contienen información del efecto electrostrictivo. Para la solución sólida BST15 el valor de d_{33} alcanza aproximadamente 15 pmV^{-1} .

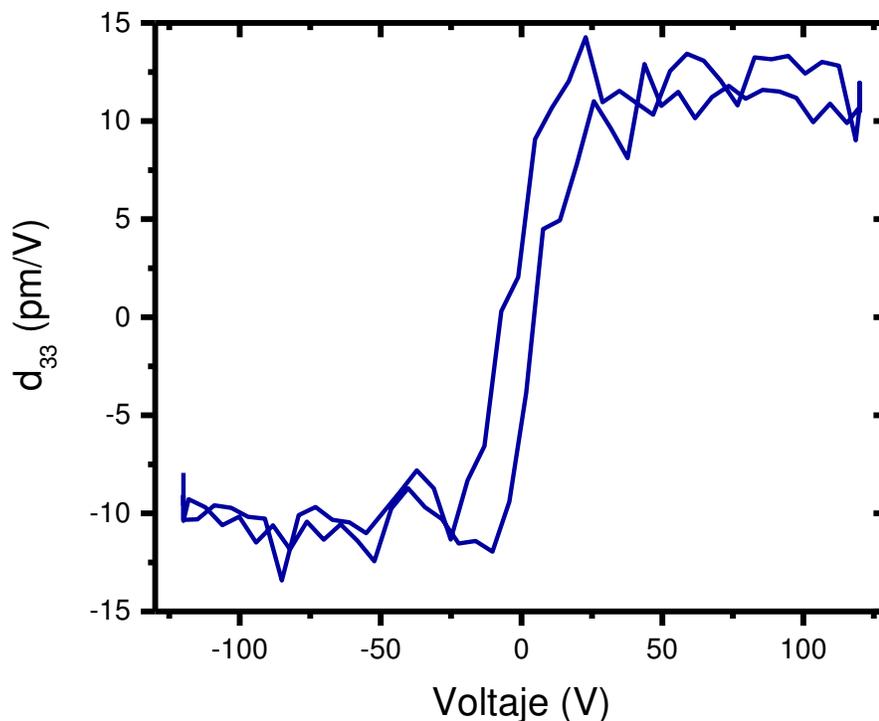


Figura 40.- Diagrama del análisis de PFM para la muestra BST15 sintetizada por Pechini.



- Parámetros piezoeléctricos

Los parámetros piezoeléctricos son una característica muy susceptible al tamaño de grano, la cantidad de fronteras de grano y pequeñas impurezas, entre otros factores, ya que son la causa de la disminución en la polarización. Los materiales BST además muestran una dependencia al porcentaje de Sr^{2+} que hay en la solución sólida, que se puede observar en la Figura 41 donde se grafica la tendencia del d_{33} con respecto a la composición.

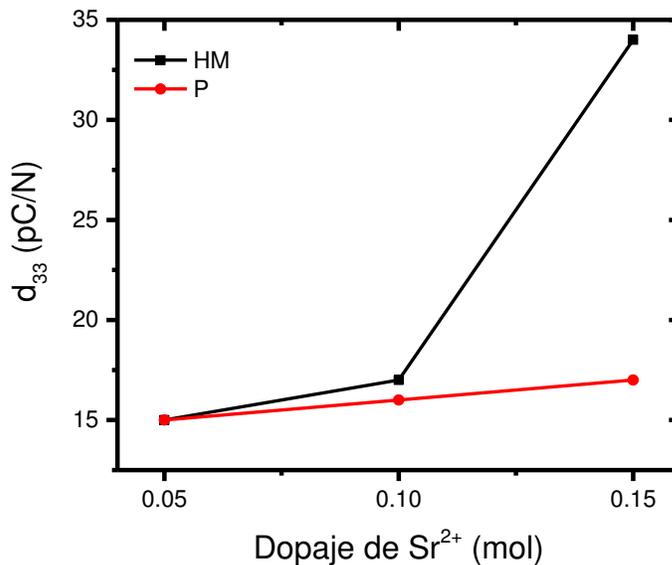


Figura 41.- Tendencia del d_{33} al aumentar la cantidad de Sr^{2+} en la solución sólida BST.

La tendencia del parámetro de distorsión piezoeléctrica aumenta con respecto al aumento de Sr^{2+} en la solución sólida. En el caso de la muestra sintetizada por el método de Pechini tiene un aumento lineal, mientras que en el compuesto sintetizado por HM la solución sólida BST15 muestra un salto en el incremento del parámetro.

El d_{31} es otro parámetro piezoeléctrico, pero en dirección distinta, perpendicular al campo eléctrico aplicado. La Figura 42 muestra tendencias similares al d_{33} para el método de HM, mientras que para las muestras sintetizadas con Pechini el BST10 y el BST15 el valor del parámetro con respecto a BST05 baja.

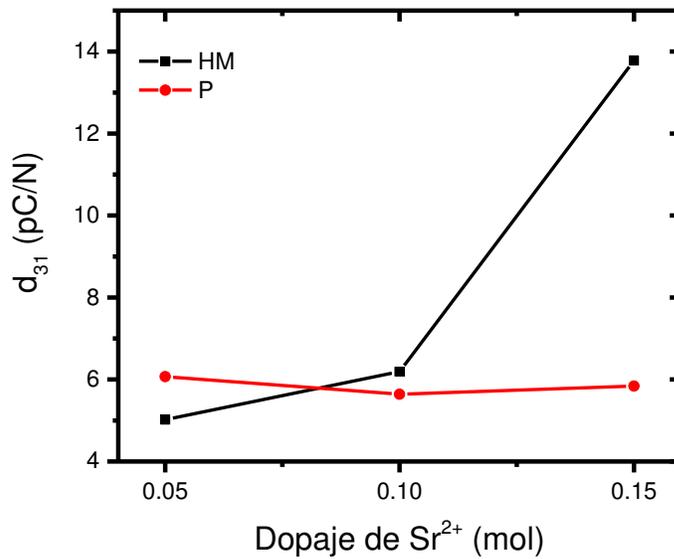


Figura 42.- Tendencia del d_{31} al aumentar la cantidad de Sr²⁺ en la solución sólida BST.

En cuanto al factor de acoplamiento electromecánico, k_p (Figura 43), describe la tendencia para las muestras sintetizadas por HM como una pendiente positiva, lo que describe una mejor conversión de la energía eléctrica en mecánica. Mientras que en el caso del método por Pechini la composición BST10 tienen un aumento mayor al esperado en cuanto a la tendencia que se había presentado con el d_{33} donde era un incremento lineal en las propiedades con respecto a la composición.

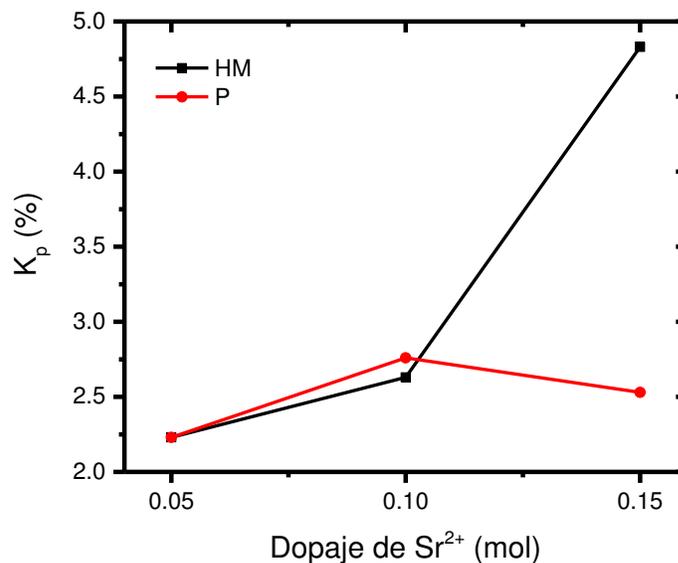


Figura 43.- Tendencia de K_p al aumentar la cantidad de Sr²⁺ en la solución sólida BST



- Permittividad dieléctrica

La Figura 44 presenta las curvas de permitividad dieléctrica para las tres soluciones sólidas de interés sintetizadas por ambos métodos. Las frecuencias a las que se realizaron las mediciones van desde 1kHz hasta 1MHz y la temperatura de análisis va desde los 21° C hasta los 200° C.

El BaTiO₃ es conocido como uno de los materiales ferroeléctricos típicos. Posee tres transiciones de fase: tetragonal-cúbica alrededor de 119.85 °C, ortorrómbica-tetragonal aproximadamente a 4.85 °C y romboedral-ortorrómbica alrededor de -80.15 °C. La temperatura más alta se refiere a la transición de fase de ferroeléctrico a paraeléctrico y se obtiene por el máximo de permitividad en función de la temperatura, llamada temperatura de Curie (T_c). Las transiciones que presenta el BaTiO₃ también se observan al doparlo con estroncio, aunque la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica se presenta a temperaturas menores.[63]

Se puede notar que los valores de permitividad son mayores a menores frecuencias, y va disminuyendo con forme aumenta. Las curvas definen un cambio de fase de forma gradual. Esto se debe a que las contribuciones de cada uno de los granos son diferente, y al observar la contribución del sistema completo la vemos como una transición difusa.

En cuanto al máximo también se puede percibir que dependiendo a la frecuencia se irá desplazando. Teniendo no solo una transición difusa, sino una transición dependiente de la frecuencias. En todas las curvas se observa que a mayores frecuencias la temperatura de transición es directamente proporcional. Estos fenómenos son característicos de materiales con propiedades relaxoras.

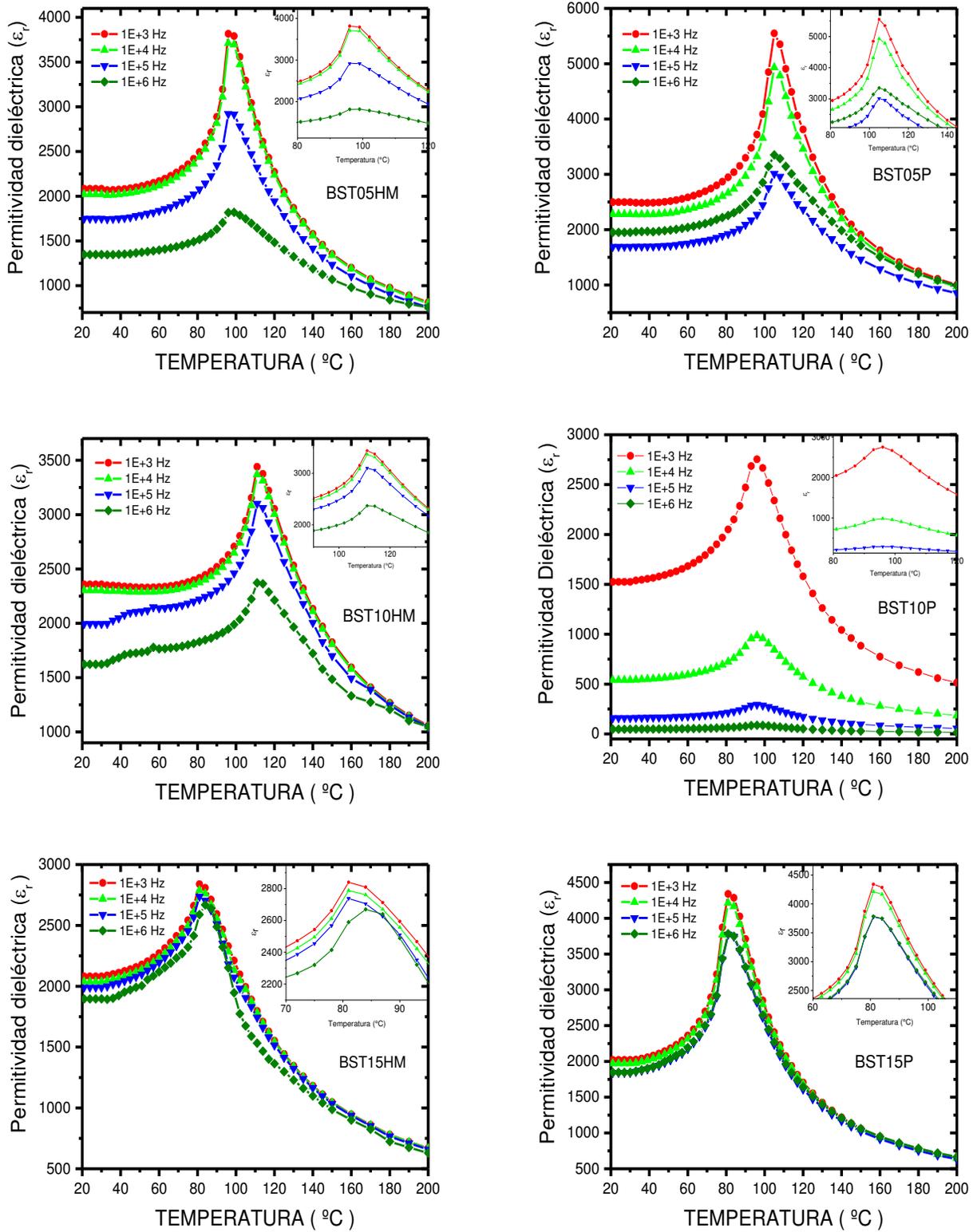


Figura 44.- Medidas de permitividad dieléctrica en cada una de las muestras de BST sintetizadas por ambos métodos.



La Figura 45 y Figura 46 describen el comportamiento de la permitividad dieléctrica a 1kHz en cada una de las composiciones y métodos de síntesis, donde se observa una variación de la temperatura de Curie dependiendo el dopaje. En la Figura 45 se aprecia un comportamiento lineal de la permitividad con forme se aumenta la cantidad de Sr^{2+} en la solución sólida. Sin embargo, en la Figura 46 no presenta este comportamiento aunque podemos afirmar que la composición $x=0.05$ sigue siendo la de mayor valor de permitividad dieléctrica con respecto a las demás composiciones. En cuanto a la Figura 47 se muestran la tangente de pérdida.

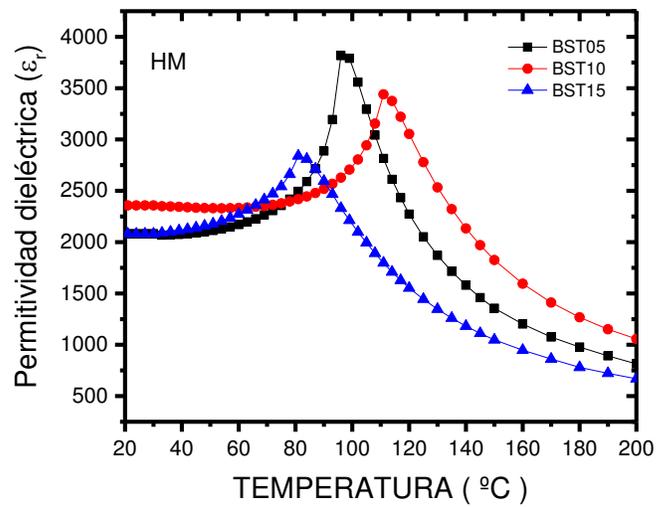


Figura 45. Permitividad dieléctrica a 1 kHz de las muestras sintetizadas por el método de HM.

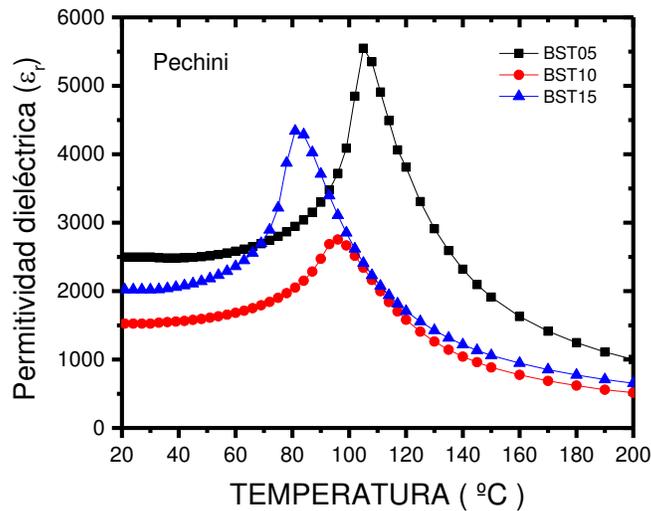


Figura 46. Permitividad dieléctrica a 1 kHz de las muestras sintetizadas por el método de Pechini.

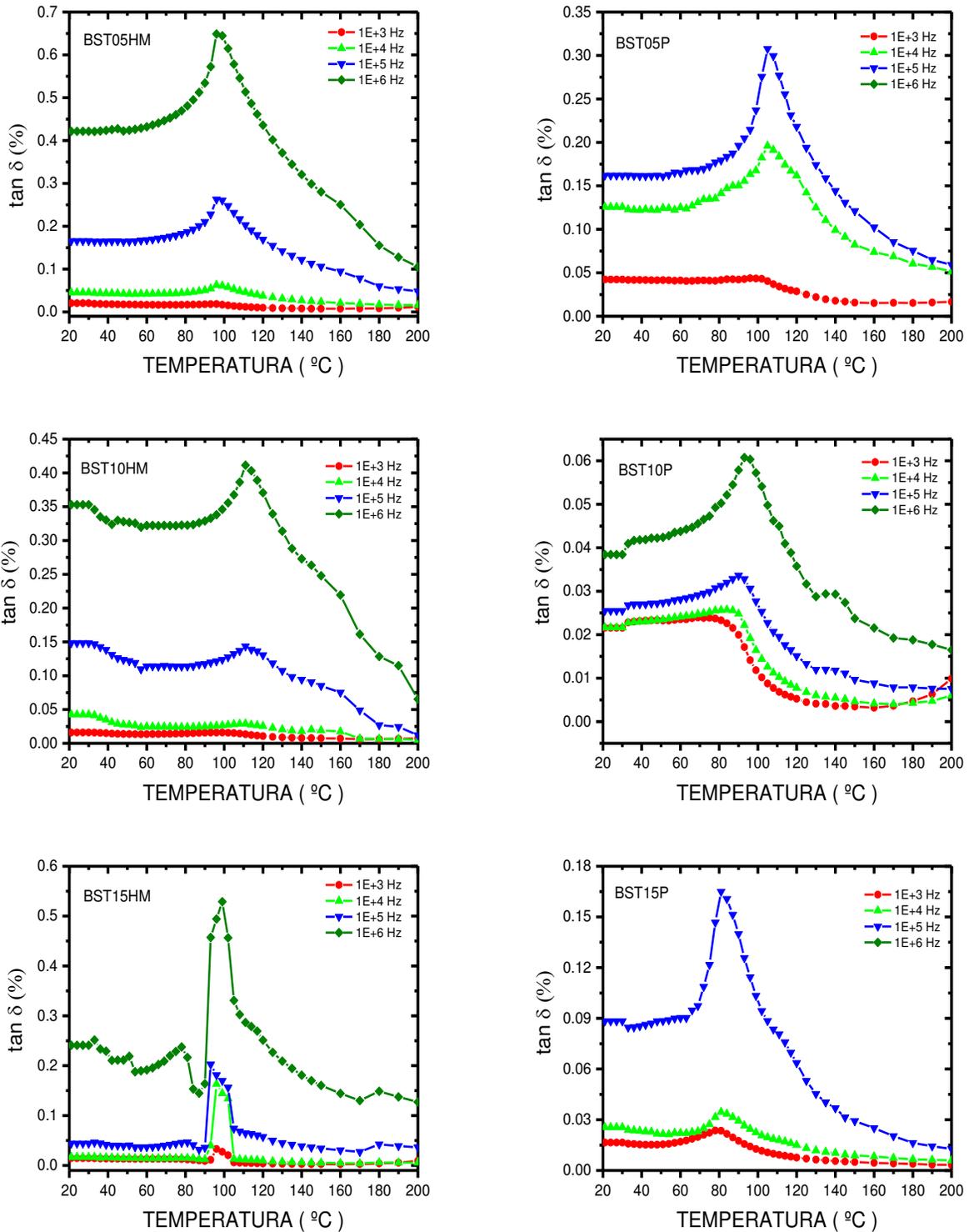


Figura 47. Tangente de pérdida en cada una de las muestras de BST sintetizadas por ambos métodos.



El parámetro γ de la Ecuación 10, que se describe en la sección del marco teórico, da información acerca del carácter de la transición de fase: si $\gamma = 1$ el material muestra una transición de fase normal, sin embargo si $\gamma = 2$ el comportamiento muestra una transición difusa, característica de un compuesto con propiedades relaxoras. El cual se obtiene graficando el inverso de la permitividad para determinar T_m y ε_m y posteriormente el logaritmo de la Ecuación 10.

La Figura 48 y Figura 49 muestran el cálculo del factor γ , donde el valor obtenido para todas las composiciones fue mayor a 1, por lo tanto, se puede afirmar que las soluciones sólidas tienen comportamiento relaxor.

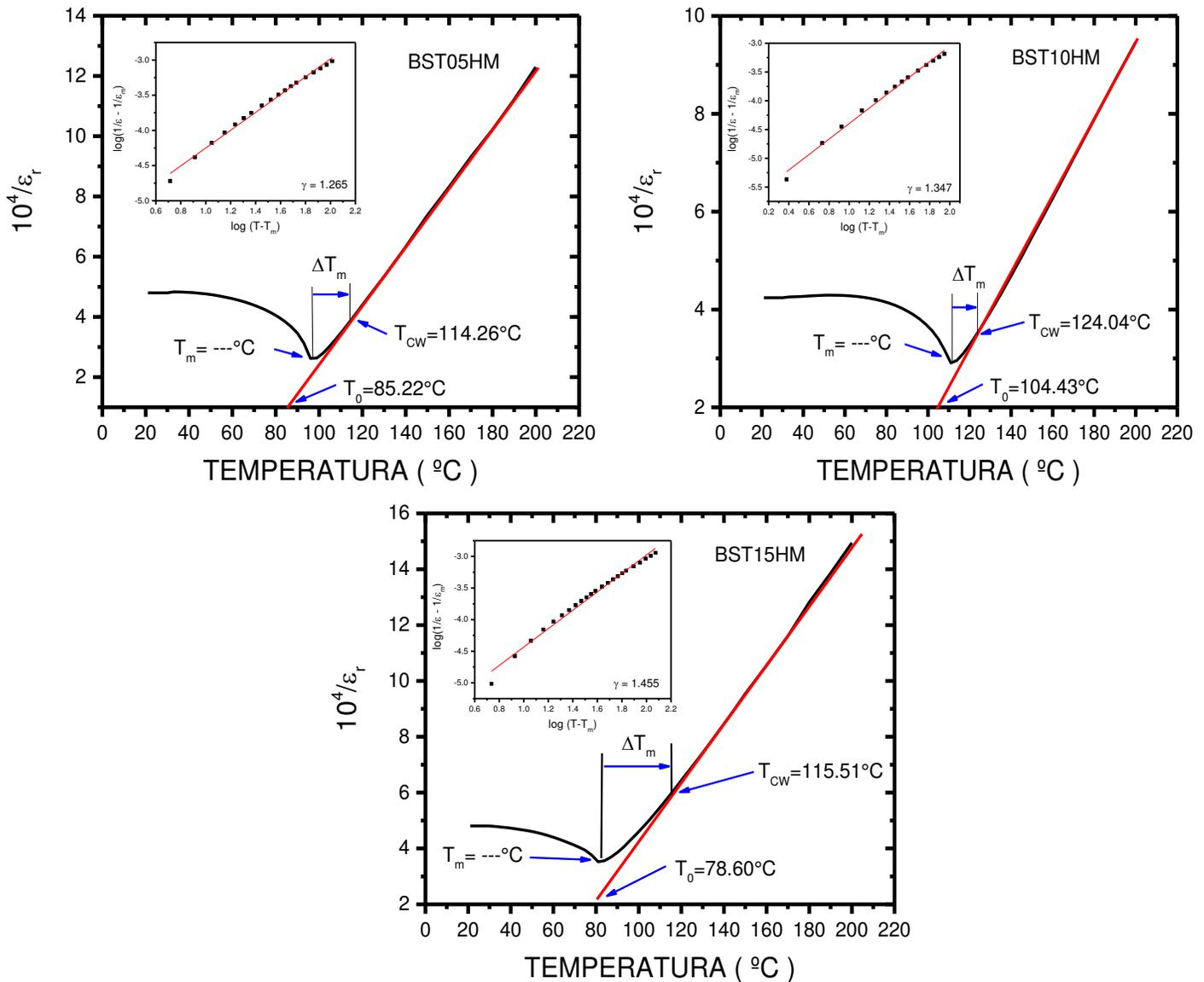


Figura 48. Cálculo de γ para determinar si un material tiene propiedades relaxoras para las muestras sintetizadas por HM.

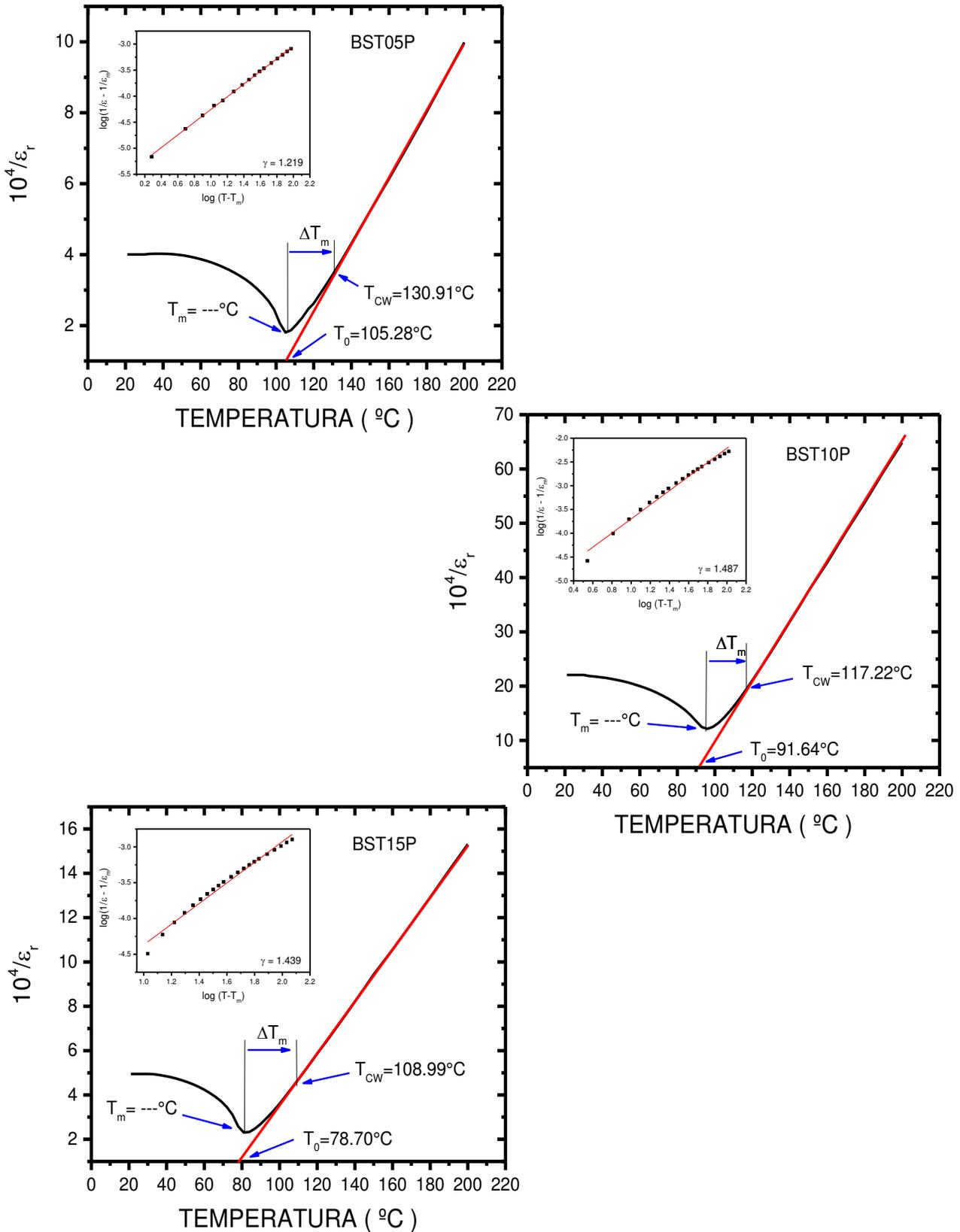


Figura 49. Cálculo de γ para determinar si un material tiene propiedades relaxoras para las muestras sintetizadas por Pechini.

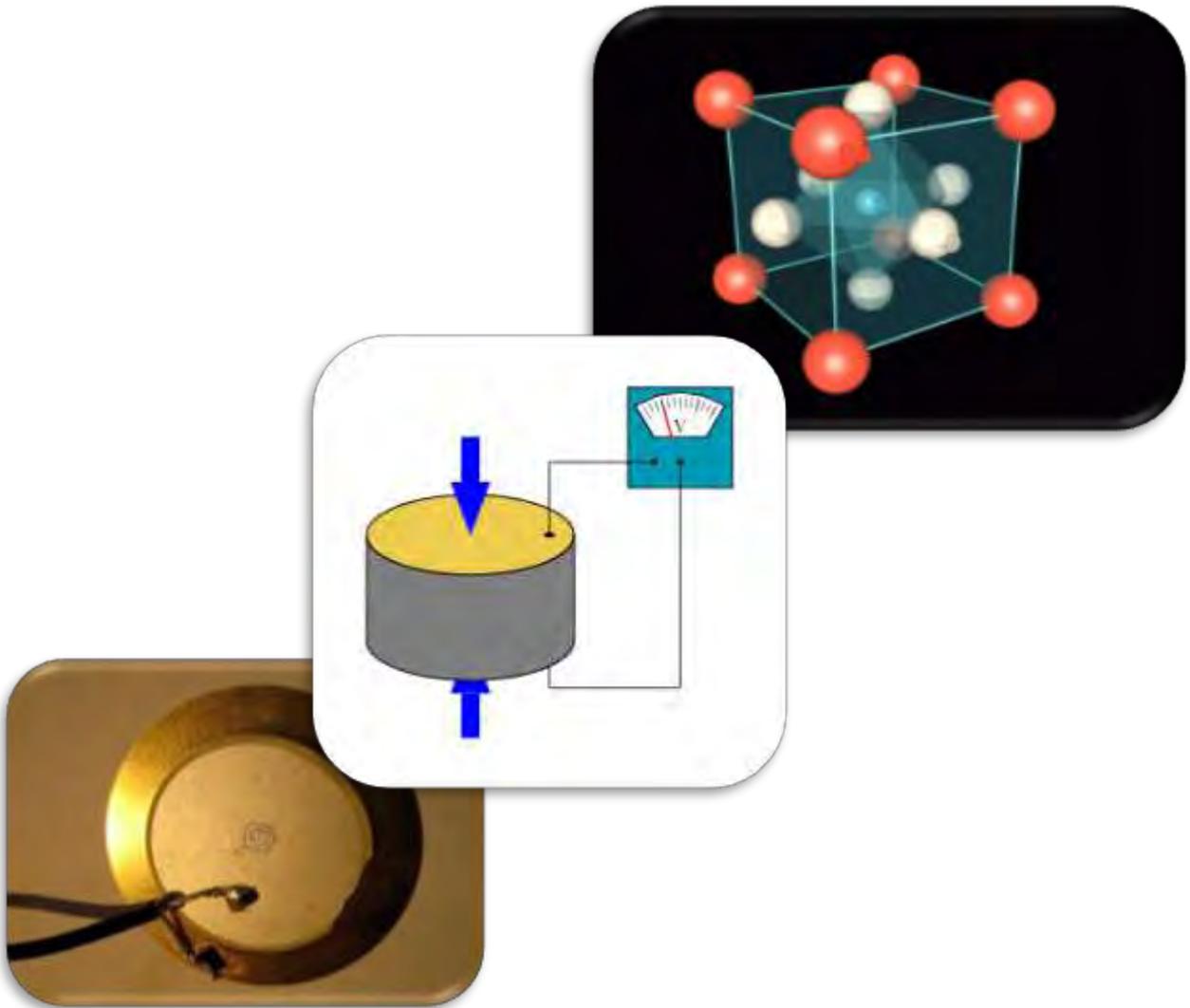


La Tabla 9 muestra el resumen de las propiedades eléctricas medidas de cada una de las soluciones sólidas y la temperatura aproximada a la cual ocurre la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica.

Los compuestos de BST son usados frecuentemente en capacitores y resonadores dieléctricos por su alta permitividad dieléctrica, además de dispositivos térmicos para formación de imagen.

Tabla 9.- Propiedades eléctricas de las soluciones sólidas BST

Método de síntesis	Composición	d_{33} (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	g_{33} (10^{-3} Vm/N)	$\tan \delta$	k_p %	ϵ_r	T_C °C
Pechini	BST05	15	6.07	7.22	0.02	2.72	5531	105
	BST10	16	5.64	7.46	0.02	2.76	2730	95
	BST15	17	5.84	6.46	0.02	2.53	4310	82
HM	BST05	15	5.02	6.80	0.02	2.23	3803	97
	BST10	17	6.19	8.35	0.02	2.63	3432	111
	BST15	34	13.78	1.29	0.03	4.83	2838	82



CAPÍTULO V.

CONCLUSIONES



Las soluciones sólidas de BST ($x= 0.05, 0.10$ y 0.15) se lograron sintetizar por métodos de química suave como lo son Pechini e Hidrotermal asistido por microondas (HM), los cuales permiten obtener compuestos con tamaños de grano nanométrico. Para el método de HM el uso de un mineralizador para activar los puntos de calor dentro del reactor es de gran importancia ya que algunos de los factores que afectan el calentamiento es la concentración de este, además del momento dipolar y constante dieléctrica de la sustancia, entre algunas características. En el caso del método por Pechini la clave fue la formación del quelato con el ácido cítrico y la posterior esterificación con el etilenglicol lo cual permite que la estequiometría sea homogénea.

La caracterización por difracción de rayos X de los polvos cerámicos permitió identificar una fase tipo perovskita sin la presencia de fases secundarias en ambos métodos. Para el método de HM la temperatura de síntesis fue establecida a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un tiempo de treinta minutos. Por otro lado el método de Pechini mostró diferentes temperaturas de síntesis dependiendo la composición de la solución sólida, para $x=0.05$ fue a 700°C , para $x=0.10$ fue a 800°C y para $x=0.15$ fue a 900°C , optando entonces por utilizar solo una temperatura, 900°C , donde las tres muestras se obtuvieron con la fase deseada y con la mínima presencia de BaCO_3 en el BST10 y BST05, pero que con el tratamiento térmico en la sinterización se eliminó.

Las micrográficas de los polvos cerámicos mostraron fases puras y tamaños de grano homogéneo pero que decrecían con la cantidad de dopante en cada solución sólida. En cuanto a las pastillas sinterizadas se observa un alto porcentaje de densificación ya que la presencia de porosidades es muy baja.

Con respecto a las propiedades eléctricas de las muestras se obtuvieron respuestas favorables en los ciclos ferroeléctricos ya que como se esperaba, se presenta polarización remanente en ausencia de un campo eléctrico, formado ciclos de histéresis delgados característicos de materiales ferroeléctricos suaves.

Los análisis de permitividad dieléctrica nos mostró las temperaturas en la que ocurría la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica, que en comparación con el BaTiO_3 , 120°C , disminuye al agregar Sr^{2+} en la solución sólida. Además nos permitió determinar que el material posee propiedades relaxoras, mediante el coeficiente γ .



La comparación entre los métodos no demuestra un cambio significativo en las propiedades, aunque entre cada composición exhibe un aumento en las propiedades eléctricas directamente proporcional al aumento de Sr^{2+} en la solución sólida.

Como trabajo a futuro se propone realizar un análisis más preciso de la estructura cristalina por medio de un refinamiento Rietveld. En cuanto a las composiciones estudiadas de la solución sólida BST sería pertinente estudiar una gama más amplia para observar la tendencia de las propiedades eléctricas conforme aumenta la cantidad de Sr^{2+} , inclusive, adicionar algún otro catión en el sitio B de la perovskita y estudiar el cambio en las propiedades, principalmente piezoeléctricas del material, además de utilizar diferentes temperaturas de sinterización y ver la influencia sobre las soluciones sólidas.

Parte de los resultados de esta tesis fueron publicados en la revista “Materiales Avanzados” (Num. 26, 2016), editada por el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).



Bibliografía

- [1] S. Komarneni and H. Katsuki, "Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 3, pp. 1165–1169, 2010.
- [2] a. Z. Simões, F. Moura, T. B. Onofre, M. a. Ramirez, J. a. Varela, and E. Longo, "Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 508, no. 2, pp. 620–624, 2010.
- [3] R. M. Mahani, I. K. Battisha, M. Aly, and A. B. Abou–Hamad, "Structure and dielectric behavior of nano-structure ferroelectric $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ prepared by sol–gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 508, no. 2, pp. 354–358, Oct. 2010.
- [4] M. M. Rashad, a. O. Turky, and a. T. Kandil, "Optical and electrical properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ nanopowders at different Sr^{2+} ion content," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3284–3291, 2013.
- [5] Y. Liu, "MEMS and BST Technologies for Microwave Applications," University of California, 2002.
- [6] H. V. Alexandru, C. Berbecaru, a. Ioachim, M. I. Toacsen, M. G. Banciu, L. Nedelcu, and D. Ghetu, "Oxides ferroelectric $(Ba, Sr)TiO_3$ for microwave devices," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 152–159, 2004.
- [7] O. P. Thakur, C. Prakash, and D. K. Agrawal, "Microwave synthesis and sintering of $Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3$," vol. 56, no. November, pp. 970–973, 2002.
- [8] A. Ries, a. Z. Simões, M. Cilense, M. a. Zaghete, and J. a. Varela, "Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method," *Mater. Charact.*, vol. 50, no. 2–3, pp. 217–221, 2003.
- [9] H. V. Alexandru, C. Berbecaru, a. Ioachim, L. Nedelcu, and a. Dutu, "BST solid solutions, temperature evolution of the ferroelectric transitions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 1 SPEC. ISS., pp. 354–357, 2006.
- [10] S. B. Deshpande, Y. B. Kholam, and H. S. Potdar, "Microwave-Hydrothermal (MH)



- synthesis of $\text{Ba}(1-x)\text{Sr}(x)\text{TiO}_3$ (BST)," *Ferroelectrics*, vol. 327, no. 1, pp. 39–43, 2005.
- [11] F. Bahri and H. Khemakhem, "Dielectric properties of Bi-doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ceramic solid solutions," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 7571–7575, Sep. 2013.
- [12] J. Li, D. Jin, L. Zhou, and J. Cheng, "Dielectric properties of Barium Strontium Titanate (BST) ceramics synthesized by using mixed-phase powders calcined at varied temperatures," *Mater. Lett.*, vol. 76, pp. 100–102, 2012.
- [13] H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics," *J. Sci. Instrum.*, vol. 34, no. 5, pp. 214–214, 2002.
- [14] L. C. Costa, A. Aoujgal, M. P. F. Graça, N. Hadik, M. E. Achour, A. Tachafine, J. C. Carru, A. Oueriagli, and A. Outzourit, "Microwave dielectric properties of the system $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 17, pp. 3741–3744, Sep. 2010.
- [15] Q. Xu, X.-F. Zhang, Y.-H. Huang, W. Chen, H.-X. Liu, M. Chen, and B.-H. Kim, "Effect of sintering temperature on structure and nonlinear dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics prepared by the citrate method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 11, pp. 1550–1556, Nov. 2010.
- [16] G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: History and technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 1999.
- [17] K. Uchino, "The development of piezoelectric materials and the new perspective," in *Advanced Piezoelectric Materials*, Pennsylvania: Elsevier, 2010, pp. 1–43.
- [18] D. A. O. Guerrero, "Respuesta extrínseca y comportamiento no lineal en materiales cerámicos piezoeléctricos . Tesis Doctoral," Universidad Politécnica de Cataluña, 2008.
- [19] M. Nakamura, C. Sakaki, M. Kimura, T. Konoike, H. Takagi, K. Shirakihara, H. Kimachi, and K. Tanaka, "Effect of Ferroelectric Domain on Fatigue Fracture Behavior in Piezoelectric Ceramics," *Key Eng. Mater.*, vol. 566, pp. 3–6, 2013.
- [20] D. Fasquelle, M. Mascot, and J. C. Carru, "On the research of lead-free material



- challengers for PZT replacement,” *Solid. State. Electron.*, vol. 75, pp. 6–12, 2012.
- [21] J. L. Shang, G. Hu, T. Zhang, Y. Sun, J. Wu, J. H. Chu, and N. Dai, “Construction of $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ - and $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ -Based Optical Microcavities by Chemical Solution Deposition,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 2159–2161, Sep. 2009.
- [22] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3rd ed. México: International Thomson Editores, 1998.
- [23] P. V Pavlov and A. F. Jojlov, *Física del estado sólido*. URSS, 1987.
- [24] M. Mosaddeq-ur-Rahman, G. Yu, K. M. Krishna, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbo, and M. Umeno, “Determination of Optical Constants of Solgel-Derived Inhomogeneous TiO_2 Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry and Transmission Spectroscopy,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 4, pp. 691–697, 1998.
- [25] N. Schubring and et al. (G. Labs), “Charge pumping and pseudopyroelectric effect in active ferroelectric relaxor-type films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 11, p. 1778, 1992.
- [26] A. R. West, *Solid State Chemistry and its application*, Second ed. 2014.
- [27] C. B. C. M. G. Norton, *Ceramic Materials; Science and Engineering*, 2° Edition. New York, 2013.
- [28] W. C. Ralf Riedel, *Ceramics Science and Technology*. Wiley VCH, 2010.
- [29] W. Heywang, K. Lubitz, and W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. 2008.
- [30] M. M. Co, “Piezoelectric Ceramic Sensors (Piezotite ®),” *Ceramics*.
- [31] K. Uchino, *Ferroelectric Device*. New York, 2000.
- [32] J. Hao, W. Bai, W. Li, and and 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,” *Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, pp. 1998–2006, 2012.
- [33] J. F. Fernández and J. de Frutos Vaquerizo, *Introducción a la electrocerámica*.



- Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones, 2003.
- [34] M. H. Badr, L. M. S. El-Deen, a. H. Khafagy, and D. U. Nassar, “Structural and mechanical properties characterization of barium strontium titanate BST ceramics,” *J. Electroceramics*, vol. 27, no. 3–4, pp. 189–196, 2011.
- [35] A. Ioachim, H. V. Alexandru, C. Berbecaru, S. Antohe, F. Stanculescu, M. G. Banciu, M. I. Toacsen, L. Nedelcu, D. Ghetu, a. Dutu, and G. Stoica, “Dopant influence on BST ferroelectric solid solutions family,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 26, no. 5–7, pp. 1156–1161, 2006.
- [36] S. M. Olhero, A. Kaushal, and J. M. F. Ferreira, “Fabrication of Barium Strontium Titanate (Ba 0.6 Sr 0.4 TiO 3) 3D Microcomponents from Aqueous Suspensions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 3, pp. 725–732, 2014.
- [37] V. S. Puli, D. K. Pradhan, B. C. Riggs, S. Adireddy, R. S. Katiyar, and D. B. Chrisey, “Synthesis and characterization of lead-free ternary component BST–BCT–BZT ceramic capacitors,” *J. Adv. Dielectr.*, vol. 4, no. 2, p. 1450014, 2014.
- [38] P. Mp, “Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and,” *U.S. Pat. n° 3,330.697*, 1967.
- [39] S. G. Cho, P. F. Johnson, and R. a. Condrate, “Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process,” *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 11, pp. 4738–4744, 1990.
- [40] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Second Edi. New York.
- [41] C. Mao, X. Dong, T. Zeng, G. Wang, and S. Chen, “Formation and control of mechanism for the preparation of ultra-fine barium strontium titanate powders by the citrate precursor method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 9, pp. 1602–1610, 2007.
- [42] M. . Rahaman, *ceramic processing and sintering*, Second. New York, 2003.
- [43] B. L. HAYes, “Microwave Synthesis–Chemistry at speed of light-CEM.pdf.” CEM publishing, U.S.A., 2012.



- [44] W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramics - An Overview," *MRS Proc.*, vol. 269, p. 3, 1992.
- [45] G. Demazeuz, "Solvothermal Processes : Definition , Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends," *Review*. pp. 999–1006, 2010.
- [46] S. B. Deshpande, Y. B. Kholam, and H. S. Potdar, "Microwave-Hydrothermal (MH) Synthesis of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST)," *Ferroelectrics*, vol. 327, no. 1, pp. 39–43, Oct. 2005.
- [47] J. Prado-Gonjal and E. Morán, "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos," *An. Quím*, vol. 107, pp. 129–136, 2011.
- [48] S. Balaji, D. Mutharasu, N. S. Subramanian, and K. Ramanathan, "A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 15, no. 6, pp. 765–777, 2009.
- [49] M. Gupta and W. W. L. Eugene, "Microwaves and Metals," *Microwaves Met.*, 2011.
- [50] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, and A. Moreno, "Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, pp. 164–178, 2005.
- [51] C. B. C. M. G. Norton, *Ceramic Materials; Science and Engineering*. New York, 2007.
- [52] G. González and M. E. Noguez, *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico por rayos X característicos*, D. R. Facu. Ciudad de México: Comité Editorial de la Facultad de Química, 2009.
- [53] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 44, no. 0. 2003.
- [54] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2005.
- [55] P. Güthner and K. Dransfeld, "Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 9, p. 1137, 1992.



- [56] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim, and K. No, "Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 2001, pp. 1377–1386, 2001.
- [57] A. Gruverman and H. Tokumoto, "On the Imaging Mechanism of Ferroelectric Domains in Scanning Force Microscopy," *Nano Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 93–95, 2001.
- [58] M.-W. Chu, I. Szafraniak, R. Scholz, C. Harnagea, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, "Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites.," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 87–90, 2004.
- [59] Q. Yin, B. Zhu, and H. Zeng, *Microstructure, Property and Processing of Funcional Ceramics*. China: Springer, 2003.
- [60] C. Corporation, "MARS 6. Sistema de reacción por microondas. Soluciones simplificadas," 2012.
- [61] W. Sun and J. Li, "Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate," *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 1599–1602, 2006.
- [62] Z. Chen, J. Huang, Y. Yang, Y. Wang, Y. Wu, H. He, X. Wei, Z. Ye, H. Zeng, H. Cong, and Z. Jiang, "Piezoelectric properties of rhombic LiNbO₃ nanowires," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 19, p. 7380, 2012.
- [63] H. Abdelkefi, H. Khemakhem, G. Vélú, J. C. Carru, and R. Von der Mühl, "Dielectric properties and ferroelectric phase transitions in BaxSr_{1-x}TiO₃ solid solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 399, no. 1–2, pp. 1–6, 2005.
- [64] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, and U. Gösele, "Patterning and switching of nanoscale ferroelectric memory cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 12, p. 1793, 1999.
- [65] S. Dunn, C. P. Shaw, Z. Huang, and R. W. Whatmore, "Ultrahigh resolution of lead zirconate titanate 30/70 domains as imaged by piezoforce microscopy," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 4, pp. 456–459, 2002.



Anexos

PFM

En el análisis por PFM es modificado por dos factores, que afectan la profundidad del campo.[64]

1- La permitividad de los materiales. Desde la intensidad del campo que está en proporción inversa a la constante dieléctrica, alta permitividad conduce a la intensidad del campo eléctrico de bajo dentro de la muestra, por lo tanto, la piezofuerza se encuentra en la capa superficial.

2- Área de contacto. Área mayor de contacto y película ferroeléctrica más delgada ayuda a disminuir la falta de homogeneidad del campo eléctrico inducido por la sonda de PFM, por lo tanto la piezofuerza en la región de la película delgada (menos de 500nm) es mayor que en la película gruesa (más de 1micra). La piezofuerza de películas gruesas refleja estructuras

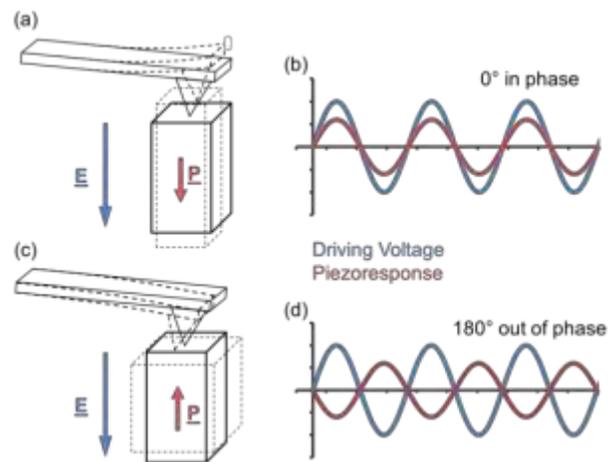


Figura 50.- Esquema de la orientación de la polarización dentro de un dominio, dependiendo la alineación del campo eléctrico.

de dominio en la capa superficial, mientras que la delgada se origina en todo el aporte a través del espesor de la muestra.

La resolución es un parámetro importante en las técnicas microscópicas. En PFM la resolución depende de algunos factores como el diámetro de la sonda, el volumen de la interacción entre la punta y el espécimen, la zona de contacto, la fuerza de contacto y características de la punta. La resolución para PFM se define como la distancia entre dos dominios antiparalelos vecinos, y este es aproximadamente de 8-10 nm. [65]

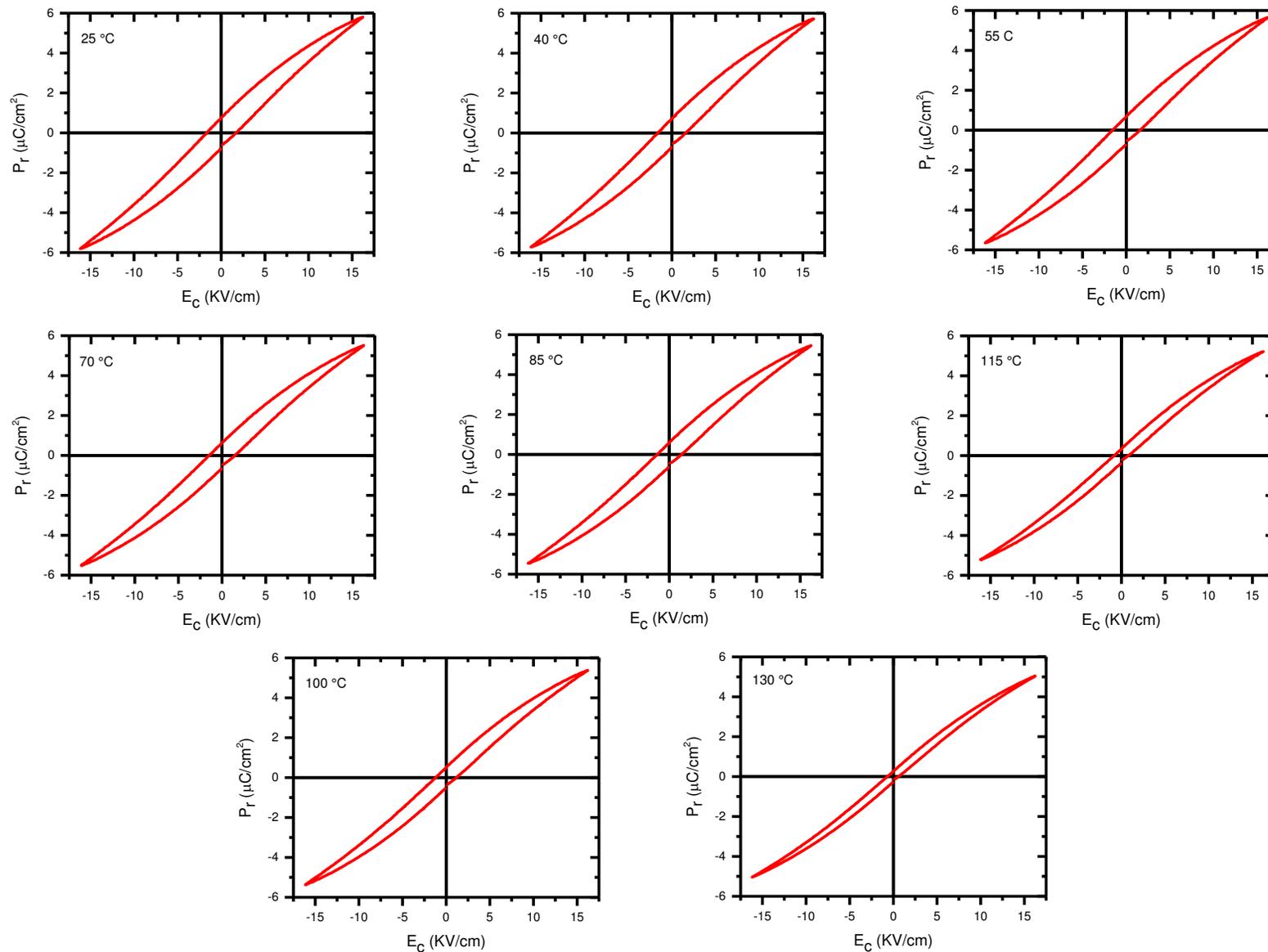


Figura 51. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST05 sintetizado por HM

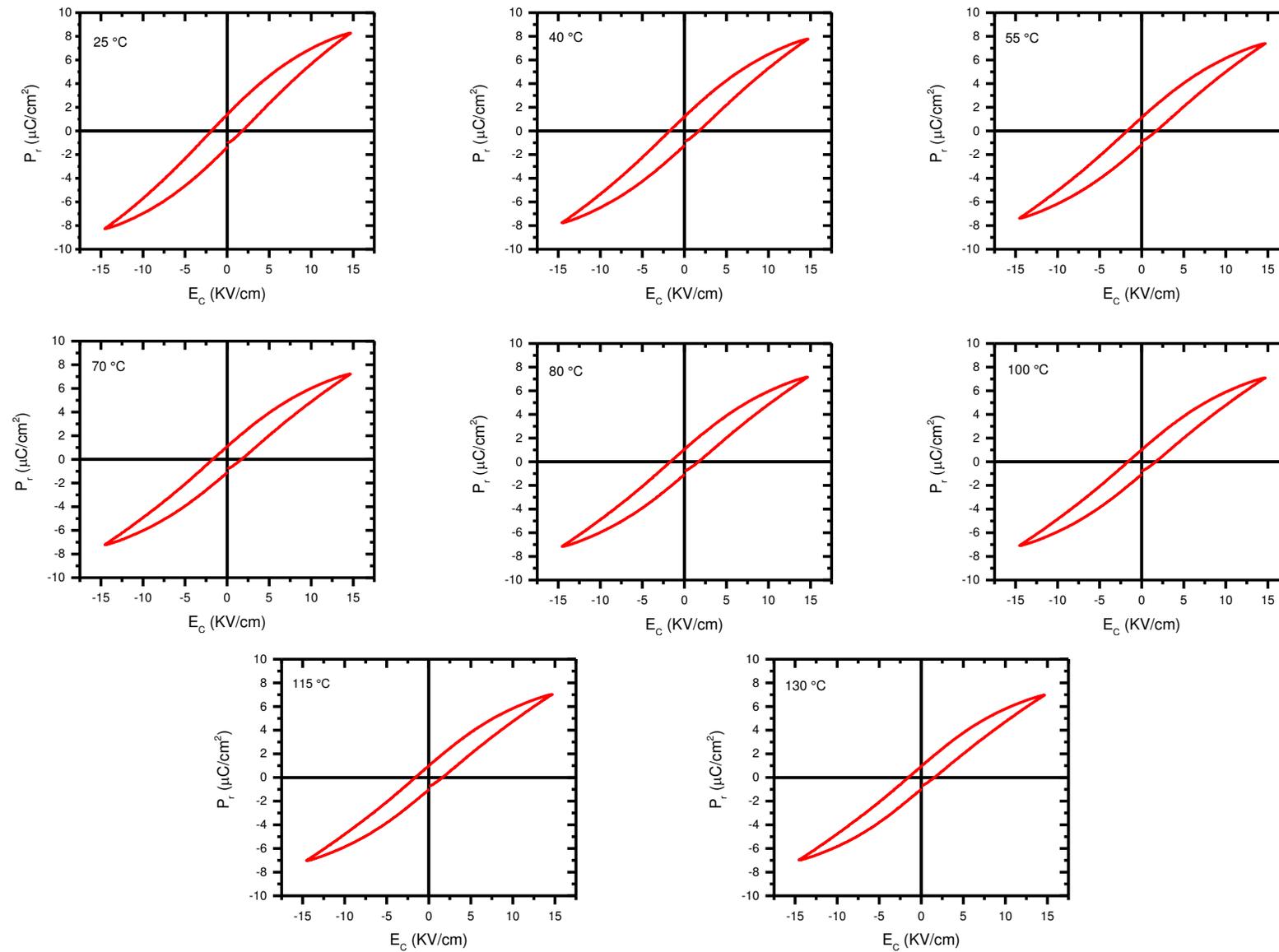


Figura 52. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas para BST05 sintetizado por Pechini

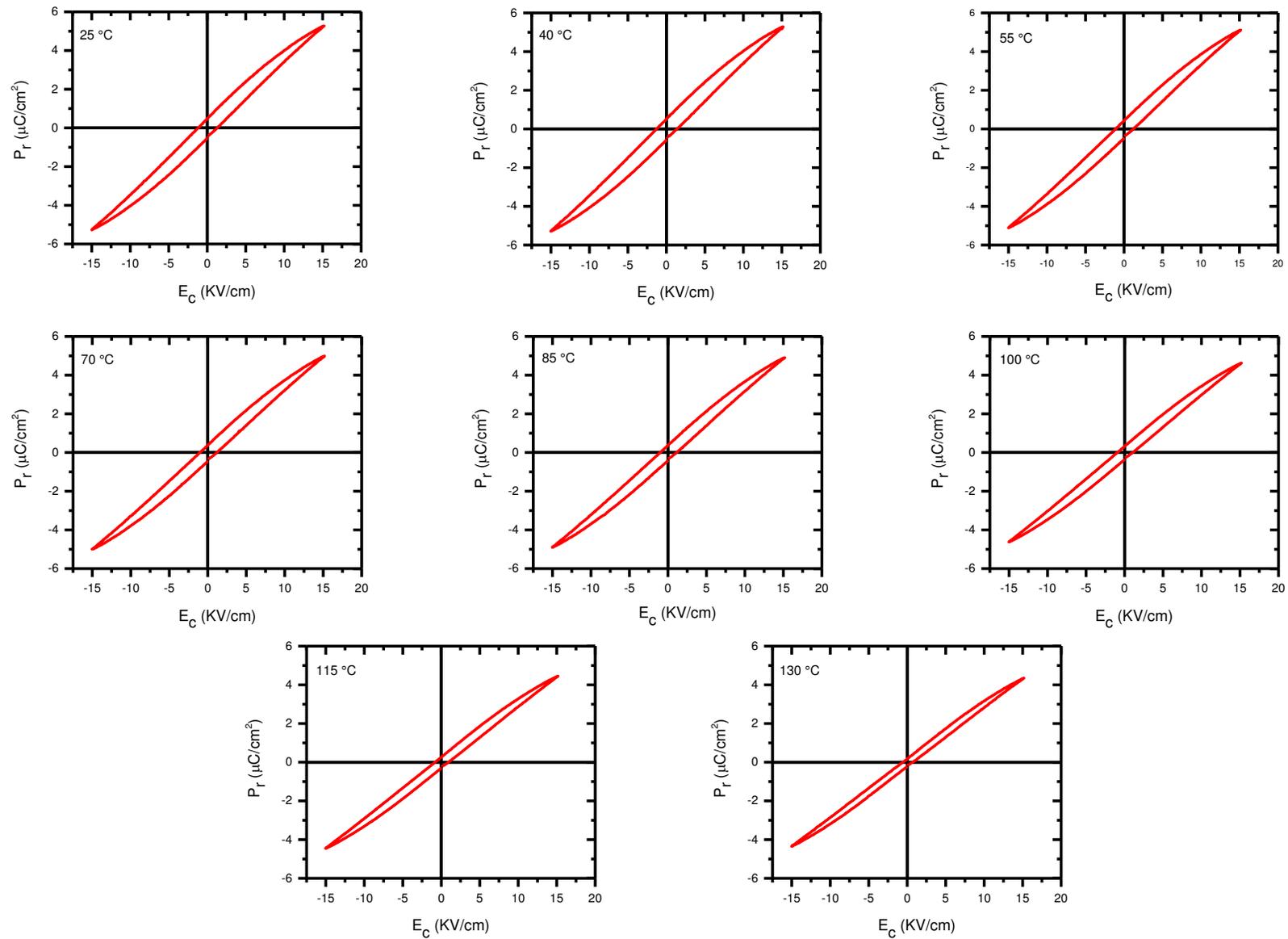


Figura 53. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST10 sintetizado por HM

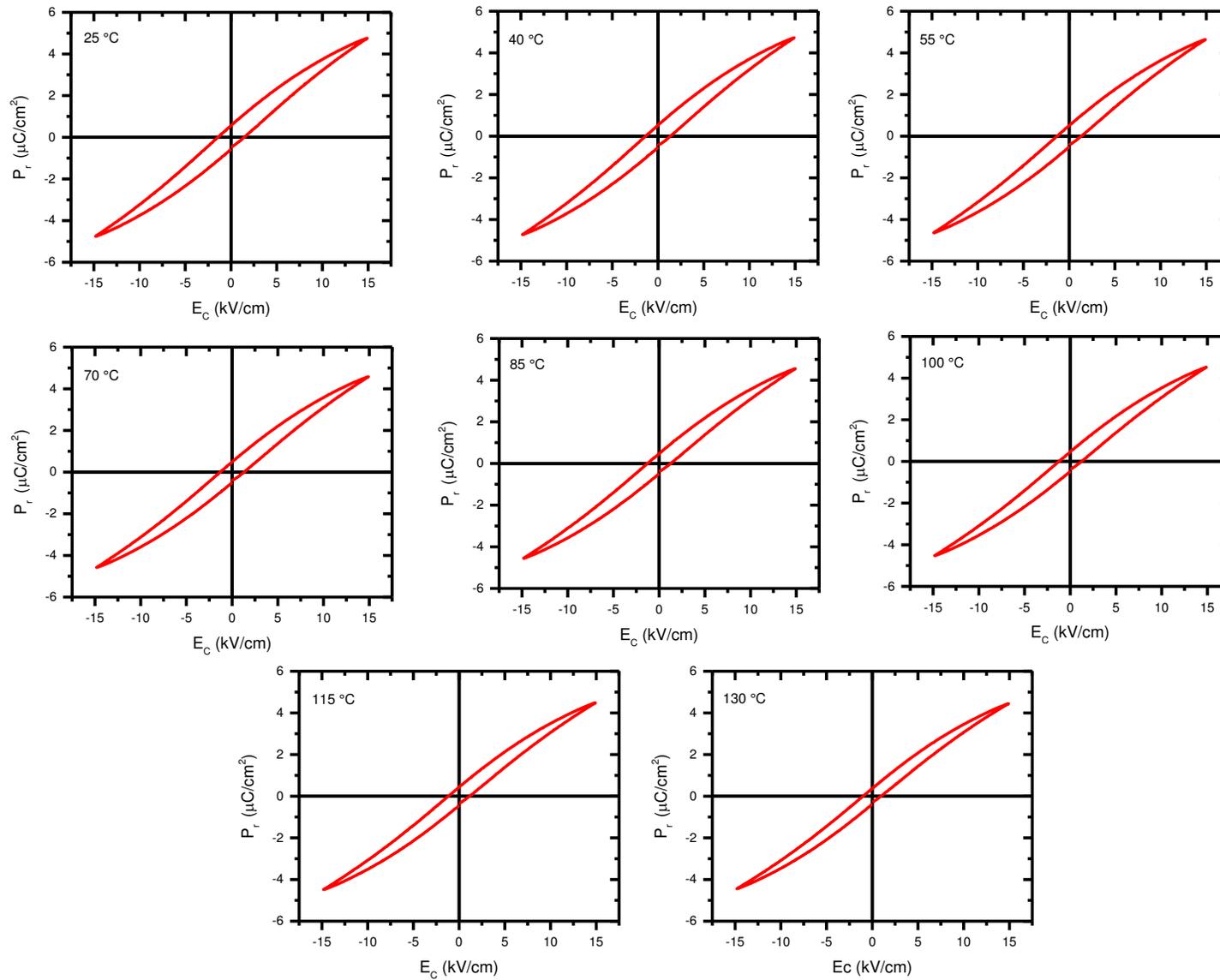


Figura 54. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST10 sintetizado por Pechini

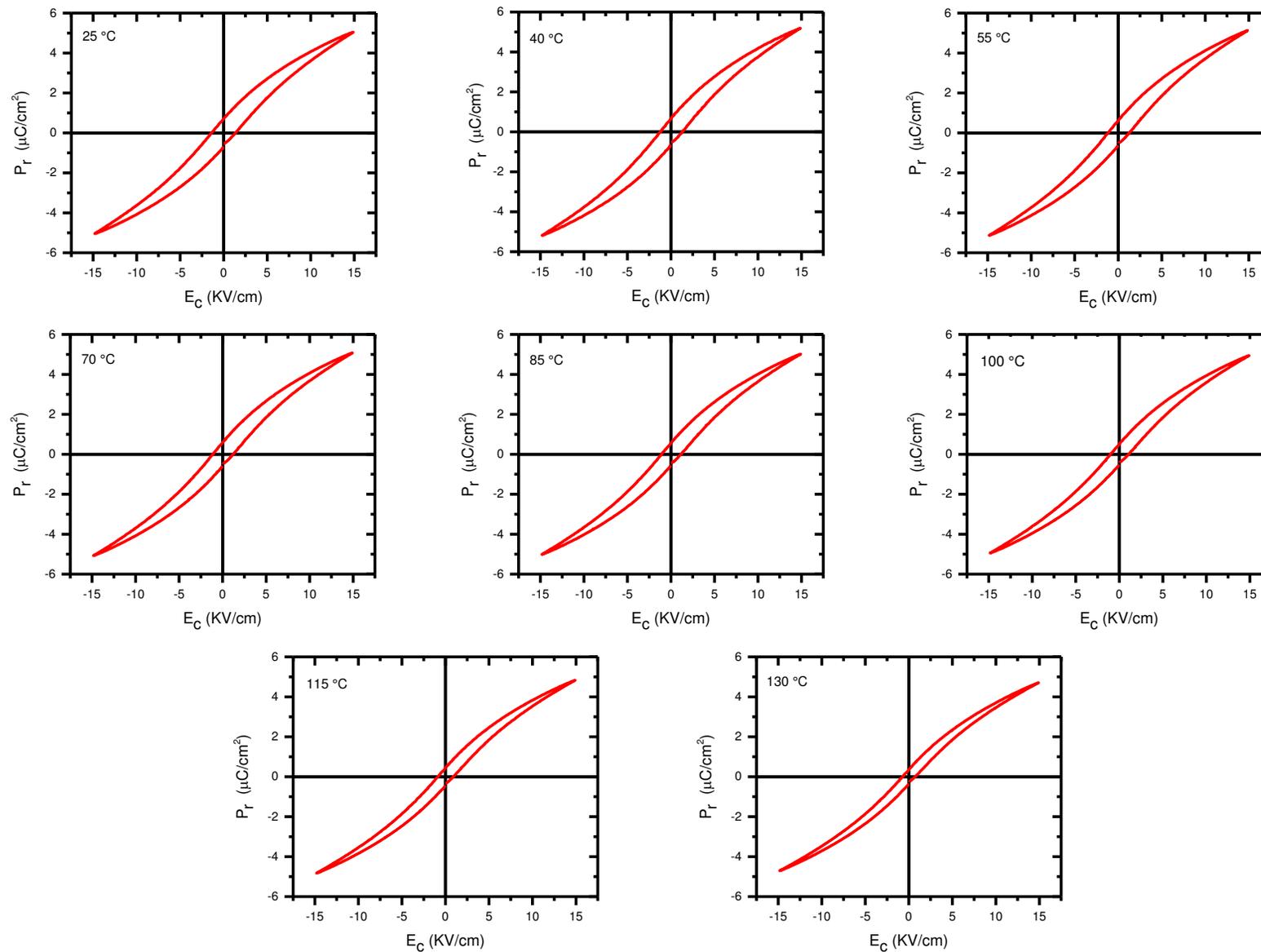


Figura 55. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST15 sintetizado por HM

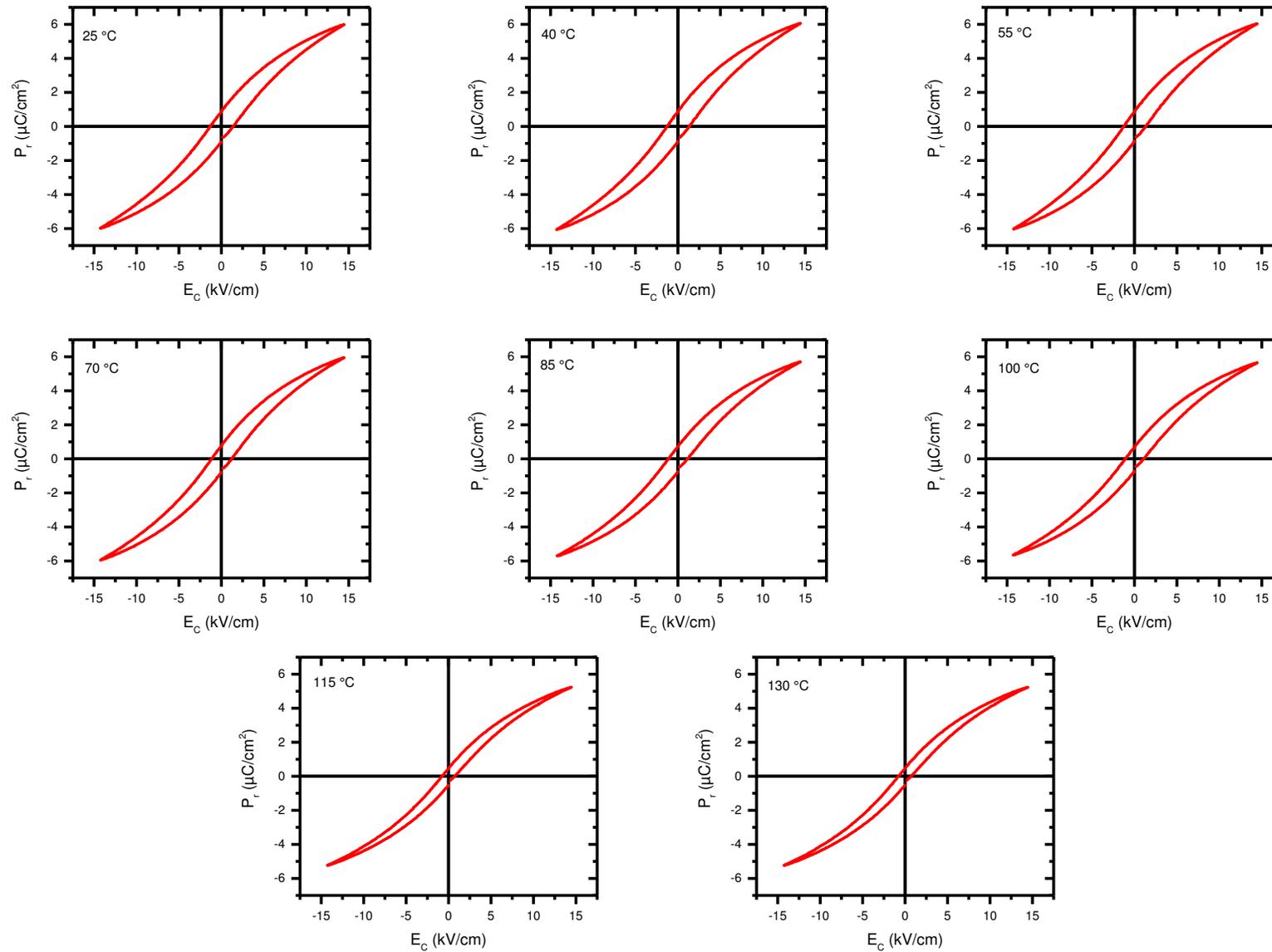


Figura 56. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas del BST15 sintetizado por Pechini