



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

CARACTERIZACIÓN AVANZADA DE MATERIALES CERÁMICOS BCTZ:  
ESTRUCTURA, PROPIEDADES DIELECTRICAS, PIEZOELÉCTRICAS Y  
FERROELÉCTRICAS.

**T E S I S**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**P R E S E N T A**

M EN C. ARMANDO REYES MONTERO

**T U T O R**

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

**C O M I T É T U T O R A L**

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES – UNAM  
DR. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA - IPN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



*Hay hombres que declinan sus fuerzas frente a  
la presión de los demás, otros se quiebran,  
unos más se retiran, pero los hay quienes se  
fortalecen más... usted es de los últimos.*

*Adriana Velásco*

## DEDICATORIAS

A mis padres, Sara Montero Ballinas y Armando Reyes Almazán,

A mis hermanos Antonio y Alfredo,

A Bianca Ivette,

*... a todos ustedes les agradezco su cariño, apoyo y comprensión.*

*Gracias por ser parte de mi motivación día a día.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales, por permitirme hacer uso de sus instalaciones en el tiempo que se ha realizado este trabajo. Al mismo tiempo agradezco al CONACyT por la beca nacional y mixta para la realización de mis estudios de doctorado.

Agradezco a los miembros de mi comité tutorial: Dr. José Gonzalo González Reyes (IIM) y al Dr. Sebastián Díaz de la Torre (CIITEC-IPN) por su apoyo y evaluación durante la realización de este trabajo doctoral.

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón: gracias infinitas por sus consejos, asesoramiento, experiencias (sobre todo en los congresos) y por permitirme ser parte de su grupo de trabajo por casi 7 años. Que sean muchos años de trabajo más...

Dr. Rigoberto López Juárez: gracias por tu gran apoyo y amistad. Has sido y serás un gran guía.

Agradezco a la Dra. Lorena Pardo Mata y al Dr. Klaus Brebøl por su asesoramiento y conocimiento aportado al desarrollo de esta investigación y por las experiencias compartidas durante varios congresos y mi estancia en Madrid. Espero que la experiencia en mi tierra natal Puebla haya sido de su agrado.

Dr. Amador M. González agradezco mucho su apoyo, consejos y su asesoramiento en la comprensión de muchos términos desconocidos en mí. Gracias por las facilidades otorgadas en Madrid y en Limoges.

Agradezco al Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (CSIC) por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante mi estancia de investigación (julio - agosto 2016).

Agradezco enormemente al Dr. Federico González García y al laboratorio de difracción de rayos X T-128 (UAM-I) por todas las facilidades otorgadas para el uso del equipo.

Dr. Guillermo Herrera por tus enseñanzas y apoyo en la caracterización de los materiales electrocerámicos. Asimismo les agradezco, a ti y a tu mamá, por las facilidades otorgadas durante mi semana de estancia en Chihuahua.

A los técnicos Adriana Tejeda, Omar Novelo, Josué Romero y Carlos Flores por su ayuda en la caracterización de los materiales obtenidos.

Agradezco a los doctores: Fernando Rubio Marcos (Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC) y a José Eduardo García (Universidad Politécnica de Catalunya) por también ser parte de este trabajo doctoral. Recuerden que en México tienen a un amigo más.

A mis compañeros de laboratorio: Germán, Salvador, Rodrigo, Jesús, Rubén, Paola y Brenda. Gracias por su amistad y por todos los momentos agradables que hemos compartido a lo largo de estos años. Sin duda alguna, formamos un grupo increíble... y recuerden "la ciencia con paciencia".

A Jonathan, Sergio y Pilar. Les agradezco de todo corazón su amistad y las experiencias compartidas a lo largo de estos 7 años en la Ciudad de México.

A todos aquellos más quienes han sido parte de esta experiencia... G R A C I A S.

*La investigación doctoral realizada resultó en la publicación de artículos en revistas indexadas, presentación en varios congresos internacionales y nacionales, además de la escritura de un capítulo de libro. Este trabajo se realizó con la colaboración de diferentes institutos nacionales (UAM, CIMAV, CIITEC) e internacionales (ICMM-CSIC, ICV, UPM, UPC).*



# ÍNDICE

RESUMEN.....	17
ABSTRACT.....	19
MOTIVACIÓN.....	20
OBJETIVO GENERAL.....	21
OBJETIVOS PARTICULARES.....	21
INTRODUCCIÓN.....	22
LOS MATERIALES ELECTROCERÁMICOS.....	23
LA ESTRUCTURA PEROVSKITA.....	26
Distorsiones estructurales y cambios de fase.....	27
MARCO TEÓRICO.....	29
LA SOLUCIÓN SÓLIDA $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ (BCTZ).....	30
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS BCTZ.....	34
Dieléctricos.....	34
Piezoeléctricos.....	35
Piroeléctricos.....	37
Ferroeléctricos.....	38
METODOLOGÍA.....	41
SÍNTESIS.....	42
Estado sólido (método cerámico).....	42
Método de Pechini (sol-gel modificado).....	43
DIAGRAMA DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	44
Estado sólido.....	44
Método de Pechini.....	45
EL POLVO CERÁMICO.....	46
MOLIENDA Y CONFORMACIÓN.....	47
SINTERIZACIÓN.....	49
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESADO.....	51
Conformado y sinterización de cerámicas tipo BCTZ.....	51
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	52
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.....	53
Difracción de rayos X (XRD) y refinamiento Rietveld.....	53

Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	54
Análisis elemental por discriminación de energía, EDS.....	55
Espectroscopia Raman de alta resolución.....	56
Densidad por el método de Arquímedes .....	58
<b>CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA .....</b>	<b>59</b>
Método iterativo para el cálculo de parámetros eléctricos.....	59
Histéresis Ferroeléctrica.....	61
Método de espectroscopia de impedancias (EIS).....	62
<b>ANÁLISIS DE DATOS .....</b>	<b>64</b>
<b>CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL .....</b>	<b>66</b>
Difracción de rayos X (XRD) .....	66
Estado Sólido .....	66
Método Pechini.....	72
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	75
<b>CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA .....</b>	<b>79</b>
Permitividad dieléctrica.....	80
Proceso de Polarización.....	91
Estudio Ferroeléctrico .....	98
Estudio Piezoeléctrico .....	104
Relajación y conductividad de la muestra.....	118
<b>APLICACIÓN.....</b>	<b>124</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>128</b>
<b>PUBLICACIONES .....</b>	<b>132</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>157</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparativa del factor mecánico de calidad ( $Q$ ) con respecto a la permitividad dieléctrica en diferentes materiales electrocerámicos [2].	24
Figura 2. Valores de permitividad dieléctrica $\epsilon_r$ (a), coeficiente piezoeléctrico $d_{33}$ (b) y factor electromecánico de acoplo $kp$ (c), calculados a temperatura ambiente, en función de su temperatura de Curie [3].	25
Figura 3. Representación de la perovskita: a) catión A al centro, b) catión B al centro de la celda unitaria.	26
Figura 4. Distorsión de la estructura perovskita: a) alargamiento de octaedros, b) movimiento del catión B, c) giro de octaedros.	27
Figura 5. Transformaciones de fase referentes al $BaTiO_3$ , acompañado de los cambios en los parámetros de red [11].	27
Figura 6. Permitividad dieléctrica del $BaTiO_3$ en función de las diferentes estructuras presentes con respecto a la variación en la temperatura del sistema [12].	28
Figura 7. Diagrama de fases para sistemas pseudobinarios: a) BCT-BZT [18] y b) PZ-PT [17].	31
Figura 8. Dependencia de la permitividad dieléctrica en los sistemas BZT y BCT, respectivamente [22].	31
Figura 9. Efecto del tamaño de grano con respecto a la (a) permitividad y (b) pérdidas dieléctricas en cerámicas BCT-BZT con $x=0.15$ [26].	32
Figura 10. Diversos coeficientes piezoeléctricos calculados en función del tamaño de grano (BCT- $x$ BZT $x=0.15$ ) [26].	33
Figura 11. Características eléctricas de cerámicas BCTZ en comparación a otras libres de plomo y base-PZT [18]. Los materiales PZT-5H, PZT-5A, PZT-4 y PZT-8 son los más comerciables dentro de la industria electrónica.	34
Figura 12. Clasificación cristalina de acuerdo a la simetría y al grupo polar del sistema a estudiar.	35
Figura 13. Efecto piezoeléctrico directo: a) material polarizado, b) presión, c) tensión. Efecto piezoeléctrico inverso: d y e) corriente directa, f) corriente alterna [33].	36
Figura 14. Geometrías necesarias para el cálculo de los diferentes parámetros piezoeléctricos [34].	37
Figura 15. Efecto ferroeléctrico en una celda unitaria de $BaTiO_3$ promovido por la dirección de polarización.	38
Figura 16. Representación gráfica de la aplicación de un campo eléctrico y el esfuerzo mecánico sobre un material cerámico policristalino. (a)	

libre de estrés: los granos son no polares producto de la cancelación de los dominios de 180° y 90°. (b) al aplicar un campo eléctrico (E) los dominios de 180° se orientan con respecto a este, produciendo una polaridad neta pero no un cambio dimensional. (c) al incrementar el campo eléctrico los dominios de 90° se orientan y se produce una pequeña elongación de estos (~1%). (d) al aplicar un esfuerzo mecánico (F) los dominios se desorientan produciendo una depolarización en el material [13]. ..... 39

Figura 17. Ciclo de histéresis ferroeléctrica [38]. ..... 39

Figura 18. Representación del mecanismo de reacción en la síntesis por estado sólido [36]. ..... 43

Figura 19. Representación del mecanismo de reacción por el método Pechini [42]. ..... 43

Figura 20. Reacciones químicas propuestas para la síntesis por el método Pechini [43]. ..... 46

Figura 21. Distribución del tamaño con respecto al tiempo para dos diferentes modos de molienda (en molino de bolas) [36]. ..... 47

Figura 22. Diferentes fuerzas presentes en el proceso de molienda de materiales [45]. ..... 48

Figura 23. Relación del tamaño de partícula producido por diferentes tipos de molinos [36]. ..... 48

Figura 24. Principio básico de la molienda planetaria. (a) diseño general de un molino planetario. (b) sección transversal de un recipiente de molienda. .... 49

Figura 25. Etapas del proceso de sinterizado: (a) contacto entre partículas (b) formación de cuellos (c) reducción del tamaño de poros (d) crecimiento de los bordes de grano [50]. ..... 50

Figura 26. Equipo de difracción Bruker D8 advanced. .... 53

Figura 27. Diferentes señales obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM). ..... 54

Figura 28. Representación de la dispersión de energía para el análisis EDS. .... 55

Figura 29. Análisis de elementos producido por EDS. .... 56

Figura 30. Diagrama correspondiente al análisis por espectroscopía Raman. .... 57

Figura 31. Raman Confocal con AFM (ICV-CSIC). .... 57

Figura 32. Balanza con aditamento para el análisis de la densidad de muestras conformadas. .... 58

Figura 33. Captura de pantalla del software usado para la determinación de diversos parámetros piezoeléctricos. .... 59

Figura 34. Módulo y fase calculados a partir de la resonancia de la cerámica en modo radial. .... 60

Figura 35. Perfiles de resonancia correspondientes al modo radial del material cerámico BCTZ. .... 61

Figura 36. Dispositivo para pruebas ferroeléctricas Radiant RT66B. .... 62

Figura 37. Diagrama de fases de las soluciones BCTZ de estudio en el trabajo doctoral. La línea verde toma como referencia el trabajo de Liu y Ren [18]. .... 65

Figura 38. Difractogramas de las muestras BCTZ sintetizadas por estado sólido (sitio A de la perovskita). El acercamiento realizado entre 44-46° muestra el desdoblamiento de la reflexión 200/002 conforme  $Ca^{2+}$  aumenta. .... 66

Figura 39. Perfiles obtenidos del refinamiento Rietveld de la solución sólida BCTZ (ES) en  $x=0.10, 0.15$  y  $0.18$ . .... 68

Figura 40. Relación de las estructuras  $R3m$ ,  $P4mm$  y la distorsión ( $c/a$ ) de la estructura tetragonal en función al contenido de  $Ca^{2+}$  en la muestra. .... 70

Figura 41. Difractogramas de las muestras sintetizadas por estado sólido (sitio B de la perovskita). El acercamiento realizado entre 44-46° muestra la coalescencia del pico de difracción 200/002 conforme  $Zr^{4+}$  aumenta. .... 70

Figura 42. Difractogramas de las muestras sintetizadas por estado sólido (modificando el sitio A y B de la perovskita al mismo tiempo. .... 71

Figura 43. Diagrama de fases correspondiente a las diferentes soluciones sólidas BCTZ (sintetizadas por ES) analizadas en este trabajo de investigación. .... 72

Figura 44. Relación entre el polvo cerámico sintetizado (método Pechini) y pastillas densificadas para muestras  $x=0.10$  y  $0.15$ . .... 73

Figura 45. Difractogramas correspondientes a las cerámicas BCTZ  $x=0.10$  y  $0.15$  sintetizadas por el método de Pechini ( $1275^{\circ}C / 5h$ ). .... 74

Figura 46. Perfiles obtenidos del refinamiento Rietveld de la solución sólida BCTZ (Método Pechini). .... 75

Figura 47. Micrografías realizadas en muestras cerámicas BCTZ sintetizadas por ES: a)  $0.10$ , b)  $0.125$ , c)  $0.15$ , d)  $0.16$ , e)  $0.17$ , f)  $0.18$ . .... 77

Figura 48. Análisis EDS para la muestra  $x=0.18$  demostrando la formación de trazas de  $CaTiO_3$ . .... 78

Figura 49. Micrografías de muestras cerámicas obtenidas por el método Pechini (a)  $x=0.10$  y (b)  $x=0.15$ . .... 78

Figura 50. Permitividad dieléctrica y tangente de pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ ( $x=0.10-0.18$ ) evaluadas a  $1kHz$ . .... 80

Figura 51. Permitividad dieléctrica de las cerámicas BCTZ ( $x=0.10-0.18$ ) que señala la relación de la transición ferroeléctrica-ferroeléctrica ( $R-T$ ) y ferroeléctrica-paraeléctrica ( $T-C$ ) con respecto a la temperatura. .... 81

Figura 52. Diagrama de fases calculado a partir de la  $T_R-T$  y  $T_c$  en muestras BCTZ con  $x=0.10-0.18$ . .... 82

Figura 53. Permittividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ ( $y=0.07, 0.10$ y $0.13$ ) obtenidas a $1\text{kHz}$ . .....	83
Figura 54. Permittividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ modificando ambos sitios de la perovskita ( $1\text{kHz}$ ). .....	84
Figura 55. Permittividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ sintetizadas por el método de Pechini ( $1\text{kHz}$ ). .....	85
Figura 56. Comparativa de la permittividad dieléctrica evaluada en las cerámicas sintetizadas por ES (izq.) y MP (der.) a $1\text{kHz}$ . .....	86
Figura 57. Permittividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ ( $x=0.15$ ) variando la frecuencia. ....	87
Figura 58. Permittividad dieléctrica de la muestra BCTZ $x=0.15$ $y=0.10$ ( $1\text{kHz}$ ) utilizando diferentes temperaturas en el proceso de polarización. ....	88
Figura 59. Permittividad dieléctrica modificando la dirección de la temperatura y en la muestra polarizada / no polarizada en muestras BCTZ $x=0.15$ a $1\text{kHz}$ . ....	89
Figura 60. Permittividad dieléctrica inversa en función de la temperatura ( $1\text{kHz}$ ) y cálculo de la constante $\gamma$ a partir de los datos experimentales de la cerámica BCTZ $x=0.15$ .....	90
Figura 61. Estructura de dominios en la cerámica BCTZ $x=0.15$ ES Las barras de escala son $10\mu\text{m}$ , $5\mu\text{m}$ , $1\mu\text{m}$ y $500\text{nm}$ , respectivamente. ....	91
Figura 62. Evaluación de la estructura de dominios en muestras obtenidas por MP $x=0.10$ . Las barras de escala corresponden a (a) $10\mu\text{m}$ , (b) $5\mu\text{m}$ , (c) $1\mu\text{m}$ y (d) $500\text{nm}$ , respectivamente. ....	92
Figura 63. Evaluación composicional en la estructura de dominios ferroeléctricos del sistema MP ( $x=0.10$ ). .....	93
Figura 64. Evaluación del proceso de polarización del Sistema BCTZ ( $x=0.15$ ) mediante Microscopía Raman Confocal antes y después del proceso de polarización. Las barras de escala de los paneles a, b, e y f son $10\mu\text{m}$ . La Fig. c-d representa los espectros promedios de la fase perovskita antes y después de polarizar. Los insertos de ambos paneles c-d muestra una ampliación de los espectros Raman en el rango de desplazamiento Raman entre $440$ y $640\text{cm}^{-1}$ , donde se localizan los modos adscritos a las vibraciones O-B-O del octaedro $\text{BO}_6$ . Las cerámicas polarizadas exhiben un decrecimiento en el desplazamiento Raman de $\sim 1.4\text{cm}^{-1}$ comparado con la cerámica sin polarizar. La relajación de las tensiones provocadas por el proceso de polarización es evidenciada en los mapas de desplazamiento Raman del modo asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro $[\text{BO}_6]$ de la estructura perovskita (modo 4) antes (e) y después (f) del proceso de polarización. Finalmente, los paneles g y h muestran un análisis estadístico. ....	94

Figura 65. Evaluación del proceso de polarización del sistema BCTZ-Pechini ( $x=0.10$   $y=0.10$ ) mediante microscopía Raman Confocal. Las barras de escala de los paneles a, b, e y f son 10  $\mu\text{m}$ . La Fig. c-d representa los espectros promedios de la fase perovskita antes y después de polarizar. Los insertos de ambos paneles c-d muestra una ampliación de los espectros Raman en el rango de desplazamiento Raman entre 440 y 640  $\text{cm}^{-1}$ , donde se localizan los modos adscritos a las vibraciones O-B-O del octaedro  $\text{BO}_6$ . Las cerámicas polarizadas exhiben un decrecimiento en el desplazamiento Raman de  $\sim 1.4$   $\text{cm}^{-1}$  comparado con la cerámica sin polarizar. La relajación de las tensiones provocadas por el proceso de polarización es evidenciada en los mapas de desplazamiento Raman del modo asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro  $[\text{BO}_6]$  de la estructura perovskita (modo 4) antes (e) y después (f) del proceso de polarización. Finalmente, los paneles g y h muestran un análisis estadístico. .... 96

Figura 66. Histéresis ferroeléctrica y ciclos en forma de mariposa para cerámicas tipo BCTZ sintetizadas por ES (variando el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ )..... 99

Figura 67. Histéresis ferroeléctrica y ciclos en forma de mariposa para cerámicas tipo BCTZ sintetizadas por MP. .... 100

Figura 68. Efecto del campo aplicado y la temperatura del sistema en la polarización de las muestras BCTZ (ES). .... 101

Figura 69. (a) Histéresis ferroeléctrica, (b) capacidad normalizada y (c) efecto de la temperatura en cerámicas tipo BCTZ ES con  $x=0.15$  ..... 103

Figura 70. Efecto del  $\text{Ca}^{2+}$  en los valores de campo coercitivo y polarización remanente en cerámicas ferroeléctricas BCTZ. .... 103

Figura 71. Geometrías utilizadas para el cálculo de constantes piezoeléctricas: a) disco, b) placa. E: dirección del campo eléctrico aplicado, D: diámetro, t: espesor, W: base, L: altura [94]. .... 104

Figura 72. Representación de la muestra cerámica para la medida de constantes piezoeléctricas en modo cizalla. Las muestras procesadas parten de cerámicas conformadas en pastillas (a) con una forma rectangular o cuadrada (b). Estas muestras serán evaluadas en un costado perpendicular al eje de polarización (c) [94]. .... 105

Figura 73. Relación del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  obtenido en cerámicas BCTZ variando el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ ..... 110

Figura 74. Ajuste entre datos experimentales y calculados usando el método de Alemany et al. en la muestra BCTZ  $x=0.15$  ES (modo radial). .... 111

Figura 75. Ajuste entre datos experimentales y calculados usando el método de Alemany et al. en la muestra BCTZ  $x=0.15$  (E.S) (modo espesor). .... 112

Figura 76. Resonancias en modo cizalla: electrodos de polarización y medida colocados, solo electrodos de medida, en cerámicas BCTZ  $x=0.15$  (ES) ..... 113

Figura 77. Ajuste entre datos experimentales y calculados usando el método de Alemany et al. en la muestra BCTZ  $x=0.15$  (ES) (modo cizalla). ..... 115

Figura 78. Variación de los diferentes modos de acoplo (cizalla) con respecto a la disminución en el espesor de la muestra BCTZ (ES)  $x=0.15$ . ..... 116

Figura 79. Relación  $R^2$  con respecto al espesor de la muestra BCTZ  $x=0.15$  ES para el cálculo de coeficientes piezoeléctricos en modo cizalla. .... 116

Figura 80. Relación de diferentes coeficientes piezoeléctricos (BCTZ  $x=0.15$  ES) en relación al espesor de la muestra. .... 117

Figura 81. Fenómeno de relajación (visto en permitividad y pérdidas dieléctricas, respectivamente) presentes en cerámicas BCTZ ES  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  posterior a la TC de cada material. .... 118

Figura 82. Proceso de relajación dieléctrica al variar la frecuencia. Proceso calculado en la cerámica BCTZ  $x=0.15$ . .... 119

Figura 83. Proceso de relajación en cerámicas BCTZ (ES)  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  y su variación con respecto a la temperatura. .... 120

Figura 84. Ajuste utilizando la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación para cada muestra. .... 121

Figura 85. Diagramas  $Z'$  vs  $Z''$  para diferentes composiciones de BCTZ (ES): (a)  $x=0.10$ , (b)  $x=0.15$ , (c)  $x=0.18$ . .... 122

Figura 86. Relación de los procesos conductivos y el circuito equivalente (a) asociado a ellos en cerámicas BCTZ  $x=0.15$  (a  $420^\circ\text{C}$ ). (b) Energía de activación calculada para cada proceso conductivo. .... 123

Figura 87. Buzzer cerámico con materiales BCTZ (ES)  $x=0.15$ . .... 125

Figura 88. Voltaje generado en cerámicas: PZT (izq.) y BCTZ  $x=0.15$  (der.). ..... 126

Figura 89. Diseño del circuito electrónico usado en pisos piezoeléctricos. .... 126

Figura 90. Piso piezoeléctrico diseñado en una placa de acrílico. .... 127



# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros estructurales calculados para las diferentes composiciones $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ sintetizados por ES .....	69
Tabla 2. Parámetros estructurales calculados para diferentes composiciones $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ . El porcentaje de fases obtenido además del factor de tolerancia y del diagrama ponderado, también son incluidos. ....	75
Tabla 3. Tamaño de grano obtenido en muestras BCTZ (ES y MP). ....	79
Tabla 4. Parámetros dieléctricos calculados para cerámicas BCTZ manteniendo el contenido de $Zr^{4+}$ $y=0.10$ .....	91
Tabla 5. Modos Raman y las simetrías asignadas a la fase tetragonal del sistema $BaTiO_3$ . ....	97
Tabla 6. Valores reales e imaginarios de coeficientes de rigidez elástica calculados en cerámicas BCTZ obtenidas. ....	106
Tabla 7. Valores reales e imaginarios de coeficientes de acoplo elástico calculados en cerámicas BCTZ obtenidas por estados sólido. ....	107
Tabla 8. Coeficientes piezoeléctricos calculados en cerámicas BCTZ obtenidas por estados sólido. ....	108
Tabla 9. Coeficientes de acoplo electromecánico calculados en cerámicas BCTZ obtenidas por estados sólido. ....	109
Tabla 10. Parámetros correspondientes al proceso de relajación en materiales cerámicos BCTZ (ES) .....	120

## RESUMEN

La presente tesis doctoral abarca el estudio de materiales cerámicos libres de plomo  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  BCTZ los cuales presentan una alta funcionalidad para diversas aplicaciones tecnológicas. A partir de diferentes métodos de síntesis y de una caracterización avanzada de sus propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas, esta solución sólida surge como un candidato óptimo para sustituir al ampliamente utilizado circonato-titanato de plomo (PZT). Por primera vez en México, se presenta un estudio completo de coeficientes piezoeléctricos, especialmente el del modo cizalla. El conocimiento de estas variables permitirá la aplicación de estos materiales en sensores o actuadores (a micro o nano escala) y en dispositivos de alta precisión.

Partiendo de las condiciones óptimas de síntesis, sinterización y procesamiento, detalladas en la tesis de maestría, se obtuvieron polvos cerámicos y materiales densos libres de fase secundaria y con estructura perovskita. La caracterización estructural y microestructural de la solución sólida se realizó empleando diversas técnicas como: difracción de rayos X (DRX), refinamiento Rietveld y microscopía electrónica de barrido (SEM). En la primera parte de la investigación, se analizó la influencia que tiene la incorporación de los iones de  $Ca^{2+}$  y  $Zr^{4+}$ , en la estructura cristalina, y el efecto que produce la variación del método de síntesis en el polvo cerámico obtenido. Las cerámicas BCTZ presentan una transición de fase (romboédrico/tetragonal) conforme se varía el contenido de  $Ca^{2+}$  (sitio A) y  $Zr^{4+}$  (sitio B) en el sistema. En  $x=0.15$   $y=0.10$  se estima la región de la fase morfotrópica (MPB) donde coexisten diferentes fases cristalinas y se promueve una mayor distorsión de la celda. El método de síntesis, a su vez, influye directamente sobre el tamaño y forma de grano obtenido. Conforme a esto se pudieron conformar materiales cerámicos altamente densos (mayor al 95%).

La caracterización dieléctrica, piezoeléctrica y ferroeléctrica de las cerámicas BCTZ fue realizada posteriormente al proceso de polarización. El comportamiento de la permitividad dieléctrica demuestra que la adición del  $Ca^{2+}$  (en  $y=0.10$ ) incrementa el criterio de estabilidad correspondiente a la temperatura de la fase tetragonal, además de promover una mayor capacidad dieléctrica. La temperatura de Curie ( $T_C$ ) se mantiene aproximadamente constante, mientras que las temperaturas correspondientes a las fases ferroeléctricas romboédrico/tetragonal ( $T_{R-T}$ ) disminuyen. La incorporación de  $Zr^{4+}$  (en  $x=0.15$ ) reduce la transición  $T_C$  del material, ensancha el máximo de permitividad y promueve un efecto relaxor en el material. Estas dos últimas características suceden, de igual forma, al reducir el tamaño de grano de la cerámica. Las pérdidas dieléctricas en todas las cerámicas BCTZ son menores al 1%.

Las diferencias existentes entre los máximos de permitividad dieléctrica varían con respecto a la temperatura y el proceso de polarización. La formación de una histéresis térmica (BCTZ  $x=0.15$   $y=0.10$ ) asocia una transición de primer orden (ferroeléctrica/paraeléctrica) mientras que las diferencias entre el material polarizado y no polarizado relaciona la distorsión

que se sucede en la celda cristalina. Por medio de caracterización Raman se demostró que el proceso de polarización reduce las tensiones existentes en la estructura cristalina del material.

El comportamiento ferroeléctrico de las cerámicas BCTZ es de tipo suave, caracterizado por campos coercitivos ( $E_C$ ) bajos y una elevada polarización remanente ( $P_r$ ). En la región de la MPB, para muestras en ES, se maximizan los valores de  $E_C$  y  $P_r$  y disminuye conforme  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  aumenta, mientras que para cerámicas sintetizadas del MP disminuye. De igual forma, un tamaño de grano homogéneo, derivado del método de síntesis, refleja una respuesta ferroeléctrica óptima en el material. Todas las cerámicas BCTZ sintetizadas mostraron una polarización de saturación al aplicar un voltaje de 3 kV/mm. Los ciclos de histéresis en forma de mariposas representan el porcentaje de tensión que sufre el material bajo la acción de un campo eléctrico externo, reflejando la relación que estos materiales tienen con el efecto piezoeléctrico inverso.

La caracterización piezoeléctrica se realizó en diferentes modos resonantes: radial, espesor y cizalla; este último involucró la polarización del material en una dirección y el cálculo de sus propiedades en otra (usando una geometría rectangular). En la región de la MPB ( $x=0.15$ ), para muestras en estado sólido, se maximizan las propiedades piezoeléctricas producto de una mayor cantidad de direcciones que facilitan la orientación de dominios (6 tetragonal, 8 romboédrico). En cerámicas sintetizadas por el método de Pechini fue posible alcanzar elevadas propiedades piezoeléctricas producto de la homogeneidad en el tamaño de grano sin embargo, estas disminuyen conforme aumenta.

El cálculo de los coeficientes para el modo cizalla manifiestan una desviación periódica. Esto resulta por los diferentes modos de acoplo que existen en el material (resonancias laterales). Para este modo no existen estudios previos realizados en cerámicas BCTZ debido a la dificultad que existe en la preparación de las muestras; sin embargo, los resultados obtenidos demuestran un adecuado desacoplo de las resonancias para los perfiles correspondientes de la admitancia. Mediante el empleo de circuitos eléctricos equivalentes se facilitó la representación e interpretación de las propiedades eléctricas de las cerámicas BCTZ con respecto a los procesos conductivos.

La parte final de este trabajo doctoral muestra el prototipo de una aplicación en la que participan cerámicos BCTZ sintetizados por ES Este diseño fue desarrollado por la alumna M en Arq. Michell Serrano López (Posgrado de Arquitectura-UNAM) en el cual se evalúa la funcionalidad de los materiales cerámicos BCTZ ( $x=0.15$   $y=0.10$ ) como generadores de energía en pisos piezoeléctricos.

El resultado de esta investigación demuestra que los materiales electrocerámicos BCTZ resultan ser elementos funcionales para el diseño de productos tecnológicos los cuales buscan satisfacer requerimientos dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos además de que contribuyen con cuidado del medio ambiente al no tener ningún elemento tóxico.

## ABSTRACT

Electroceramics with perovskite structure are important materials used in many electronic devices (such as sensors, actuators, resonators, etc.). The most widely used material is based on lead titanate zirconate  $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3$  solid solution: PZT. Despite of its good piezoelectric and ferroelectric properties, achieved by modifying their structure with numbers dopants, during the last two decades, directives for environmental protection restrict its use due to its high toxicity. Since that time, there has been a large worldwide research effort to develop new ecological, lead-free, compositions that can replace PZT.

In analogy to the characteristics of the PZT phase diagram, which presents a Morphotropic Phase Boundary (MPB), between tetragonal and rhombohedral phases, many studies have been made. MPB are crucial for obtaining enhanced electric properties in ceramic materials. Barium titanate (BT), a classical lead-free ferroelectric, has been widely reviewed. Despite its high dielectric properties, its piezoelectric and ferroelectric characteristics cannot compete with those of commercial PZT ceramics.

Many chemical substitutions of the A and/or B sites of the BT structure have been made to tailor the electrical properties by the appropriated shifting the transition temperatures. Dopants such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  enhances the dielectric, piezoelectric and ferroelectric activity as  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  (BCTZ) composition is placed near the vicinity of MPB. The coalescence of two ferroelectric phases lowers down the energy barrier between them, facilitating the rotation grade of the polarization vector.

Nowadays conventional solid-state route is used for many electroceramic synthesis despite of its elevated temperature and time ranges. As an alternative to this chemical synthesis process and to reduce the processing temperatures, the Pechini method is used. The well shaped grain and effective densification of the ceramic material promotes the enhancement of the electrical characteristics.

An advanced electrical characterization for ceramics was performed to analyze how dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties are related to the structure and microstructure of the solid solution. The effects promoted using different synthesis and sintering temperatures over the structure, microstructure and electrical properties (over a wide range of temperatures and frequencies) are discussed. The complete electrical characterization was done to perform a device design.

## MOTIVACIÓN

La creciente demanda en el desarrollo de nuevas tecnologías, impulsada por el mejoramiento y la preservación del medio ambiente, ha sido el principal detonante para explorar el uso de materiales alternativos en la creación de nuevos dispositivos electrónicos. Dentro de esta generación de componentes, las electrocerámicas BCTZ surgen como materiales capaces de “adaptarse” en un amplio intervalo de usos técnicos y, en específico, como candidatos óptimos para sustituir cerámicas base plomo  $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT). Sus excelentes propiedades eléctricas vienen impuestas por una estrecha relación que existe entre sus características estructurales y microestructurales, además de la manipulación de diversas variables (temperatura, presión y tiempo) usadas durante su procesado. Para el diseño y funcionalidad de estos materiales en sistemas eléctricos no solo debe de tomarse en cuenta una sola característica; el material debe de cumplir con un amplio marco de especificaciones que implique una integración de diferentes variables dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas.

## OBJETIVO GENERAL

Analizar y evaluar las características dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas en cerámicas BCTZ con relación al método de síntesis empleado, la estructura y la microestructura del material.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener cerámicas BCTZ utilizando dos métodos de síntesis diferentes: estado sólido y método Pechini.
- Analizar el efecto que tiene la incorporación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  (en el sitio A y B, respectivamente de la estructura del  $\text{BaTiO}_3$ ) en las propiedades finales del material.
- Indicar las características que el método de síntesis ofrece con relación a la microestructura y propiedades eléctricas de las cerámicas BCTZ.
- Calcular los parámetros dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos del material en función de la temperatura y la frecuencia.
- Identificar los fenómenos relacionados a la conductividad y relajación eléctrica de las cerámicas BCTZ.
- Evaluar el uso de las cerámicas BCTZ como elementos tecnológicos para la generación de energía.

# I NTRODUCCIÓN

Cada época histórica ha estado marcada por los diferentes materiales que han contribuido al desarrollo de varias civilizaciones. Dentro de este contexto, la cerámica ha sido un elemento vinculado con el origen y progreso de casi todos los pueblos. Con el paso del tiempo, la evolución de los métodos y la creación de nuevas tecnologías se ha buscado promover el mejoramiento de las propiedades en varias cerámicas modernas, en donde, la investigación a detalle de sus características mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas permitan explorar nuevos diseños y usos en la generación de dispositivos tecnológicos avanzados.

## LOS MATERIALES ELECTROCERÁMICOS

A pesar de contar con un alto grado de fragilidad, las cerámicas tradicionales son valoradas por su elevada estabilidad térmica, mecánica y resistencia a la corrosión [1]. En la antigüedad, el término griego *keramos* no solamente involucraba a los diferentes métodos y procesos que eran empleados para su producción, sino que también, hacía referencia a todos los recipientes y/o utensilios elaborados a partir de arcilla y sílice. El conformado de estos materiales se realizaba de forma manual y, mediante el empleo de hornos tradicionales, se completaba el proceso de cocción. Hoy en día, la industria cerámica continúa siendo un mercado muy importante a nivel mundial ya que el estudio y mejoramiento de sus propiedades químicas, físicas y estructurales ha permitido desarrollar materiales específicos con propiedades únicas: cerámicas avanzadas.

La electrocerámica relaciona tres aspectos fundamentales: la microestructura, el tamaño y la forma de grano. Estas características, aunado a diversas variables usadas durante su procesado (temperatura, tiempo y presión), modifican de forma directa la respuesta eléctrica que presente el material. Conforme a esto, el estudio de diversos fenómenos (estructurales y microestructurales) será parte fundamental en el desarrollo de nuevos elementos con miras a diferentes aplicaciones tecnológicas (capacitores, sensores, termistores, sustratos, aisladores, etc.), donde se tenga un mejor referente de sus propiedades eléctricas [1].

La generación y empleo de materiales electrocerámicos no solamente está en función de sus propiedades. Muchas son las regulaciones<sup>1</sup> que prohíben el uso de cierto tipo de elementos y aditivos, tales como el plomo. Pese a sus elevadas características eléctricas, este elemento resulta ser altamente tóxico para el medio ambiente, debido a los vapores que son liberados durante su proceso de síntesis. Derivado de esto, la investigación hacia diferentes tipos de soluciones sólidas ha ido en aumento con la finalidad de crear materiales sustitutos con características dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas óptimas.

---

<sup>1</sup> Por ejemplo: WEEE (Waste from electrical and electronic equipment), RoHS (Restriction of Hazardous Substances) y ELV (end-of life vehicles).



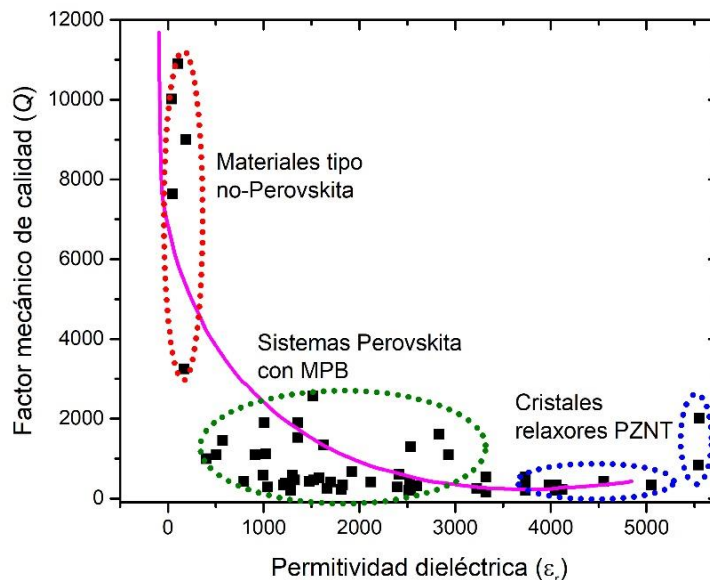
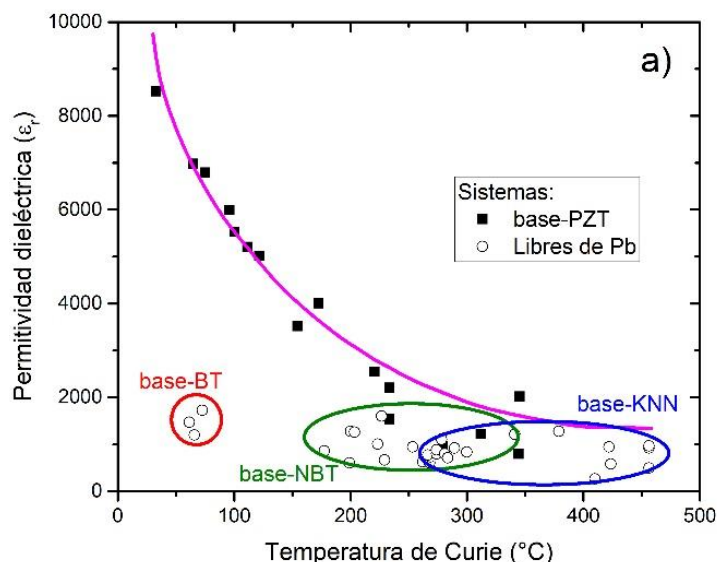


Figura 1. Comparativa del factor mecánico de calidad ( $Q$ ) con respecto a la permitividad dieléctrica en diferentes materiales electrocerámicos [2].

Los materiales cerámicos con estructura perovskita (Figura 1) toman un lugar muy importante en el diseño de elementos dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos, gracias a que la manipulación de sus especies químicas permite crear una amplia gama de fases cristalinas. El factor mecánico de calidad ( $Q$ ) es un parámetro usado en electrónica para comparar la selectividad de un sistema resonante. Este valor señala el rango de frecuencias a las cuales el elemento resuena. De esta forma, una  $Q$  alta significa un ancho de banda más estrecho además de mayor potencia y corriente entregada por la fuente resonante. En los elementos electrónicos, la energía sólo se almacena en un capacitor y/o inductancia y se disipa a través de las resistencias.



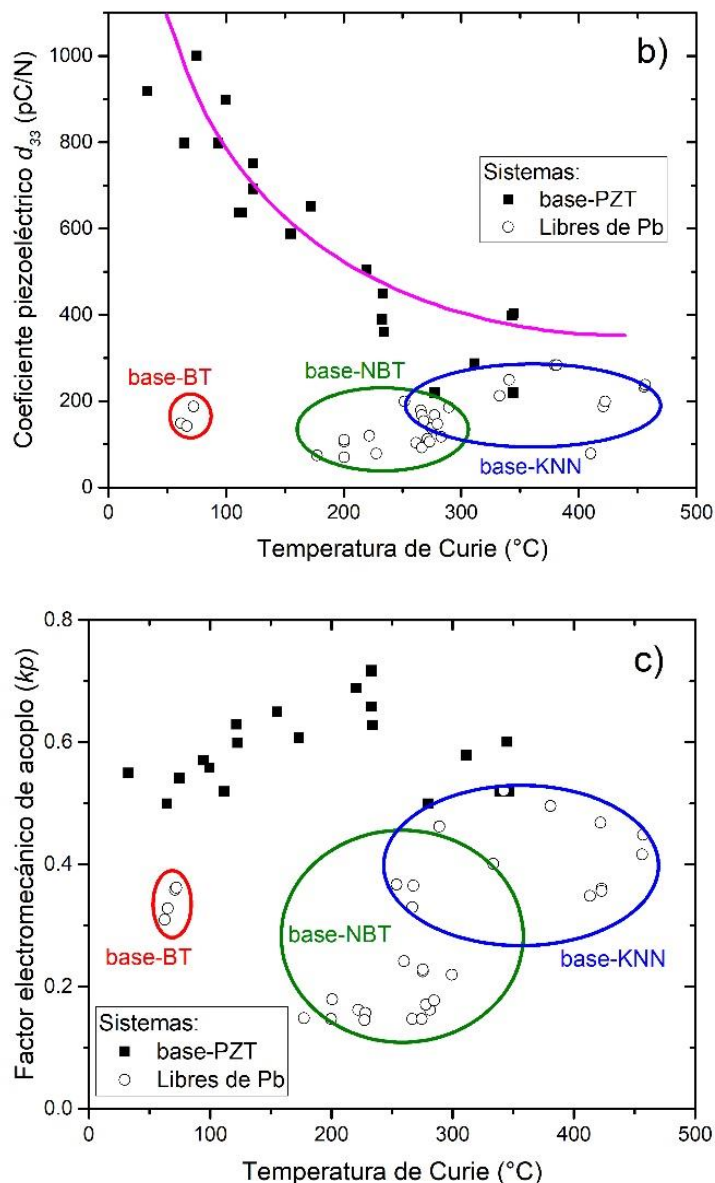


Figura 2. Valores de permitividad dieléctrica  $\epsilon_r$  (a), coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  (b) y factor electromecánico de acoplo  $k_p$  (c), calculados a temperatura ambiente, en función de su temperatura de Curie [3].

Son varios los materiales de estudio, tales como el  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BKT),  $\text{KNbO}_3$  (KN),  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  (KNN), que han sido propuestos como sistemas sustitutos [4, 3, 5, 2, 6] a los empleados actualmente. Esto debido a los valores de permitividad ( $\epsilon_r$ ), de su coeficiente piezoeléctricos ( $d_{33}$ ) y factores electromecánicos de acoplo ( $k_p$ ) que presentan cierta similitud a los que contienen plomo (Figura 2). La versatilidad que brindan estos "camaleones inorgánicos" [7, 8] no solo hace referencia a la calidad de sus propiedades eléctricas, sino que también contempla otra serie características físicas que les propicie una amplia gama funcional (magnéticas, ópticas, térmicas, etc.) con respecto a su temperatura de transición.

## LA ESTRUCTURA PEROVSKITA

El término perovskita no solo define a materiales minerales con composición  $\text{CaTiO}_3$ , sino que también hace referencia al grupo de materiales cristalinos que adopta la misma estructura y disposición química. Descubierta por el geólogo alemán Gustav Rose en 1839, este mineral recibe su nombre en honor al mineralogista ruso Count Lev Perovskii. En su forma ideal,  $\text{ABO}_3$ , las perovskitas presentan una estructura cúbica  $Pm\bar{3}m$ . Los cationes B (más pequeños) se encuentran localizados en el centro de un octaedro formado por oxígenos. Cada octaedro  $\text{BO}_6$  comparte una esquina con otras unidades  $\text{BO}_6$ , diseñando así una estructura tridimensional. Los cationes A, por otra parte, se sitúan al centro de la celda, estando en coordinación con 12 átomos de oxígeno (Figura 3).

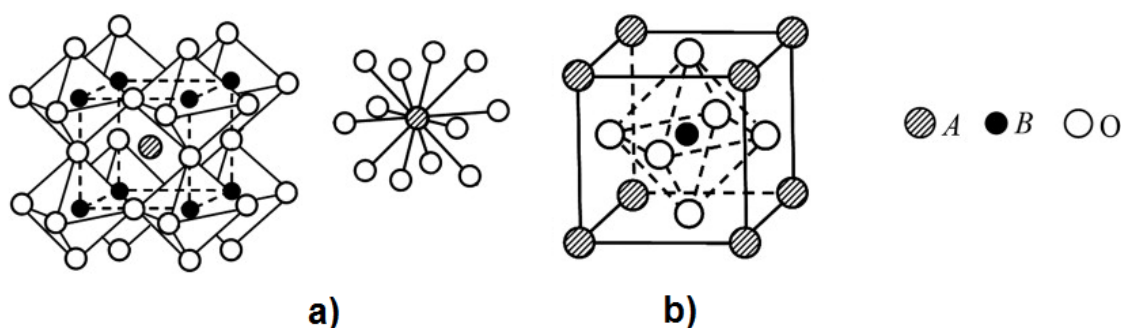


Figura 3. Representación de la perovskita: a) catión A al centro, b) catión B al centro de la celda unitaria.

La estructura se caracteriza por tener una amplia flexibilidad, lo que permite sustituir las posiciones A y/o B mediante la introducción de varios elementos con distintos tamaños. Este efecto genera distorsiones en el octaedro, o bien la introducción de sitios vacantes. La relación que tenga la estabilidad del sistema, con respecto al tamaño de las diferentes especies incluidas, se determinará mediante el empleo del factor de tolerancia  $t$  (Goldschmidt, 1926) conforme a la siguiente expresión [7]:

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

Donde  $r_a, r_b$  y  $r_o$  corresponden a los radios iónicos de cada átomo.

El criterio de estabilidad para la celda cúbica ideal se estima entre 0.97 y 1.03. Tomando en cuenta este concepto, el "factor de tolerancia" define hasta que punto es posible variar el tamaño de los iones de manera que resulte tolerable para la conformación de la estructura cristalina.  $t = 1$  representa el empaquetamiento compacto correspondiente a una estructura cúbica. Cuando  $t < 1$ , el tamaño de la celda se rige por los iones del sitio-B dando paso a que los iones del sitio A tengan mucho mayor espacio para vibrar, mientras que con  $t > 1$  sucede lo contrario. En muchos casos, el factor de tolerancia tiene un significado complejo ya que hace

referencia a la distorsión de la celda, los esfuerzos mecánicos-eléctricos aplicados, y el cambio en la inclinación de los octaedros [7, 9, 10]. Como respuesta a esto, las características estructurales y eléctricas del material se ven afectadas ampliamente.

Distorsiones estructurales y cambios de fase.

Las distintas posibilidades de ocupación, que brinda la estructura perovskita, dan lugar a desplazamientos atómicos de distinta naturaleza. La inclinación del octaedro, es el tipo de distorsión que frecuentemente se presenta en este tipo de materiales. Este fenómeno sucede por la diferencia de tamaño que existe entre los diferentes iones que la conforman, resultando en tres diferentes tipos de desplazamientos (Figura 4): alargamiento de los octaedros, movimiento del catión B y giro de los octaedros.

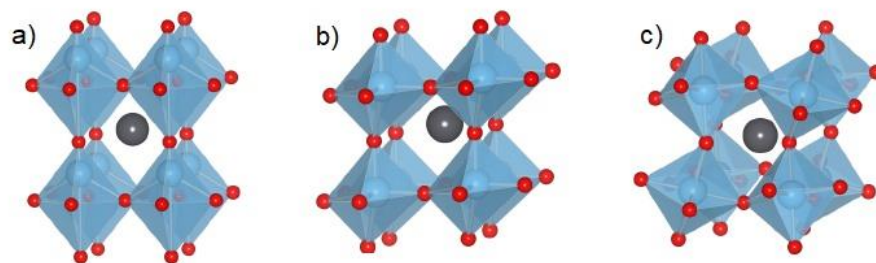


Figura 4. Distorsión de la estructura perovskita: a) alargamiento de octaedros, b) movimiento del catión B, c) giro de octaedros.

La simetría cristalina tiene una fuerte dependencia con respecto a la temperatura que se someta el sistema: conforme este parámetro cambie la estructura de la perovskita ideal se modifica. Esto produce una (o varias) transformación(es) de fase (cúbica-tetragonal-ortorrómbica-romboédrico-monoclínica) en donde las estructuras con una menor simetría se vuelven más estables.

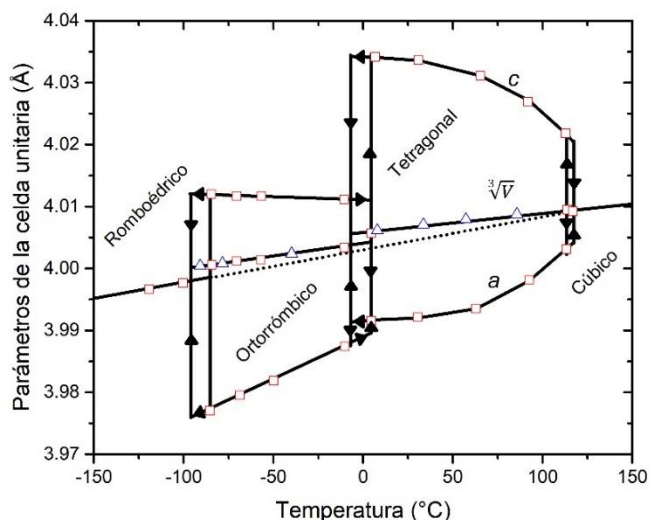


Figura 5. Transformaciones de fase referentes al BaTiO<sub>3</sub>, acompañado de los cambios en los parámetros de red [11].

El  $\text{BaTiO}_3$  (BT) es el miembro más representativo de las electrocerámicas tipo perovskita. Su funcionalidad está determinada por las diferentes fases que lo conforman (Figura 5). Por encima de  $120^\circ\text{C}$  su estructura es cúbica (no-polar y centrosimétrica). Conforme la temperatura del sistema disminuye, se produce una distorsión de la celda cristalina, involucrando la existencia de tres simetrías distintas con fase polar (Figura 6): tetragonal<sup>2</sup> ( $P4mm$ ), ortorrómbica ( $C2mm$ ) y romboédrico ( $R3mm$ ). Los desplazamientos de los cationes A y B producen la generación de momentos dipolares; características de gran interés en la generación de propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas.

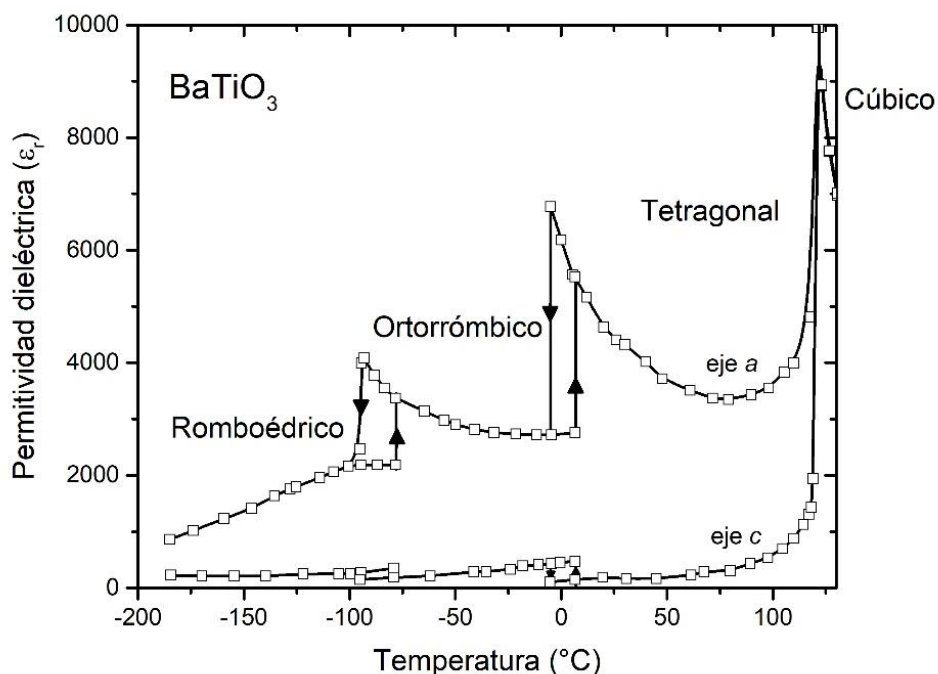


Figura 6. Permitividad dieléctrica del  $\text{BaTiO}_3$  en función de las diferentes estructuras presentes con respecto a la variación en la temperatura del sistema [12].

El BT ha sido ampliamente usado como un elemento capacitor [13, 14, 15], a partir de su descubrimiento en el margen de la segunda guerra mundial [16]. No obstante, su baja temperatura de Curie ( $T_C$ ) y factor de acoplamiento electromecánico no le permite ser considerado como un material apto para reemplazar a las cerámicas base plomo  $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) en diversas aplicaciones [17]. Por este motivo, varios trabajos de investigación se han enfocado en mejorar la capacidad eléctrica del BT mediante diferentes técnicas: la incorporación o sustitución de elementos, el empleo de diversos procesos de síntesis y sinterización, o la modificación las diferentes variables que involucren el procesado del material. Muchos de estos trabajos han significado un gran avance en el campo de materiales electrocerámicos.

<sup>2</sup> La fase tetragonal es la de mayor estudio en el BT puesto que estructuralmente es simple y estable a temperatura ambiente.

## **M**ARCO TEÓRICO

**D**erivado de sus excelentes propiedades en diversas aplicaciones como actuadores, sensores, aceleradores, motores ultrasónicos, transductores, filtros y resonadores, la producción de materiales electrocerámicos ha ido evolucionando. Hasta nuestros días, el PZT es la cerámica con mayor uso en diferentes aplicaciones electrotécnicas. Su principal característica radica en la ocurrencia de una región morfotrópica, en donde sus coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y ferroeléctricos son maximizados [13, 17]. Sin embargo, su elevada producción genera, cada vez, más desechos principalmente en forma de óxidos. Como consecuencia, en 2003, la Unión Europea (UE) excluyó a todos los materiales base plomo de varias aplicaciones tecnológicas, lo que ha motivado la creciente búsqueda por alternativas eficientes con materiales no tóxicos.

## LA SOLUCIÓN SÓLIDA $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ (BCTZ)

Diversos sistemas cerámicos base BT han sido estudiados durante los últimos años. Muchos de ellos han analizado la modificación de la estructura y microestructura, además de los efectos que tienen los diferentes métodos empleados para su obtención. En un primer intento, la incorporación de iones  $Ca^{2+}$  y  $Zr^{4+}$ , en la red cristalográfica del BT, ha demostrado tener un desempeño óptimo en la respuesta eléctrica del material. Sin embargo, resulta indispensable conocer cuáles son los fenómenos, promovidos por estos elementos, que favorecen al mejoramiento del rendimiento eléctrico del material.

A partir del 2009, un reporte elaborado por Wengfeng Liu y Xiaobing Ren [18], demostró un elevado rendimiento en el sistema  $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$  (BZT-xBCT), al situarse en la proximidad de una transición de fase en  $x=0.5$ . Esta zona es conocida como la región de fase morfotrópica (morphotropic phase boundary, MPB) [17, 18]. La transición de fases, provoca la inestabilidad del estado de polarización [19], de modo que la dirección, en la que se orientan los dominios, puede ser manipulada fácilmente mediante la acción de un campo eléctrico externo o bajo la acción de un esfuerzo mecánico [20, 21].

El diagrama de fases construido para el BZT-xBCT muestra las diferentes estructuras que conforman la solución sólida (Figura 7a). La región de la MPB comienza desde un punto triclinico (cúbico ( $C$ ) - tetragonal ( $T$ ) – romboédrico ( $R$ )) aproximadamente a  $50^\circ C$  y separa las fases ferroeléctricas  $R - T$  conforme se modifica la composición y temperatura del sistema [19]. Esta misma coexistencia entre puntos  $C - R - T$  se observa en muchos sistemas altamente ferroeléctricos y piezoeléctricos basados en plomo: PZT (Figura 7b).

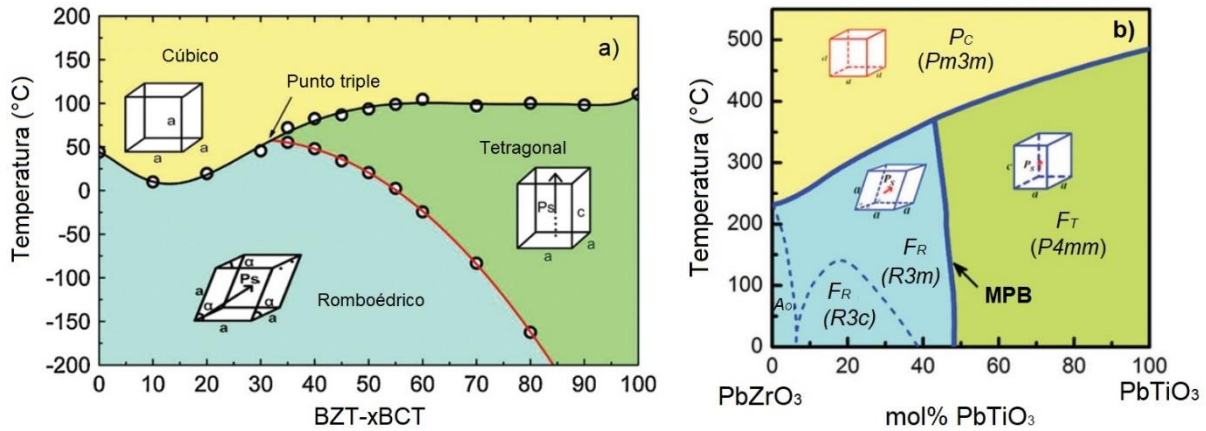


Figura 7. Diagrama de fases para sistemas pseudobinarios: a) BCT-BZT [18] y b) PZ-PT [17].

El desarrollo de una solución sólida tipo BCTZ a partir de dos sistemas diferentes otorga una serie de características nuevas al material [22]. Por un lado, el sistema  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT), desplaza las temperaturas de transición entre las fases  $R - T$  ( $T_{R-O}$ ) y  $O - T$  ( $T_{O-T}$ ), mientras que aumenta ligeramente la  $T_C$  conforme la cantidad de  $Ca^{2+}$  aumenta [23, 24, 25]. Asimismo, para  $BaZr_yTi_{1-y}O_3$  (BZT), el comportamiento resulta de forma inversa. Los puntos correspondientes a las diferentes transiciones de fase se acercan unos con otros mientras se sitúan en  $y=0.10$ . Por lo tanto, la MPB del material se conformará por fases tetragonales y romboedrales, desplazando la temperatura de transición por debajo de los  $100^\circ C$ . (Figura 8).

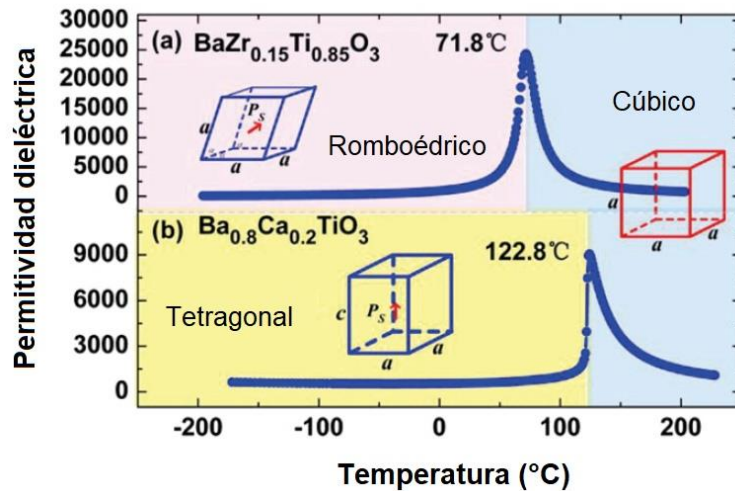


Figura 8. Dependencia de la permitividad dieléctrica en los sistemas BZT y BCT, respectivamente [22].

En materiales densos, tanto el grano como el límite de grano, es una característica indispensable en las propiedades finales del material. Un material cerámico con un tamaño de grano fino posee una mayor resistencia. Este tipo de grano reduce los esfuerzos que se desarrollan en los bordes, producto de la expansión y contracción anisotrópica.



Varios son los reportes que proponen una temperatura de sinterización en un rango entre 1400-1550°C. A diferencia de los sistemas basados en KNN y BNT, que tienen elementos volátiles como K, Na y Bi, las cerámicas BCTZ pueden sinterizarse fácilmente debido a que no existe ningún elemento volátil en el sistema [26]. Por lo tanto, el uso de un método de síntesis convencional (comúnmente llamado estado sólido) resulta ser un proceso eficiente. Sin embargo, el utilizar métodos por vía húmeda hace factible obtener tamaños de grano más pequeños y gran homogeneidad, lo que se traduce en elevadas propiedades eléctricas, bajas pérdidas y una alta densificación del material.

Las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de las cerámicas BCTZ muestran una gran dependencia con el tamaño y forma de grano obtenido (Figura 9) [26]. De forma general, los mecanismos internos asociados al incremento de las propiedades eléctricas, con respecto al tamaño de grano, están atribuidos a los cambios en la estructura de dominios producidos por granos finos y gruesos [27, 28, 29].

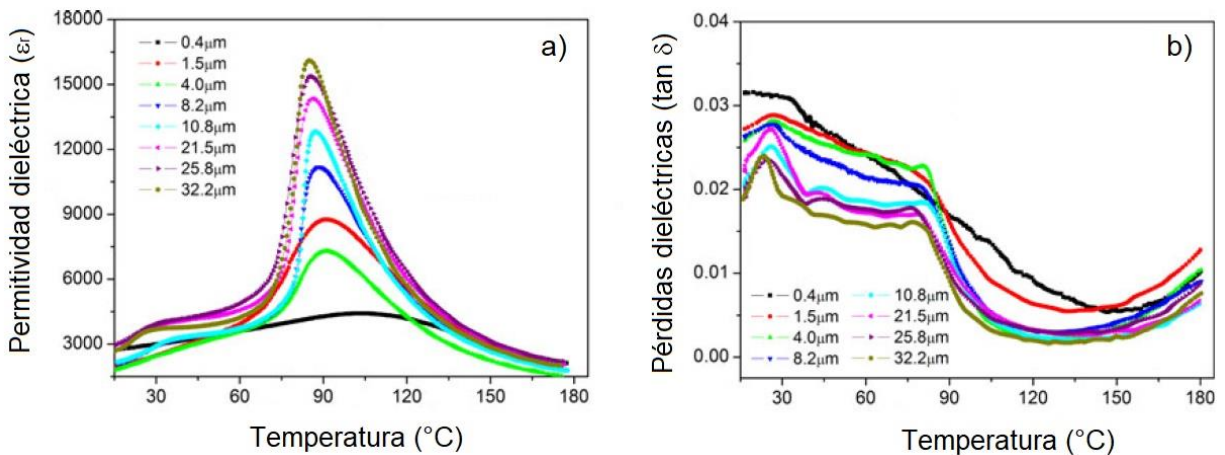


Figura 9. Efecto del tamaño de grano con respecto a la (a) permitividad y (b) pérdidas dieléctricas en cerámicas BCT-BZT con  $x=0.15$  [26].

La variación del tamaño de grano ( $t$ ) influye el tamaño del dominio ( $d$ ). Esta relación se puede expresar como:

$$d = \left[ \left( \frac{\sigma}{\epsilon^* P_0^2} \right) t \right]^{1/2}$$

donde  $\sigma$ ,  $P_0$ ,  $\epsilon^*$  corresponden a la densidad de energía de la pared de dominio, la polarización espontánea y la permitividad dieléctrica, respectivamente. Mas aún, el tamaño de los dominios asociados a 90°, los cuales influyen en gran proporción a las propiedades dieléctricas del BT, aumentan también con respecto al tamaño de grano en un intervalo entre 0 a 10  $\mu m$  y se mantiene hasta 100  $\mu m$  [27] (Figura 10).

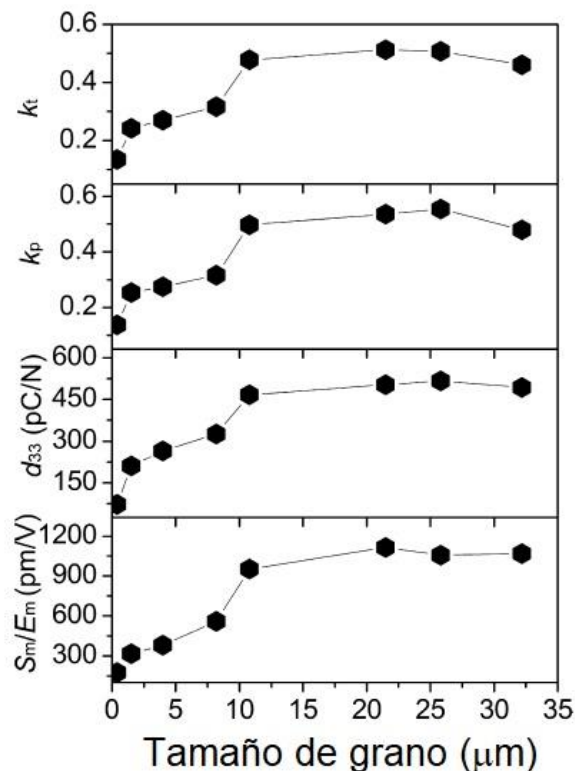


Figura 10. Diversos coeficientes piezoeléctricos calculados en función del tamaño de grano (BCT-xBZT  $x=0.15$ ) [26].

La miniaturización de los materiales electrocerámicos es otra característica importante a trabajar para la generación de diversos dispositivos electrónicos. A la fecha, los tamaños de grano obtenido en este tipo de materiales no han sido optimizados conforme a los márgenes de la tendencia actual. Por lo tanto, resulta indispensable diseñar varias estrategias que permitan reducir las temperaturas de síntesis y de sinterización sin dejar de lado las propiedades eléctricas del material. Como una alternativa, el método Pechini surge como una opción en la obtención de materiales cerámicos BCTZ con resultados interesantes.

Hasta ahora, la mayoría de los estudios realizados sobre el BCTZ se han centralizado en un efecto producido por la MPB, sin embargo, se sabe que la actividad eléctrica, en cerámicas ferroeléctricas, consiste típicamente de contribuciones intrínsecas y extrínsecas [30, 31, 32]. La contribución intrínseca refleja el efecto eléctrico causado por la deformación de la red, mientras que la contribución extrínseca se atribuye al desplazamiento de los dominios o al movimiento de los límites de la interfase. Para ello es necesario modificar las composiciones cercanas a la MPB a fin de conocer sobre los distintos procesos que originan este comportamiento.

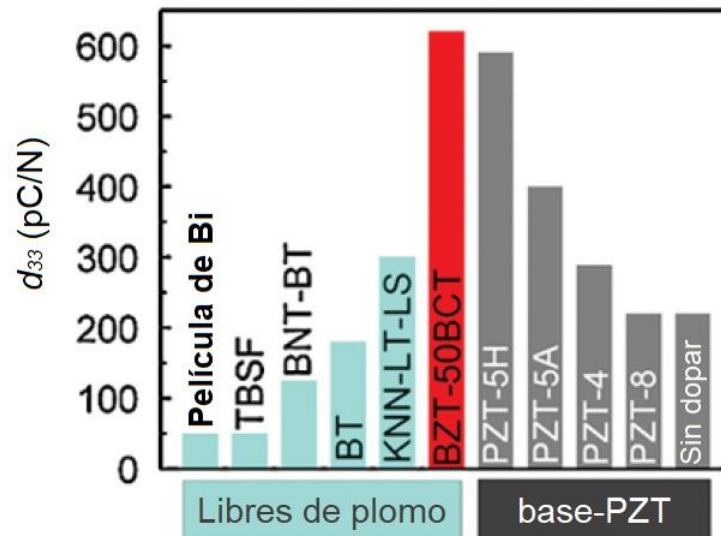


Figura 11. Características eléctricas de cerámicas BCTZ en comparación a otras libres de plomo y base-PZT [18]. Los materiales PZT-5H, PZT-5A, PZT-4 y PZT-8 son los más comercializables dentro de la industria electrónica.

Las cerámicas BCTZ surgen como una alternativa comercialmente "viable". En muchos casos sus propiedades resultan superiores, incluso comparado a varios materiales libres de plomo (Figura 11). Para ello, el uso de un método de síntesis y sinterización adecuado es indispensable para el diseño de materiales funcionales. Asimismo, resulta importante caracterizar eléctricamente todos los diferentes parámetros dieléctricos, ferroeléctricos y piezoelectricos a fin de promover el uso de estos elementos en diferentes aplicaciones electrotécnicas.

## PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS BCTZ

### Dieléctricos

Los materiales dieléctricos (o aislantes) se caracterizan por no presentar una conductividad apreciable a largo alcance. Este tipo de materiales no poseen electrones libres en su estructura y, sus elementos o moléculas, les permiten ser o no polares. Los diferentes materiales que se usan como elementos dieléctricos tienen diversos grados de permitividad: la capacidad para establecer un campo eléctrico en material.

Un elemento dieléctrico como un capacitor. De manera general, la capacitancia ( $C_0$ ) que tiene un capacitor de placas paralelas, con una sección de área ( $A$ ), separada una distancia ( $d$ ), y vacío entre sus placas, se define por la ecuación:

$$C_0 = \epsilon_0 \left( \frac{A}{d} \right)$$

donde  $\epsilon_0$  representa a la permitividad dieléctrica del vacío ( $8.85418 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ ).

Al colocar un material dieléctrico entre las placas del capacitor, la capacitancia de este elemento ( $C_E$ ) aumenta en función al grado de polarización que tenga el material. De esta forma, la permitividad relativa ( $\epsilon_r$ ) de un dieléctrico se define como el aumento proporcional que tenga  $C_E$  frente a  $C_0$ .

$$\epsilon_r = \frac{C_E}{C_0}$$

La mayoría de los sólidos iónicos tienen una  $\epsilon_r$  entre 1 y 10, mientras que algunos materiales piezoeléctricos, ferroeléctricos y relaxores poseen valores de  $\epsilon_r \sim 10^3 - 10^4$ .

### Piezoeléctricos

Hacia 1880 los hermanos Curie notaron que, al momento de presionar diferentes materiales como la turmalina, el cuarzo o la sal Rochelle, se generaba una carga eléctrica sobre la superficie del mismo. Este efecto fue nombrado piezoelectricidad por Wilhelm G. Hankel. Sus estudios demostraron, más tarde, como es que esta propiedad se modifica con respecto a la temperatura y a la presión aplicada sobre el material. El sonar, es el desarrollo tecnológico más temprano con esta particularidad.

Polaridad	Simetría	Sistema cristalino										
		Cúbico		Hexagonal		Tetragonal		Romboedral		Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico
No polar (22)	Centro simétrico (11)	$m3m$	$m3$	6 $/mmm$	6 $/mm$	4 $/mmm$	6 $/m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	$mmm$	$2/m$	$\bar{1}$
	No centro simétrico (21)	432	23	622	$\bar{6}$	422	$\bar{4}$	32	222			
Polar (10)				$6mm$	6	$4mm$	4	$3m$	3	$mm2$	2  $m$	1

Figura 12. Clasificación cristalina de acuerdo a la simetría y al grupo polar del sistema a estudiar.

La piezoelectricidad y la piroelectricidad son dos fenómenos que están ligados a la simetría cristalina que posee el material (Figura 12). De un total de 32 grupos puntuales, 21 no poseen un centro de simetría; de éstos, 20 son considerados como piezoeléctricos y, solo 10 de ellos, piroeléctricos y ferroeléctricos. El grupo 432 resulta ser una excepción ya que, aunque no posee centro de simetría, existen otros elementos que combinados lo excluyen de tener un comportamiento piezoeléctrico.

La Figura 13 muestra los dos efectos generados en los materiales piezoeléctricos. En el efecto directo (o generador) una carga eléctrica es producida debido a un esfuerzo mecánico: compresión o elongación. El efecto inverso (o motor) se asocia a una deformación que sucede en el material bajo la acción de un campo eléctrico en corriente directa (DC) o alterna (AC).

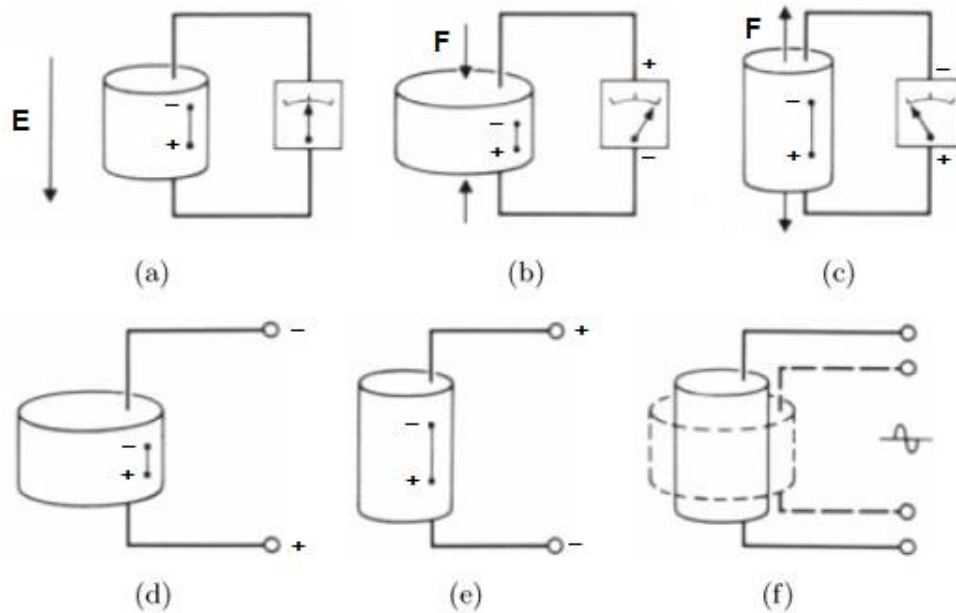


Figura 13. Efecto piezoeléctrico directo: a) material polarizado, b) presión, c) tensión. Efecto piezoeléctrico inverso: d y e) corriente directa, f) corriente alterna [33].

Matemáticamente ambos efectos son expresados de la siguiente forma [10]:

$$D = dT + \varepsilon^T E$$

$$S = s^E T + d^t E$$

Donde:

- $D$ : es el desplazamiento eléctrico
- $E$ : es el campo eléctrico aplicado
- $T$ : esfuerzo mecánico aplicado
- $S$ : deformación del material
- $d$ : coeficiente piezoeléctrico de carga
- $s$ : deformación unitaria
- $\varepsilon$ : permitividad dieléctrica
- $t$ : matriz transpuesta

Para el cálculo de los diferentes parámetros se requiere el procesado de materiales cerámicos con diferentes geometrías (Figura 14). Cabe resaltar que la forma que tenga la muestra estará en función de la aplicación para la que se requiera utilizar. Tomando como referencia el eje polarizado, se podrán calcular los diferentes modos resonantes del material (radial, cizalla o espesor).

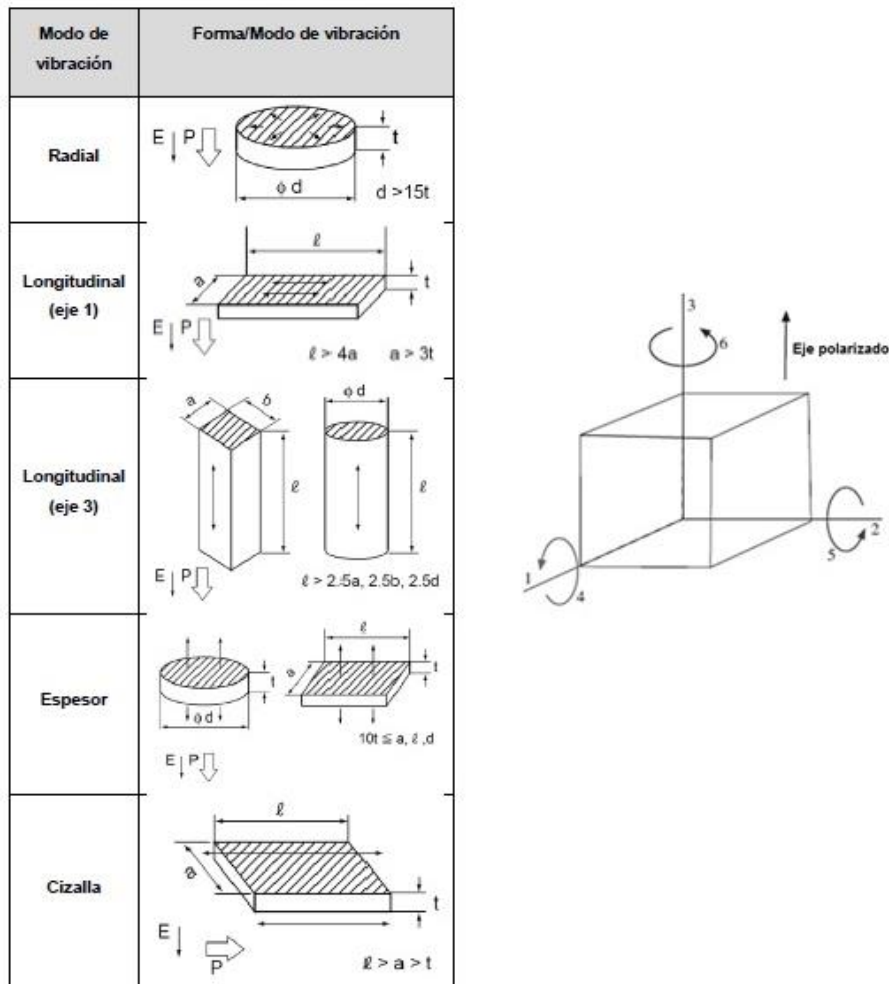


Figura 14. Geometrías necesarias para el cálculo de los diferentes parámetros piezoeléctricos [34].

El desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa a través de una serie de parámetros [35, 36] que describen la eficiencia que los materiales poseen en realizar la conversión de energía mecánica en eléctrica o viceversa. Estos valores piezoeléctricos se encuentran relacionados con las propiedades particulares de cada material: la composición química y estructura cristalina. Asimismo, el proceso de polarización<sup>3</sup> jugará un papel determinante en la “activación” eléctrica de la cerámica. El tiempo que dure un material polarizado estará en función de las condiciones de operación a las que esté sujeto.

### Piroeléctricos

La piroelectricidad es la propiedad que algunos materiales tienen para generar una corriente eléctrica a partir de un cambio en su temperatura. Como resultado, las cargas positivas

<sup>3</sup> El proceso de polarización se basa en una distribución de cargas en el material bajo la acción de un campo eléctrico. En materiales electrocerámicos este fenómeno distorsiona la red cristalina del material.

y negativas, que tiene el material, se desplazan hacia lados opuestos, lo que genera un cambio en el potencial eléctrico.

Este efecto se traslada a principios del siglo XVIII con el descubrimiento de la turmalina. Éste mineral posee una característica en particular: al momento de ser calentado atrae partículas. Medio siglo después se sospechaba que éste fenómeno posiblemente era atribuido a las características eléctricas que tenía el cristal; años más tarde esta teoría sería confirmada. De esta forma, el fenómeno de la piroelectricidad condujo al descubrimiento de una nueva propiedad: la piezoelectricidad [10].

### Ferroeléctricos

Con el descubrimiento de la ferroelectricidad [37] son varios los avances tecnológicos, en el desarrollo de nuevos materiales. En un principio, esta propiedad considerada como una simple "anomalía" fue observada por primera vez en la sal Rochelle por Joseph Valasek. Por más de 15 años éste material fue considerado como el único en su especie, sin embargo, investigaciones posteriores descubrieron que el mismo fenómeno se presentaba para el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Busch y Scherrer, 1935).

Se denominan ferroeléctricos a aquellos materiales que presentan un momento dipolar, y que este puede ser orientado mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. La dirección del dipolo estará promovida por la capacidad que el átomo central, de cada celda unitaria, tenga para orientarse de cierta manera en relación a la energía suministrada al sistema (Figura 15). El desplazamiento del átomo es alrededor de  $0.01 \text{ \AA}$  y, aunque por muy mínimo que resulte este movimiento, al considerar la gran cantidad de celdas unitarias por centímetro cúbico existentes, el resultado es suficiente para que el material tenga una aplicación práctica.

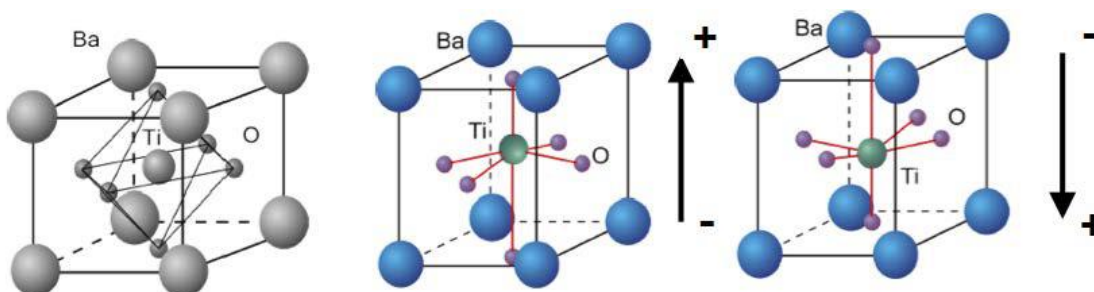


Figura 15. Efecto ferroeléctrico en una celda unitaria de  $\text{BaTiO}_3$  promovido por la dirección de polarización.

La ferroelectricidad se deriva de tres diferentes fenómenos:

- distorsión de la red cristalina
- los giros de los octaedros
- el tamaño de los cationes que forman parte de la red cristalográfica.

El mecanismo que siguen los dominios ferroeléctricos (Figura 16) al aplicar un campo eléctrico externo se describe mediante un ciclo ferroeléctrico [38] (Figura 17). Los materiales ferroeléctricos tienen la capacidad de retener información en su estructura cristalina, y al poseer dos estados termodinámicos equivalentes pueden cambiar el sentido en el que está dirigido el dipolo. La polarización neta del material dependerá de la diferencia que exista entre los volúmenes de las diferentes regiones de dominios.

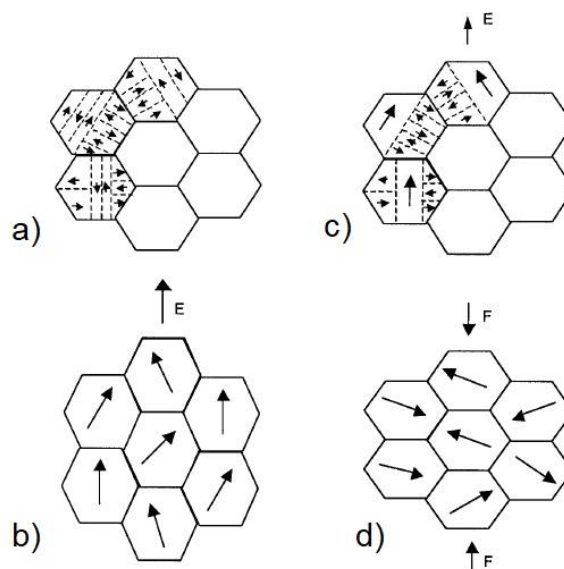


Figura 16. Representación gráfica de la aplicación de un campo eléctrico y el esfuerzo mecánico sobre un material cerámico policristalino. (a) libre de estrés: los granos son no polares producto de la cancelación de los dominios de 180° y 90°. (b) al aplicar un campo eléctrico (E) los dominios de 180° se orientan con respecto a este, produciendo una polaridad neta pero no un cambio dimensional. (c) al incrementar el campo eléctrico los dominios de 90° se orientan y se produce una pequeña elongación de estos (~1%). (d) al aplicar un esfuerzo mecánico (F) los dominios se desorientan produciendo una depolarización en el material [13].

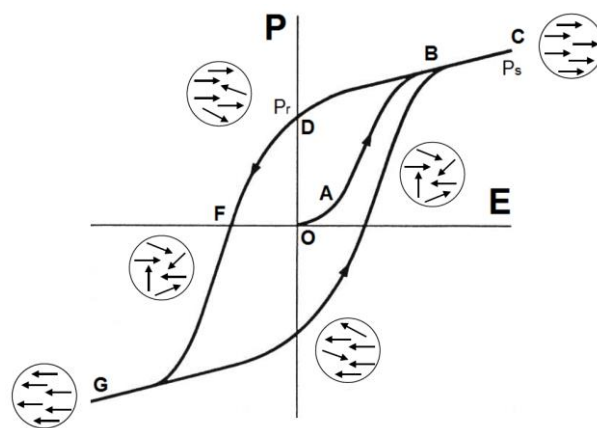


Figura 17. Ciclo de histéresis ferroeléctrica [38].



Al inicio, el campo eléctrico aplicado ( $E$ ) no resulta ser lo suficientemente alto por lo que dominios de baja energía son los primeros que empiezan a alinearse. A medida que  $E$  aumenta los dominios de baja energía disminuyen su volumen ya que se unen a los de  $180^\circ$ , lo que promueve una mayor densidad de carga en el material (segmento  $O \rightarrow A$ ). Una vez que los dominios se han alineado la ferroelectricidad se comporta linealmente hasta alcanzar el valor máximo de polarización: polarización de saturación ( $P_s$ ) (segmento  $B \rightarrow C$ ). Al retirar el campo eléctrico algunos dominios regresan a su estado original quedando una polarización remanente ( $P_r$ ) en el material (segmento  $C \rightarrow D$ ). Esta propiedad no define la posibilidad para invertir la polarización mediante la aplicación de un  $E$  en sentido opuesto, formando la parte restante del ciclo ferroeléctrico (segmento  $D \rightarrow F \rightarrow G$ ).

## **M**ETODOLOGÍA

Los métodos empleados en la creación de materiales cerámicos, así como las diferentes variables usadas durante el procesamiento de estos, son parte fundamental en la generación de materiales específicos. Es en este punto donde los procesos de síntesis y sinterización juegan un papel determinante en la fabricación de cerámicas clave. Durante estas etapas los átomos constituyentes de la red se redistribuyen de tal forma que buscan minimizar la energía libre del sistema mediante distintos procesos: el movimiento considerable de iones, su difusión para formar nuevas fases, la minimización de la superficie interna y un aumento en el tamaño de grano. Así mismo la generación del material debe de ser uniforme y con variaciones mínimas, de modo que la fabricación de piezas no se vea afectada por distorsiones del material. Por eso, es necesario garantizar la reproducibilidad del método a partir de variaciones mínimas en la densidad del cuerpo verde<sup>4</sup> usando diferentes procesos de molienda.

Esta sección muestra cada etapa empleada para la obtención de materiales electrocerámicos tipo BCTZ. Usando dos métodos de síntesis alternos, se describen y se enmarcan las ventajas y desventajas que cada ruta posee. Estos procesos fueron seleccionados en base al costo/beneficio que tienen con respecto a la capacidad de producción que ofrecen.

## SÍNTESIS

### Estado sólido (método cerámico)

El método "tradicional" empleado para la obtención de materiales cerámicos policristalinos es el denominado estado sólido [36, 39]. Éste involucra la reacción directa de sus componentes utilizando elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo, haciendo que la difusión de sus especies químicas ocurra de manera lenta (Figura 18). Derivado de su simplicidad para la preparación de óxidos mixtos, el método cerámico resulta ser un proceso idóneo; sin embargo, al no otorgar un gran control estequiométrico ni homogeneidad en el tamaño de grano, y promover la creación de fases secundarias, el polvo cerámico obtenido puede presentar bajos rendimientos en sus características mecánicas y eléctricas finales.

---

<sup>4</sup> El término "verde" se utiliza ampliamente para describir a la cerámica sin sinterizar.

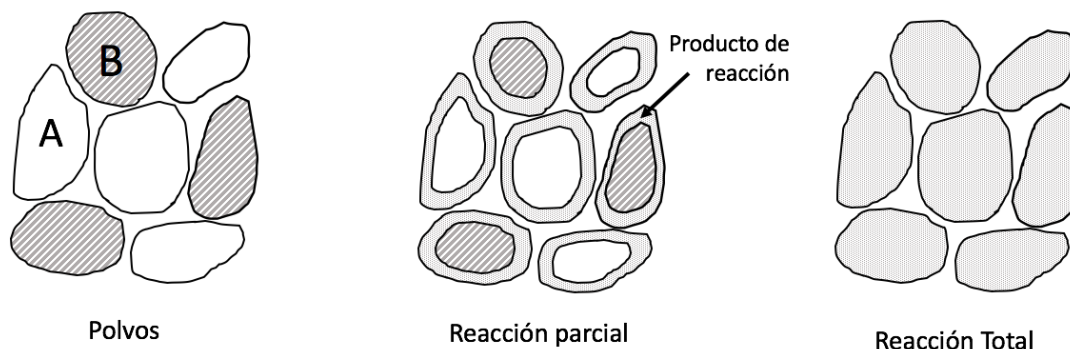


Figura 18. Representación del mecanismo de reacción en la síntesis por estado sólido [36].

Método de Pechini (sol-gel modificado)

El método Pechini [40] es una variante del método sol-gel. Su finalidad se basa en la disolución de los iones metálicos presentes en una solución. Este proceso promueve la formación de complejos metálicos entre ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos que contienen uno o más grupos hidroxílicos (por ejemplo, el ácido cítrico) y cationes metálicos.

Con ayuda de un alcohol polifuncional (como el etilenglicol) se crea una resina polimérica donde el ácido cítrico es usado como agente quelante y el etilenglicol para gelar. Cuando se calienta ocurre la poliesterificación y remoción del exceso de líquido, dando como resultado una distribución homogénea de iones metálicos a través de la matriz orgánica (resina polimérica) (Figura 19). Esta resina recibe un tratamiento térmico para descomponer sus constituyentes orgánicos y finalmente se calcina para producir el polvo cerámico [41].

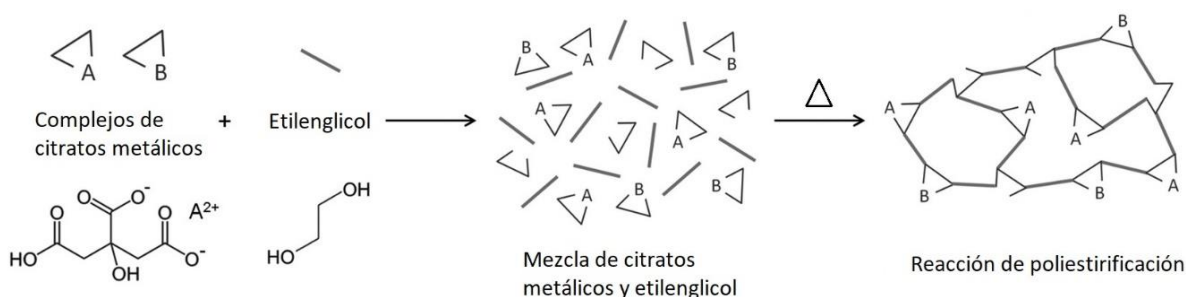


Figura 19. Representación del mecanismo de reacción por el método Pechini [42].

## DIAGRAMA DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS

Estado sólido



Condiciones de molienda húmeda:

- acetona (medio)
- mortero de ágata

Reacción química propuesta:



Método de Pechini



**Mezcla de sales, óxidos o alcóxidos**

$Ba(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$   
 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$   
 $Ti(OCHCH_3)_2$



**Adición del agente complejante y polimerizante**

Ácido Cítrico, Etilenglicol



**Agitación de la solución**



**Formación de la resina polimérica**

70-80°C



**Secado de la solución**

300°C

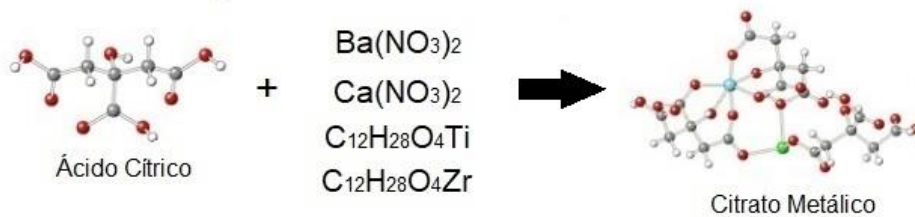


**Calcinación en un horno eléctrico**

700°C (1h)

Reacción química propuesta:

Reacción de quelación



Reacción de polimerización

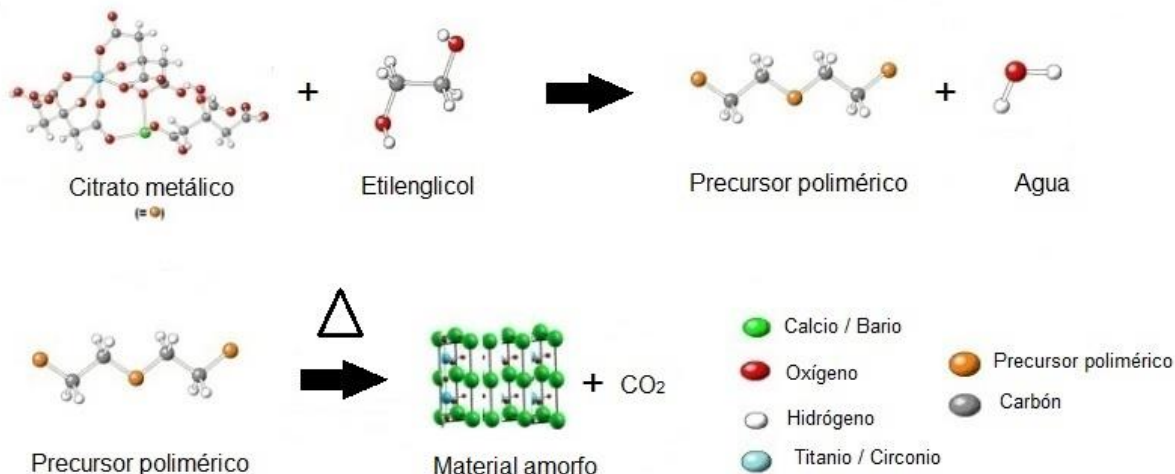


Figura 20. Reacciones químicas propuestas para la síntesis por el método Pechini [43].

## EL POLVO CERÁMICO

Los polvos cerámicos obtenidos a partir del proceso de síntesis están conformados por partículas o aglomerados de ellas [44]. Usualmente las partículas son cristales imperfectos que presentan una estructura tipo "mosaico" constituida por un agregado de pequeños monocristales. Estos cristalitas, a su vez, se pueden organizar de manera cooperativa y sistemática generando monocristales o policristales (si es que estos están dispersos al azar).

Un aglomerado [45, 46] se define como un ensamble de partículas primarias que contiene una red de poros interconectados. Las partículas se encuentran unidas entre sí por diferentes fuerzas superficiales (electrostáticas, Van der Waals, capilaridad<sup>5</sup>) [44]. Con la aplicación de fuerzas externas (como la molienda) se pueden llegar a desorganizar los aglomerados haciendo

<sup>5</sup> Si es que existe líquido en el medio.

que el tamaño, la distribución y la morfología de las partículas tengan una influencia positiva en la densificación de materiales cerámicos.

Por otro lado, la energía superficial de la partícula juega un papel determinante en el comportamiento del polvo cerámico. Ésta relaciona la energía de agregación requerida para producir un cristal a través de la combinación ordenada de muchos átomos [45]. Al reducir el tamaño de partícula mediante el método adecuado de síntesis o procesado, el área superficial aumenta beneficiando directamente al conformado y sinterizado del material electrocerámico.

## MOLIENDA Y CONFORMACIÓN

La homogenización y disminución del tamaño de grano obtenido, posterior al proceso de síntesis del material, se logra a través de la molienda mecánica [36]. Es en esta etapa donde el uso de un medio de trituración adecuado además de disolventes orgánicos facilita la dispersión del polvo cerámico mejorando así la eficiencia del proceso y facilitando la conformación subsecuente de éste (Figura 21).

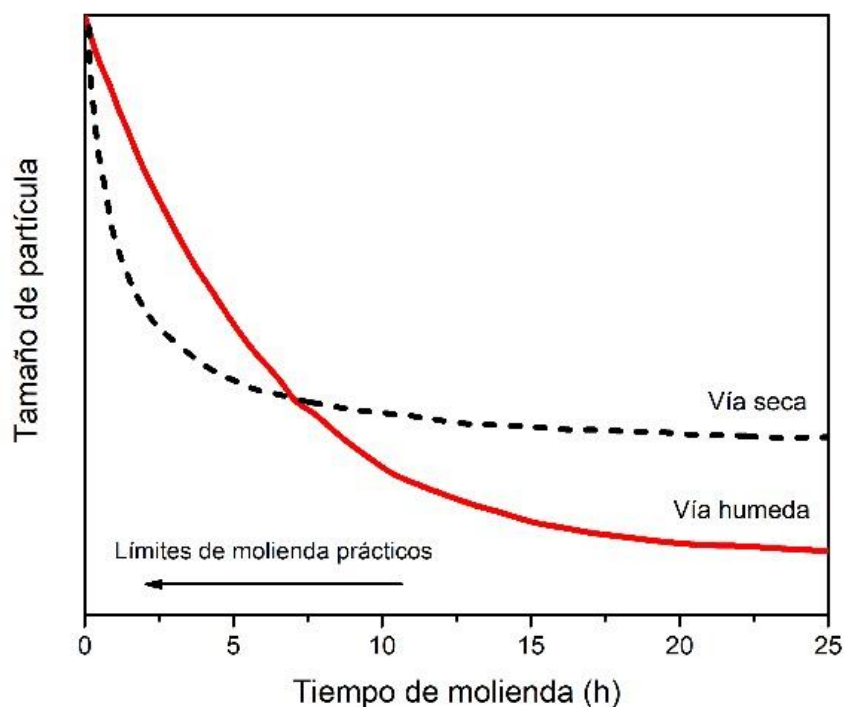


Figura 21. Distribución del tamaño con respecto al tiempo para dos diferentes modos de molienda (en molino de bolas) [36].

Existen diferentes tipos de fuerzas que actúan dentro de un molino, tales como: tensión, flexión, compresión, torsión, impacto y cizalla. Solo tres de ellos son los de mayor importancia en el procesado del material [45]. De esta forma, las fuerzas de compresión, de impacto y de cizalla (Figura 22) son determinantes en el resultado final del proceso mecánico. No obstante, la



naturaleza del material en desarrollo también es un parámetro importante en la precisión del tamaño, forma y distribución de las partículas generadas.

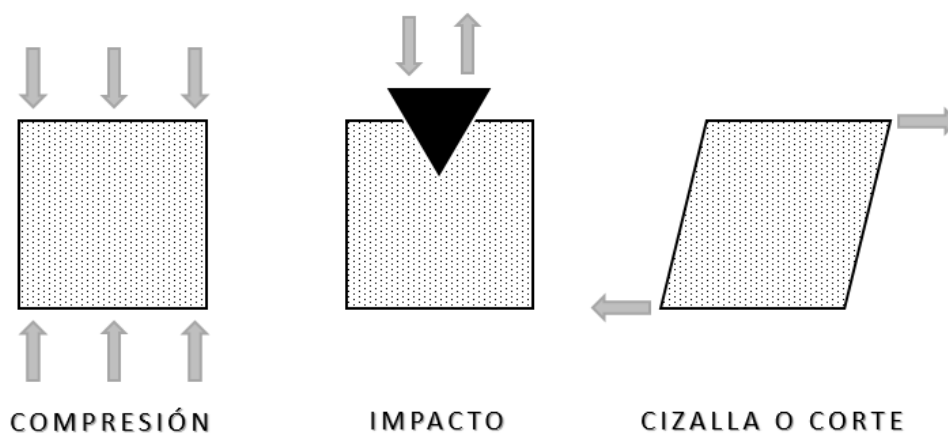


Figura 22. Diferentes fuerzas presentes en el proceso de molienda de materiales [45].

Durante el proceso de molienda los esfuerzos mecánicos conducen hacia deformaciones elásticas e inelásticas, y si estas son excedidas, a la fractura del material. La energía mecánica suministrada a la partícula es usada no solo para crear nuevas superficies sino también para producir otros cambios físicos: el incremento en la temperatura del sistema o el reordenamiento de la red cristalográfica. Las variaciones en las propiedades químicas pueden llegar a ocurrir, bajo el efecto de una vigorosa molienda prolongada. Existen equipos que proporcionan una gran cantidad de energía al sistema mediante una óptima operación (Figura 23). Los molinos de bolas o planetarios (Figura 24), resultan ser el medio convencional más adecuado para el tratamiento de los polvos cerámicos.

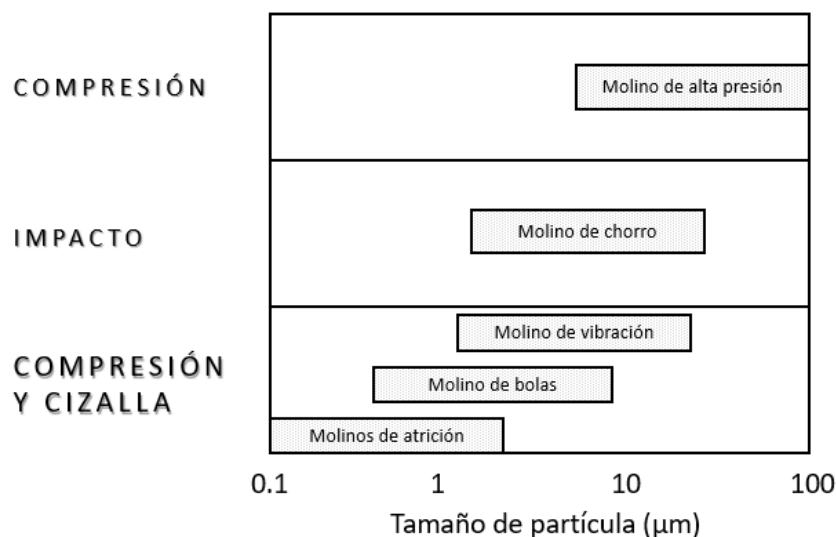


Figura 23. Relación del tamaño de partícula producido por diferentes tipos de molinos [36].

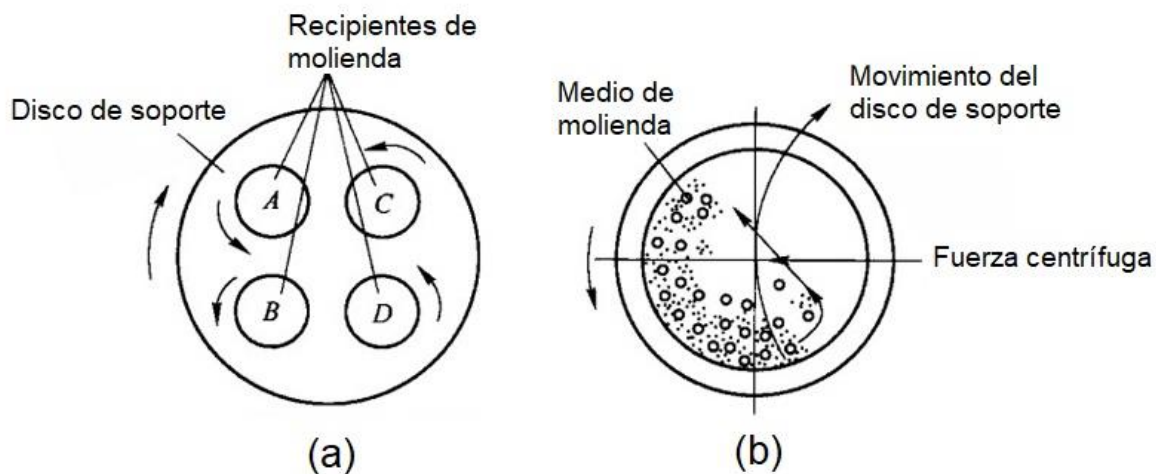


Figura 24. Principio básico de la molienda planetaria. (a) diseño general de un molino planetario. (b) sección transversal de un recipiente de molienda.

El conformado posterior del material pulverizado dependerá de la forma en la que el polvo cerámico requiera ser trabajado. Durante esta etapa, un sistema de partículas aisladas se transforma en un cuerpo consolidado, con una geometría y microestructura determinada. En algunos casos la incorporación de un aglutinante orgánico [47] brinda una resistencia suficiente para mantener la forma de la cerámica verde y así evitar la generación de fracturas. Es importante que el agente aglutinante sea fácil de eliminar (por debajo de la temperatura de sinterización) ya que así se evita algún efecto disruptivo que modifique las propiedades fisicoquímicas finales del material.

La selección de un método de conformado dependerá de la cantidad de piezas a producir, de la geometría y homogeneidad requerida, además de la reproducibilidad que tenga el proceso. El prensado axial es la técnica más usada en la industria debido a la fácil automatización del proceso y sus altas velocidades de producción. Su objetivo principal se enfoca en la distribución uniforme del polvo en una muestra cerámica, mediante el empleo de una presión suficientemente alta que permita compactar y generar una unidad de dimensiones definidas. Algunos defectos más frecuentes de este proceso (alabeado y formación de grietas) están relacionados con imperfecciones que tenga el molde utilizado durante el proceso (llenado imperfecto o desgaste del mismo) [48].

## SINTERIZACIÓN

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico usado para enlazar partículas diversas, con el objetivo de transformarlo en un producto denso [36, 39, 49]. Esta técnica está gobernada por procesos de difusión en donde participan tres fenómenos básicos (Figura 25): la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de granos. Cada etapa se distingue por una densidad, la cual se ve modificada por la microestructura del material [49]. En este mismo sentido,

los materiales policristalinos se sinterizan mediante mecanismos de transporte de masa, el cual sucede de regiones con mayor potencial químico hacia menores.

Las etapas del proceso de sinterización son:

- **Inicial:** consiste en un crecimiento rápido de cuellos entre las partículas y un aumento de la resistencia del cuerpo verde durante el calentamiento. En un material cristalino crece una frontera de grano para sustituir la interface inicial sólido-vapor existente
- **Intermedia:** el área superficial disminuye debido a la difusión de átomos desde las fronteras de grano recién formadas hacia la superficie del poro. Un proceso lento en la densificación y contracción del poro son procesos característicos de esta etapa.
- **Final:** La densificación del material se lleva a cabo por la eliminación de poros cerrados o no conectados y por el crecimiento de grano.

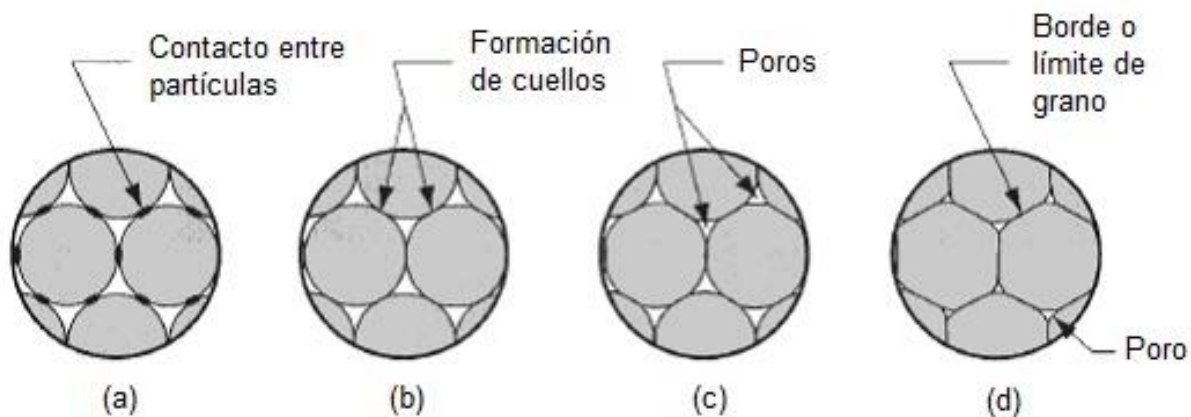
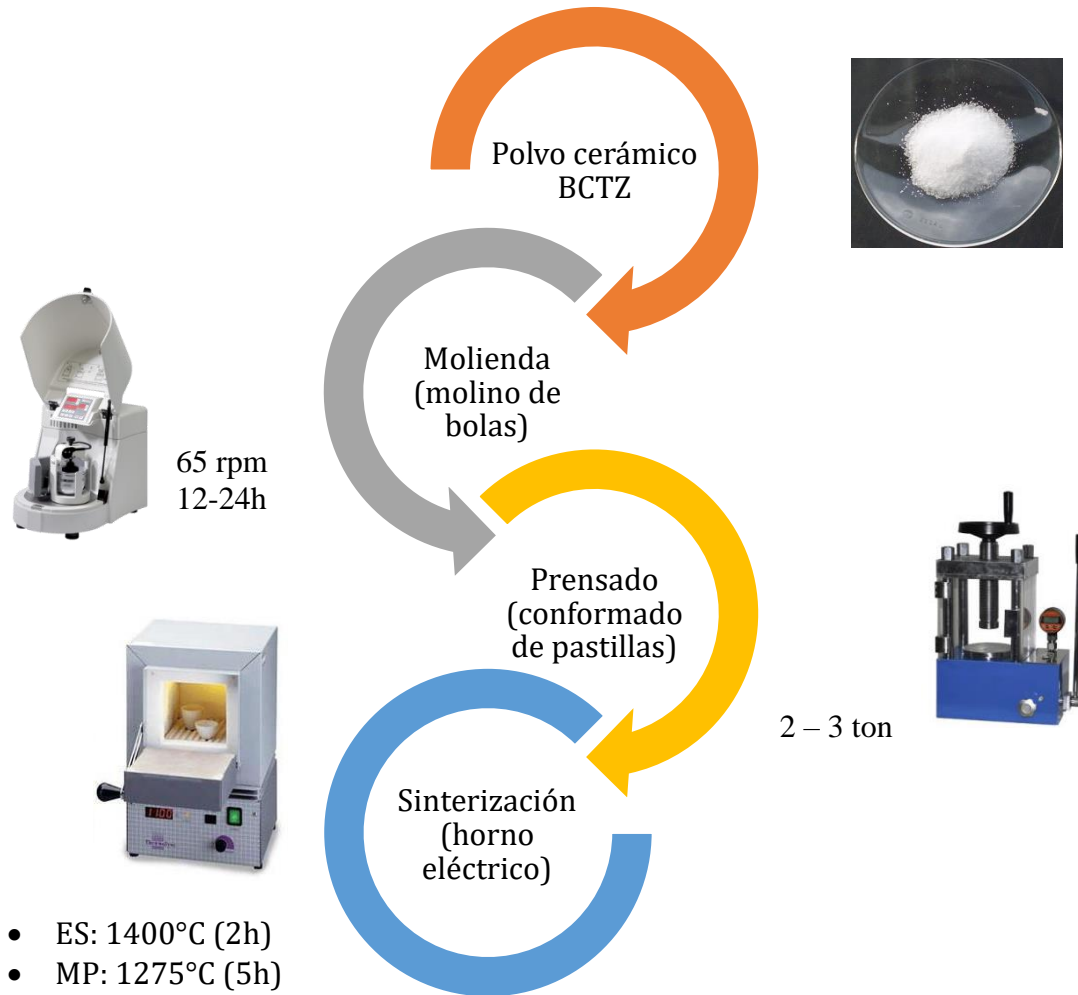


Figura 25. Etapas del proceso de sinterizado: (a) contacto entre partículas (b) formación de cuellos (c) reducción del tamaño de poros (d) crecimiento de los bordes de grano [50].

Durante el cerrado de poros, éstos contienen especies gaseosas provenientes de la atmósfera o del medio ocupado en la sinterización. Al momento de cerrarse es posible que ocurran diversos procesos simultáneos como: el crecimiento y coalescencia de granos y poros, además de transformaciones de fase y formación de productos de reacción. La velocidad con la que suceda el proceso de sinterizado, será influida por diversos aspectos (composición, tamaño de partícula, atmósfera, tiempo, temperatura y velocidad del calentamiento) denotando, en gran medida, las características físicas finales del material conformado.

## DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESADO

### Conformado y sinterización de cerámicas tipo BCTZ



Rampa usada en el proceso de sinterización:

- Calentamiento 7°C.
- Enfriamiento 5°C

# TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Parte esencial en el desarrollo e investigación de materiales cerámicos comprende la caracterización de las soluciones sólidas formadas, no solo por las propiedades fisicoquímicas presentes, sino para conocer detalladamente su composición y arreglo cristalino. La "huella digital" de cada material puede ser determinada mediante un conjunto de técnicas capaces de investigar, con un alto grado de sensibilidad y resolución, la estructura, microestructura y morfología del material en cuestión [51]. La elección de cada método dependerá de factores como el tipo y tiempo de análisis, cantidad de muestra, tamaño de grano presente en el sistema, características necesarias para realizar una mejor identificación.

## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

### Difracción de rayos X (XRD) y refinamiento Rietveld

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización fundamental en el estado sólido. Su uso más importante es identificar estructuralmente el material a estudiar. Además, con el apoyo de un método de refinamiento, es posible determinar los parámetros estructurales con una mayor precisión, mediante el ajuste del patrón de difracción experimental con el generado, a partir de un modelo teórico. El estudio por rayos X no solo toma en cuenta diversos aspectos como la estructura cristalina, grupo espacial, posición de átomos, entre otros, también analiza factores microestructurales que contemplan el análisis de fases secundarias, tamaño de cristal y microdeformaciones. Los efectos ópticos que tiene el difractómetro usado también son incluidos en el refinamiento del material, a fin de tomar en cuenta variables externas a la naturaleza de la muestra.



Figura 26. Equipo de difracción Bruker D8 advanced.

La caracterización de la solución sólida tipo BCTZ se realizó tanto para las muestras en polvo como al material conformado. Los patrones de difracción fueron obtenidos mediante un equipo Bruker D8 Advanced (Laboratorio de rayos X, UAM-Iztapalapa T-128) usando una

radiación de  $\text{Cu K}\alpha^6$  y un detector tipo Linx Eye (Figura 26). Las condiciones de trabajo establecidas para el barrido en  $2\theta$  fue de  $20$  a  $80^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y  $1\text{ s}$  de tiempo de integración, aplicando un voltaje de  $40\text{ kV}$  y corriente de  $40\text{ mA}$ . Por su parte, para el análisis Rietveld, las condiciones empleadas en  $2\theta$  fue de  $15$  a  $120^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  y  $5\text{ s}$  de tiempo de integración, con las mismas condiciones de voltaje y corriente. El software TOPAS© (versión 4.1, Bruker Co.) sirvió de apoyo para realizar los refinamientos correspondientes a los materiales BCTZ densificados.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una herramienta que permite extraer información topológica y química a partir de la interacción de los electrones con la superficie de la muestra [52]. La aparición de diferentes señales (Figura 27) permite la generación de imágenes, con lo cual es posible determinar tamaños de partícula, morfología y defectos superficiales. Además, el análisis en superficie puede ser realizado en cortes transversales, revelando otras características internas del material como porosidad, bordes de grano, densificación y fracturas.

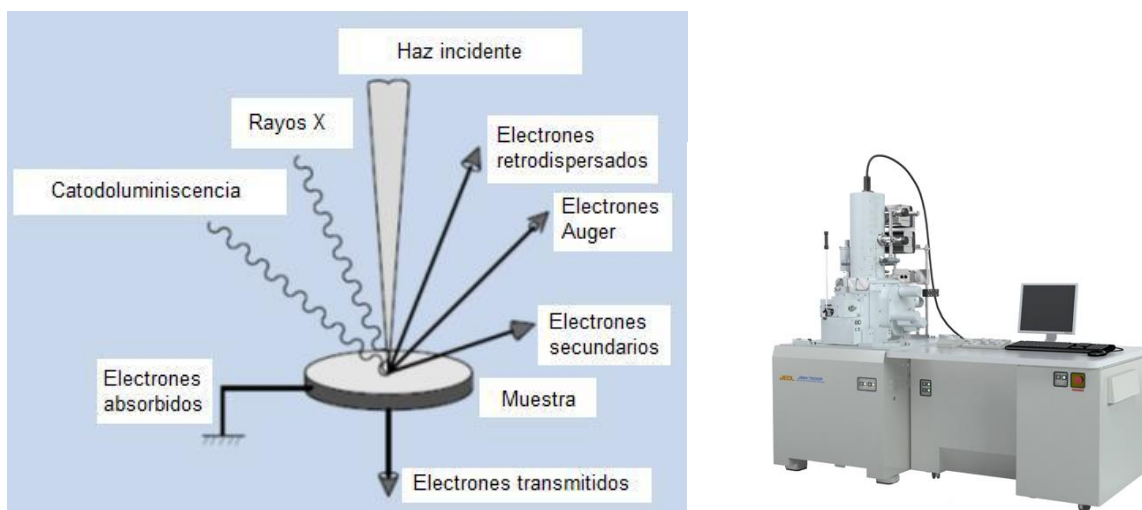


Figura 27. Diferentes señales obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

El análisis de las muestras cerámicas tipo BCTZ se llevó a cabo en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME, IIM-UNAM), con el equipo SEM JEOL 7600 y un microscopio electrónico de barrido LEICA-Cambridge, STEREOSCAN 440. Las muestras de las cerámicas fueron recubiertas con una fina capa de material conductor (oro) con la finalidad de obtener un mejor detalle de ellas. El equipo se trabajó en dos modos diferentes: electrones secundarios y electrones retrodispersados. La formación de imágenes por electrones secundarios

<sup>6</sup> La lámpara de Cu genera rayos X con una longitud de onda  $\lambda=1.54056\text{ \AA}$

sirvió para analizar la topografía del material, mientras que por electrones retrodispersados es posible identificar los elementos presentes en la muestra.

Análisis elemental por discriminación de energía, EDS.

A partir de las imágenes obtenidas por SEM, es posible realizar un análisis químico semicuantitativo mediante la técnica de EDS (Energy disperse X-ray Spectroscopy - Figura 28). Los electrones incidentes excitan a los átomos del material, provocando la emisión de rayos X con diferentes longitudes de onda características [53].

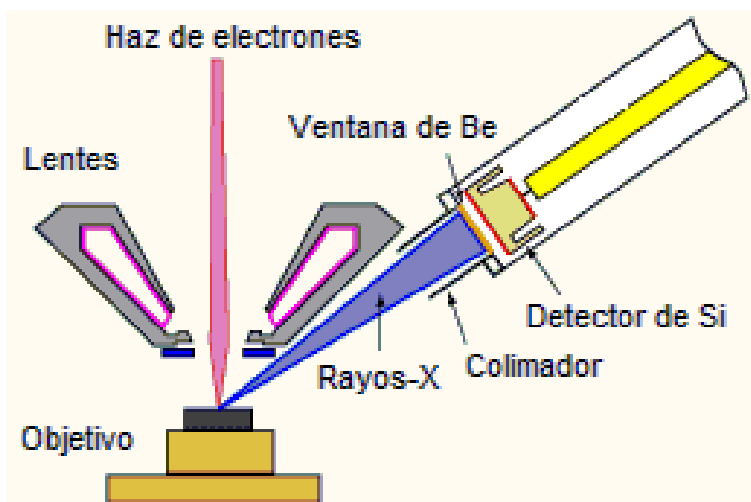


Figura 28. Representación de la dispersión de energía para el análisis EDS.

De manera gráfica (Figura 29), las posiciones de los picos, a lo largo de la escala energética, señalan a los elementos presentes en la muestra, mientras que las áreas integrales, de cada uno de ellos, dan información sobre el porcentaje de concentración. La intensidad con la que los electrones se detectan está relacionada con el número atómico de cada elemento sobre el que inciden, haciendo que las imágenes más claras correspondan a las zonas con elementos químicos con número atómico mayor en comparación con las zonas más oscuras.



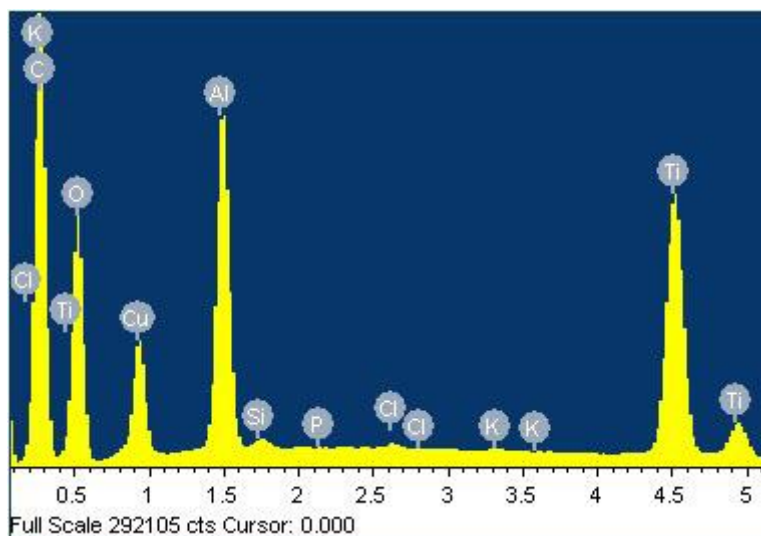


Figura 29. Análisis de elementos producido por EDS.

El análisis de muestras por EDS se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600 (LUME, IIM-UNAM), en condiciones de 20 kV y distancia de trabajo de 7 mm. Los datos obtenidos fueron evaluados por medio del sistema de microanálisis INCA X-ray (EDX Oxford Instruments). El estudio de las imágenes obtenidas fue desarrollado de manera puntual y global, de tal forma que fuera posible obtener una mayor exactitud en los datos.

### Espectroscopia Raman de alta resolución

Con la finalidad de identificar el efecto que tiene el proceso de polarización en las cerámicas BCTZ, la microscopía Raman [54] surge como una técnica eficaz. Este método recolecta la información contenida en un haz de luz dispersado inelásticamente por el material, mientras se incide con un haz de luz monocromática (láser) (Figura 30) sobre la muestra. La señal tiene variaciones con respecto a la frecuencia, lo que permite observar cambios característicos en la estructura química del material independiente de la frecuencia de luz incidente<sup>7</sup> [55].

<sup>7</sup> Luz que mantiene la misma frecuencia que el haz incidente se le conoce como dispersión de Rayleigh.

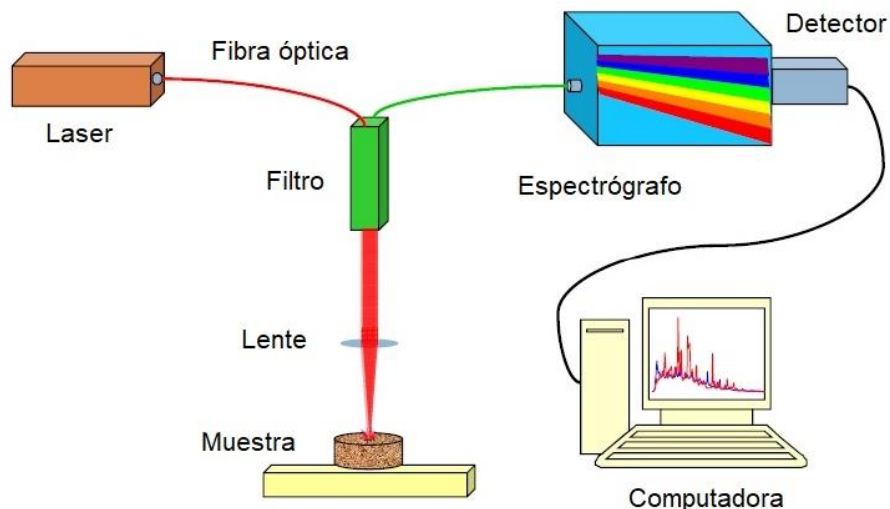


Figura 30. Diagrama correspondiente al análisis por espectroscopia Raman.

Tanto los iones, como los átomos que se encuentran enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien definidas en función de la masa de las partículas que intervienen y el comportamiento dinámico de los enlaces existentes. Por lo tanto, las variaciones de frecuencia observadas en microscopía Raman representan las variaciones energéticas del sistema.

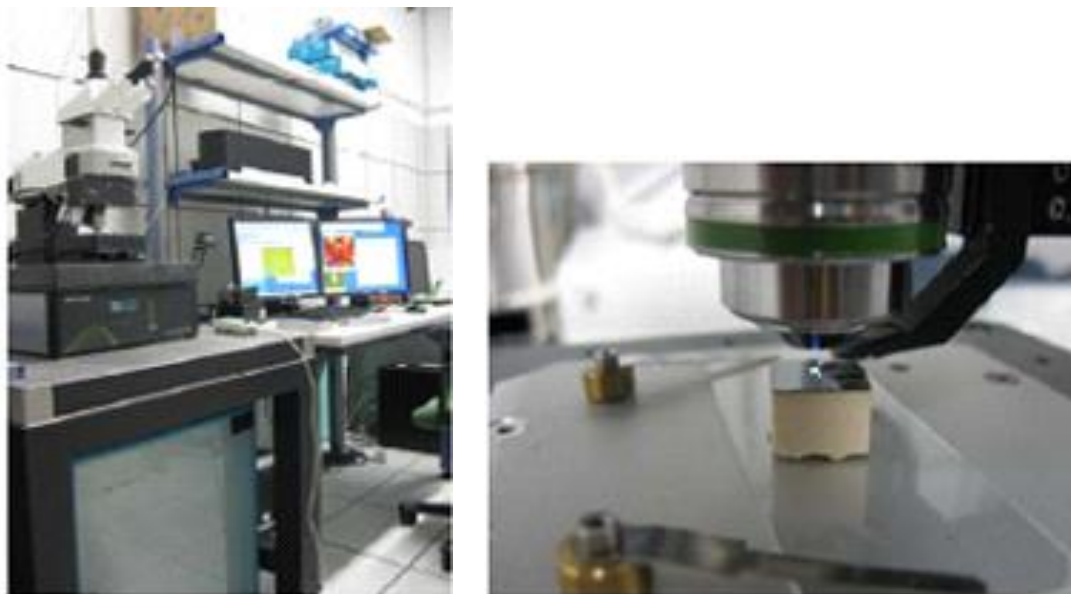


Figura 31. Raman Confocal con AFM (ICV-CSIC).

El análisis por espectroscopia Raman se realizó en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC-Madrid) utilizando un microscopio Raman Confocal con AFM (WITec / ALPHA 300 AR). El equipo combina las potencialidades de un microscopio de fuerzas atómicas con las potencialidades para la caracterización composicional y estructural de materiales a escala submicrométrica. Además,

el sistema permite la obtención de imágenes topográficas de alta resolución (hasta 3 nm de resolución lateral, dependiente de las puntas empleadas); imágenes y cuantificación de variación de las propiedades elásticas de la superficie de los materiales; y una caracterización estructural mediante espectroscopia Raman con resolución espacial de 300 nm. El sistema se completa con un criostato con un amplio intervalo de temperaturas (de -196 a 600°C).

Densidad por el método de Arquímedes

Una característica muy importante para cualquier material electrocerámico es su grado de densificación. El método de Arquímedes [56] se basa en la capacidad que tiene un fluido para empujar de manera vertical y hacia arriba cualquier cuerpo sumergido en este. Bajo este concepto se determinó la densidad de las muestras cerámicas sinterizadas. Los valores obtenidos se calcularon a partir de la siguiente expresión:

$$\rho_{pastilla} = \rho_{agua} \left[ \frac{m_{aire} - \left( \frac{\rho_{aire}}{\rho_{agua}} \right) m_{agua}}{m_{aire} - m_{agua}} \right]$$

La densidad ( $\rho$ ) se determinó usando el peso de la muestra ( $m$ ) en aire y sumergida en agua. Todas las medidas se fueron realizadas a temperatura ambiente (25°C).



Figura 32. Balanza con aditamento para el análisis de la densidad de muestras conformadas.

Este proceso se realizó en una balanza analítica (METTLER-TOLEDO) usando el aditamento especial para la determinación de la densidad en materiales sólidos y realizando 3 veces el experimento para evitar así una posible desviación en el resultado. Los datos obtenidos

de la densidad experimental en cerámicas conformadas fueron comparados con resultados reportados en la literatura y los obtenidos por medio de refinamiento.

## CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

La caracterización eléctrica de las muestras es parte fundamental en la determinación de sus parámetros dieléctricos, piezoeléctricos, ferroeléctricos y conductivos para el diseño de dispositivos electrónicos. Las muestras cerámicas sinterizadas fueron pulidas hasta 1 mm de espesor. Posteriormente se les colocó electrodos de plata en ambas caras, fijándolos mediante un tratamiento térmico (600°C / 30 min). Con la finalidad de “activar” eléctricamente las muestras, se sometieron a un campo eléctrico de 3 kV/mm durante 30 min.

### Método iterativo para el cálculo de parámetros eléctricos.

Los programas desarrollados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) permiten determinar una serie de coeficientes eléctricos en forma compleja, incluyendo pérdidas, en cerámicas ferro-piezoeléctricas con geometrías dadas (Figura 33). Los fundamentos y definiciones del método de resonancia para la caracterización piezocerámica en el rango lineal, están en relación a los estándares diseñados en la materia [34].

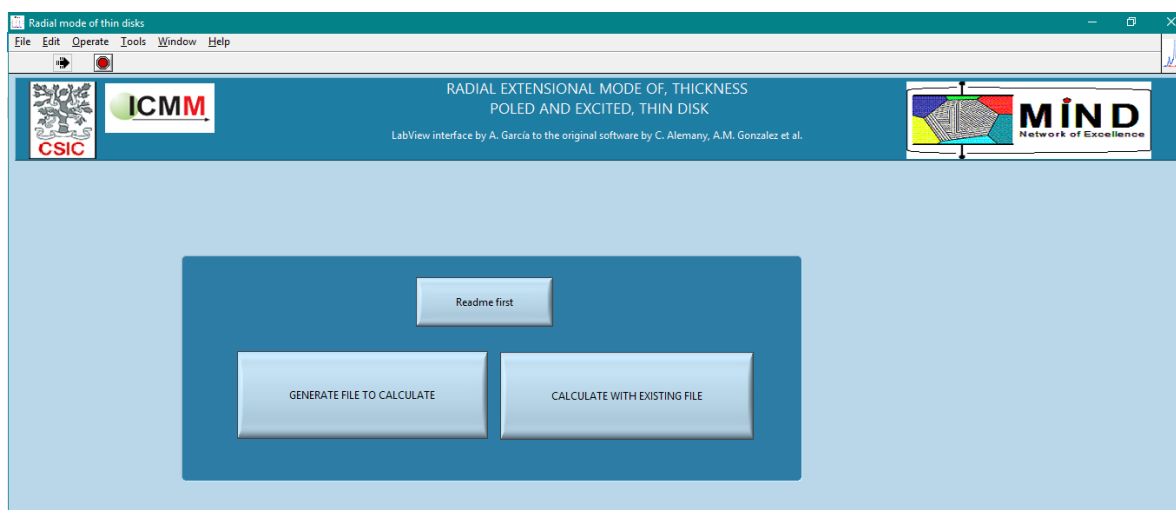


Figura 33. Captura de pantalla del software usado para la determinación de diversos parámetros piezoeléctricos.

Los parámetros de mayor relevancia, al plantear la medida de las propiedades eléctricas de un material, tienen que ver con la respuesta que estos tienen con respecto a la frecuencia de resonancia [57]. La mayor parte de estos valores eléctricos pueden ser determinados a partir de los datos obtenidos en modo de impedancia ( $Z$ ) o admitancia ( $Y$ ) compleja [38, 58]. Por regla general, el proceso de polarización y la estructura del material, determinan el valor del módulo y la magnitud de la fase ( $\theta$ ) (Figura 34). Conforme a esto, la “activación” previa de la muestra cerámica resulta necesaria.

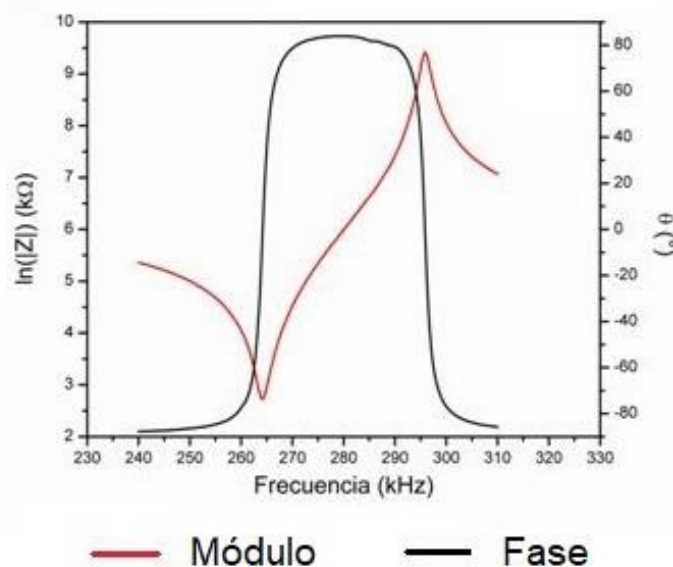


Figura 34. Módulo y fase calculados a partir de la resonancia de la cerámica en modo radial.

El estándar de piezoelectricidad IEEE [34] describe varios métodos efectivos para determinar la parte real de las medidas eléctricas, sin embargo, no da información alguna para el cálculo de las variables complejas. La necesidad por introducir el valor de las constantes complejas está en relación a una mejor descripción sobre el comportamiento elasto-piezo-dieléctrico, ya que se incluyen los factores de pérdidas [59] del material. Bajo este fundamento el método iterativo de caracterización piezoelectrica compleja usado [60, 61] determina las constantes piezoelectricas, dieléctricas y los factores elásticos implicados en dicho modo de resonancia.

El método reproduce las curvas de la parte real e imaginaria en función de la frecuencia a partir de los datos obtenidos que cubren la región de la resonancia y anti-resonancia correspondiente. Los datos botenidos (tanto en el módulo como en fase) dibujan los perfiles pertenecientes a la parte de la impedancia ( $Z = R + jX$ ) y de la admitancia ( $Y = G + jB$ ) (Figura 35). Las posiciones de los máximos de  $G$  y  $R$  determinan las frecuencias de resonancia ( $f_s$ ) y antirresonancia ( $f_p$ ), y la separación entre el máximo y el mínimo de  $B$  y  $X$ , las correspondientes anchuras medias ( $\Delta f_s$  y  $\Delta f_p$ ) [62], respectivamente.

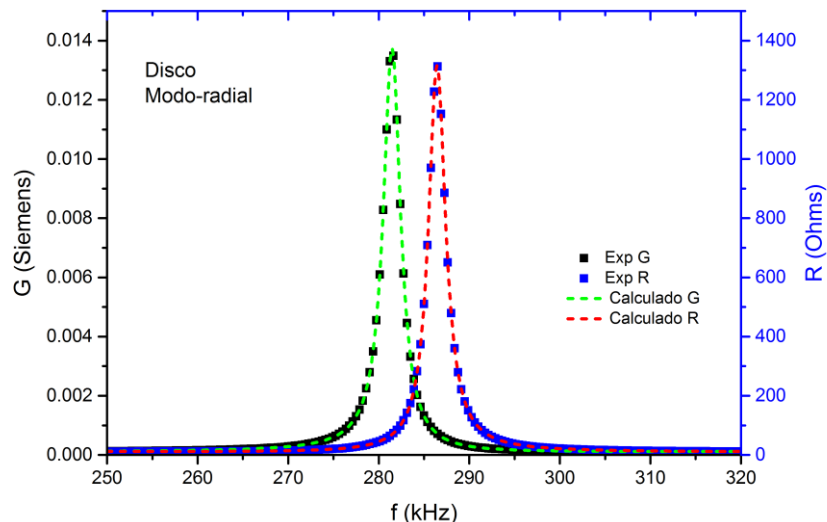


Figura 35. Perfiles de resonancia correspondientes al modo radial del material cerámico BCTZ.

El uso de diferentes geometrías y direcciones de polarización permite el análisis completo de los diferentes modos resonantes (radial, espesor, cizalla, etc.). El modo radial es uno de los más empleados en la determinación de coeficientes piezoeléctricos ya que la geometría circular sólo le permite vibrar en dos direcciones. El modo espesor tiene una influencia directa con el espesor del material. El modo cizalla es uno de los más difíciles de determinar ya que el cálculo de los coeficientes piezoeléctricos se obtiene en sentido opuesto al proceso de polarización. Para ello es indispensable contar con una geometría adecuada que permita el desacople de resonancias laterales.

### Histéresis Ferroeléctrica

El análisis ferroeléctrico del material cerámico se realizó con el empleo de un sistema de prueba ferroeléctrica (RT66B, Radiant) (Figura 36). Conectado a una fuente de alto voltaje (hasta 4 kV) y a una mufla de alta temperatura (hasta 200°C), la evaluación de los materiales electrocerámicos se realizó de manera eficaz, a fin de conocer el efecto que tienen estas variables en el comportamiento ferroeléctrico del material.



Figura 36. Dispositivo para pruebas ferroeléctricas Radiant RT66B.

El software con el que cuenta el equipo (VISION) permite diseñar, conducir y revisar todos los procedimientos asociados con cualquier experimento de materiales ferroeléctricos. El entorno de prueba recoge los datos adquiridos en una secuencia de prueba y los organiza en diferentes representaciones según la necesidad del usuario. Asimismo, el experimento puede ser reproducido varias veces variando el voltaje aplicado al sistema. Las medidas incluyen diferentes aspectos como: histéresis ferroeléctrica, fuga eléctrica, carga, retención, resistencia, histéresis remanente y desplazamiento piezoeléctrico.

#### Método de espectroscopia de impedancias (EIS)

La conductividad y la relajación eléctrica son propiedades de gran interés en materiales dieléctricos, a fin de conocer y distinguir entre las diferentes contribuciones que originan estos procesos. La espectroscopia de impedancias es una técnica que resulta ventajosa en cerámicos policristalinos debido a que la respuesta eléctrica en granos, fronteras de grano e interfases electrodo/material muestra diferentes dependencias con respecto a la frecuencia [63, 64, 39, 65]. La idea básica parte del análisis de un sistema cerámico policristalino sujeto a un campo eléctrico alterno. El comportamiento eléctrico de un material cerámico será descrito por una función compleja, tal como la impedancia ( $Z$ ) o la admitancia ( $Y$ ). Esta técnica ofrece, además, la posibilidad de proponer circuitos eléctricos que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico de un sistema tan complejo como lo es el análisis de un sistema policristalino [66].

La espectroscopia de impedancias evalúa el comportamiento de la respuesta eléctrica de los materiales, en un amplio rango de frecuencias. Con ello es posible identificar los diferentes fenómenos responsables de los mecanismos de conducción o relajación producidos [64]. Usando una corriente continua (DC) es posible determinar la conductividad total del material, sin embargo, no es posible obtener información respecto a cuáles son los procesos de transporte que intervienen en dicha conductividad. La espectroscopia de impedancias en corriente alterna (AC) es un método que permite identificar, obtener y determinar las características asociadas a cada región en el sistema. Los resultados obtenidos se asocian a diferentes procesos ocurridos como:

el transporte de masa, reacciones químicas, corrosión propiedades dieléctricas, defectos, estructura e influencias de la composición y la conductividad en sólidos.

La impedancia se compone usualmente por elementos resistivos ( $R$ ) y reactivos (capacitivo ( $C$ ) /Inductivo ( $L$ )) que pueden ser determinados [65]. De igual forma, las diferentes regiones del sistema normalmente son caracterizadas por su resistencia y capacitancia. Con esto, el modelo de capas es usado para el análisis de muestras dieléctricas.

El problema central asociado con las mediciones de AC se produce a través de la interpretación de los datos recolectados. La respuesta que produce la corriente alterna en el material define la relación entre la tensión aplicada y la corriente aplicada, en función de la frecuencia. La naturaleza física del sistema también debe ser considerada. Con esto, el ajuste de datos mediante circuitos equivalentes es una forma que permite representar las características eléctricas de cada material.

Existen materiales cuyo comportamiento eléctrico es tal que los elementos ideales del circuito resistivo y capacitivo son inadecuados para describir la respuesta de corriente alterna. Esto ha llevado a la introducción de elementos de impedancia distribuidos, el elemento de fase constante, que comparten el elemento ideal resistivo y reactivo para modelar la respuesta observada. El grado de éxito en cualquier análisis de AC depende de lo bien que encajan los datos experimentales que se ajustan un circuito equivalente apropiado.



## **A** NÁLISIS DE DATOS

**E**n esta sección se presentan los resultados más sobresalientes del trabajo de investigación realizado, referente a la caracterización estructural y eléctrica de materiales cerámicos  $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ . Las diferentes soluciones sólidas<sup>8</sup> sintetizadas se establecen en el diagrama de fases mostrado en la Figura 37, tomando como referencia el primer estudio hecho en estos materiales (línea verde) [18]. Conforme a ello, se realizaron modificaciones a la estructura inicial del BT: 1) sitio A, 2) sitio B y 3) variaciones en ambos sitios de la perovskita, a fin de evaluar las propiedades eléctricas del sistema y determinar la relación que estas tienen con respecto a los cambios en la estructura cristalina. Las muestras  $x=0.10, 0.15$  (con  $y=0.10$ ) fueron, también, sintetizadas por el método Pechini. El uso de dos métodos distintos de síntesis fue realizado con la finalidad de evaluar las características que tiene el uso de un proceso convencional (estado sólido) frente a uno realizado por vía húmeda (Pechini). Las propiedades eléctricas son el referente de la modificación estructural y morfológica que se tenga en la muestra.

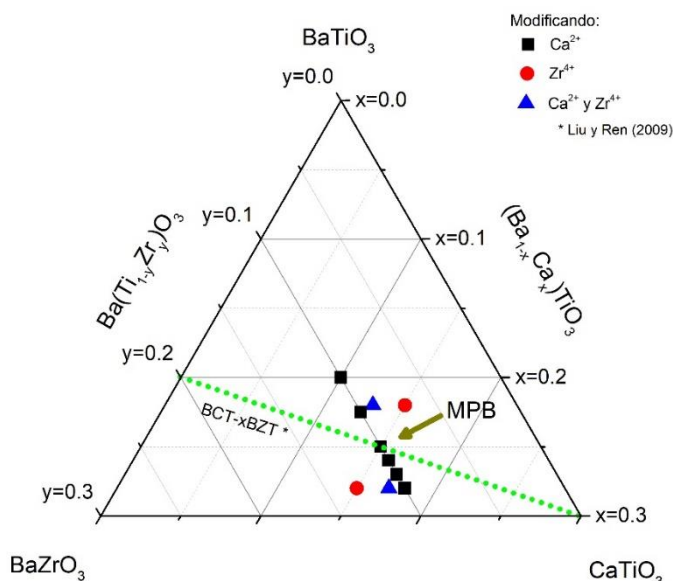


Figura 37. Diagrama de fases de las soluciones BCTZ de estudio en el trabajo doctoral. La línea verde toma como referencia el trabajo de Liu y Ren [18].

<sup>8</sup> Formación de un compuesto mediante la introducción de uno o varios iones a la red buscando conservar el mismo arreglo cristalino.

## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

### Difracción de rayos X (XRD)

#### Estado Sólido

La Figura 38 corresponde a los patrones de difracción de las cerámicas por ES  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x=0.10-0.18$ ) sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}$  durante 2h. Los difractogramas obtenidos muestran la formación de una estructura tipo perovskita, mediante la incorporación de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  a la red cristalina de BT. Conforme  $x=0.18$ , es posible notar la aparición de una fase secundaria identificada como  $\text{CaTiO}_3$  (PDF #042-0423). Esta misma composición fue analizada en detalle mediante EDS. La aparición de la fase secundaria está relacionada con el límite de solubilidad que tiene el  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución sólida, el cual está reportado alrededor del 20% en la estructura del BCTZ [67, 68].

Para muestras obtenidas en ES la temperatura es una variable determinante en la conformación de materiales densos. Una temperatura de sinterización mayor promueve una mejor difusión de especies, como óxidos y carbonatos que no hayan reaccionado. Además, es posible obtener una mejor densificación del material a través de la eliminación de poros. Esta característica resulta fundamental al momento de polarizar el material cerámico.

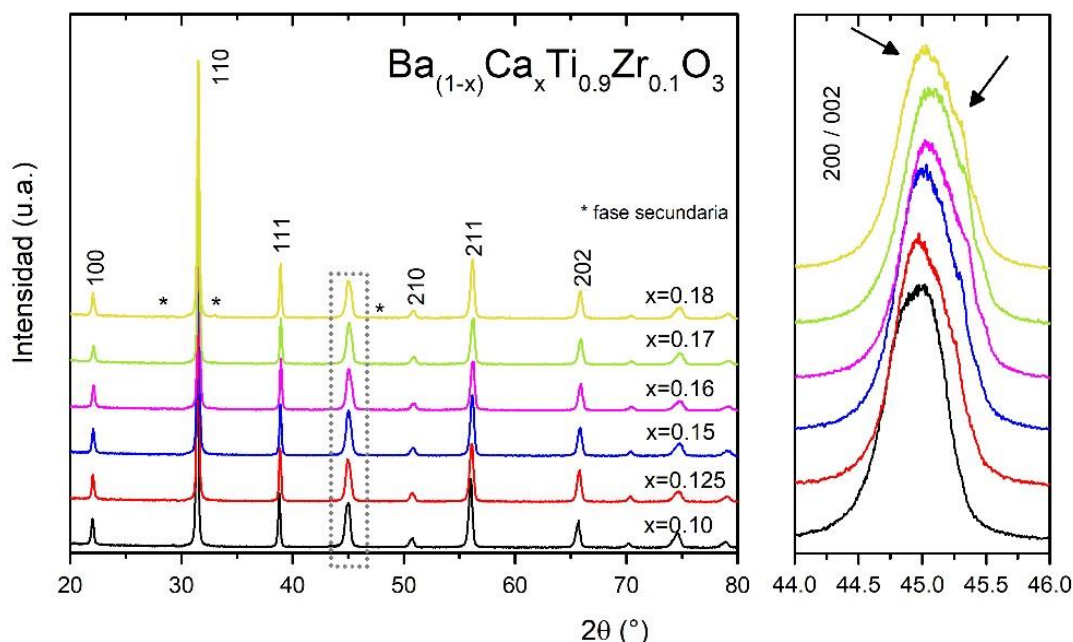
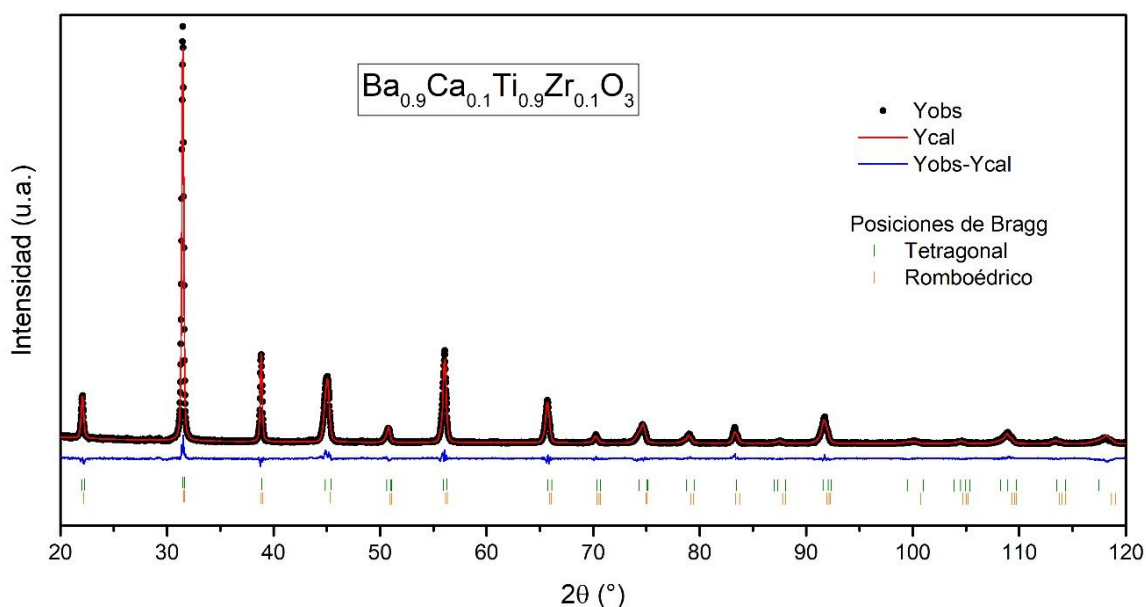


Figura 38. Difractogramas de las muestras BCTZ sintetizadas por estado sólido (sitio A de la perovskita). El acercamiento realizado entre  $44-46^\circ$  muestra el desdoblamiento de la reflexión  $200/002$  conforme  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta.

La sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$  promueve un cambio de fases (romboédrico-tetragonal), observado mediante el desdoblamiento del índice  $(200)_R$  en  $(200/002)_T$  (Figura 38), alrededor de  $45^\circ$  [69, 70, 71]. De igual forma, los picos de difracción se desplazan hacia ángulos  $2\theta$  mayores, indicando una reducción de la celda cristalina. La región MPB en cerámicas BCTZ se reporta para  $x=0.15$ . Este primer sistema de composiciones establece una coexistencia de fases (R y T) entre  $x=0.10-0.18$  y por consecuencia la existencia de una región MPB independiente de la temperatura [72]. Picos de difracción bien definidos indican, en este caso, una buena cristalinidad en el sistema y un tamaño de grano grande.

Mediante el refinamiento Rietveld de las muestras 0.10, 0.15 y 0.18 fue posible determinar los parámetros cristalográficos de las cerámicas analizadas (Figura 39) y la evolución de la estructura en función de  $x$ . Para el estudio se tomaron en cuenta las fases romboédrico ( $R3m$ ) y tetragonal ( $P4mm$ ), al ser sistemas cristalinos no centro simétricos y con características polares [22, 32, 73]. El interés por conocer el porcentaje de fases presente en el sistema surge de la proyección que tienen las propiedades eléctricas (en la MPB) en cerámicas BCTZ.



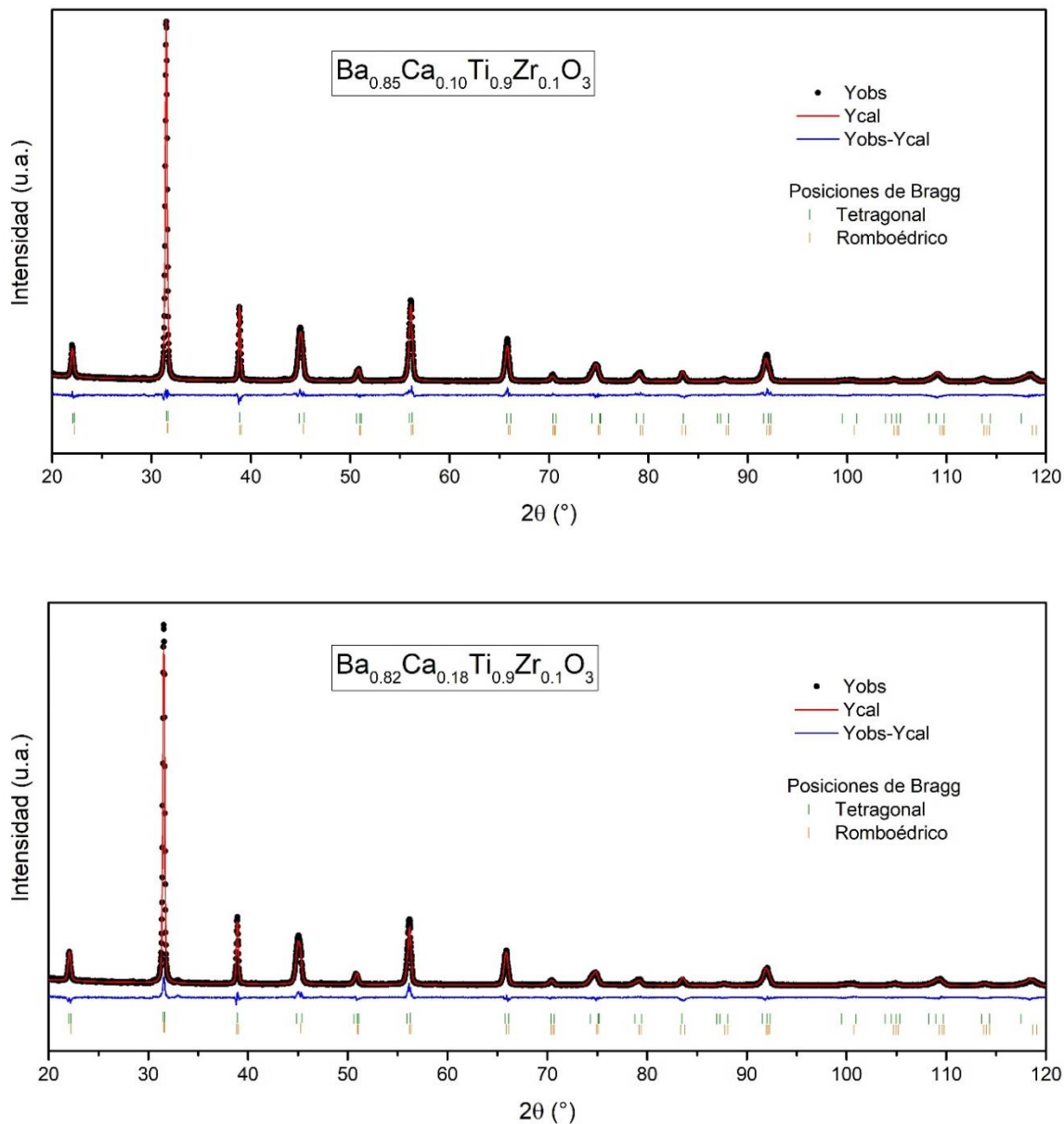


Figura 39. Perfiles obtenidos del refinamiento Rietveld de la solución sólida BCTZ (ES) en  $x=0.10, 0.15$  y  $0.18$ .

La Tabla 1, muestra los diferentes parámetros calculados a partir del refinamiento de las muestras cerámicas  $x=0.10, 0.15$  y  $0.18$ . El factor de tolerancia se obtuvo modificando la fórmula general en base a la solución sólida BCTZ ( $A_{(1-x)}A'_xB_{(1-y)}B'_yO_3$  donde:  $A = Ba, A' = Ca, B = Ti, B' = Zr$ ) quedando:

$$t = \frac{(1-x)R_{Ba} + xR_{Ca} + R_O}{\sqrt{2}((1-y)R_{Ti} + yR_{Zr} + R_O)}$$

Donde  $R_{Ba}$ ,  $R_{Ca}$ ,  $R_{Ti}$ ,  $R_{Zr}$ ,  $R_O$  corresponden a los radios iónicos [74] de  $Ba^{2+}$ (1.42 Å),  $Ca^{2+}$ (1.12 Å),  $Ti^{4+}$  (0.61 Å),  $Zr^{4+}$  (0.72 Å),  $O^{2-}$ (1.40 Å).

Los parámetros de red para la fase  $R3m$  se reducen conforme la cantidad de  $Ca^{2+}$  aumenta. Por su parte, el parámetro  $c$ , correspondiente a la fase  $P4mm$ , crece. El volumen de la celda es otra variable que disminuye conforme  $x$  aumenta, denotando una relación con respecto al corrimiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores. El factor de ajuste no muestra un cambio significativo en relación a la incorporación de  $Ca^{2+}$ . Estos resultados son totalmente diferentes a varios sistemas base plomo [75, 76, 77] en donde se refleja un mayor desorden estructural.

Una característica muy importante a observar son los porcentajes de fases presentes en la muestra. Cuando  $x=0.15$  existe una relación casi semejante entre  $R3m$  y  $P4mm$  (~50%). Esta coexistencia de fases facilitará el estado polarizable del material, al existir un mayor número de direcciones en las que los dominios puedan ser orientados. La estabilidad de la estructura cristalina, determinado mediante el factor  $t$ , está situada cerca de la unidad. Una fase cristalina cúbica no es conveniente en materiales BCTZ puesto que al ser una estructura con mayor simetría no podría presentar ningún efecto piezoeléctrico.

Tabla 1. Parámetros estructurales calculados para las diferentes composiciones  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$  sintetizados por ES

Composición	Parámetros de red (Å)								
	$R3m$	$P4mm$		Volumen de la celda		% fases		Factor $t$	$R_{wp}$
		a=b=c	a=b	c	Å <sup>3</sup>		$R3m$		
x				$R3m$	$P4mm$				
0.10	4.016 (1)	4.016 (1)	4.022 (1)	64.77	65.44	85	15	0.994	10.718
0.125	4.012 (1)	4.025 (1)	4.021 (1)	64.56	65.39	73	27	0.991	11.046
0.15	4.008 (1)	4.038 (1)	4.021 (1)	64.42	65.17	55	45	0.990	9.826
0.16	4.007 (1)	4.001 (2)	4.025 (1)	64.36	64.72	39	61	0.989	10.461
0.17	4.006 (3)	4.009 (3)	4.029 (3)	64.38	64.32	35	64	0.988	11.438
0.18	4.007 (2)	4.006 (2)	4.028 (2)	64.27	64.27	31	69	0.988	11.634

Las desviaciones estándar, mostradas en paréntesis, se refieren a la variación del último dígito de un número. En el caso de un parámetro refinado, los valores corresponden a los mínimos errores posibles con base en una distribución normal.

La Figura 40 relaciona el porcentaje de fases romboédrico y tetragonal calculado para las diferentes composiciones de BCTZ (en función del contenido de  $Ca^{2+}$ ). La gráfica, además, señala la distorsión que sufre la estructura tetragonal ( $c/a$ ). Cuando  $x=0.15$ ,  $c/a$  sufre un cambio significativo al estar ubicado en la región MPB de la solución sólida.

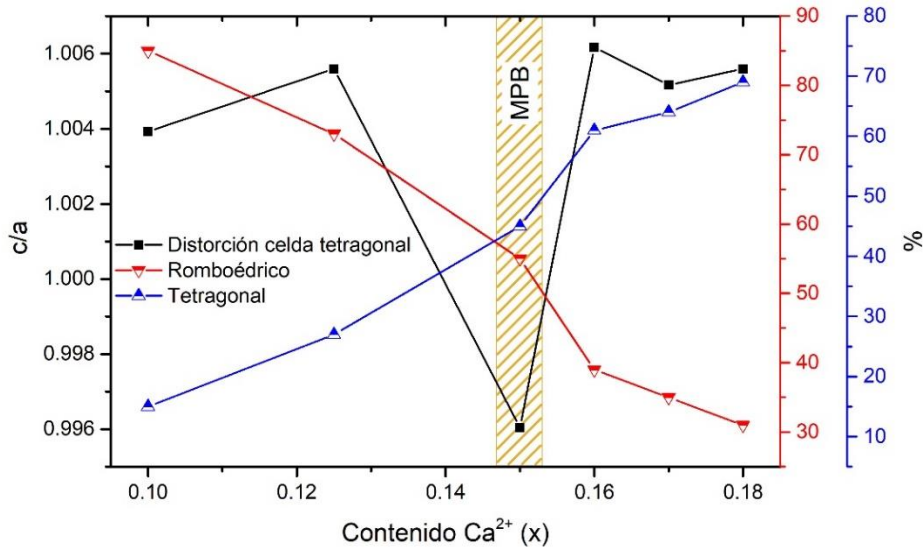


Figura 40. Relación de las estructuras  $R3m$ ,  $P4mm$  y la distorsión ( $c/a$ ) de la estructura tetragonal en función al contenido de  $Ca^{2+}$  en la muestra.

Los difractogramas correspondientes a la variación de la cantidad de  $Zr^{4+}$  en la muestra  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  ( $y=0.07, 0.10$  y  $0.13$ ) se observan en la Figura 41. De la misma forma que lo observado en las cerámicas con  $Ca^{2+}$ , es posible identificar una estructura perovskita sin presencia de fases secundarias. Los picos de difracción se desplazan hacia ángulos menores conforme  $Zr^{4+}$  aumenta, mostrando un incremento en el volumen promedio de la celda. Además, es notoria la existencia de una transición de fase tetragonal a romboédrico [78], observada mediante coalescencia del pico de difracción 200/002 [23, 79, 78]. Con un mayor incremento de  $Zr^{4+}$ , se ha reportado la presencia de una estructura cúbica para incrementos mayores a 15% [80].

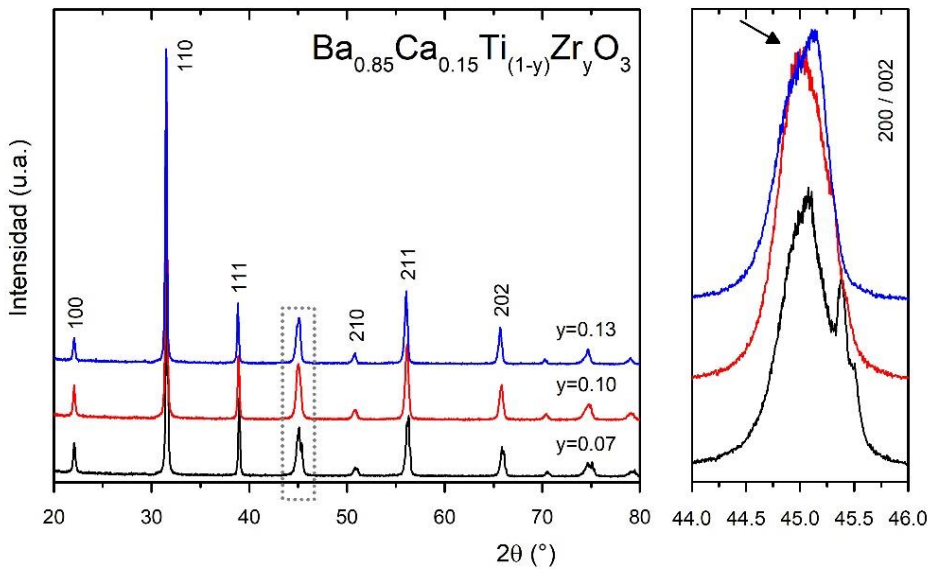


Figura 41. Difractogramas de las muestras sintetizadas por estado sólido (sitio B de la perovskita). El acercamiento realizado entre  $44-46^\circ$  muestra la coalescencia del pico de difracción 200/002 conforme  $Zr^{4+}$  aumenta.

La diferencia que existe entre los radios iónicos de  $Zr^{4+}$  y  $Ti^{4+}$  da lugar a una distorsión en los octaedros  $ZrO_6$  de la perovskita [81]. Esta característica introduce la desorientación en el sistema, dando como resultados posibles cambios en el comportamiento de la transición de fase.

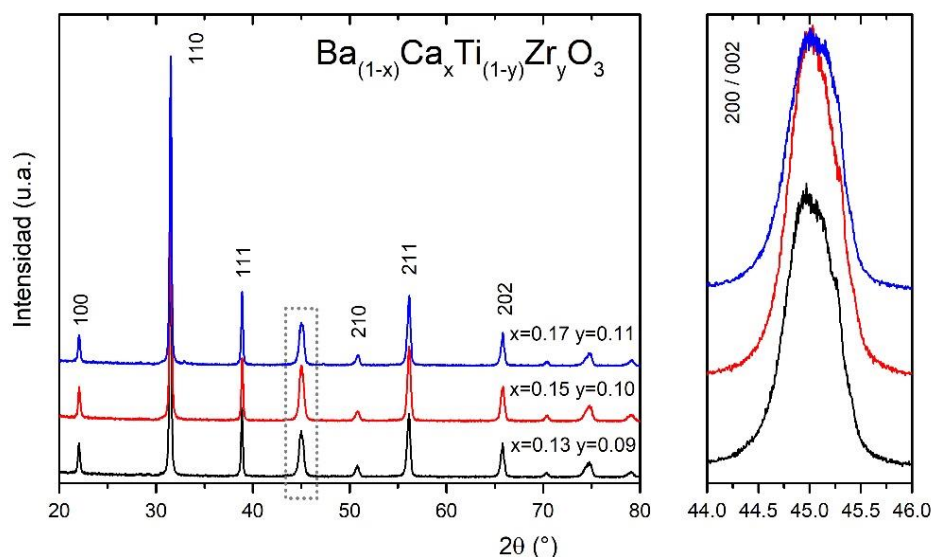


Figura 42. Difractogramas de las muestras sintetizadas por estado sólido (modificando el sitio A y B de la perovskita al mismo tiempo).

Al realizar la sustitución tanto en la posición A, como en el B, es posible observar que los picos correspondientes al desdoblamiento 200 / 002 no resultan ser tan notorios (Figura 42), De igual forma la estructura es de tipo perovskita sin presencia de fase secundaria. El pico de difracción (200 / 002) no se recorre en  $2\theta$  y mantiene la misma simetría que en  $x=0.15$   $y=0.10$ . De esta forma se deduce que la MPB de la solución sólida no solo corresponde a una sola composición, ésta puede ser desplazada modificando la cantidad de  $Ca^{2+}$  o  $Zr^{4+}$  al mismo tiempo. Conforme a estos resultados, el diagrama de fases, mostrado al inicio de la caracterización cristalográfica se complementa de la siguiente forma (Figura 43):



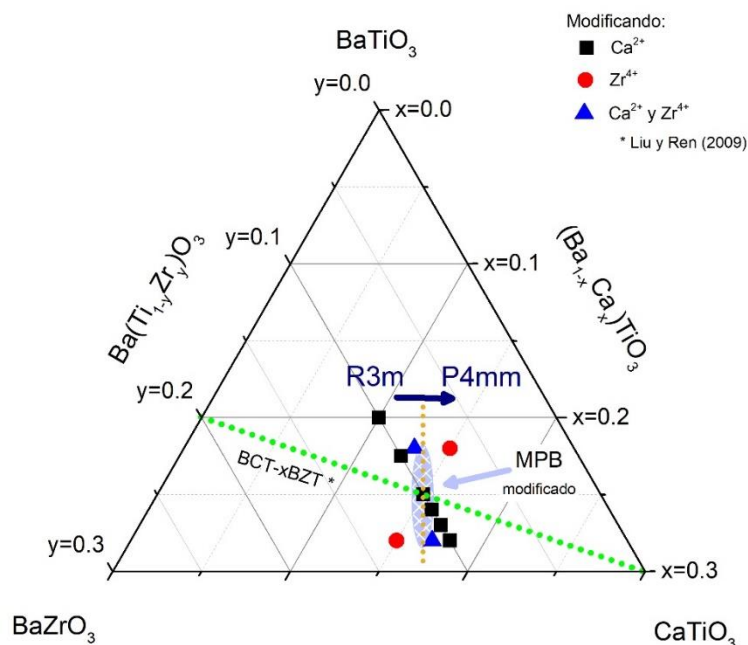


Figura 43. Diagrama de fases correspondiente a las diferentes soluciones sólidas BCTZ (sintetizadas por ES) analizadas en este trabajo de investigación.

Siguiendo con la transición de fases en el BT, la fase ortorrómbica ( $Amm2$ ) existe entre la romboédrico y tetragonal. En los estudios realizados a las diferentes composiciones del sistema BCTZ no fue posible determinar rastro alguno de esta fase. Algunos trabajos recientes [82, 83] han demostrado la presencia de esta fase en la región MPB del sistema BCTZ, sin embargo, la elevada actividad piezoeléctrica que surge en estos materiales no muestra relación alguna con este tipo de fase. Este es un tema que continua en discusión actualmente.

#### Método Pechini

La Figura 44 muestra los difractogramas de los polvos cerámicos y las cerámicas sinterizadas correspondientes a las muestras sintetizadas por el método de Pechini. Ambas muestras no presentan rastro de fase secundaria. Los picos de difracción se ajustan a una estructura perovskita, tanto para los polvos cerámicos como para las pastillas conformadas. presentan una sola fase tipo perovskita, libre de fase secundaria. Los difractogramas a diferencia de los obtenidos por ES, muestran un ancho de pico más amplio refiriendo a un tamaño de grano más pequeño. Este se reduce a medida que  $Ca^{2+}$  se incrementa [84].

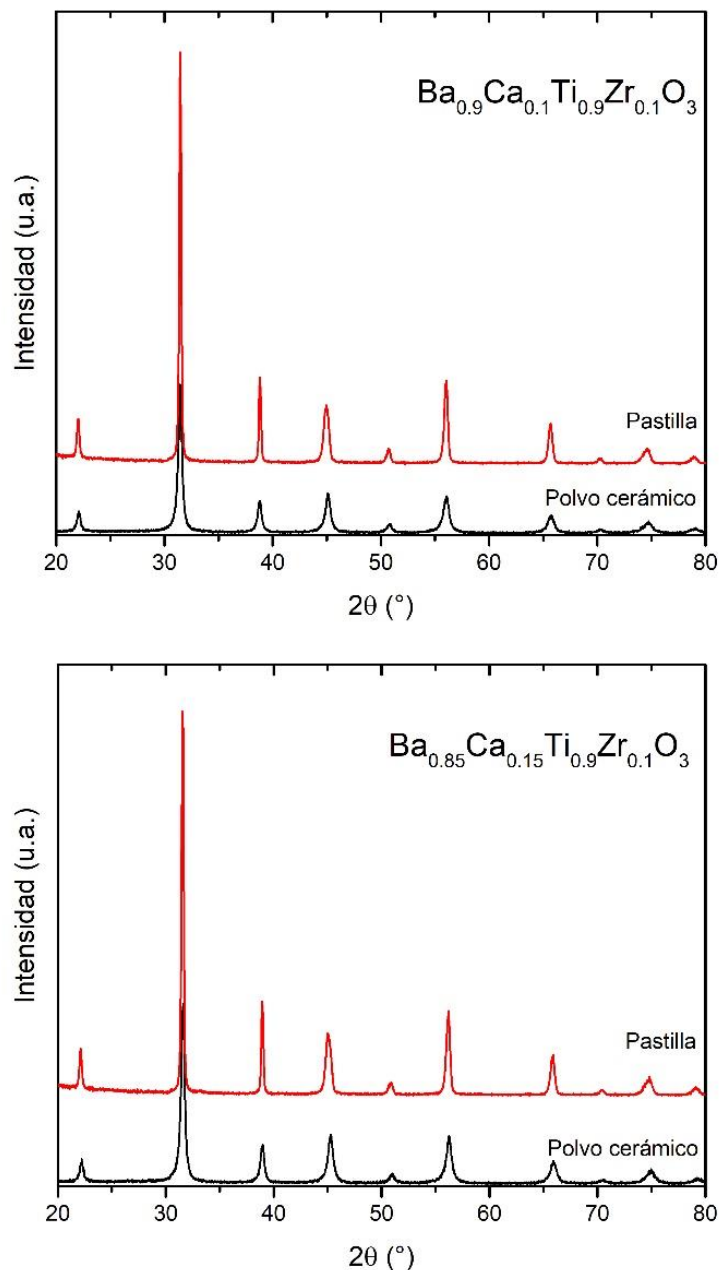


Figura 44. Relación entre el polvo cerámico sintetizado (método Pechini) y pastillas densificadas para muestras  $x=0.10$  y  $0.15$ .

La Figura 45 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras  $x=0.10$  y  $0.15$ . Es posible observar que, al igual que en ES, el pico  $(200)_R$  ( $44-46^\circ$ ) presenta una estructura romboédrico en  $x=0.10$  y se nota un ligero desdoblamiento  $(200 / 002)_T$  a medida que  $\text{Ca}^{2+}$  aumenta. También, existe un desplazamiento hacia ángulos mayores, estableciendo una reducción de la celda cristalina.

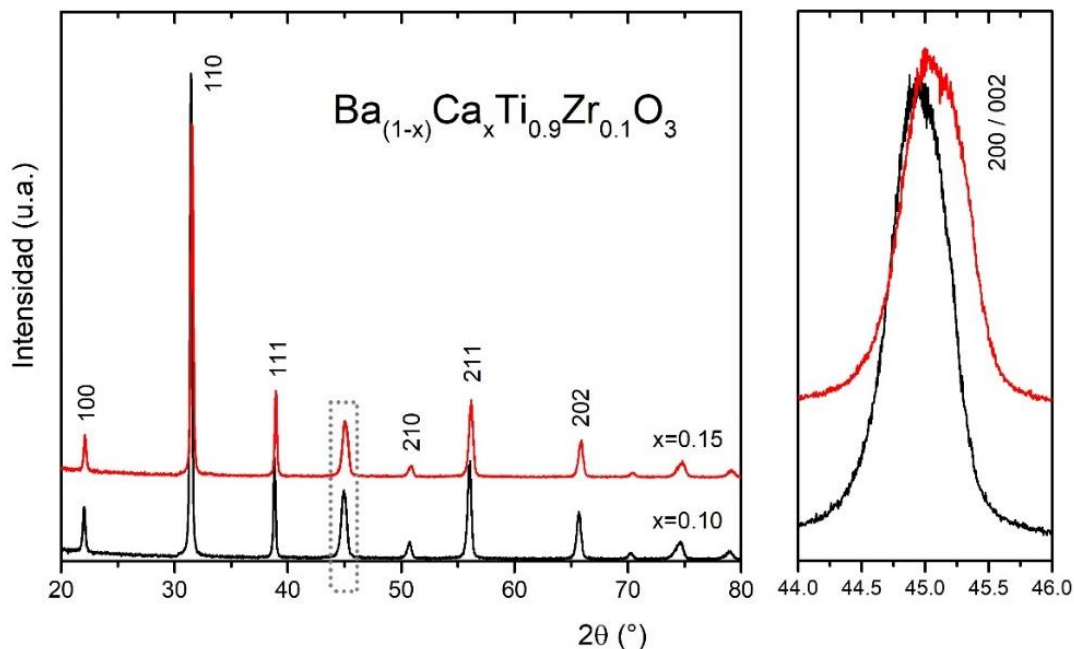
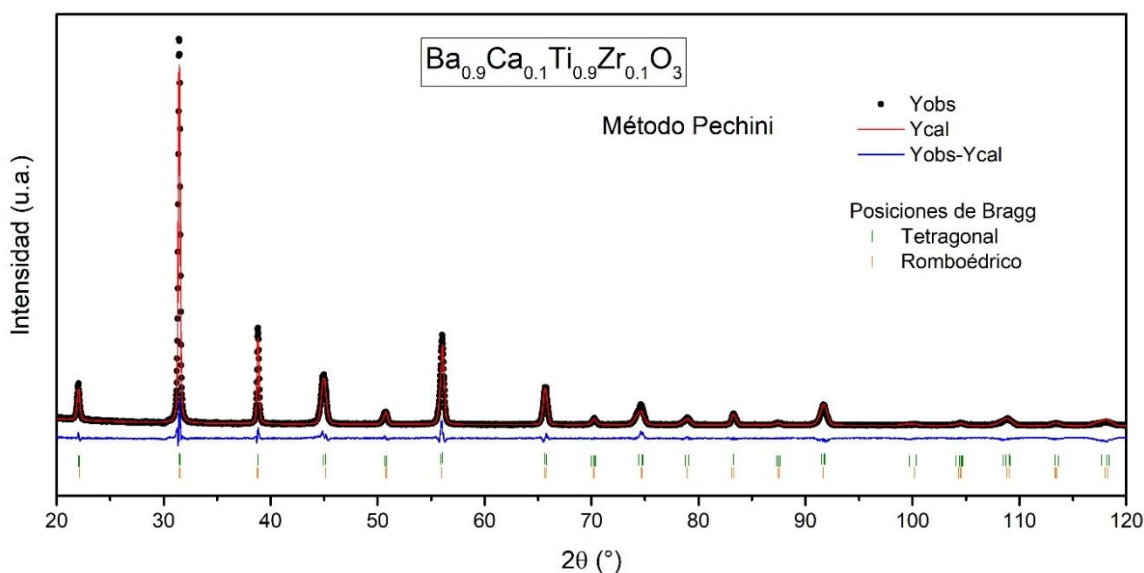


Figura 45. Difractogramas correspondientes a las cerámicas BCTZ  $x=0.10$  y  $0.15$  sintetizadas por el método de Pechini ( $1275^\circ\text{C} / 5\text{h}$ ).

Los refinamientos correspondientes a las cerámicas  $x=0.10$  y  $0.15$ , sintetizadas por el método de Pechini se muestran en la Figura 46. Los parámetros de red calculados, el factor de ajuste ( $R_{wp}$ ) y el porcentaje de fases presentes se indican en la Tabla 2. A diferencia de las muestras obtenidas por ES existe una mayor presencia de fase tetragonal en el sistema. El tamaño de la celda unitaria es menor al calculado en ES y disminuye de la misma forma con un aumento de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este cambio estructural se verá reflejado en las propiedades eléctricas del material, las cuales estarán mayormente influenciadas por el tamaño de grano que por las diferentes fases presentes.



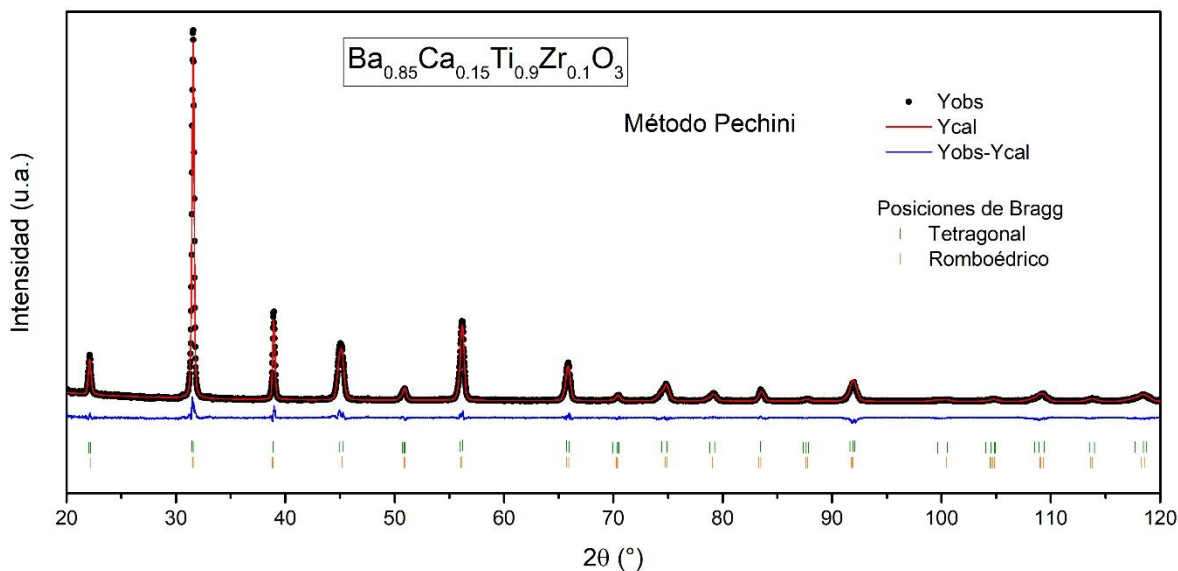


Figura 46. Perfiles obtenidos del refinamiento Rietveld de la solución sólida BCTZ (Método Pechini).

El usar métodos alternos de síntesis repercute en diversas características estructurales del material. La coexistencia de fases, el tamaño de grano y las impurezas que pueda llegar a tener el sistema, son factores resultantes de cada proceso. El método Pechini permite obtener materiales libres de fase secundaria y un tamaño de grano más pequeño y homogéneo, lo que promueve una mayor densificación en materiales conformados. Sin embargo, las características eléctricas, además de estar asociadas a la MPB del material, también están en función del tamaño de grano obtenido. Conforme a ello, resulta interesante relacionar el efecto que este método de síntesis promueva respecto a las propiedades eléctricas. Un buen rendimiento del material será el precedente en la selección de la ruta química a trabajar.

Tabla 2. Parámetros estructurales calculados para diferentes composiciones  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ . El porcentaje de fases obtenido además del factor de tolerancia y del diagrama ponderado, también son incluidos.

Composición	Parámetros de red (Å)								
	$R3m$	$P4mm$		Volumen de la celda		% fases		Factor $t$	$Rwp$
	a=b=c	a=b	c	Å <sup>3</sup>		$R3m$	$P4mm$		
x	a=b=c	a=b	c	$R3m$	$P4mm$	$R3m$	$P4mm$		
0.10	4.015(2)	4.017(2)	4.032(1)	64.73	65.04	10	90	0.992	12.568
0.15	4.009(1)	4.006(2)	4.033(2)	64.46	64.91	20	75	0.990	12.046

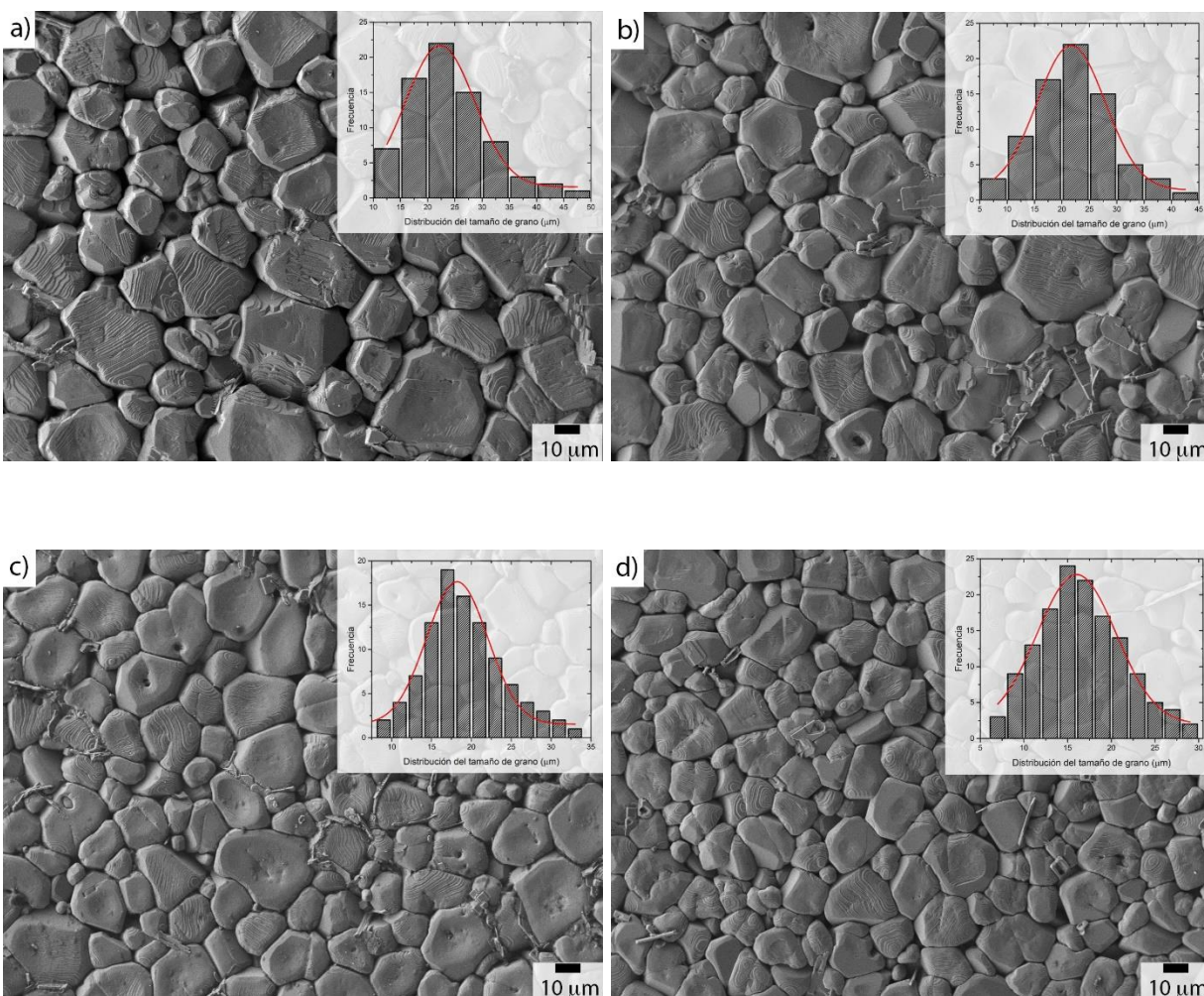
Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías SEM correspondientes al sistema de cerámicas BCTZ (ES), variando el contenido de  $Ca^{2+}$ , se presentan en la Figura 47. El porcentaje de densificación para cada

composición se mantuvo por encima del 95%. El tamaño de grano promedio disminuye (alrededor de  $6\mu m$ ) conforme  $x$  aumenta, al mismo tiempo que se observa una presencia de fase secundaria en muestras con  $x=0.18$ .

*La Tabla 3*

Tabla 3 muestra el tamaño de grano y la desviación estándar calculados, en muestras BCTZ ES ( $x=0.10-0.18$ ). Los histogramas obtenidos señalan la distribución de tamaños de grano sobre el área analizada. Es posible observar que existe una mejor disposición en las muestras 0.15 y 0.16.



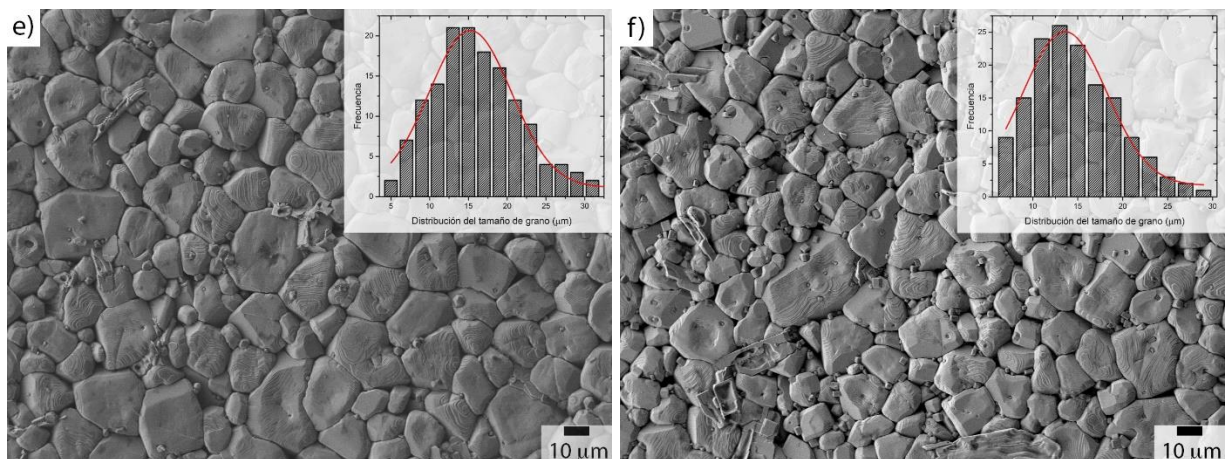
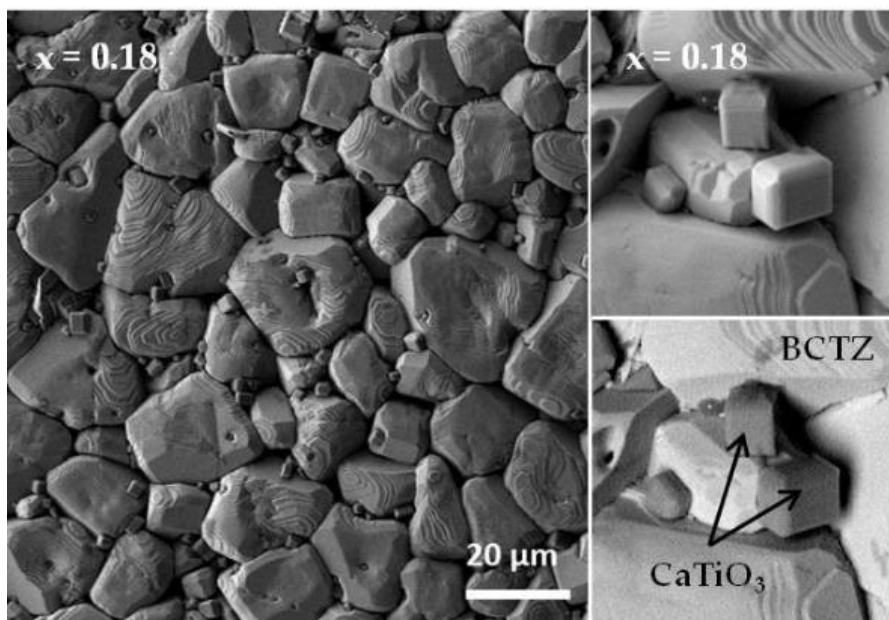


Figura 47. Micrografías realizadas en muestras cerámicas BCTZ sintetizadas por ES: a) 0.10, b) 0.125, c) 0.15, d) 0.16, e) 0.17, f) 0.18.

El análisis EDS de la fase secundaria presente en las muestras cerámicas BCTZ con  $x=0.18$  (ES) se muestra en la Figura 48. Es posible observar dos tipos de granos diferentes. Los de un tamaño mayor ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) corresponden a la fase de BCTZ. Los de forma cúbica, fueron identificados como  $\text{CaTiO}_3$ . Esto se corroboró con la diferencia que existe en las señales de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  (2 y 3 keV, respectivamente) a partir de la imagen obtenida por SEM. Este resultado muestra relación con la fase de  $\text{CaTiO}_3$  identificada por difracción de rayos X y da sentido a que la composición  $x$  está ubicada cercano al límite de solubilidad de la muestra.



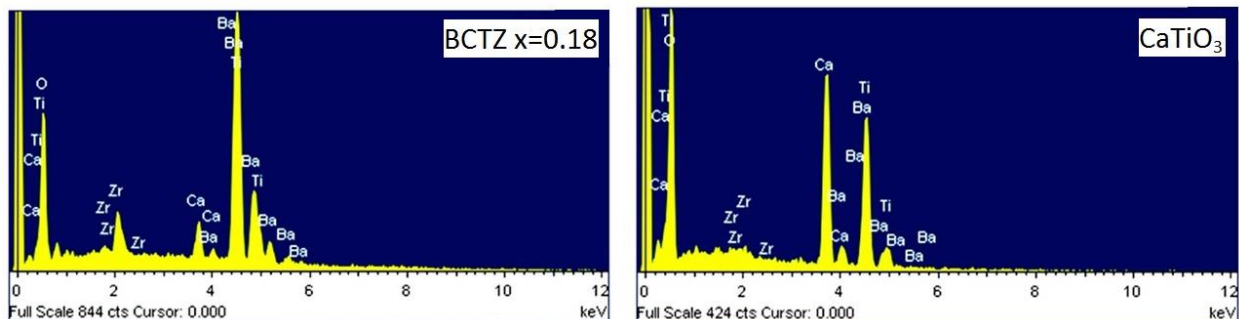


Figura 48. Análisis EDS para la muestra  $x=0.18$  demostrando la formación de trazas de  $\text{CaTiO}_3$ .

La Figura 49 revela las micrografías correspondientes a las muestras BCTZ ( $x=0.10$  y  $0.15$ ) sintetizadas por el método Pechini. Es notoria la presencia de un grano mucho más homogéneo que el obtenido en muestras por ES. De igual forma, el tamaño de grano es mucho más pequeño y se reduce conforme la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  se incrementa a  $x=0.15$ . No se observa la presencia de fase secundaria en las cerámicas sinterizadas.

Los materiales cerámicos obtenidos por MP fueron sinterizados a menor temperatura que los de ES ( $\Delta T=125^\circ\text{C}$ ). Este parámetro no fue impedimento para conformar cerámicos con un grado de densificación mayor. Conforme a esto, el MP resulta ser un proceso efectivo para la producción de cerámicas BCTZ libres de fase secundaria y con un mayor control en la forma y tamaño de grano. Conforme a la caracterización eléctrica, realizada más adelante, se observará el comportamiento que el material pueda tener. De ahí la importancia de la morfología de las electrocerámicas BCTZ en la obtención de materiales óptimos.

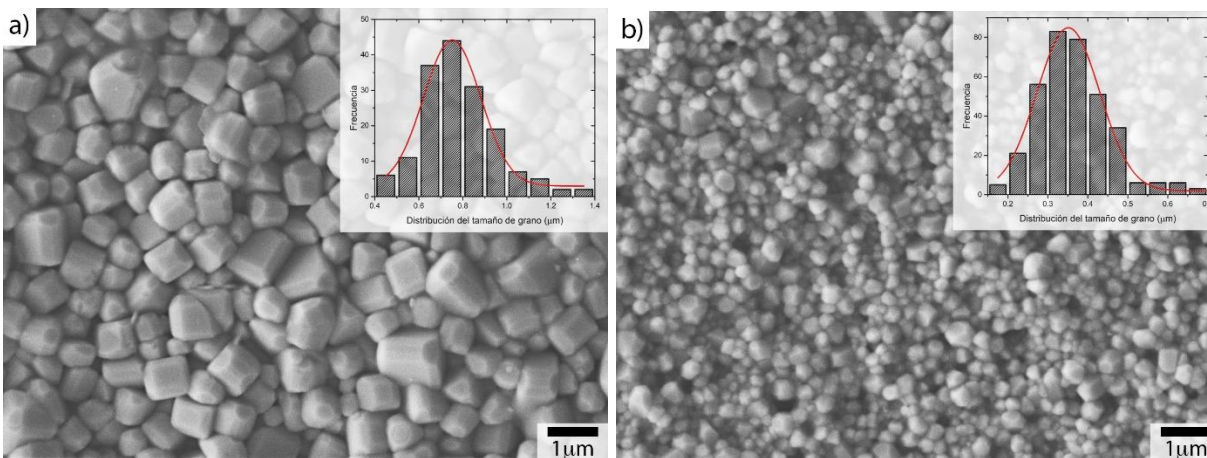


Figura 49. Micrografías de muestras cerámicas obtenidas por el método Pechini (a)  $x=0.10$  y (b)  $x=0.15$ .

Tabla 3. Tamaño de grano obtenido en muestras BCTZ (ES y MP).

Composición	x	y	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )	Densidad $\text{g/cm}^3$	Densificación (%)	
Estado Sólido	0.10	0.10	$22.3 \pm 7.5$	5.78	96	
	0.125		$21.6 \pm 7.3$	5.68	96	
	0.15		$18.2 \pm 4.6$	5.62	97	
	0.16		$16.1 \pm 5.3$	5.61	96	
	0.17		$15.2 \pm 6.2$	5.60	97	
	0.18		$13.6 \pm 5.5$	5.58	97	
	0.15	0.07	$23.4 \pm 6.5$	5.60	97	
		0.13	$19.1 \pm 6.1$	5.67	96	
0.13	0.09	$18.2 \pm 6.7$	5.62	96		
	0.17	0.11	$16.5 \pm 6.3$	5.61	96	
Pechini	0.10	0.10	$0.75 \pm 0.15$	5.72	98	
	0.15		$0.35 \pm 0.09$	5.67	98	

La Tabla 3 muestra los diferentes tamaños para las muestras cerámicas BCTZ sintetizadas por los dos métodos. La disminución de la densidad del material, en muestras  $x=0.10-0.18$ , se presenta con la incorporación de  $\text{Ca}^{2+}$ . El porcentaje de densificación de las cerámicas BCTZ es mayor al 95%, alcanzado mediante un proceso de sinterización convencional. El tamaño, en muestras obtenidas por ES es mayor a  $10\mu\text{m}$ , mientras que para las cerámicas obtenidas por MP el tamaño es menor a  $1\mu\text{m}$ .

## CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Esta sección presenta los resultados obtenidos de la caracterización dieléctrica, piezoeléctrica y ferroeléctrica de las cerámicas BCTZ. Asimismo, se analiza el efecto que tiene el proceso de polarización en las propiedades finales del material. Mediante el estudio de diferentes variables como el método de síntesis, la composición química, la frecuencia y la temperatura a la que se hicieron las mediciones, se propone obtener información detallada para las cerámicas BCTZ, con el objetivo de presentar una caracterización eléctrica completa.



Permitividad dieléctrica

La permitividad dieléctrica de los materiales electrocerámicos no solo representa un valor numérico constante, sino que esta propiedad varía con respecto a diferentes características: estructura cristalina, frecuencia, temperatura y humedad del sistema. La Figura 50 presenta la permitividad dieléctrica y las tangentes de pérdidas para las cerámicas BCTZ modificando la relación de  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución sólida ( $x=0.10-0.18$ ).

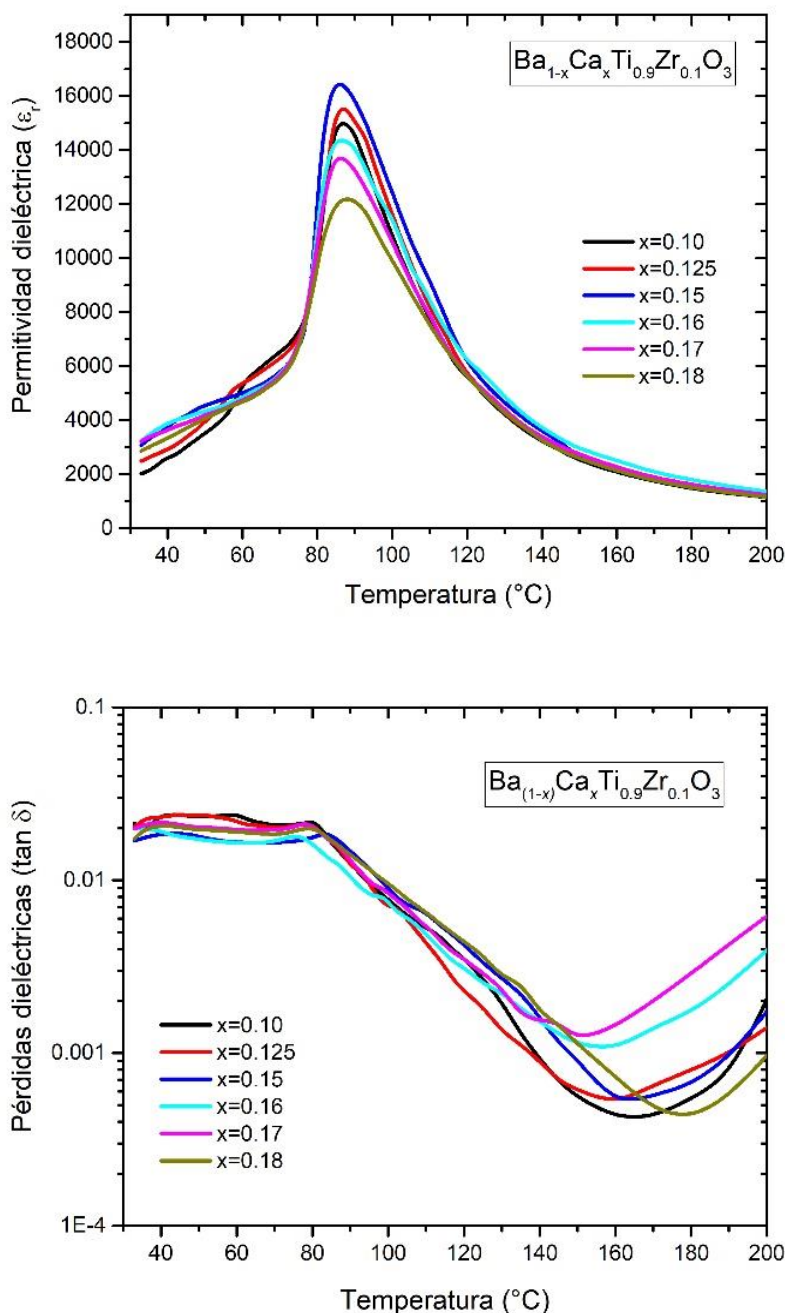


Figura 50. Permitividad dieléctrica y tangente de pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ ( $x=0.10-0.18$ ) evaluadas a 1kHz.

La incorporación de  $\text{Ca}^{2+}$  en el sitio A de la perovskita maximiza el valor de la permitividad dieléctrica, hasta  $x=0.15$  ( $\epsilon_r \approx 16000$ ), manteniendo prácticamente constante la temperatura Curie  $T_C$  ( $\sim 87^\circ\text{C}$ ) y desplazando, hacia menores temperaturas, la transición de fases ferroeléctricas Romboédrico-Tetragonal ( $T_{R-T}$ ) (Figura 51).

Para  $x \geq 0.15$  la permitividad disminuye. La tangente de pérdidas dieléctricas (Figura 50) establece la relación que existe entre la corriente de conducción y su desplazamiento a través del material. Estas se mantienen por debajo del 0.1% hasta antes del máximo de permitividad. La pendiente de la tangente de pérdidas disminuye conforme avanza la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (máximo de permitividad) y aumenta con la temperatura del material. Este fenómeno supone una menor resistividad<sup>9</sup> en el material y el inicio de procesos conductivos.

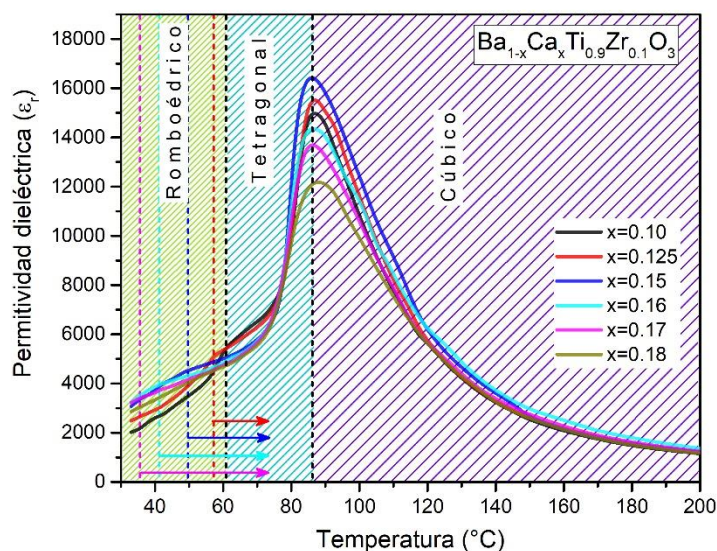


Figura 51. Permitividad dieléctrica de las cerámicas BCTZ ( $x=0.10-0.18$ ) que señala la relación de la transición ferroeléctrica-ferroeléctrica ( $R-T$ ) y ferroeléctrica-paraeléctrica ( $T-C$ ) con respecto a la temperatura.

Los datos experimentales de  $T_{R-T}$  y  $T_C$  permitieron establecer el efecto de la temperatura y la estructura de la muestra con respecto a la incorporación  $\text{Ca}^{2+}$  en la red (Figura 52). Este mismo efecto ha sido observado en otro tipo de cerámicos BT sustituidos con  $\text{Sr}^{2+}$  [23], los cuales muestran un comportamiento semejante. La amplitud del máximo de permitividad relaciona un probable efecto relaxor en el material.

<sup>9</sup> Resistencia eléctrica que posee un determinado material según sus dimensiones.

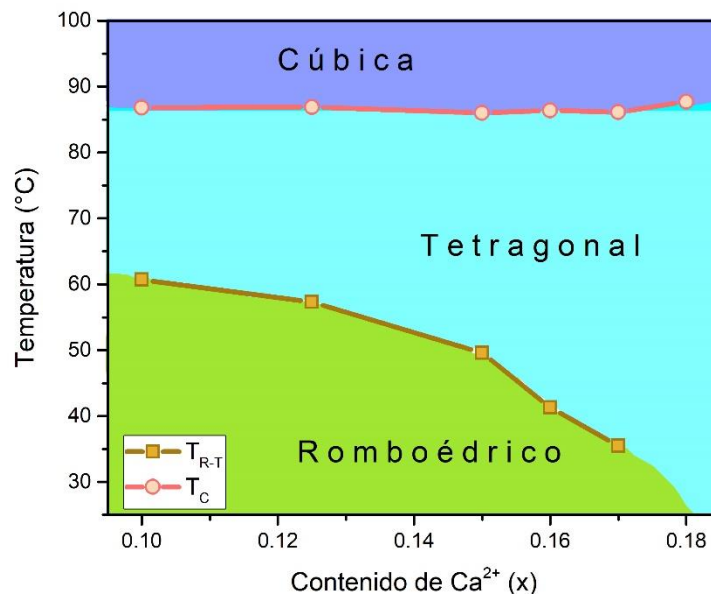


Figura 52. Diagrama de fases calculado a partir de la  $T_{R-T}$  y  $T_C$  en muestras BCTZ con  $x=0.10-0.18$ .

La Figura 53 muestra la permitividad dieléctrica y la tangente de pérdidas de la solución sólida BCTZ, modificando la cantidad de Zr (en  $y=0.07, 0.10$  y  $0.13$ ). Tomando como referencia el máximo de la permitividad (MPB  $x=0.15$  con  $y=0.10$ ), es posible observar que, a diferencia del efecto producido por el  $Ca^{2+}$ , se reduce la  $T_C$  de manera significativa.

El circonio, por su parte, tiene otros dos efectos en el comportamiento del material: no permite observar la transición correspondiente a la  $T_{R-T}$  y el máximo de permitividad se amplía; efecto relaxor. Este fenómeno es más notorio en las cerámicas donde se modificó, solamente, el contenido del  $Zr^{4+}$ . Las pérdidas dieléctricas se mantienen, de igual forma, por debajo del 0.1% y se incrementan una vez pasado el máximo de permitividad.

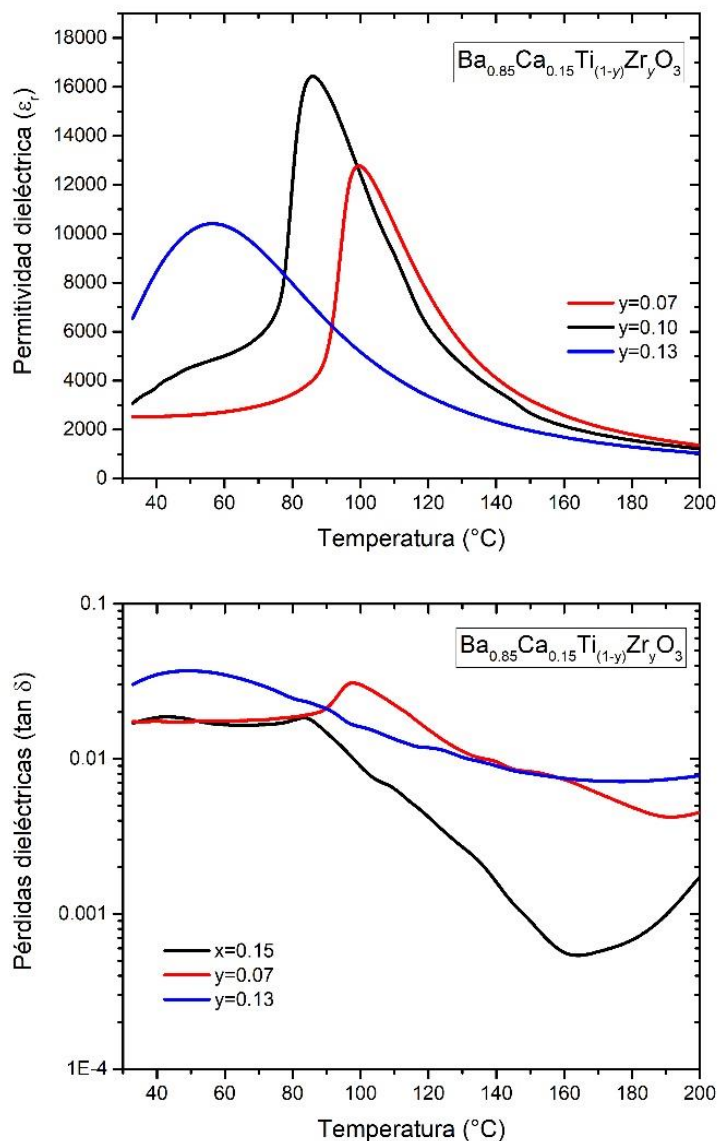


Figura 53. Permitividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ ( $y=0.07$ ,  $0.10$  y  $0.13$ ) obtenidas a  $1\text{kHz}$ .

En las muestras BCTZ con sustitución en el sitio A y B de la perovskita (Figura 54) la transición  $T_{R-T}$  prácticamente se mantiene constante ( $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ), mientras que la  $T_C$  del material se desplaza ligeramente hacia temperaturas menores. Este efecto se encuentra vinculado con lo establecido en el diagrama de fases de la Figura 43, donde se demuestra que la región MPB se extiende. El máximo de permitividad disminuye significativamente, al alternar la incorporación del  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en la solución sólida.

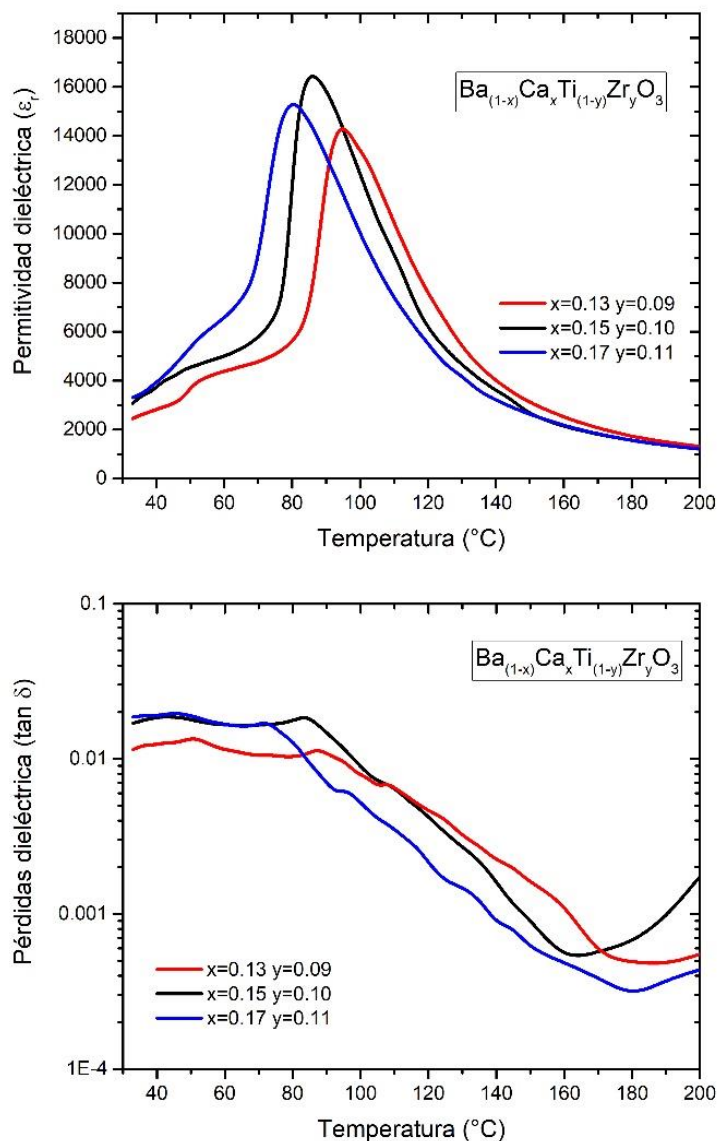


Figura 54. Permitividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ modificando ambos sitios de la perovskita (1kHz).

La permitividad dieléctrica en cerámicas sintetizadas por el MP (Figura 55), exhiben una menor capacidad dieléctrica en comparación a las de ES. Este efecto está relacionado, principalmente por el tamaño de grano. Las transiciones  $R - T$  ( $T_{R-T}$ ) y  $T - C$  ( $T_C$ ) son apreciables en ambas muestras ( $x=0.10$  y  $0.15$ ). En este caso el método de síntesis promueve el mismo comportamiento dieléctrico, pero en diferente proporción.

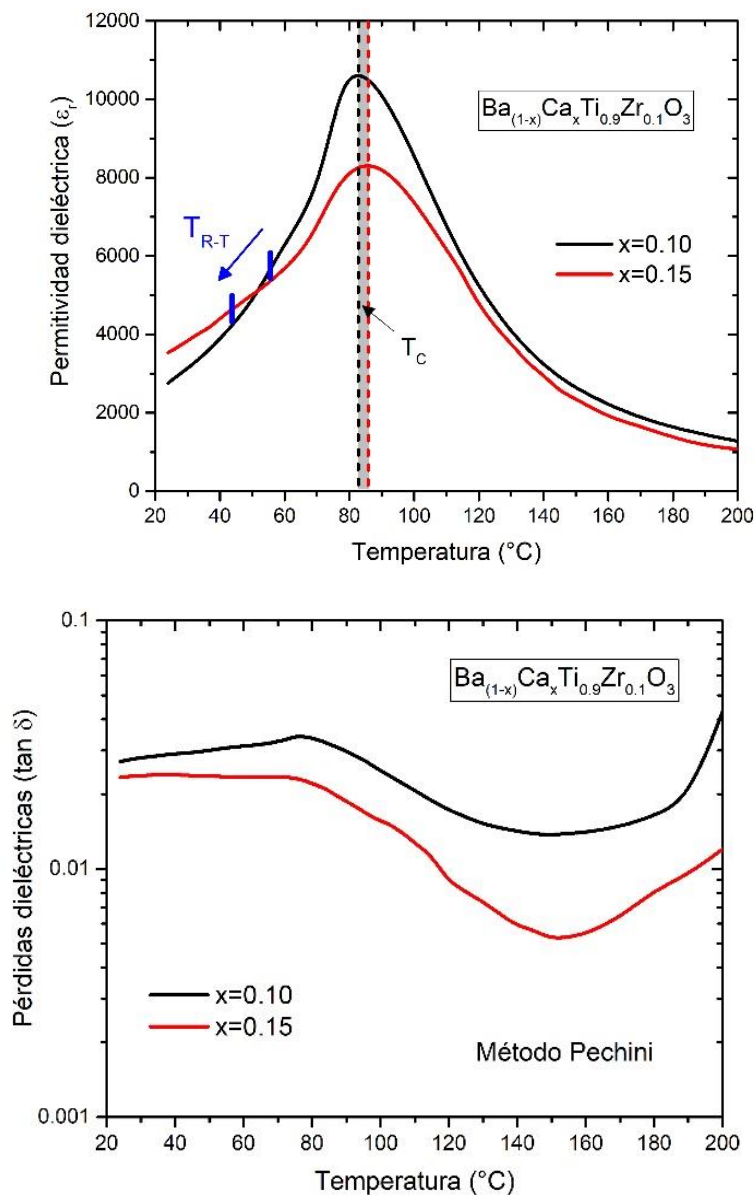


Figura 55. Permitividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ sintetizadas por el método de Pechini (1kHz).

La Figura 56 compara las permitividades dieléctricas de las muestras  $x=0.10$  y  $0.15$  de las muestras obtenidas por ambos métodos. Las temperaturas de transición,  $T_C$  y  $T_{R-T}$ , no sufren cambio alguno. Lo más significativo ocurre en el máximo de permitividad, en las muestras

obtenidas por ES la MPB promueve el rendimiento de la permitividad dieléctrica mientras que en muestras obtenidas por MP el tamaño de grano es el que rige el comportamiento eléctrico.

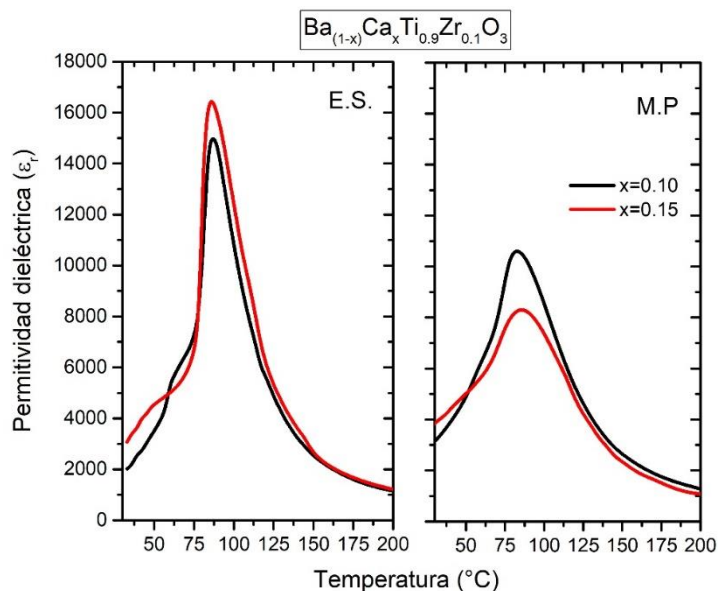
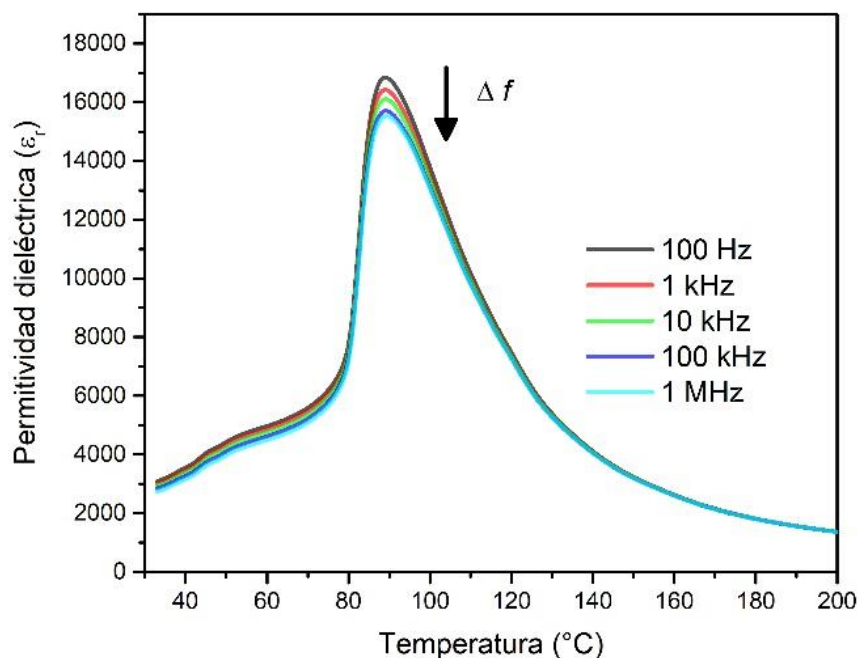


Figura 56. Comparativa de la permitividad dieléctrica evaluada en las cerámicas sintetizadas por ES (izq.) y MP (der.) a 1kHz.

El comportamiento de la frecuencia con respecto a la permitividad dieléctrica se muestra en la Figura 57. A frecuencias bajas la permitividad dieléctrica alcanza un valor máximo, ya que el mecanismo de polarización fácilmente sigue al campo aplicado. Conforme la frecuencia del sistema aumenta, la permitividad de la muestra disminuye. Las pérdidas dieléctricas se mantienen bajas.



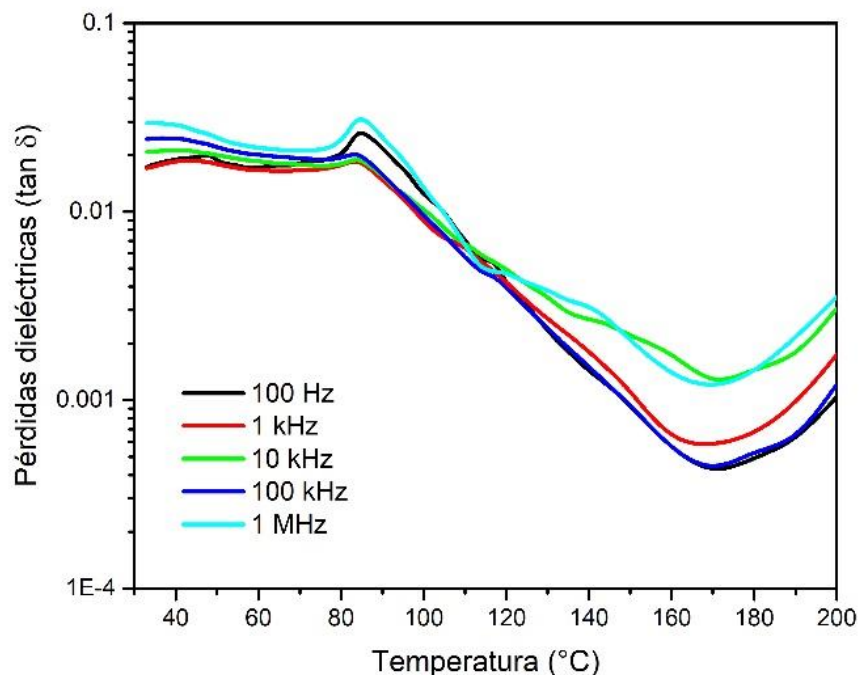


Figura 57. Permitividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas en muestras BCTZ ( $x=0.15$ ) variando la frecuencia.

Otro efecto importante, aunque mínimo, resulta al analizar la permitividad dieléctrica del material en relación a diferentes temperaturas utilizadas en el proceso de polarización. Este cambio de temperaturas fue propuesto cercano a dos temperaturas de transición ( $T_{R-T}$  y  $T_C$ ) y la temperatura ambiente.

La Figura 58 muestra que tanto en las diferentes transiciones de fase que presenta el material. El proceso de polarizar en caliente supone una mayor capacidad al momento de alinear dominios puesto que, a temperatura ambiente, estos tienen algo de polarización espontánea ( $P_S$ ). El valor de la permitividad en  $T_C$  se modifica alrededor de 500 unidades. Como en cualquier ferroeléctrico la  $P_S$  del material disminuye con la temperatura hasta que se anula facilitando un mejor alineamiento dentro de la fase paraeléctrica.



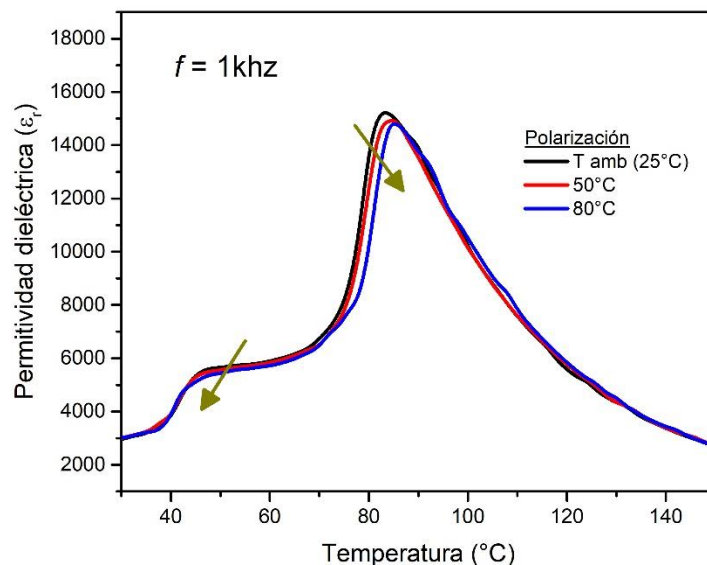
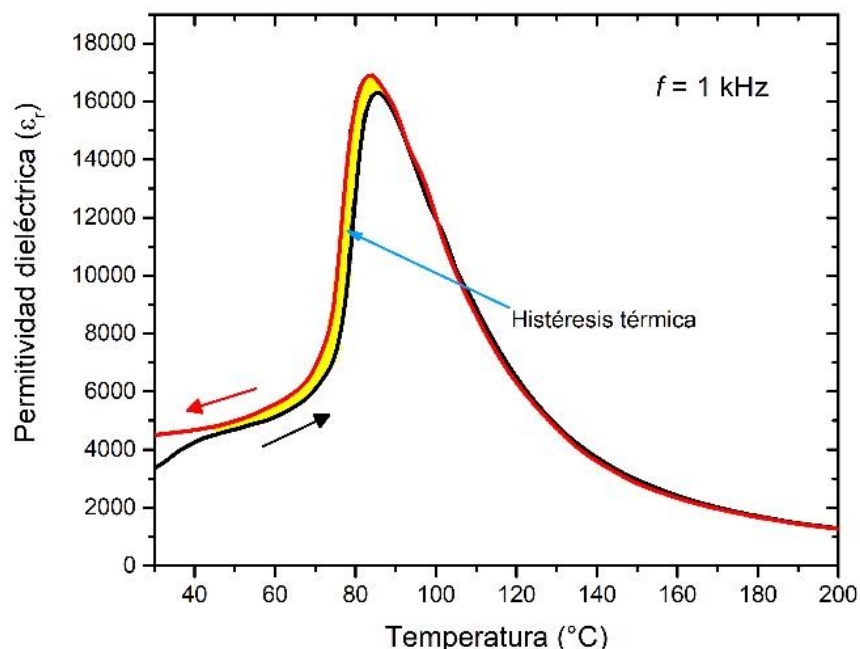


Figura 58. Permittividad dieléctrica de la muestra BCTZ  $x=0.15$   $y=0.10$  (1 kHz) utilizando diferentes temperaturas en el proceso de polarización.

Por otro lado, al realizar el análisis la medida de permitividad de la muestra en calentamiento y en enfriamiento, además de la muestra polarizada y no polarizada, se muestra en la Figura 59. En el primer caso es posible observar que hay desplazamiento en la  $T_C$ , revelando la existencia de una histéresis térmica formada al variar la dirección de medida. En el segundo, el proceso de polarización favorece al alineamiento de una estructura ferroeléctrica (en este caso la tetragonal). Este efecto, en muchos casos, el aplicar un campo eléctrico puede inducir una transición de fase cristalina en el material, sin embargo, este estudio queda fuera del trabajo de investigación.



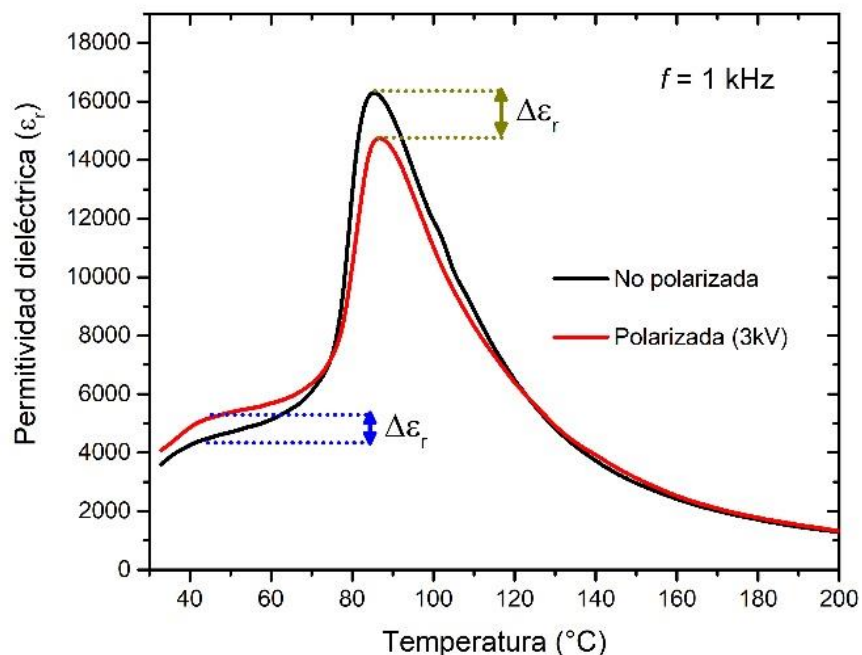


Figura 59. Permittividad dieléctrica modificando la dirección de la temperatura y en la muestra polarizada / no polarizada en muestras BCTZ x=0.15 a 1kHz.

El origen más probable de la histéresis eléctrica puede estar asociada a la diferencia de energía necesaria para la desaparición de los dominios ferroeléctricos, durante la transición de la fase cúbica y la tetragonal. Este comportamiento es característico de una transición de primer orden, típica en materiales como el BT.

Por encima de la temperatura de Curie, el comportamiento de la permitividad dieléctrica está descrito por la ley de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T_0}{C} \quad (T > T_c)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura de Curie y  $C$  es un valor constante (normalmente para materiales ferroeléctricos es  $10^5$ ). De esta forma para un ferroeléctrico "normal" la temperatura máxima de permitividad  $T_m$  corresponde a la transición de fases tetragonal a cúbica (FE-PE). Por su parte el parámetro  $\Delta T_m$  describe el grado de desviación que la permitividad dieléctrica tiene de la ley de Curie-Weiss:

$$\Delta T_m = T_{cw} - T_m$$

$T_{cw}$  denota la temperatura del grado de desviación. Para determinar la difusión que se tiene en la transición de fase se utiliza la siguiente expresión [85]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^y}{C}$$

Los coeficientes  $\gamma$  (coeficiente de difusión) y  $C$  se asumen como constantes. El parámetro  $\gamma$  brinda información sobre el carácter que tiene la transición de fase:  $\gamma \rightarrow 1$  ferroeléctrico normal;  $\gamma \rightarrow 2$  relaxor ideal. A medida que el  $\text{Ca}^{2+}$ , en los materiales BCTZ ( $\gamma=0.10$ ) obtenidos, se incrementa una transición de la fase difusa, lo que promueve la capacidad relaxora del material. Tomando como ejemplo los datos calculados para la muestra cerámica BCTZ  $x=0.15$   $\gamma=0.10$  (Figura 60), la Tabla 4 muestra los valores calculados para cada cerámica.

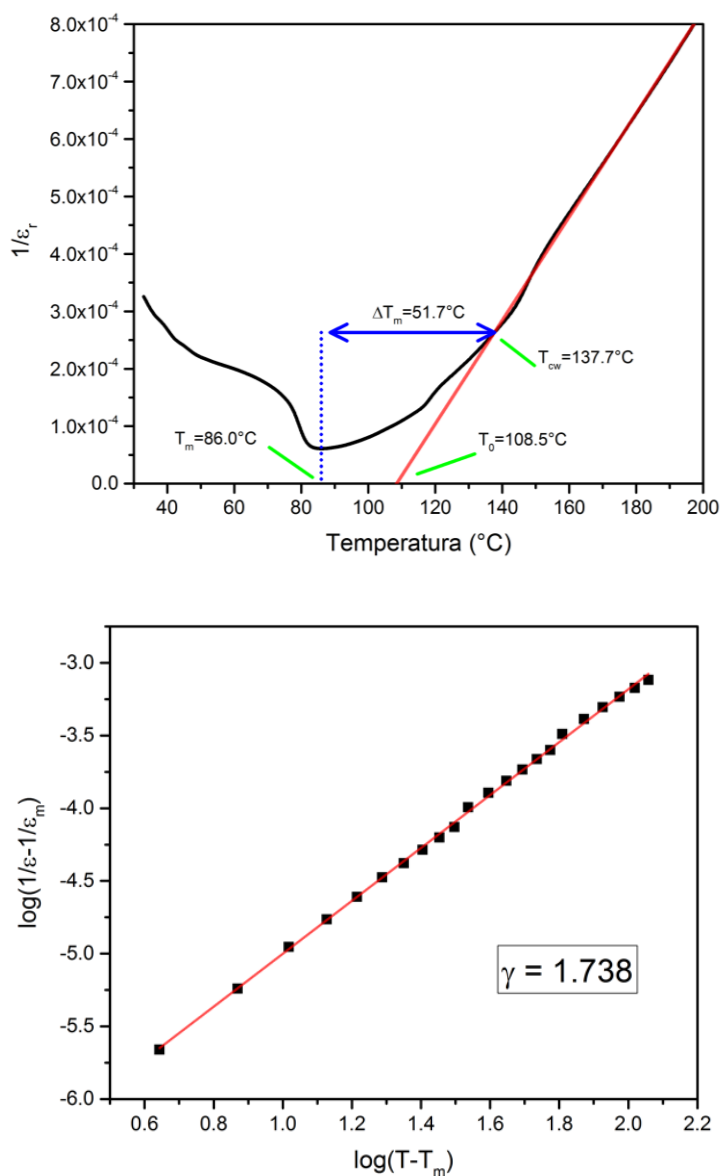


Figura 60. Permitividad dieléctrica inversa en función de la temperatura (1kHz) y cálculo de la constante  $\gamma$  a partir de los datos experimentales de la cerámica BCTZ  $x=0.15$

Tabla 4. Parámetros dieléctricos calculados para cerámicas BCTZ manteniendo el contenido de  $Zr^{4+}$   $y=0.10$

$x$	$T_0$ (°C)	$T_{cw}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)	$\gamma$
0.10	105.9	137.1	86.8	50.3	1.698
0.125	105.6	141.3	86.9	54.4	1.688
0.15	104.1	136.6	86.4	50.2	1.738
0.16	108.5	137.7	86.0	51.7	1.771
0.17	104.5	137.4	86.1	51.3	1.819
0.18	105.8	135.7	87.7	48.0	1.887

El grado relaxor en las cerámicas BCTZ aumenta en relación al contenido de  $Ca^{2+}$  en la solución sólida.

Proceso de Polarización

El efecto que tiene el proceso de polarización sobre las electrocerámicas BCTZ se realizó en las muestras que presentaron mayor respuesta eléctrica, obtenidas por ambos métodos de síntesis. Para ello, es importante conocer la conformación de dominios que existe en la cerámica. La Figura 61 revela la microestructura de la muestra ES ( $x = 0.15$ ), atacada químicamente. Las magnificaciones de la zona marcada con un recuadro dan un mayor detalle de la estructura de dominios ferroeléctricos del sistema BCTZ. La estructura está formada por dominios tipo lamela (c y d) (conteniendo en su interior dominios paralelos de  $180^\circ$ ). Este tipo de ordenamiento es similar al mostrado en BT [86, 87].

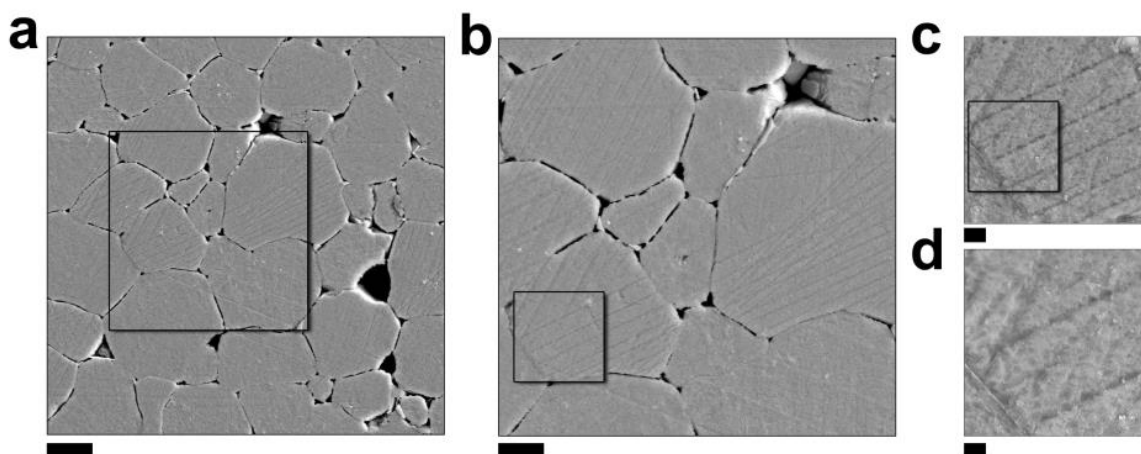


Figura 61. Estructura de dominios en la cerámica BCTZ  $x=0.15$  ES Las barras de escala son  $10\mu m$ ,  $5\mu m$ ,  $1\mu m$  y  $500\text{ nm}$ , respectivamente.

El mismo proceso se realizó para la muestra  $x=0.10$  obtenida por MP (Figura 62). La muestra analizada tiene un tamaño de grano mayor (aproximadamente 10 veces mayor) al observado en las micrografías SEM correspondientes a la Figura 49, lo que permitió definir los dominios presentes en el material. Esto se logró con una temperatura de saturación igual a la ocupada por estado sólido ( $1400^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$ ). En este caso en particular la estructura de dominios resulta más evidente y compleja que en la muestra por ES pueden observarse dominios más complejos tales como tipo "marca de agua" o de tipo "aguja".

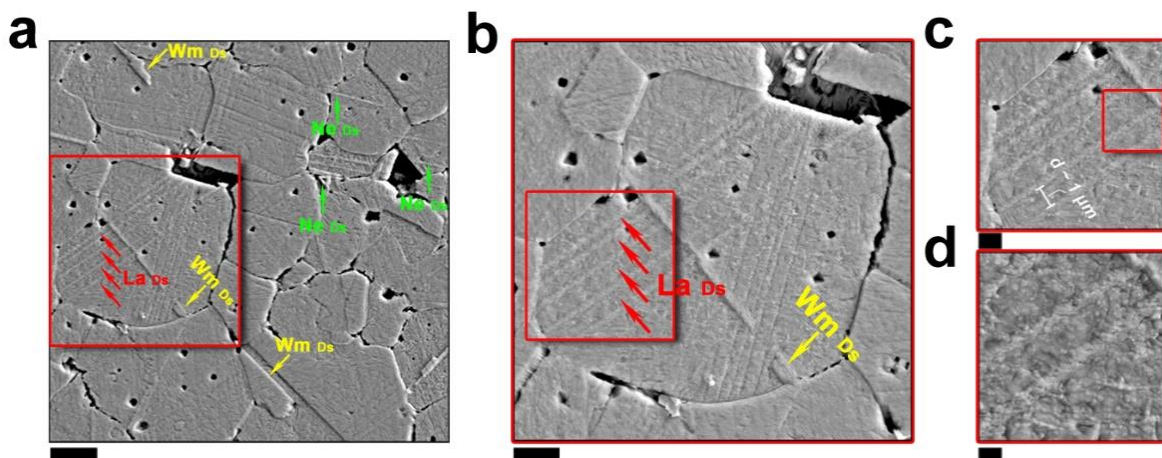


Figura 62. Evaluación de la estructura de dominios en muestras obtenidas por MP  $x=0.10$ . Las barras de escala corresponden a (a)  $10\mu\text{m}$ , (b)  $5\mu\text{m}$ , (c)  $1\mu\text{m}$  y (d)  $500\text{ nm}$ , respectivamente.

Adicionalmente, se evaluó la evolución composicional a lo largo de la estructura de dominios (Figura 63). Para ello, se seleccionaron 5 diferentes zonas de la estructura de dominios a fin de evaluar su posibles cambios composicionales. No existen cambios drásticos en la composición (ver tabla de composiciones) independiente de la zona de trabajo.

El efecto del proceso de polarización sobre muestras cerámicas BCTZ se observó por microscopía Raman confocal (MRC) (Figura 64). Para este experimento, se seleccionó la misma zona de trabajo muestra entre la muestra polarizada y sin polarizar. Desde el punto de vista composicional o de la identificación de sus principales fases no se aprecian cambios relevantes entre ambas. La Figura 64 representan los espectros Raman asociados a la fase perovskita BCTZ. Los espectros fueron deconvolucionados a la suma de 6 Lorentzianas y la asignación de cada uno de ellos puede encontrarse en la Tabla 5 (*nota: el número de modos Raman pueden variar dependiendo de la simetría de las fases*).

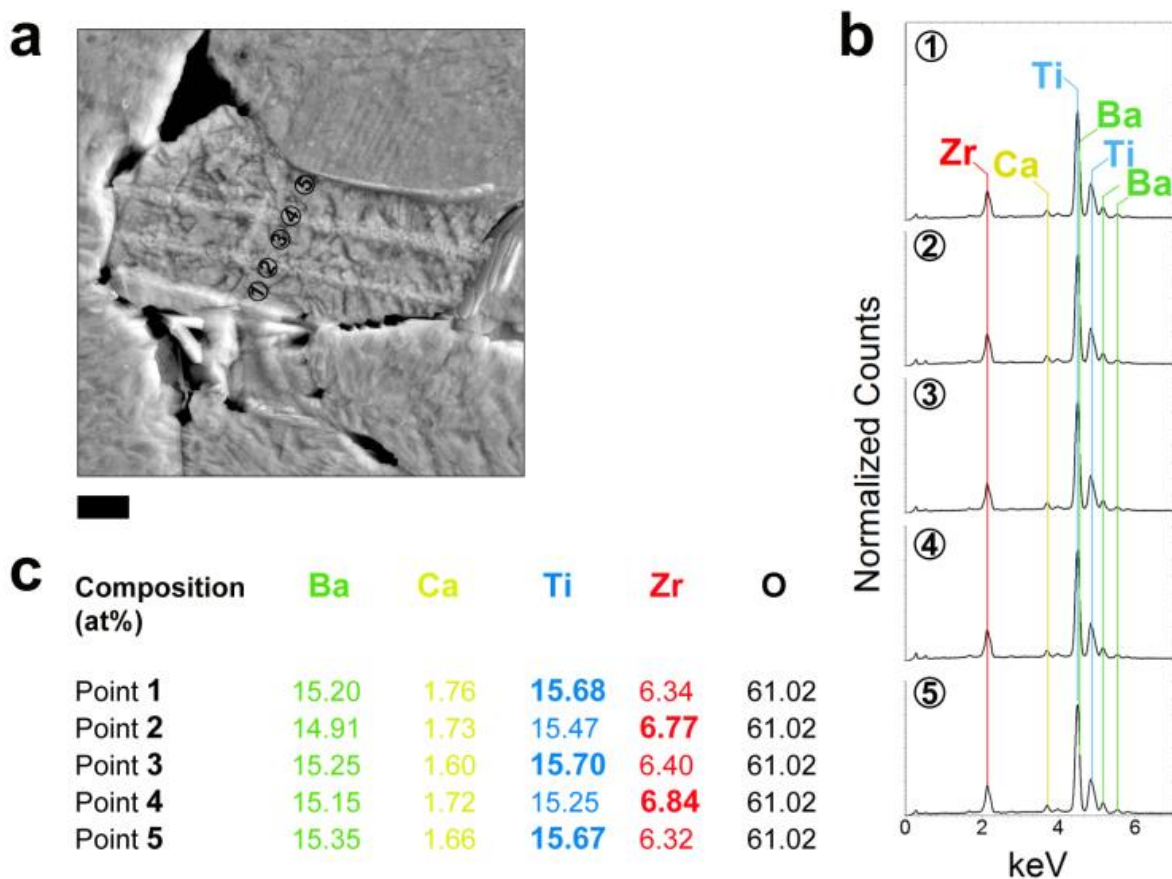


Figura 63. Evaluación composicional en la estructura de dominios ferroeléctricos del sistema MP ( $x=0.10$ ).

El modo Raman seleccionado está asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro  $[BO_6]$  de la estructura perovskita (señalado con un 4 en la Tabla 5) y centrado a  $\sim 516 \text{ cm}^{-1}$ . Este modo es de especial interés por ser un modo cercano a la equilateralidad de la simetría del octaedro, y por lo tanto puede ser usado como tabulador de la polarizabilidad del sistema. Los insertos de la Figura 64 muestran a detalle la región entre  $440$  y  $660 \text{ cm}^{-1}$ , zona donde aparece el modo y donde el espectro fue deconvolucionado a la suma de dos funciones Lorentzianas, asignado a cada una de ellas los modos denominados 4 y 5, respectivamente.

La Figura 64 (e y f) representan el mapa de tensiones derivadas de la representación del desplazamiento Raman asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro  $[BO_6]$  de la estructura perovskita (señalado con un 4 en la Tabla 5). Las cerámicas sin polarizar muestran un mayor desplazamiento de la banda 4 ( $517.8 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando se comparan con los polvos sin polarizar ( $516.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Este efecto tiene su origen en la distorsión tetragonal de la celda cristalina, produciendo la aparición de los dominios ferroeléctricos que distribuyen las tensiones dentro de los granos.

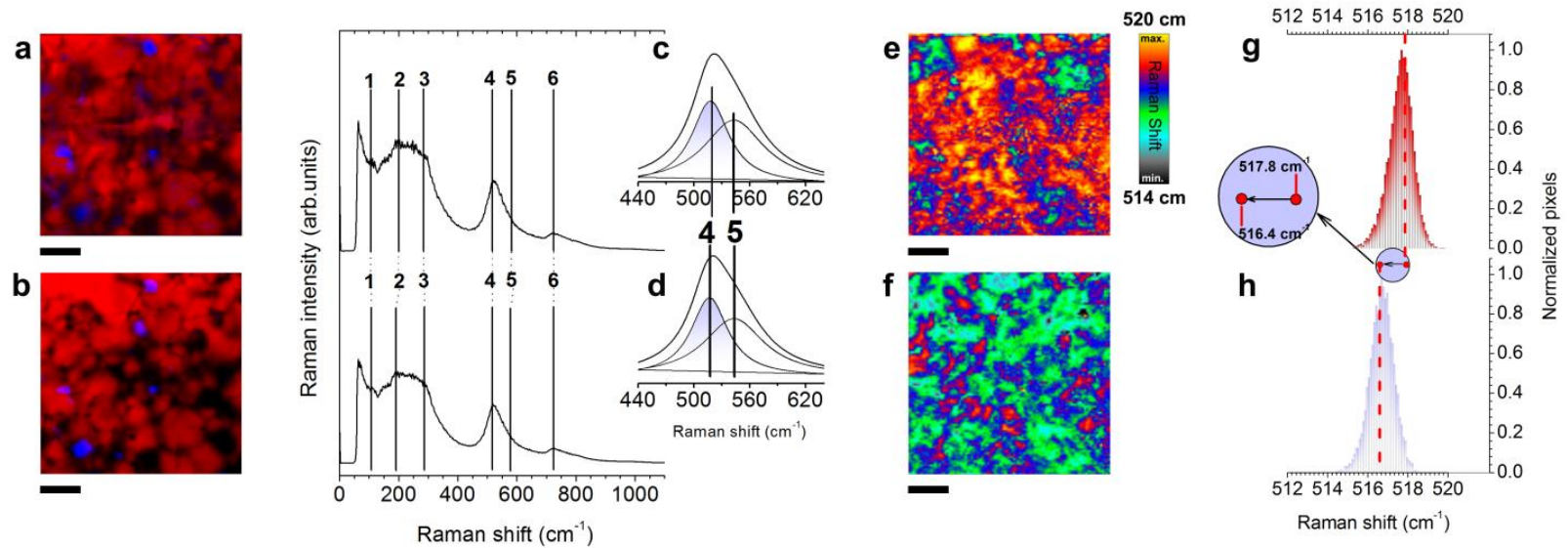


Figura 64. Evaluación del proceso de polarización del Sistema BCTZ ( $x=0.15$ ) mediante Microscopía Raman Confocal antes y después del proceso de polarización. Las barras de escala de los paneles a, b, e y f son 10  $\mu\text{m}$ . La Fig. c-d representa los espectros promedios de la fase perovskita antes y después de polarizar. Los insertos de ambos paneles c-d muestra una ampliación de los espectros Raman en el rango de desplazamiento Raman entre 440 y 640  $\text{cm}^{-1}$ , donde se localizan los modos adscritos. a las vibraciones O-B-O del octaedro  $\text{BO}_6$ . Las cerámicas polarizadas exhiben un decrecimiento en el desplazamiento Raman de  $\sim 1.4 \text{ cm}^{-1}$  comparado con la cerámica sin polarizar. La relajación de las tensiones provocadas por el proceso de polarización es evidenciada en los mapas de desplazamiento Raman del modo asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro  $[\text{BO}_6]$  de la estructura perovskita (modo 4) antes (e) y después (f) del proceso de polarización. Finalmente, los paneles g y h muestran un análisis estadístico.

Específicamente, el proceso de polarización provoca una reducción drástica de la tensión estructural dentro del sistema (es decir, el modo 4 se desplaza hacia menos frecuencias debido a la disminución de constante de fuerza del enlace, como consecuencia del alargamiento de la distancia de enlace entre los cationes  $B^{5+}$  y sus oxígenos coordinados). Las Figura 64 (g-h) representan un análisis estadístico del principal modo Raman tanto para las cerámicas sin polarizar como para la cerámica polarizada.

El análisis de las muestras obtenidas por Pechini se observa en la Figura 65. De igual forma que en la muestra obtenida por ES se seleccionó el modo Raman asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro  $[BO_6]$  de la estructura perovskita (señalado con un 4 en la Tabla 5) y centrado a  $\sim 516 \text{ cm}^{-1}$ .

Las cerámicas sin polarizar muestran un mayor desplazamiento de la banda 4 ( $516.5 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando se comparan con las no polarizadas ( $515.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Este efecto tiene su origen en la distorsión tetragonal de la celda cristalina, que produce la aparición de los dominios ferroeléctricos que distribuyen las tensiones dentro de los granos. El proceso de polarización, también, provoca una reducción drástica de la tensión estructural dentro del sistema (es decir, el modo 4 se desplaza hacia frecuencias menores debido a la disminución de la constante de fuerza del enlace, como consecuencia del alargamiento de la distancia de enlace entre los cationes  $B^{5+}$  y sus oxígenos coordinados). Finalmente, las Figura 65 (g-h) representan un análisis estadístico del principal modo Raman tanto para las cerámicas sin polarizar como para la cerámica polarizada.

Desde la perspectiva de la homogeneidad espectral, y por lo tanto de la distribución de las tensiones dentro del sistema cerámico, el sistema BCTZ MP  $x = 0.10$  (Figura 65 g-h) presenta una distribución del modo 4 más ancho indicativo de una mayor dispersión en la distorsión de la estructura perovskita comparado con la distribución más estrecha del sistema BCTZ ES  $x=0.15$ . Este comportamiento se deriva de la diferencia que existe en la estructura de dominios BCTZ MP.



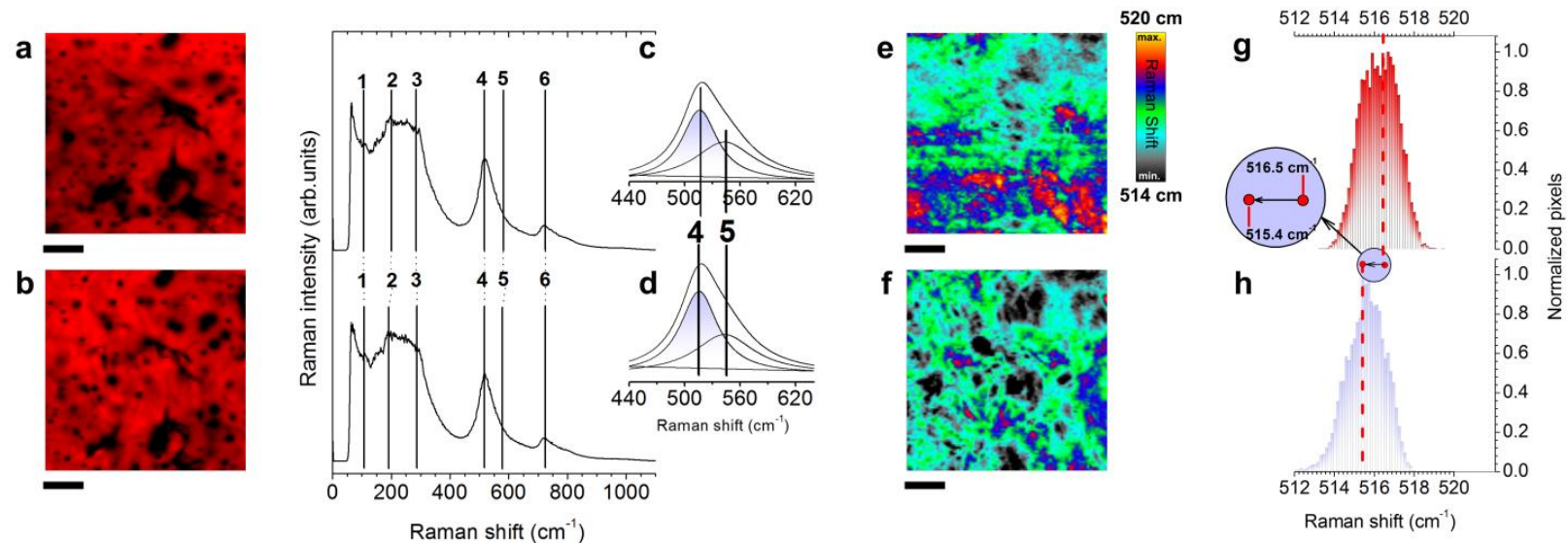


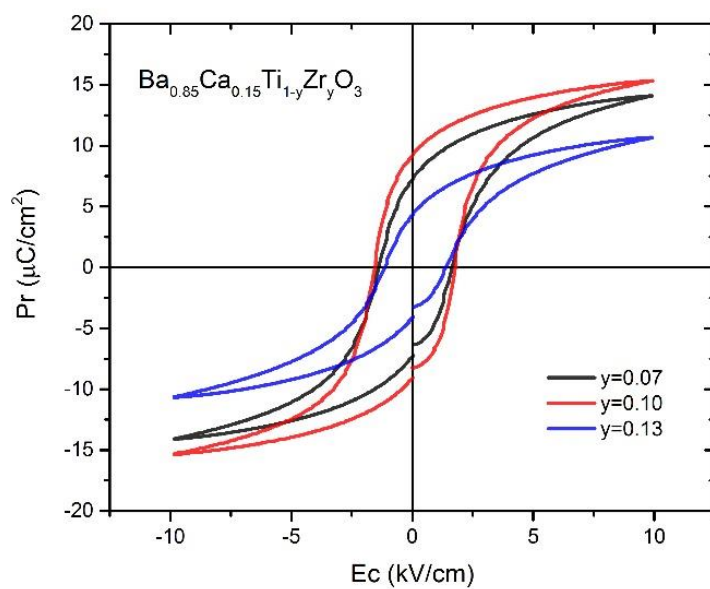
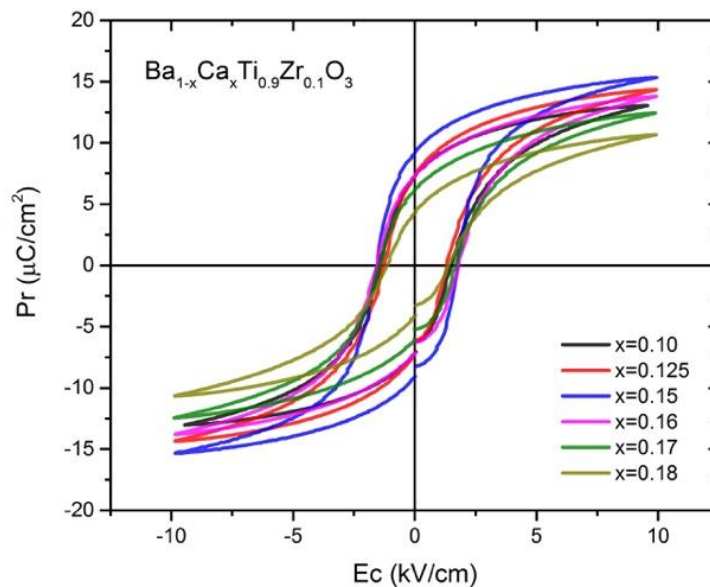
Figura 65. Evaluación del proceso de polarización del sistema BCTZ-Pechini ( $x=0.10$   $y=0.10$ ) mediante microscopía Raman Confocal. Las barras de escala de los paneles a, b, e y f son 10  $\mu\text{m}$ . La Fig. c-d representa los espectros promedios de la fase perovskita antes y después de polarizar. Los insertos de ambos paneles c-d muestra una ampliación de los espectros Raman en el rango de desplazamiento Raman entre 440 y 640  $\text{cm}^{-1}$ , donde se localizan los modos adscritos a las vibraciones O-B-O del octaedro  $\text{BO}_6$ . Las cerámicas polarizadas exhiben un decrecimiento en el desplazamiento Raman de  $\sim 1.4$   $\text{cm}^{-1}$  comparado con la cerámica sin polarizar. La relajación de las tensiones provocadas por el proceso de polarización es evidenciada en los mapas de desplazamiento Raman del modo asociado a las vibraciones O-B-O del octaedro  $[\text{BO}_6]$  de la estructura perovskita (modo 4) antes (e) y después (f) del proceso de polarización. Finalmente, los paneles g y h muestran un análisis estadístico.

Tabla 5. Modos Raman y las simetrías asignadas a la fase tetragonal del sistema  $BaTiO_3$ .

Información adicional			
Corrimiento Raman ( $cm^{-1}$ )	Simetría	Número abreviado	Referencia
36	E (TO)	1	[88, 89, 78, 90, 91]
170	$A_1$ (TO)		[89, 78, 90, 91, 92, 93]
180	E (TO <sub>2</sub> ), E (LO)		[88, 89, 78, 90, 91]
185	$A_1$ (LO)		[89, 78, 90, 91, 92, 93]
210-270	$A_1$ (TO <sub>2</sub> )	2	[89, 78, 90, 91, 92, 93]
305	E (TO <sub>3</sub> + LO <sub>2</sub> )	3	[88, 89, 78, 90, 91]
305	$B_1$		[88, 89, 78, 90, 91]
463	E (LO <sub>3</sub> )	4	[88, 89, 78, 90, 91]
475	$A_1$ (LO <sub>2</sub> )		[89, 78, 90, 91, 92, 93]
486	E (TO <sub>4</sub> )		[88, 89, 78, 90, 91]
518	E (TO <sub>5</sub> )	5	[88, 89, 78, 90, 91]
520	$A_1$ (TO <sub>3</sub> )		[89, 78, 90, 91, 92, 93]
715	E (LO <sub>4</sub> )	6	[88, 89, 78, 90, 91]
720	$A_1$ (LO <sub>3</sub> )		[89, 78, 90, 91, 92, 93]

Estudio Ferroeléctrico

La Figura 66 muestra el ciclo de histéresis ferroeléctrica y de tensión para las cerámicas BCTZ variando la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  obtenida por ES La polarización remanente ( $P_r$ ) se satura conforme se aumenta el campo eléctrico aplicado a la muestra. La adición de  $\text{Ca}^{2+}$  a la solución sólida de BCTZ modifica la polarización del sistema, incrementándose hasta  $x=0.15$  y reduciendo conforme  $x$  se acerca a 0.18. La incorporación de  $\text{Zr}^{4+}$  en  $y=0.13$  reduce drásticamente la capacidad ferroeléctrica del material



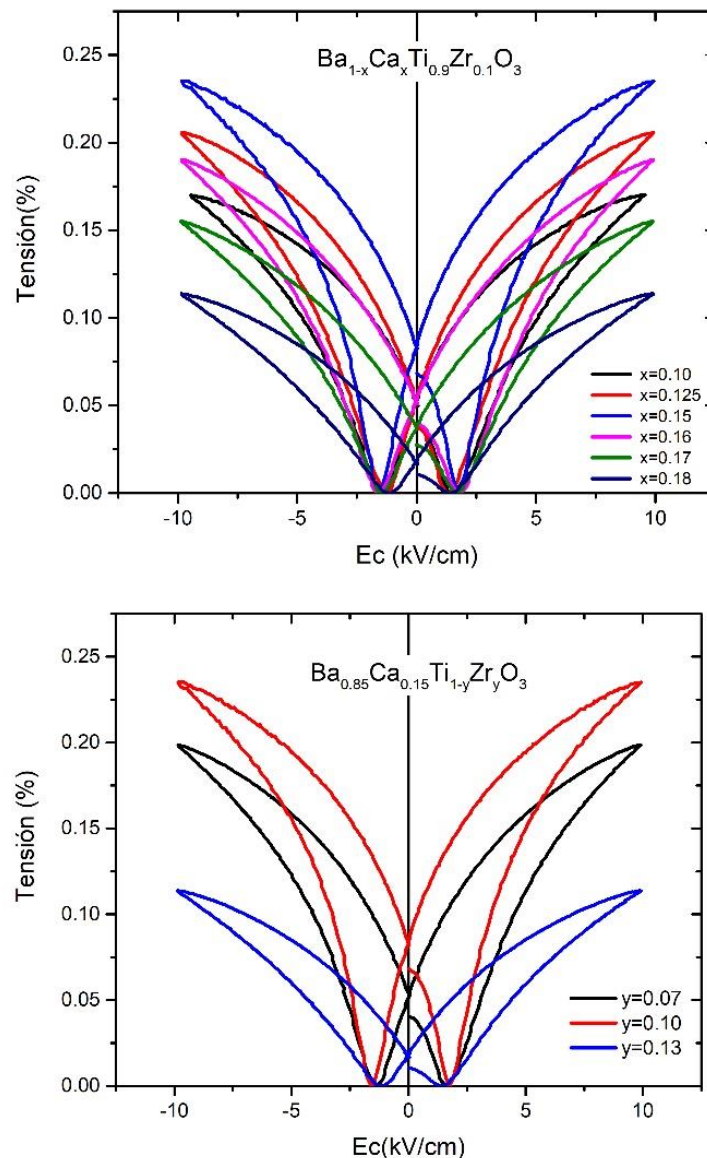


Figura 66. Histéresis ferroeléctrica y ciclos en forma de mariposa para cerámicas tipo BCTZ sintetizadas por ES (variando el contenido de  $Ca^{2+}$  y  $Zr^{4+}$ ).

. La forma del ciclo indica que la cerámica BCTZ es un ferroeléctrico de tipo suave, con una elevada  $P_r$  y bajos campos coercitivos ( $E_C$ ). Los ciclos en forma de mariposa reflejan la deformación que sufre el material cerámico con respecto al campo eléctrico. Este tipo de variación en el tamaño de la cerámica se refleja como una vibración, al ser un porcentaje muy pequeño. Los ciclos ferroeléctricos en forma de mariposa son calculados a partir de los de la histéresis ferroeléctrica.

Para muestras sintetizadas por MP se observa el mismo comportamiento de un ferroeléctrico suave (Figura 67). A pesar de obtener un grano más pequeño que el mostrado en cerámicas por ES, la homogeneidad de éste permite una buena respuesta eléctrica en la muestra.

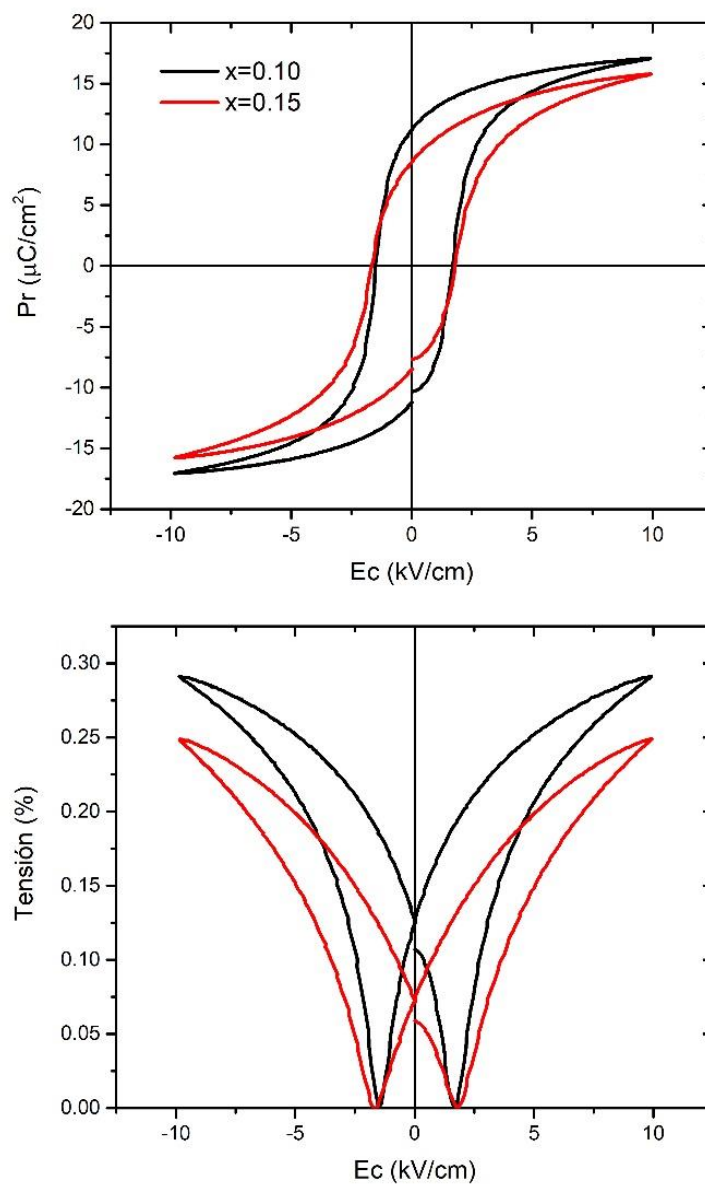


Figura 67. Histéresis ferroeléctrica y ciclos en forma de mariposa para cerámicas tipo BCTZ sintetizadas por MP.

Conforme se aumenta el voltaje aplicado al sistema, la muestra se satura eléctricamente (Figura 68). En el punto de saturación ( $P_{sat}$ ) la polarización del material se mantiene constante y, si se continúa, es posible que se presente una ruptura dieléctrica. De igual forma al incrementar la temperatura de la muestra, las propiedades ferroeléctricas se reducen conforme se alcanza la  $T_C$  del material. Es en este punto donde se observa una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica (Tetragonal  $\rightarrow$  Cúbica).

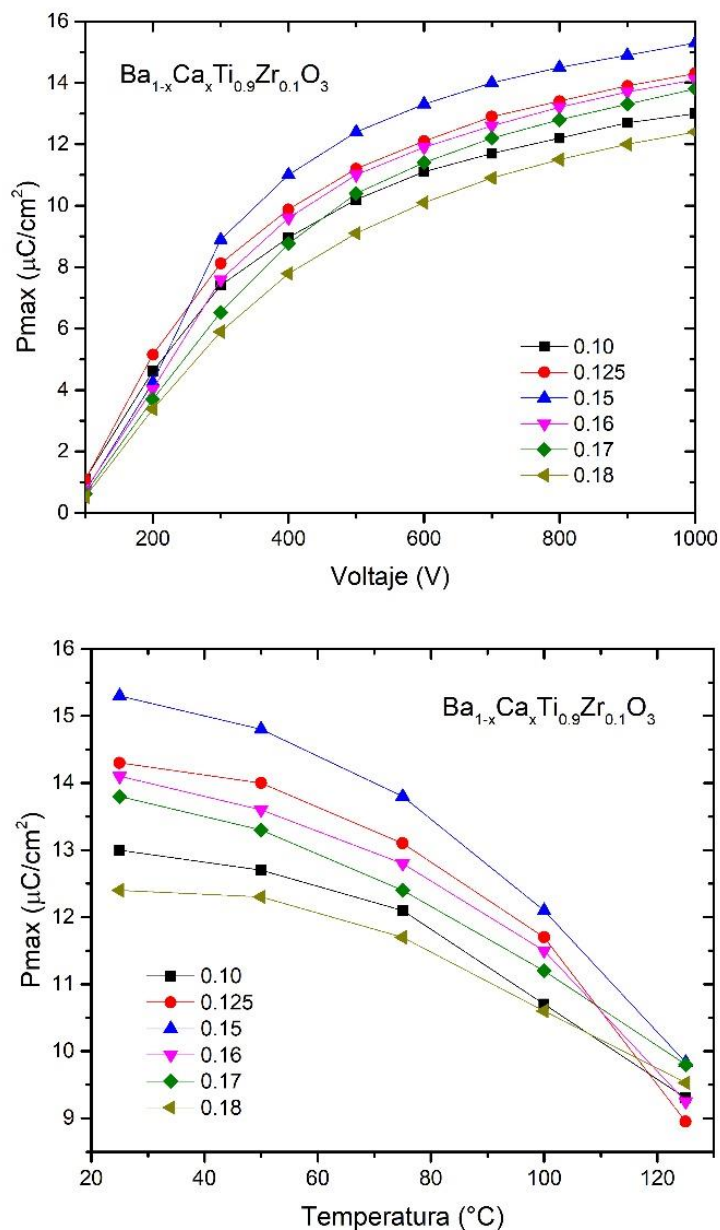
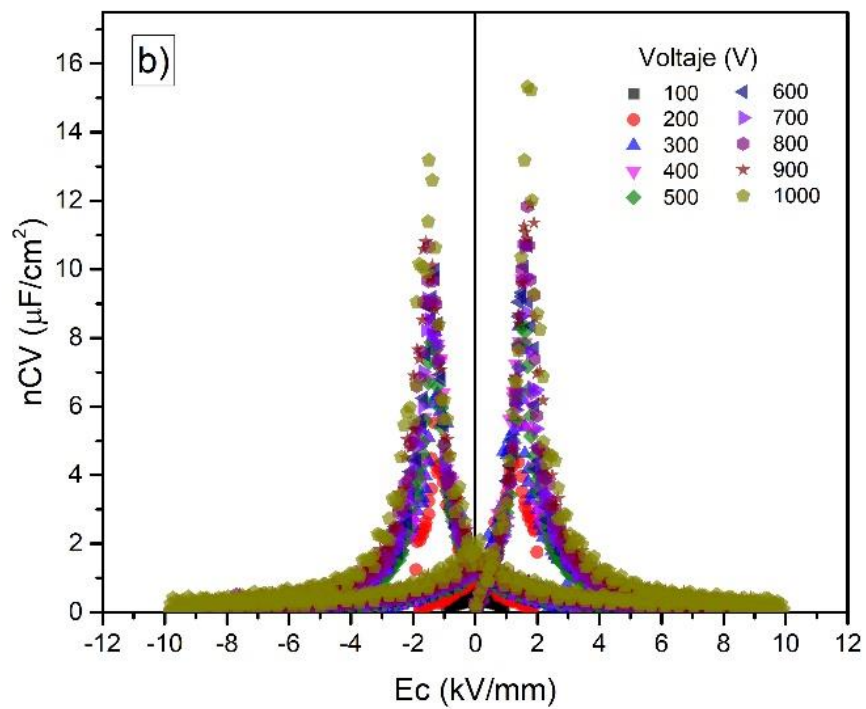
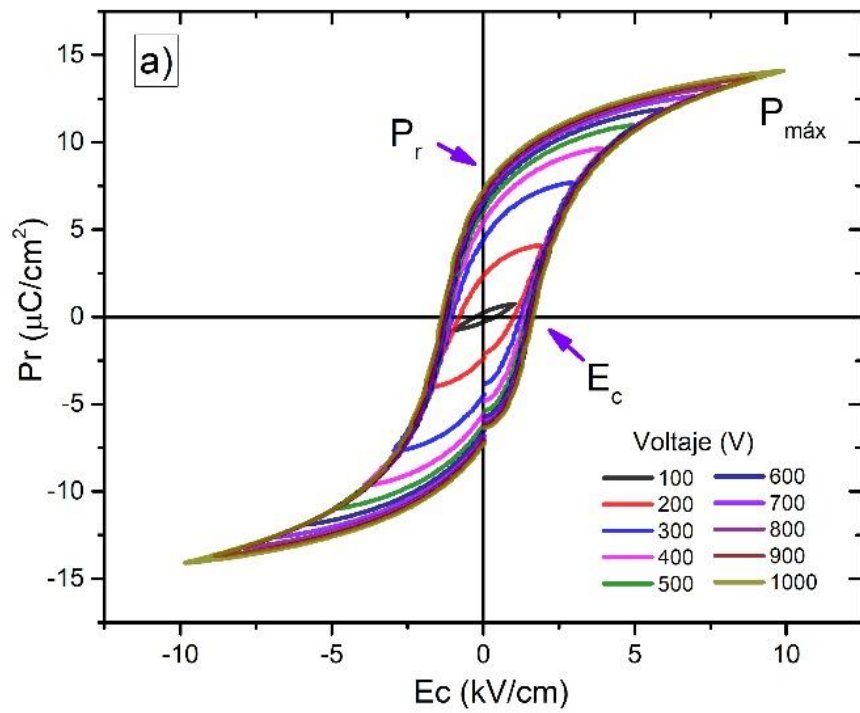


Figura 68. Efecto del campo aplicado y la temperatura del sistema en la polarización de las muestras BCTZ (ES).

La evolución de las propiedades ferroeléctricas de la cerámica BCTZ  $x=0.15$  ES se muestran en la Figura 69 (en función de la temperatura y el campo aplicado). La primera derivada (capacitancia normalizada  $nCv$ ), calculada a partir de los datos del ciclo ferroeléctrico, indica la polarización remanente del material. El campo eléctrico óptimo a aplicar, por milímetro de espesor, es de 2 kV. Esto evitaría una ruptura dieléctrica en el material.



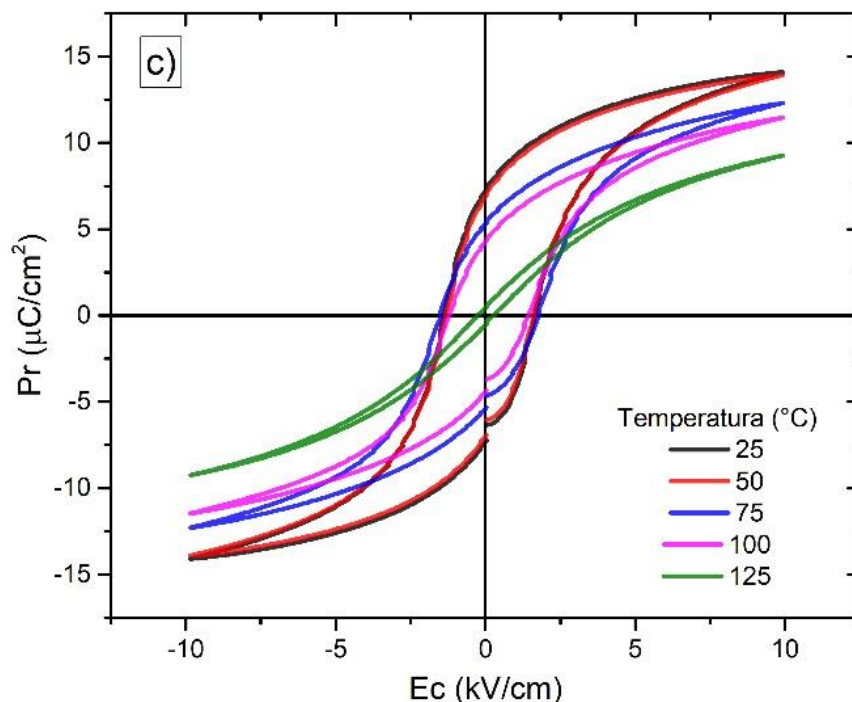


Figura 69. (a) Histéresis ferroeléctrica, (b) capacidad normalizada y (c) efecto de la temperatura en cerámicas tipo BCTZ ES con  $x=0.15$

La adición de  $\text{Ca}^{2+}$  a la solución sólida modifica los valores de  $E_C$  y  $P_r$  en la cerámica BCTZ con  $y=0.10$  (Figura 69). Con  $x=0.15$  se alcanza un máximo en polarización remanente, en coincidencia con los resultados dieléctricos mostrados anteriormente. Estos indican que la composición está en la región MPB, asociada a la mayor capacidad eléctrica en el material (Figura 70).

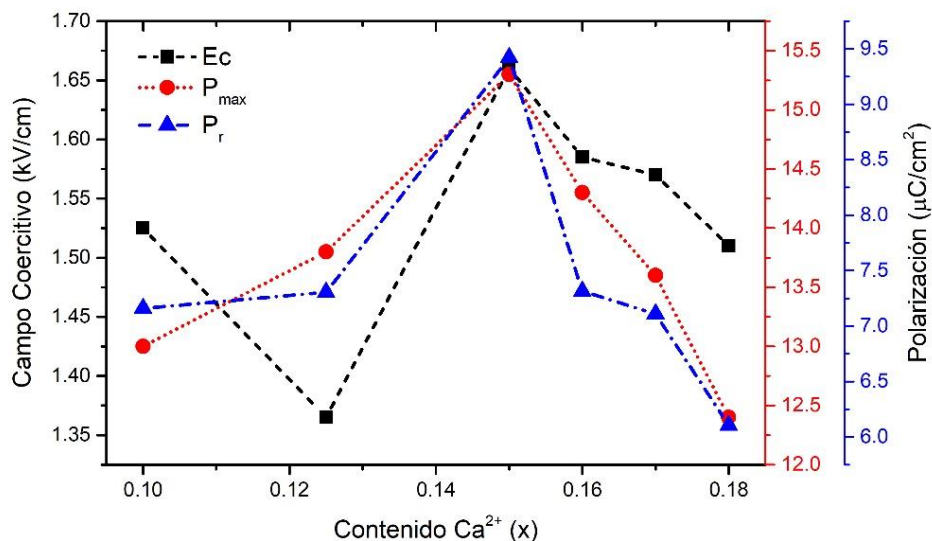


Figura 70. Efecto del  $\text{Ca}^{2+}$  en los valores de campo coercitivo y polarización remanente en cerámicas ferroeléctricas BCTZ.



Estudio Piezoeléctrico

El análisis de las curvas de impedancia, en la resonancia del material, se realizó con el método automático iterativo de Alemany et al. [60] el cual, permite calcular una serie de coeficientes dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos del material. Este método, además permite calcular las pérdidas relacionadas a cada coeficiente. Las geometrías usadas para la realización de este análisis se establecieron en base al estándar internacional IEEE de piezoelectricidad [34] (Figura 71). Se colocaron electrodos de plata (calcinación 500°C, 30 min) en las superficies de las cerámicas y se polarizaron aplicando un campo eléctrico de 2 - 3 kV/mm, a temperatura ambiente, durante 30 min.

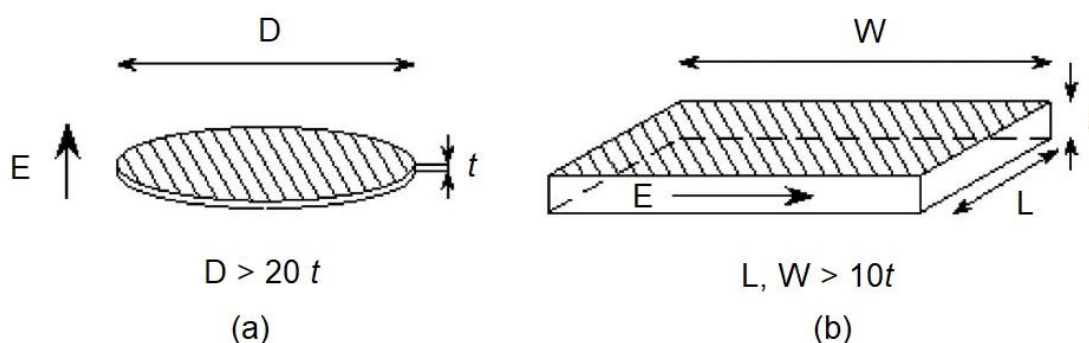
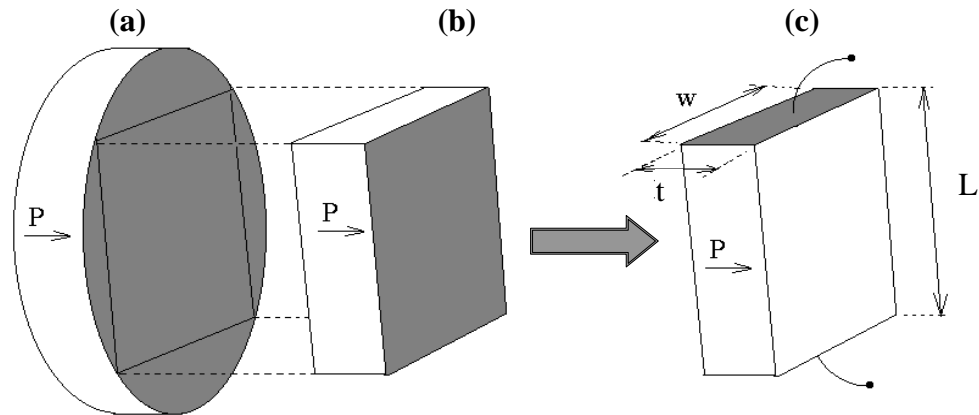


Figura 71. Geometrías utilizadas para el cálculo de constantes piezoeléctricas: a) disco, b) placa. E: dirección del campo eléctrico aplicado, D: diámetro, t: espesor, W: base, L: altura [94].

Para el modo cizalla, se utilizó una geometría alternativa: rectangular [94]. Esta geometría (Figura 72) permite el desacoplo de otros modos resonantes del material, ajustando del espesor de la muestra y con ello, el desplazamiento de señales no relevantes. Para ello, se colocaron electrodos de polarización y de medida (polarizar en una dirección y evaluar en otra). La dificultad de este método depende de la temperatura de Curie del material y la temperatura necesaria para "adherir" el electrodo a la muestra (86°C / 600°C, respectivamente). Son pocos los trabajos que muestran el cálculo de coeficientes en modo cizalla [19]. La originalidad de este trabajo parte del procesado óptimo de las cerámicas obtenidas a fin de obtener modos de acoplo adecuados.



*Figura 72. Representación de la muestra cerámica para la medida de constantes piezoeléctricas en modo cizalla. Las muestras procesadas parten de cerámicas conformadas en pastillas (a) con una forma rectangular o cuadrada (b). Estas muestras serán evaluadas en un costado perpendicular al eje de polarización (c) [94].*

Las Tabla 6-9 muestran las constantes piezoeléctricas medidas en modos de resonancia electromecánica radial, espesor y cizalla, para las muestras BCTZ con contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  variables. El cálculo realizado proporciona valores reales e imaginarios a partir de las resonancias características de las muestras.

Tabla 6. Valores reales e imaginarios de coeficientes de rigidez elástica calculados en cerámicas BCTZ obtenidas.

BCTZ			Coeficientes de rigidez elástica					
			$C_{ij} (10^{10} \text{ N/m}^2)$					
	x	y	$c_{11}^D$	$c_{33}^D$	$c_{55}^D$	$c_{11}^E$	$c_{33}^E$	$c_{55}^E$
Estado Sólido	0.10	0.10	8.23 + 0.05 <i>i</i>	17.06 + 0.32 <i>i</i>	4.39 + 0.07 <i>i</i>	8.49 + 0.06 <i>i</i>	16.30 + 0.99 <i>i</i>	4.23 + 0.06 <i>i</i>
	0.125		11.30 + 0.07 <i>i</i>	16.00 + 0.28 <i>i</i>	4.41 + 0.04 <i>i</i>	10.20 + 0.07 <i>i</i>	14.83 + 0.14 <i>i</i>	3.91 + 0.06 <i>i</i>
	0.15		10.58 + 0.06 <i>i</i>	15.39 + 0.24 <i>i</i>	4.59 + 0.10 <i>i</i>	8.98 + 0.06 <i>i</i>	13.97 + 0.16 <i>i</i>	3.76 + 0.05 <i>i</i>
	0.16		10.38 + 0.05 <i>i</i>	15.16 + 0.32 <i>i</i>	4.45 + 0.06 <i>i</i>	9.60 + 0.07 <i>i</i>	14.24 + 0.15 <i>i</i>	3.68 + 0.05 <i>i</i>
	0.17		9.91 + 0.06 <i>i</i>	14.84 + 0.14 <i>i</i>	4.41 + 0.03 <i>i</i>	9.14 + 0.06 <i>i</i>	14.33 + 0.13 <i>i</i>	3.54 + 0.06 <i>i</i>
	0.18		10.34 + 0.06 <i>i</i>	14.49 + 0.42 <i>i</i>	4.32 + 0.04 <i>i</i>	9.73 + 0.06 <i>i</i>	13.93 + 0.27 <i>i</i>	3.44 + 0.05 <i>i</i>
	0.15	0.07	11.42 + 0.04 <i>i</i>	17.07 + 0.22 <i>i</i>	5.18 + 0.05 <i>i</i>	9.62 + 0.06 <i>i</i>	15.05 + 0.12 <i>i</i>	5.18 + 0.05 <i>i</i>
		0.13	10.99 + 0.04 <i>i</i>	16.73 + 0.21 <i>i</i>	4.67 + 0.06 <i>i</i>	9.67 + 0.04 <i>i</i>	15.07 + 0.12 <i>i</i>	4.67 + 0.06 <i>i</i>
	0.13	0.09	12.32 + 0.06 <i>i</i>	17.45 + 0.14 <i>i</i>	4.99 + 0.06 <i>i</i>	10.53 + 0.08 <i>i</i>	15.60 + 0.15 <i>i</i>	4.79 + 0.07 <i>i</i>
	0.17	0.11	12.11 + 0.07 <i>i</i>	17.70 + 0.28 <i>i</i>	4.86 + 0.07 <i>i</i>	10.69 + 0.08 <i>i</i>	16.48 + 0.09 <i>i</i>	4.86 + 0.06 <i>i</i>
Pechin	0.10	0.10	11.81 + 0.09 <i>i</i>	16.26 + 0.28 <i>i</i>	4.46 + 0.06 <i>i</i>	10.78 + 0.10 <i>i</i>	16.26 + 0.28 <i>i</i>	4.22 + 0.06 <i>i</i>
	0.15		11.55 + 0.07 <i>i</i>	17.46 + 0.20 <i>i</i>	4.06 + 0.05 <i>i</i>	11.12 + 0.07 <i>i</i>	17.13 + 0.15 <i>i</i>	4.10 + 0.05 <i>i</i>

El coeficiente de rigidez elástica describe la propagación y disipación de ondas ultrasónicas a través del material. La relación entre la la energía almacenada ( $c_r$ ) con respecto a la disipada ( $c_i$ ), en un periodo, define al factor mecánico  $Q$  (factor mecánico de calidad):

$$Q = \frac{c_r}{c_i}$$

Tabla 7. Valores reales e imaginarios de coeficientes de acoplo elástico calculados en cerámicas BCTZ obtenidas por estados sólido.

BCTZ			Coeficientes de acoplo elástico							
			$s_{ij} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{N})$							
	x	y	$s_{11}^D$	$-s_{12}^D$	$s_{55}^D$	$s_{11}^E$	$-s_{12}^E$	$s_{55}^E$	$s_{66}^E$	
Estado Sólido	0.10	0.10	12.18-0.17 <i>i</i>	4.40+0.04 <i>i</i>	20.43-0.28 <i>i</i>	12.46-0.08 <i>i</i>	5.24+0.04 <i>i</i>	19.43-0.28 <i>i</i>	30.37-0.21 <i>i</i>	
	0.125		11.03-0.07 <i>i</i>	4.91+0.04 <i>i</i>	20.80-0.19 <i>i</i>	11.51-0.08 <i>i</i>	4.43+0.03 <i>i</i>	20.51-0.19 <i>i</i>	31.89-0.22 <i>i</i>	
	0.15		13.88-0.08 <i>i</i>	7.67+0.05 <i>i</i>	21.76-0.45 <i>i</i>	14.53-0.09 <i>i</i>	7.02+0.04 <i>i</i>	21.75-0.45 <i>i</i>	43.10-0.26 <i>i</i>	
	0.16		12.21-0.09 <i>i</i>	6.81+0.06 <i>i</i>	22.45-0.33 <i>i</i>	13.67-0.10 <i>i</i>	6.60+0.05 <i>i</i>	22.05-0.33 <i>i</i>	40.30-0.28 <i>i</i>	
	0.17		12.16-0.08 <i>i</i>	5.96+0.05 <i>i</i>	22.70-0.18 <i>i</i>	12.49-0.09 <i>i</i>	5.35+0.05 <i>i</i>	21.70-0.19 <i>i</i>	36.03-0.29 <i>i</i>	
	0.18		12.09-0.07 <i>i</i>	5.42+0.04 <i>i</i>	23.13-0.23 <i>i</i>	12.09-0.07 <i>i</i>	5.41+0.04 <i>i</i>	22.12-0.20 <i>i</i>	35.01-0.22 <i>i</i>	
		0.07	11.62-0.07 <i>i</i>	5.78+0.05 <i>i</i>	19.29-0.20 <i>i</i>	12.40-0.08 <i>i</i>	4.99+0.04 <i>i</i>	19.79-0.21 <i>i</i>	34.79-0.24 <i>i</i>	
		0.13	11.85-0.04 <i>i</i>	5.71+0.02 <i>i</i>	21.43-0.26 <i>i</i>	12.45-0.05 <i>i</i>	5.11+0.02 <i>i</i>	21.10-0.22 <i>i</i>	35.12-0.14 <i>i</i>	
		0.13	0.09	9.70-0.07 <i>i</i>	3.92+0.05 <i>i</i>	20.01-0.26 <i>i</i>	10.46-0.09 <i>i</i>	3.17+0.04 <i>i</i>	20.11-0.24 <i>i</i>	27.26-0.25 <i>i</i>
		0.17	0.11	10.56-0.07 <i>i</i>	4.94+0.05 <i>i</i>	20.56-0.27 <i>i</i>	11.10-0.09 <i>i</i>	4.40+0.03 <i>i</i>	19.86-0.20 <i>i</i>	30.99-0.24 <i>i</i>
Pechini	0.10	0.10	10.34-0.09 <i>i</i>	4.40+0.05 <i>i</i>	21.45-0.35 <i>i</i>	10.75-0.10 <i>i</i>	3.99+0.04 <i>i</i>	20.75-0.25 <i>i</i>	29.49-0.28 <i>i</i>	
	0.15		10.78-0.07 <i>i</i>	4.78+0.03 <i>i</i>	20.79-0.25 <i>i</i>	10.94-0.07 <i>i</i>	4.63+0.03 <i>i</i>	20.32-0.31 <i>i</i>	31.11-0.21 <i>i</i>	

Los coeficientes de acoplo elástico relacionan la tensión que se produce en un material piezoeléctrico en función a un voltaje aplicado. Para las direcciones 11 y 33, este factor es el recíproco del módulo de elasticidad (módulo de Young).

$D \rightarrow$  acoplo producido por un desplazamiento eléctrico constante.

$E \rightarrow$  acoplo producido por un campo eléctrico constante.

$s_{ij}^{\alpha} \rightarrow i$ : Respuesta generada en la dirección  $i$ .

$j$ : Esfuerzo mecánico o carga aplicada en la dirección  $j$ .

Tabla 8. Coeficientes piezoeléctricos calculados en cerámicas BCTZ obtenidas por estados sólido.

BCTZ			Coeficientes Piezoeléctricos							
			$d_{ij}$ ( $10^{-12}$ N/C)			$e_{ij}$ (C/m <sup>2</sup> )	$g_{ij}$ ( $10^{-3}$ Vm/N)			$h_{ij}$ ( $10^8$ V/m)
			$d_{33}$	$d_{31}$	$d_{15}$	$e_{33}$	$g_{33}$	$g_{31}$	$g_{15}$	$h_{33}$
x	y									
Estado Sólido	0.10	0.10	236	-110	180	11.4	2.3	-2.9	20	7.1
	0.125		282	-104	217	14.4	3.4	-4.1	23	8.1
	0.15		420	-144	394	13.7	3.8	-4.5	28	6.8
	0.16		311	-110	310	17.9	3.0	-4.0	22	7.9
	0.17		293	-106	267	12.9	2.8	-3.6	21	7.7
	0.18		245	-89	205	11.2	2.5	-3.3	23	5.0
	0.15	0.07	370	-123	340	18.2	3.2	-4.1	22	11.1
		0.13	160	-66	187	18.3	2.1	-3.7	23	9.2
	0.13	0.09	247	-115	254	15.6	3.3	-4.2	20	10.8
	0.17	0.11	225	-98	223	15.7	2.1	-3.2	19	7.8
Pechini	0.10	0.10	300	-103	298	12.3	3.4	-4.6	26	8.8
	0.15		201	-71	191	9.5	2.2	-2.5	18	4.9

$d_{ij}$  → Coeficiente piezoeléctrico de carga: se refiere a la polarización generada por unidad de estrés mecánico aplicado. De modo inverso refleja la deformación mecánica producida por unidad de campo eléctrico aplicado.

$g_{ij}$  → Coeficiente de voltaje piezoeléctrico: denota al campo eléctrico generado a partir de un esfuerzo mecánico. De modo inverso señala la deformación mecánica producida por unidad de campo eléctrico aplicado.

$e_{ij}$  → Coeficiente dieléctrico: determina la carga producida por unidad de área debido al campo eléctrico aplicado

$h_{ij}$  → deformación producida en el material en relación al campo eléctrico aplicado.

Tabla 9. Coeficientes de acoplo electromecánico calculados en cerámicas BCTZ obtenidas por estados sólido.

BCTZ			Coeficientes de acoplo electromecánico (%)			
	x	y	$k_{31}$	$k_{15}$	$k_t$	$k_p$
Estado Sólido	0.10	0.10	0.14	0.37	0.21	0.13
	0.125		0.20	0.42	0.27	0.37
	0.15		0.21	0.43	0.32	0.42
	0.16		0.19	0.41	0.25	0.35
	0.17		0.16	0.39	0.20	0.32
	0.18		0.15	0.30	0.29	0.29
	0.15	0.07	0.21	0.27	0.34	0.39
		0.13	0.22	0.23	0.31	0.40
	0.13	0.09	0.17	0.39	0.32	0.34
	0.17	0.11	0.15	0.38	0.26	0.31
Pechini	0.10	0.10	0.20	0.31	0.24	0.35
	0.15		0.13	0.22	0.13	0.23

$$k = \sqrt{\frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica aplicada}}} = \sqrt{\frac{\text{energía eléctrica almacenada}}{\text{energía mecánica aplicada}}}$$

$k_{ij} \rightarrow i$ : Respuesta generada en la dirección  $i$ .

$j$ : Esfuerzo mecánico o carga aplicada en la dirección  $j$ .

Debido a que la conversión de energía es incompleta, los valores de  $k$  siempre son menores a 1.

Los resultados obtenidos se encuentran en buen acuerdo con los datos experimentales (dieléctricos y ferroeléctricos) mostrados anteriormente. Estos denotan un crecimiento de la respuesta piezoeléctrica conforme al aumento en el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$ . De igual forma sucede con la incorporación del  $\text{Zr}^{4+}$  en la estructura perovskita.

En términos generales el incremento de las propiedades eléctricas sucede a medida que la solución sólida se sitúa en la región de la MPB. La composición que induce una transición de fases romboédrico-tetragonal causa la inestabilidad del estado polarizable, favoreciendo a que el vector de polarización pueda ser fácilmente movable por un campo eléctrico o producto de una deformación en el material, dando como resultado coeficientes piezoeléctricos altos. La Figura 73 señala el desempeño del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  con respecto a la variación de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en el sistema. Esta medida se toma como base en diferentes dispositivos electrónicos puesto que representa el efecto directo de un material piezoeléctrico.

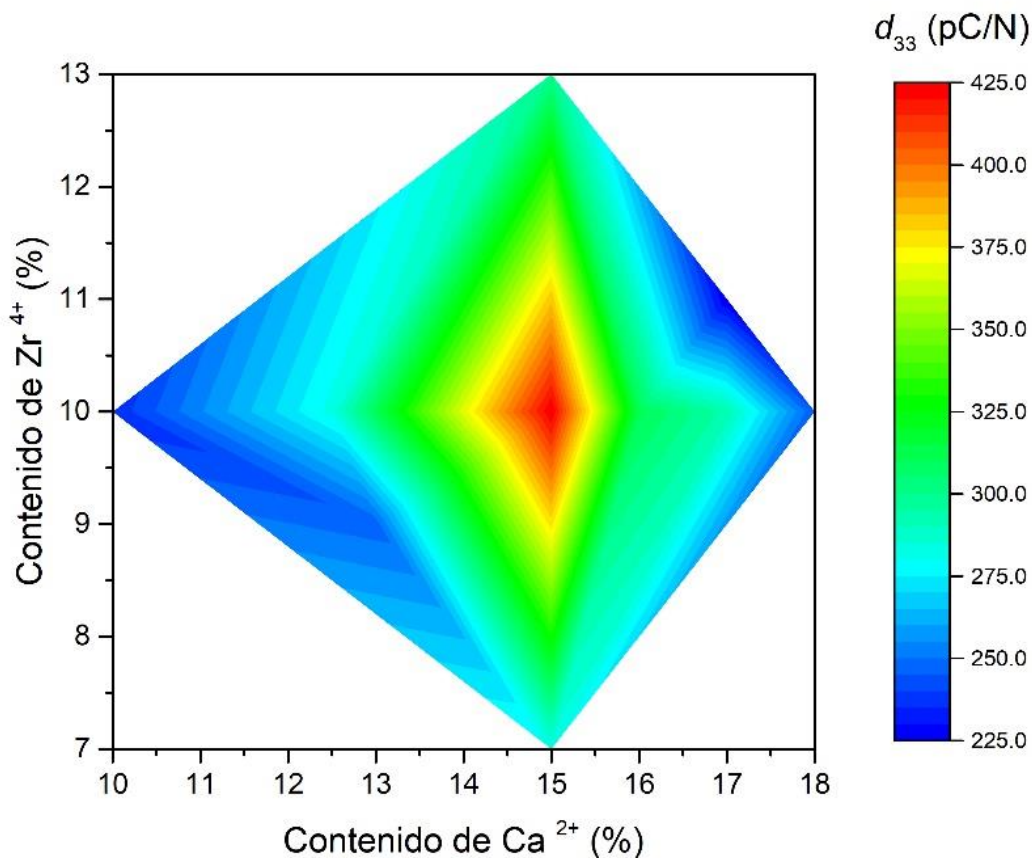


Figura 73. Relación del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  obtenido en cerámicas BCTZ variando el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

La representación de impedancia compleja ( $Z^*$ ) en la resonancia radial de un disco polarizado en espesor, consiste en los máximos de la parte real de la impedancia (resistencia ( $R$ )) y la parte real de la admitancia (conductancia ( $G$ )). La Figura 74 representa la resonancia reconstruida tras el cálculo de los coeficientes del material en forma radial. El ajuste toma en cuenta el diámetro, el espesor y la densidad del material a evaluar.

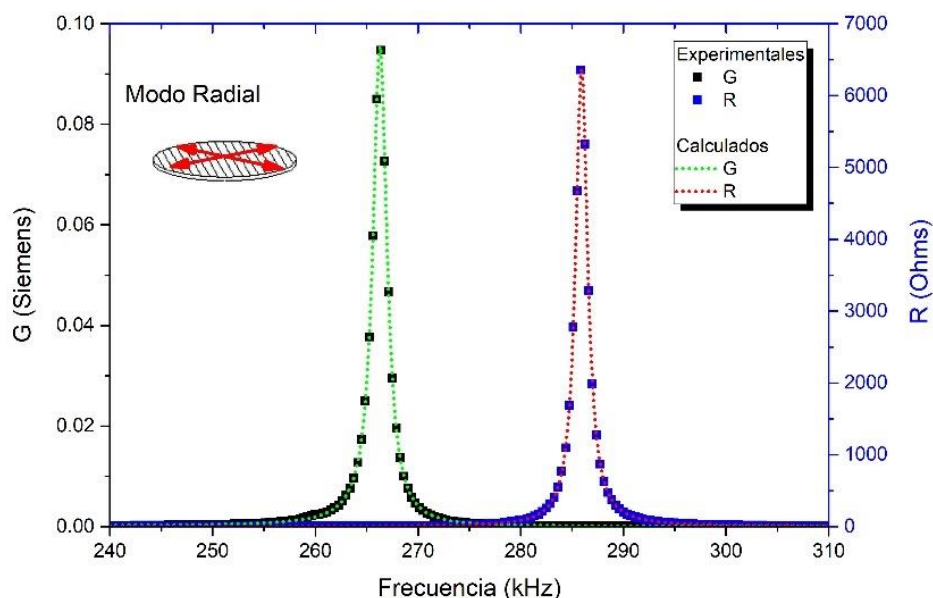
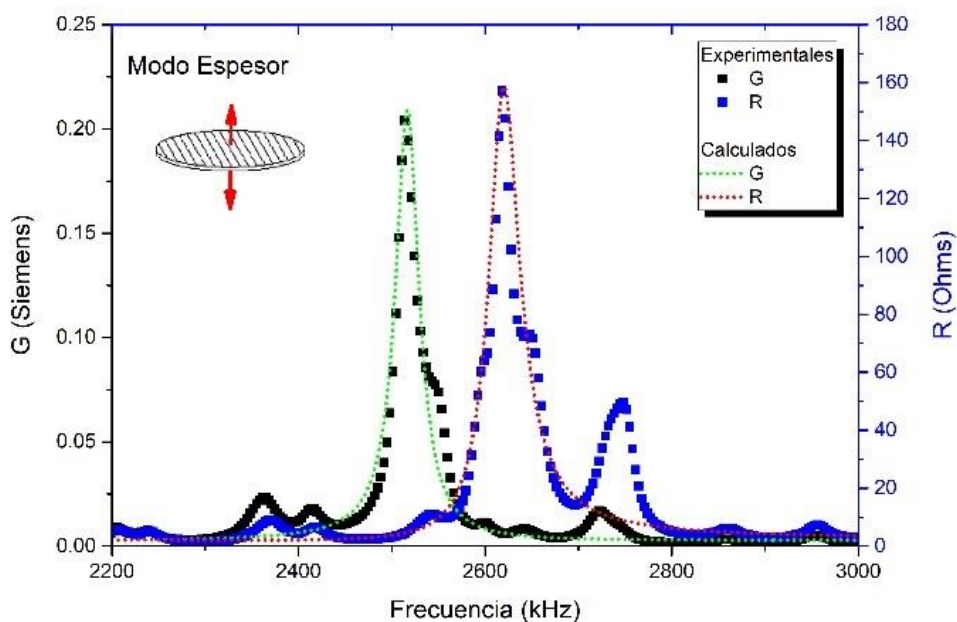


Figura 74. Ajuste entre datos experimentales y calculados usando el método de Alemany et al. en la muestra BCTZ  $x=0.15$  ES (modo radial).

A diferencia del modo radial, los modos de resonancia en espesor (Figura 75) y de cizalla (Figura 76) presentan, en conjunto, diferentes modos de acoplos resonantes. Estas resonancias no permiten que el modelo de ajuste sea adecuado. En las muestras analizadas en modo espesor, por ejemplo, es indispensable no colocar electrodo en toda la superficie, con la finalidad de eliminar las resonancias presentes en el borde de la muestra





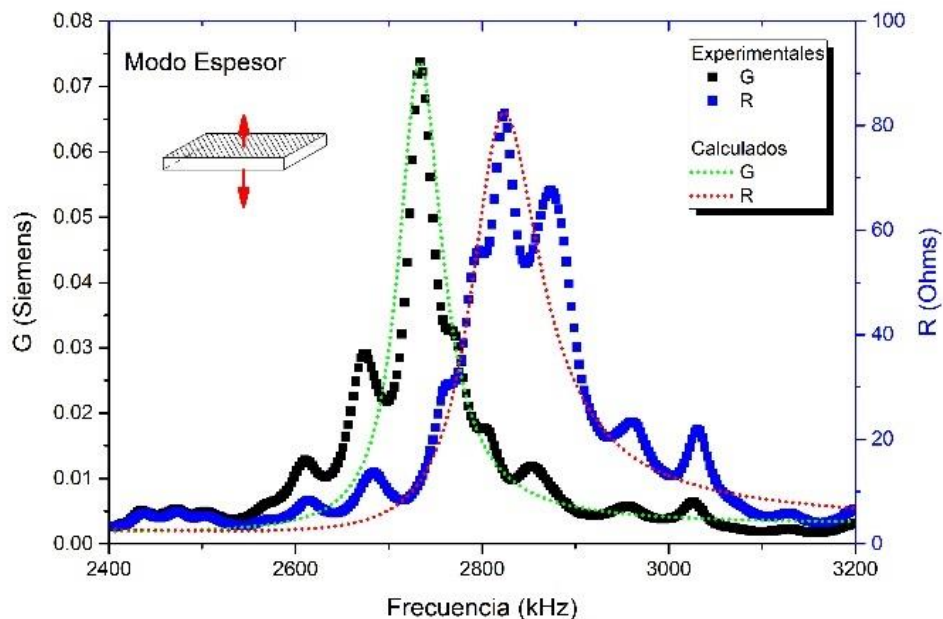


Figura 75. Ajuste entre datos experimentales y calculados usando el método de Alemany et al. en la muestra BCTZ  $x=0.15$  (E.S) (modo espesor).

El espectro de impedancia, para el modo cizalla, siempre muestra resonancias adicionales (resonancias satélites<sup>10</sup>, Figura 76), alrededor de la resonancia principal. Esto dificulta la determinación de las resonancias características, en el cálculo de parámetros piezoeléctricos. Por esta razón los estándares recomiendan emplear métodos dieléctricos. El problema de estos métodos es la identificación de la resonancia principal, debido a la cantidad de sobretonos encontrados (diferentes modos de acoplo).

Las resonancias satélites también pueden derivarse de los modelos matemáticos (FEA-modeling, elemento finito) usados para el cálculo. Esta característica no solo indica relación con posibles variaciones en la homogeneidad del material, sino que pueden estar asociados a los modos naturales de vibración con respecto a la geometría rectangular (o cuadrada) de la muestra: bordes, lados y diferencia entre espesor y longitud de la muestra [94]. Para este trabajo el desacoplo de modos distintos a la resonancia principal de la muestra, se realizó mediante una fina reducción del espesor del material.

<sup>10</sup> Derivado de los diferentes modos de acoplo que produce la geometría de la muestra.

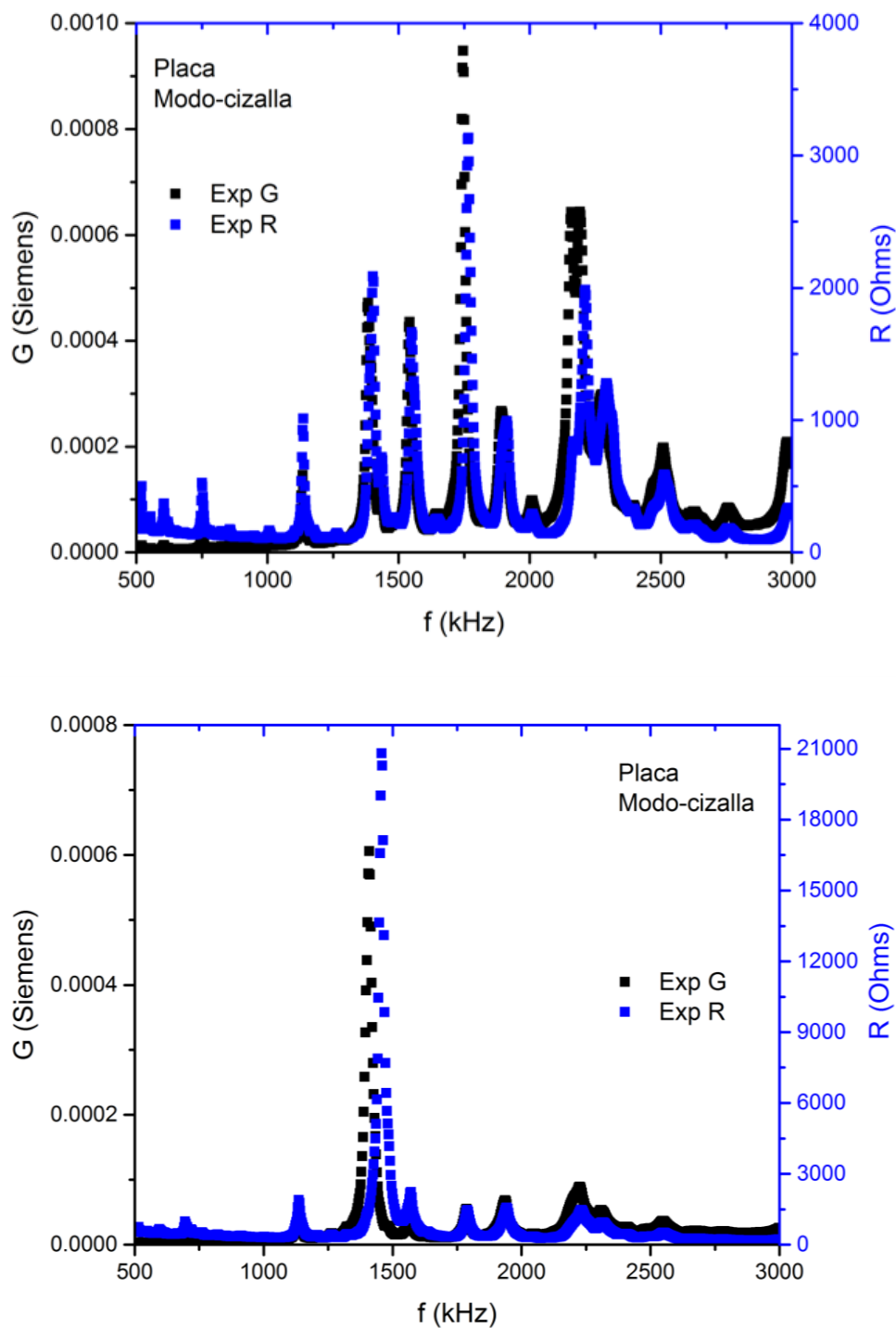
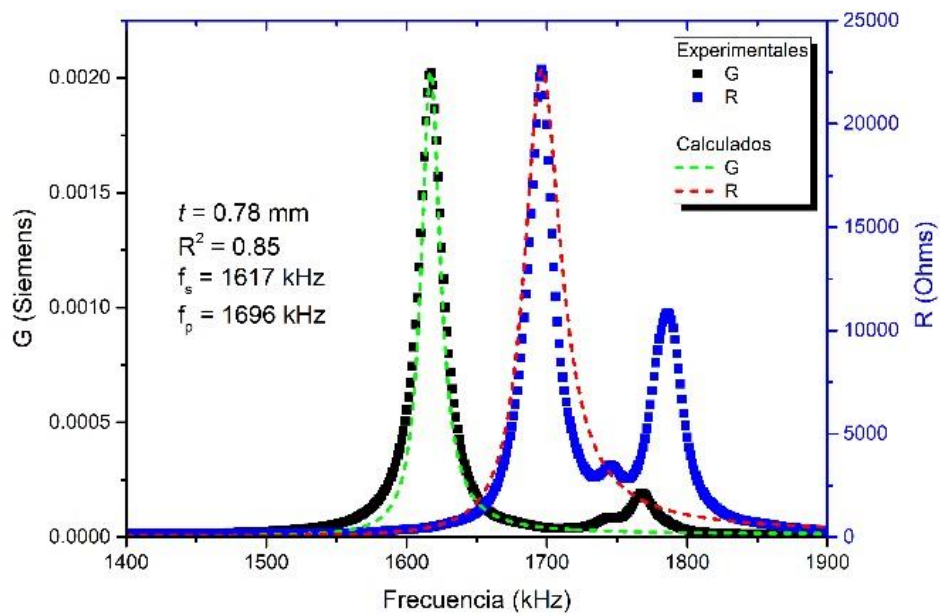
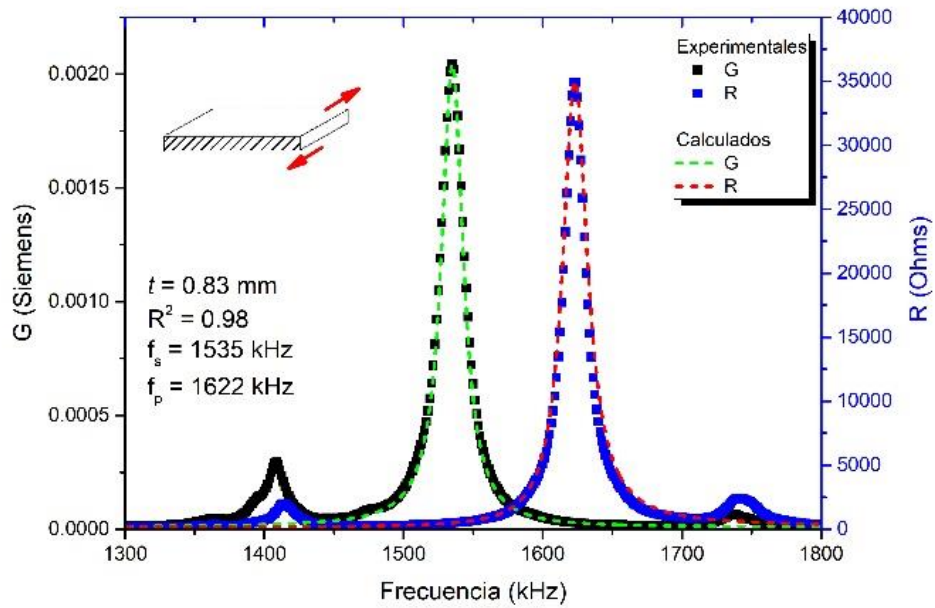


Figura 76. Resonancias en modo cizalla: electrodos de polarización y medida colocados, solo electrodos de medida, en cerámicas BCTZ  $x=0.15$  (ES)

La Figura 77 refleja la evolución que tienen las resonancias del material cerámico BCTZ ES  $x=0.15$ , en modo cizalla. El desacoplo de las resonancias satélite permite un mejor cálculo de

los parámetros piezoeléctricos. Éstas solo cambian de posición alrededor de la resonancia principal.



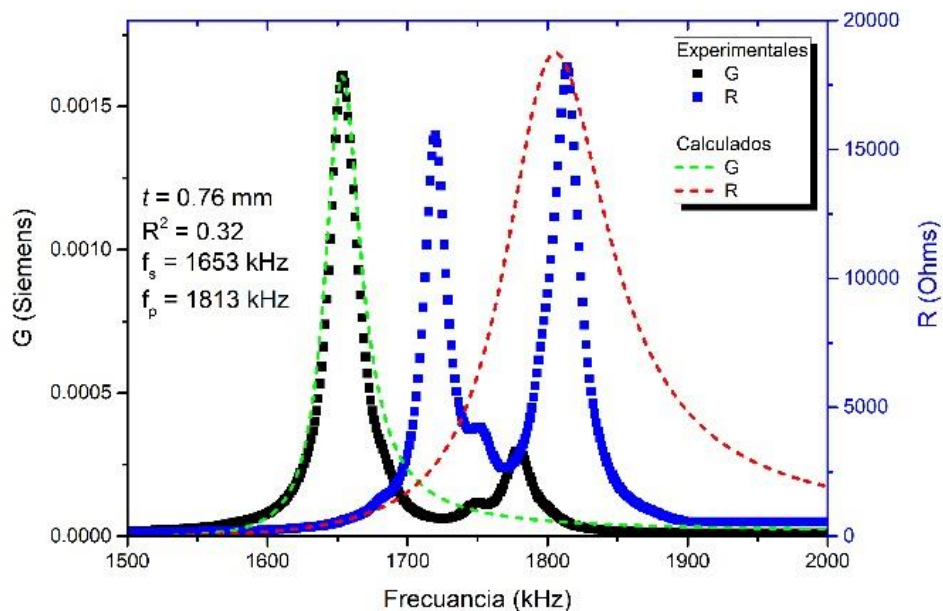
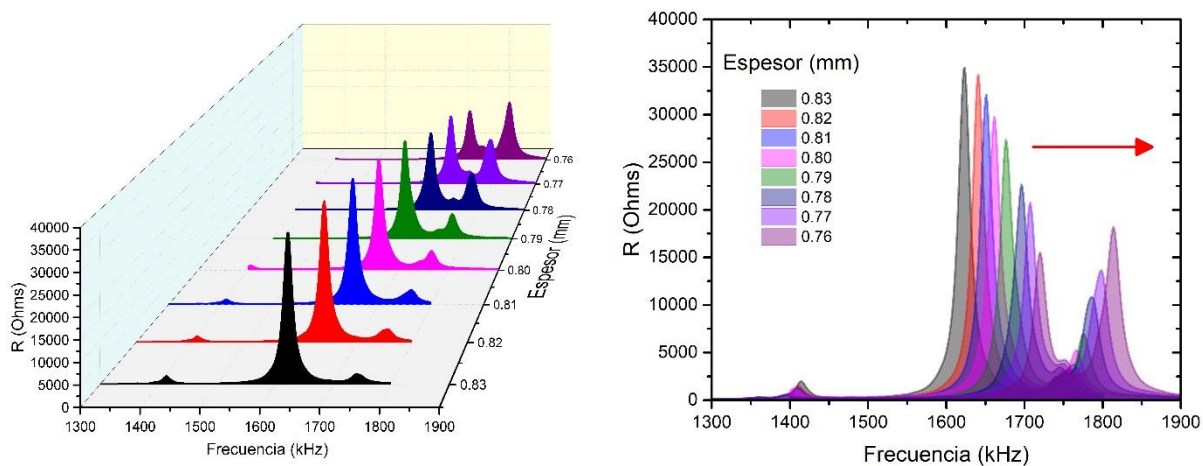


Figura 77. Ajuste entre datos experimentales y calculados usando el método de Alemany et al. en la muestra BCTZ  $x=0.15$  (ES) (modo cizalla).

La resonancia principal, por su parte, se desplaza hacia mayores frecuencias a medida que se reduce el espesor (Figura 78). Esto demuestra que las resonancias satélites están vinculadas a las medidas laterales, no modificadas, de la muestra.



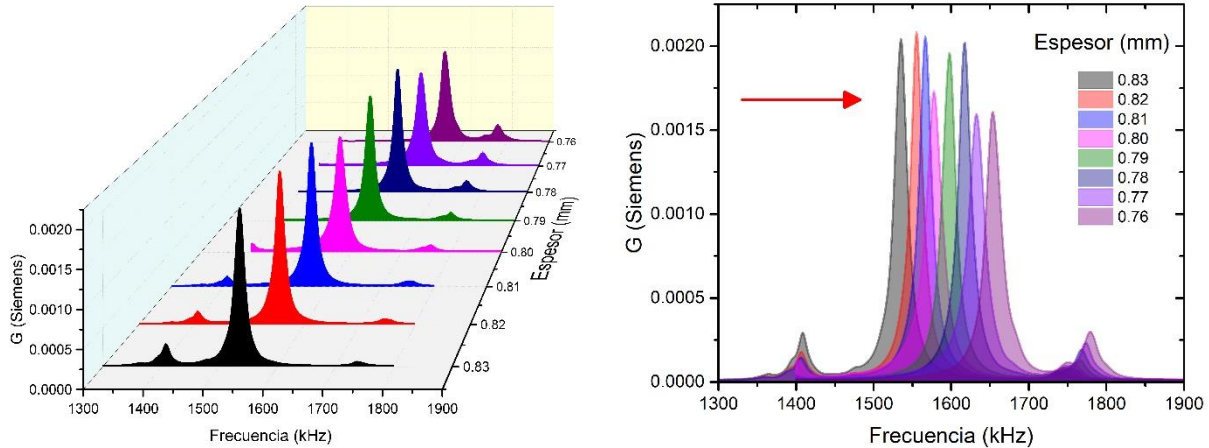


Figura 78. Variación de los diferentes modos de acoplo (cizalla) con respecto a la disminución en el espesor de la muestra BCTZ (ES)  $x=0.15$ .

Para la muestra BCTZ ES ( $x=0.15$ ) con un espesor de 0.83 mm la resonancia principal está totalmente desacoplada de resonancias satélites y estas aparecen conforme se reduce el espesor de la muestra (Figura 78). La energía provista por la excitación eléctrica se transfiere en un solo modo resonante; el acoplamiento electromecánico.

Al estimular eléctricamente el modo cizalla éste excita, mecánicamente, los diferentes armónicos que producen las ondas de la muestra ( $n, n + 1, n + 2$ , etc.), cuando las frecuencias correspondientes a cada uno se unen a medida que el espesor cambia (relación  $L/t$ ). Debido a este mecanismo, las ondas correspondientes al modo espesor y de la muestra se acoplan de forma periódica independientemente de las dimensiones de la muestra (Figura 79).

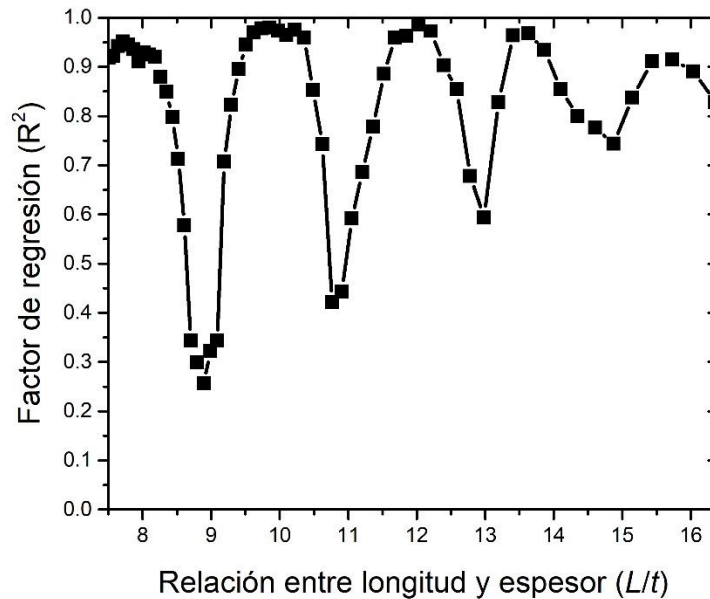


Figura 79. Relación  $R^2$  con respecto al espesor de la muestra BCTZ  $x=0.15$  ES para el cálculo de coeficientes piezoeléctricos en modo cizalla.

La evolución de la parte real e imaginaria de los coeficientes obtenidos para la muestra BCTZ  $x=0.15$  ES ocurren de manera dispersa. Este factor no debe ser asociado con el error del cálculo. La dispersión es el resultado de una evolución sistemática de los modos acoplados. Para los coeficientes  $e_{15}$ ,  $s_{55}$ ,  $k_{15}$  y  $\varepsilon_{11}^s$  (imaginario y real) siguen la misma periodicidad que  $R^2$ . Las medidas realizadas en donde existe un acoplo de modos, conduce a una mayor incertidumbre en los coeficientes de los materiales (Figura 80).

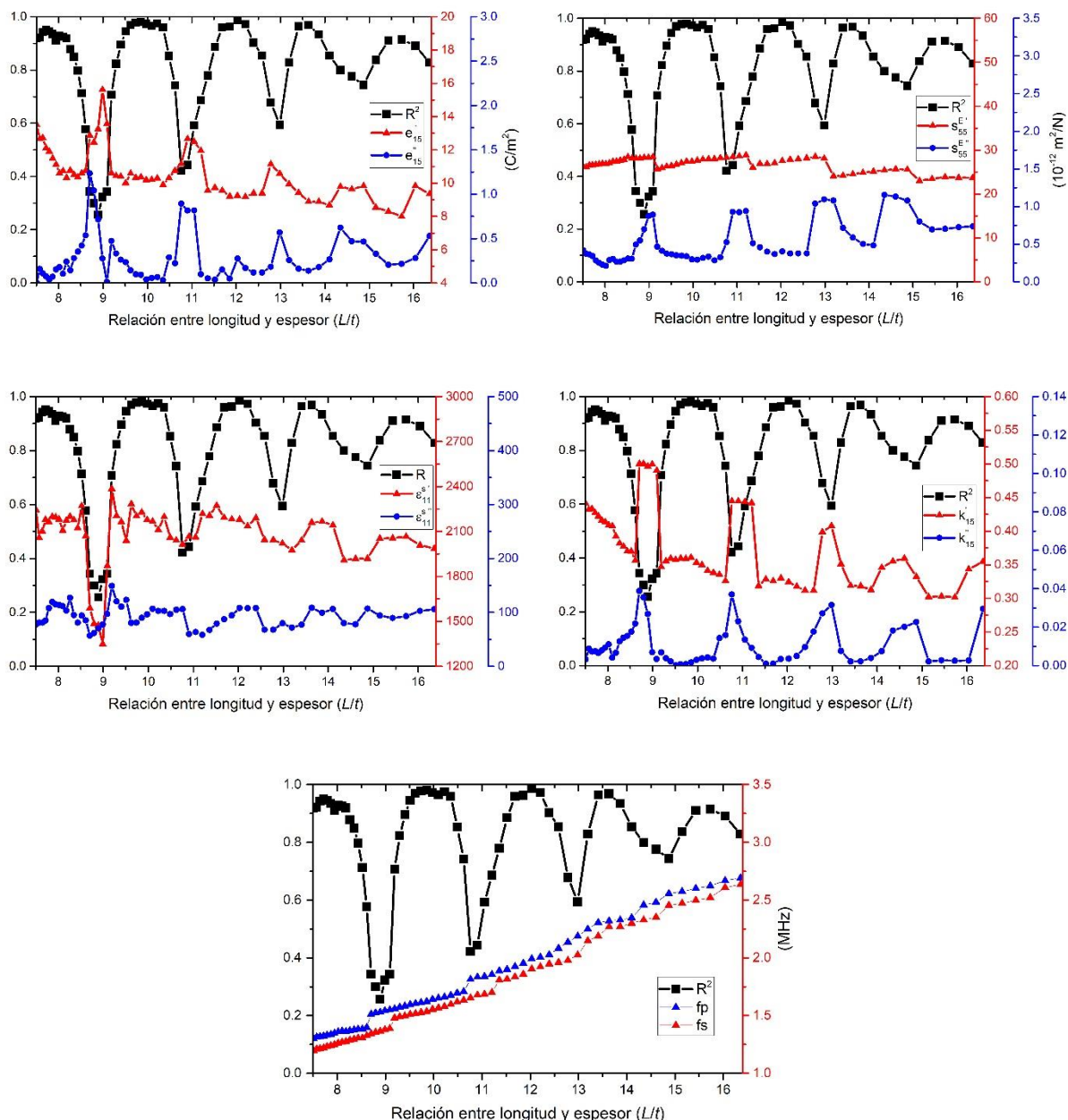


Figura 80. Relación de diferentes coeficientes piezoeléctricos (BCTZ  $x=0.15$  ES) en relación al espesor de la muestra.

De forma general, el acoplamiento del modo de cizalla es un fenómeno periódico que varía en relación al espesor de la muestra. Mediante un procesado fino de esta variable puede adaptada con la finalidad de obtener un mejor ajuste de los datos experimentales.

El cálculo de los diferentes coeficientes es fundamental para realizar simulaciones computacionales en 3-D. En muchos de estos análisis, el cálculo de los valores de impedancia y admitancia, alrededor de las frecuencias de resonancia y antiresonancia debe de incluir las pérdidas del material. Además, el desacoplo de resonancias es otro factor que se debe de tomar en cuenta en la obtención de los mejores rendimientos del material.

Relajación y conductividad de la muestra.

El análisis eléctrico de cerámicas BCTZ ES  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  se complementa con el estudio de sus propiedades a temperaturas superiores a la  $T_c$  (Figura 81a) [95]. En la fase paraeléctrica, se observa un incremento en la permitividad dieléctrica alrededor de  $400^\circ\text{C}$ . Este cambio se aprecia, de mejor forma, al calcular las pérdidas eléctricas del material Figura 81b. El mismo comportamiento (entre  $400$  y  $500^\circ\text{C}$ ) está presente en las 3 composiciones analizadas por lo que se tomó como referencia la muestra  $x=0.15$  derivado de elevadas propiedades dieléctricas.

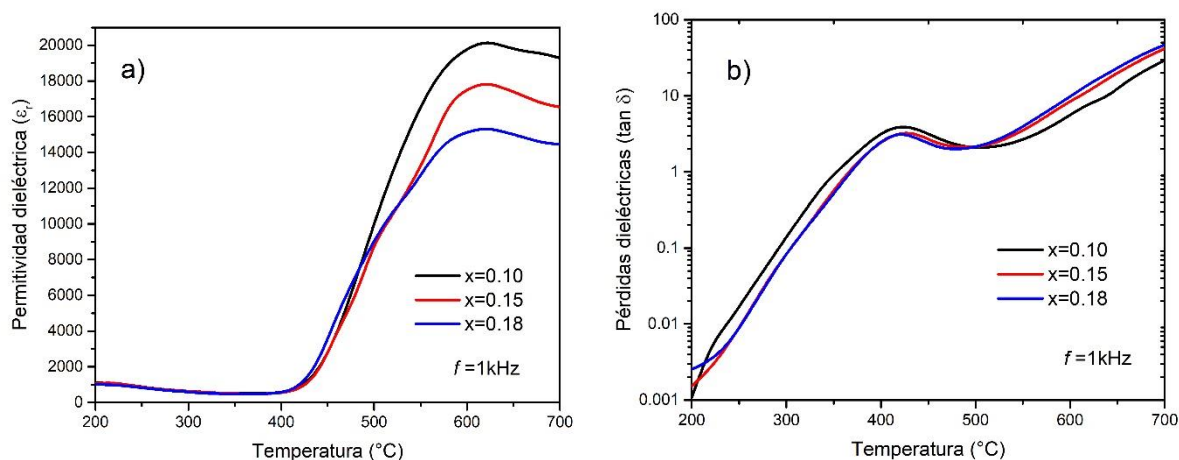


Figura 81. Fenómeno de relajación (visto en permitividad y pérdidas dieléctricas, respectivamente) presentes en cerámicas BCTZ ES  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  posterior a la  $T_c$  de cada material.

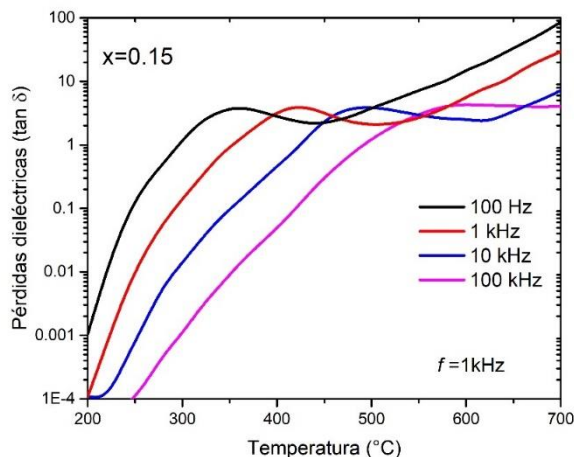
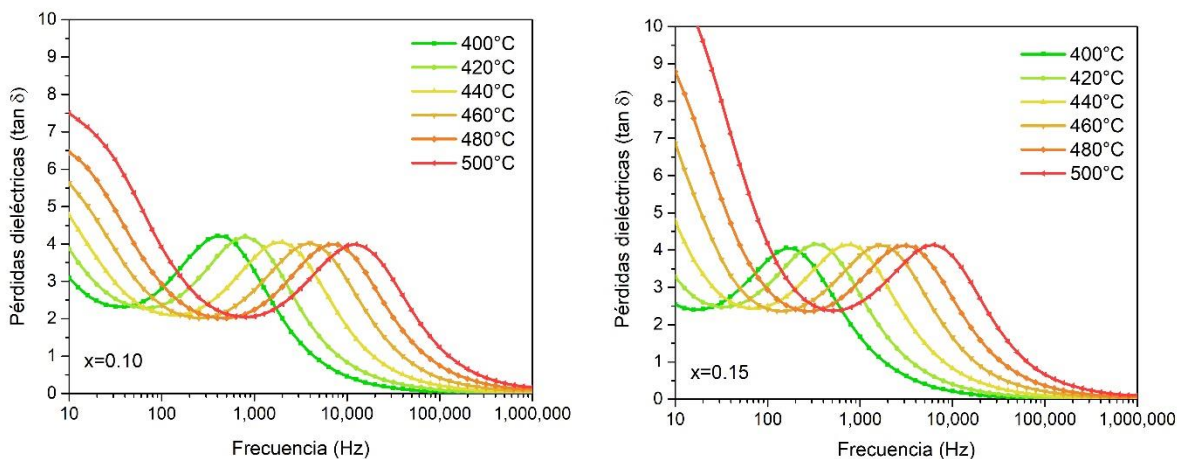


Figura 82. Proceso de relajación dieléctrica al variar la frecuencia. Proceso calculado en la cerámica BCTZ  $x=0.15$ .

Las pérdidas dieléctricas normalmente se componen de pérdidas por conducción (mínimas) y relajación [96]. Al realizar el barrido de frecuencias para las pérdidas dieléctricas, en el intervalo de 400 a 500°C, es posible observar la existencia de un proceso de relajación en la muestra cerámica [97]. Este fenómeno modifica la pendiente de la pérdida dieléctrica (en la fase paraeléctrica) al variar la frecuencia Figura 82. De esta forma, la relajación cerámica es un proceso que se activa térmicamente Figura 83.





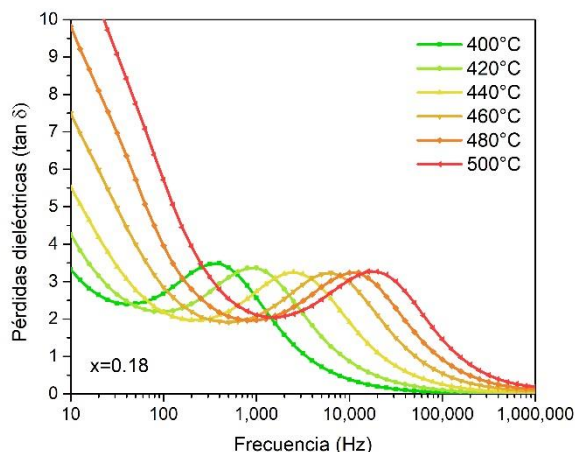


Figura 83. Proceso de relajación en cerámicas BCTZ (ES)  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  y su variación con respecto a la temperatura.

El proceso de relajación térmica se rige por la ley de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Ea}{K_B T}\right)$$

Donde:

$\tau_0$  = tiempo de relajación

$Ea$  = energía de activación para el proceso de relajación

$T$  = temperatura del proceso

$K_B$  = constante de Boltzmann

La Figura 84 muestra la energía de activación calculada con respecto a la ecuación de Arrhenius para las muestras  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  (ES). Los parámetros correspondientes al proceso de relajación se indican en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros correspondientes al proceso de relajación en materiales cerámicos BCTZ (ES)

Composición (x)	$\tau_0$ (s)	$Ea$ (eV)
0.10	$4.44 \times 10^{-16}$	1.59
0.15	$3.42 \times 10^{-16}$	1.67
0.18	$1.11 \times 10^{-17}$	1.80

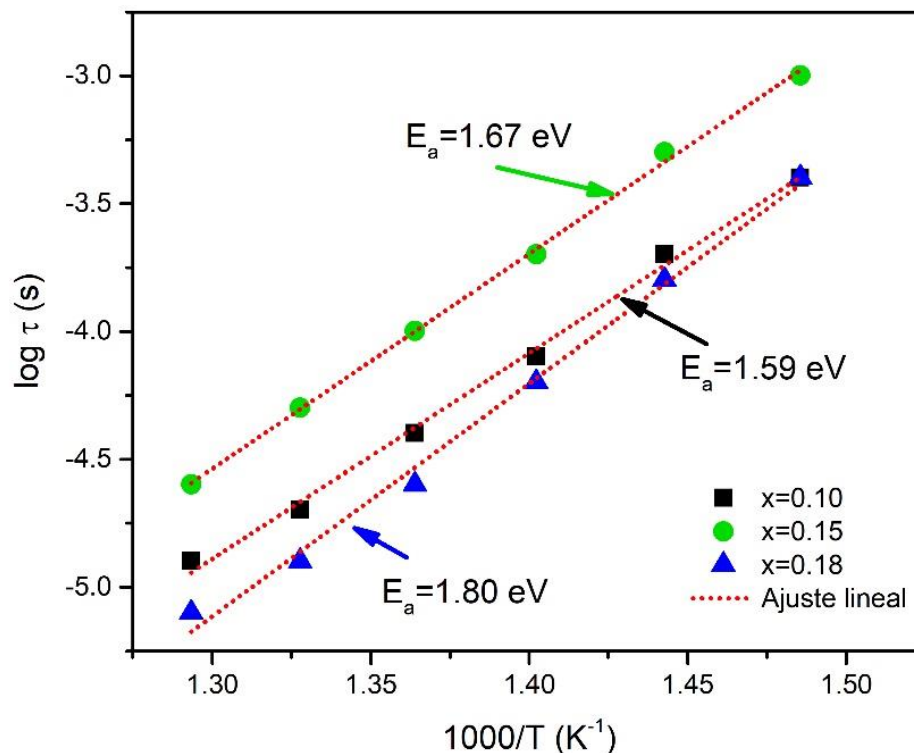


Figura 84. Ajuste utilizando la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación para cada muestra.

Los diagramas de Nyquist ( $Z'$  vs  $Z''$ ) de las muestras BCTZ  $x=0.10$ ,  $0.15$  y  $0.18$  se ilustran en la Figura 85. Es posible apreciar la existencia de un efecto muy marcado en relación a la temperatura del sistema. Los dos semicírculos representan las contribuciones eléctricas asociadas a diferentes regiones en el material. En este tipo de materiales tanto el grano como el límite de grano (borde de grano) son los dos fenómenos responsables del proceso de conducción. Conforme el radio de los semicírculos decrece, la resistencia eléctrica del sistema se reduce.

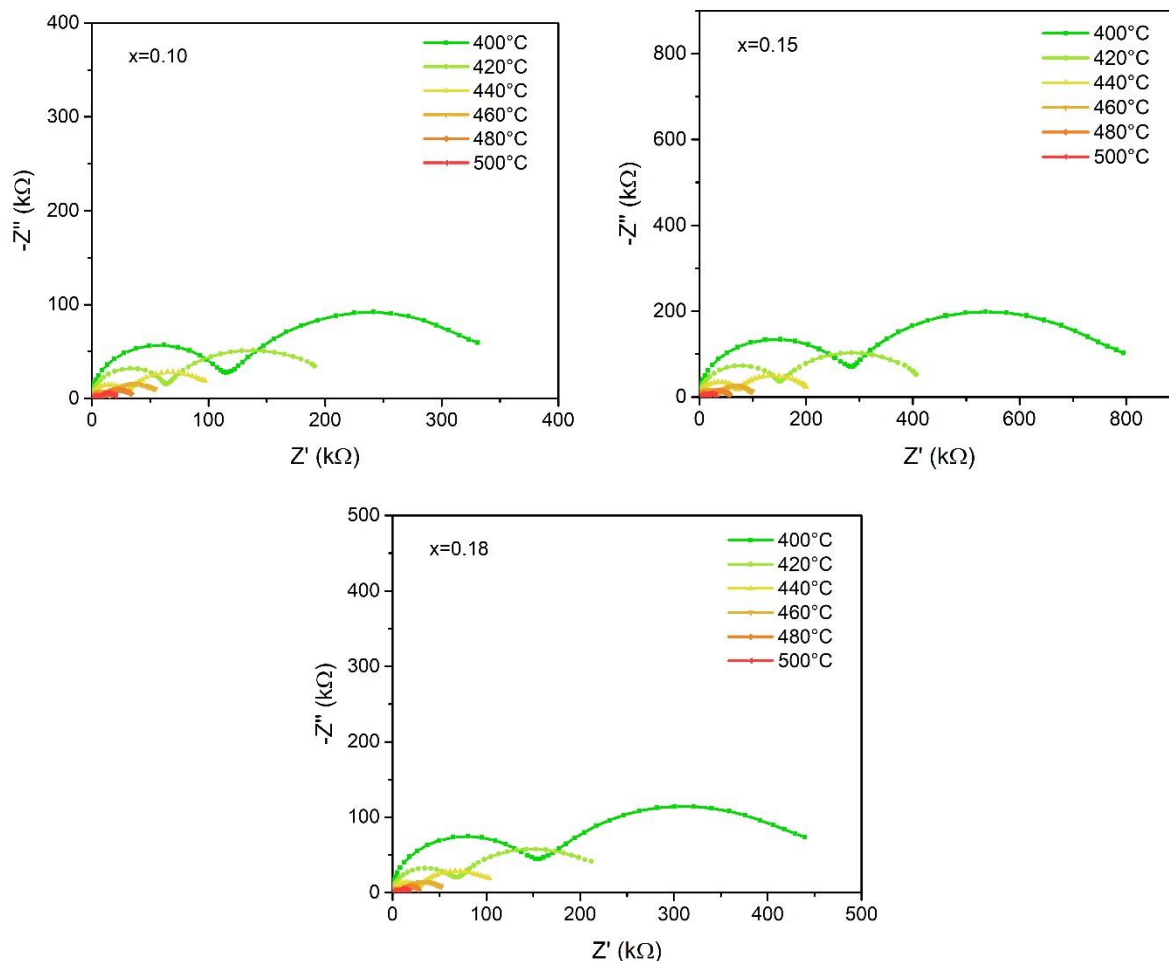


Figura 85. Diagramas  $Z'$  vs  $Z''$  para diferentes composiciones de BCTZ (ES): (a)  $x=0.10$ , (b)  $x=0.15$ , (c)  $x=0.18$ .

El  $\text{Ca}^{2+}$  incrementa la amplitud de los datos  $Z'$  y  $Z''$  correspondientes al segundo semicírculo. Esto sucede una vez que alcanzamos la MPB del material. Al seguir dopando el sitio A de la perovskita la amplitud del semicírculo disminuye. Por lo tanto, la conductividad eléctrica llega a un punto máximo en  $x=0.15$  para ambos procesos (grano y límite de grano).

Los diferentes procesos que suceden en el material se analizaron para la cerámica BCTZ con  $x=0.15$  (420°C). Las propiedades eléctricas se evaluaron utilizando un modelo de circuitos equivalentes, basándonos en la combinación de elementos capacitivos y resistivos ( $RC$ ) en serie o paralelo. Estos componentes representan macroscópicamente los procesos que suceden a consecuencia de la microestructura. La Figura 86 muestra el ajuste realizado a los datos experimentales en la muestra BCTZ  $x=0.15$ . Se ejemplifica, también, el circuito equivalente asociado. El análisis de los procesos se desarrolló utilizando dos elementos  $R - CPE$  conectados en serie. El elemento  $CPE$  (elemento de fase capacitiva) se utilizó en vez de un capacitor puro, a fin de eliminar cualquier dispersión producido por el material. Este se define como:

$$Z_{CPE} = \left[ 1/Y_0(j\omega)^\alpha \right]$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $Y_0$  está relacionado al tamaño del material y  $\alpha$  ( $0 \rightarrow 1$ ) establece el grado de disipación energético. Cuando  $CPE = 0$  el material es un resistor; cuando  $CPE = 1$  es un capacitor. Para  $CPE = 0.5$  el elemento se considera un circuito RC. Para la muestra BCTZ  $x=0.15$ ,  $\alpha$  es cercano a 1.

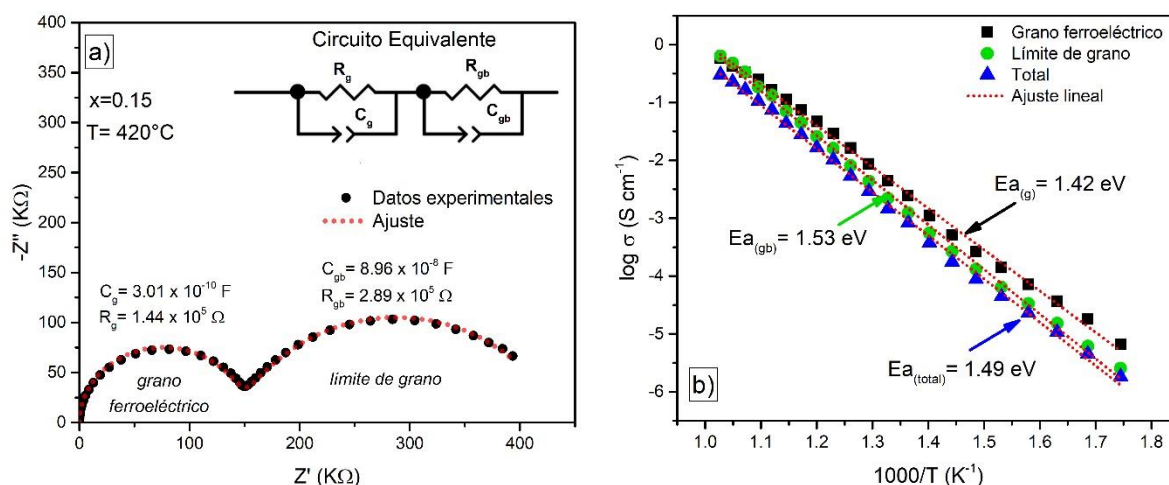


Figura 86. Relación de los procesos conductivos y el circuito equivalente (a) asociado a ellos en cerámicas BCTZ  $x=0.15$  (a  $420^\circ C$ ). (b) Energía de activación calculada para cada proceso conductivo.

Las capacitancias calculadas resuelven la existencia de diferentes fenómenos asociados:  $C_g$  ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$  F) para el grano ferroeléctrico y  $C_{gb}$  ( $10^{-8}$  F) para el límite de grano. Los valores calculados del circuito equivalente son  $C_g = 3.01 \times 10^{-10} F$  y  $R_g = 1.44 \times 10^5 \Omega$ ;  $C_{gb} = 8.96 \times 10^{-8} F$  y  $R_{gb} = 2.89 \times 10^5 \Omega$ . Estos resultados revelan materiales bien densificados.

Las energías de activación referente a cada proceso conductivo en el material siguen la ley de Arrhenius. La Figura 86 muestra el ajuste a cada proceso: grano, límite de grano y la suma de ambos procesos. La conductividad total del sistema es ( $\sigma_{total}$ )  $2.31 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ , con una conductividad en el grano ( $\sigma_b$ ) de  $7.07 \times 10^{-4} S cm^{-1}$  y límite de grano en ( $\sigma_{gb}$ )  $3.64 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ . La máxima conductividad del material se alcanza a  $580^\circ C$ .

# **A**PLICACIÓN

Actualmente el uso de cerámicas piezoeléctricas sigue en continuo desarrollo puesto que aquellos materiales base plomo han sido retirados paulatinamente del mercado comercial. Conforme a esto, el BCTZ es un material electrocerámico que puede ser utilizado en diferentes procesos electrotécnicos gracias a que sus diferentes características le permite ser una opción viable para la comercialización. En esta parte final del trabajo de investigación se presenta un modelo de piso piezoeléctrico desarrollado por la Arq. Michell Serrano, estudiante de posgrado de Arquitectura (UNAM) en donde el uso de cerámicas BCTZ son evaluadas frente a materiales a base de plomo actualmente comerciables.

La elaboración del piso piezoeléctrico se desarrolló mediante el empleo de materiales cerámicos libres de plomo BCTZ (ES). Para este caso en particular, se utilizaron cerámicas con  $x=0.15$  con la finalidad de aprovechar la mayor capacidad de las propiedades eléctricas. Estos materiales comúnmente son conocidos como "buzzer" (Figura 87). Están colocados sobre un electrodo de latón o cobre y el espesor del cerámico es de 1 a 3mm. El efecto piezoeléctrico directo es el principio utilizado para este caso, ya que al someter a una presión constante de los elementos piezoeléctricos la energía generada será almacenada para ser liberada posteriormente.



Figura 87. Buzzer cerámico con materiales BCTZ (ES)  $x=0.15$ .

La respuesta eléctrica que tienen estos materiales se comparó con la obtenida por un piezoeléctrico base plomo (Figura 88). Es posible observar que la cerámica PZT genera un valor aproximado de 5V en comparación a los 2V generado por el BCTZ. Sin embargo, la eficiencia que tenga el dispositivo estará en función, también, del diseño que tenga el circuito electrónico (Figura 89). Este será el encargado de rectificar, filtrar y almacenar el voltaje generado por el elemento cerámico.



Figura 88. Voltaje generado en cerámicas: PZT (izq.) y BCTZ  $x=0.15$  (der.).

Por si solo, la generación de un voltaje por parte de un elemento piezoeléctrico no es de gran utilidad. Para que la energía pueda ser aprovechada, la señal debe ser rectificad: esto permitirá cambiar la forma de onda de la señal que recibe en su entrada. Posteriormente, filtrada con lo que se facilitará trabajar con la frecuencia de la señal eléctrica. Antes de ser almacenada, la señal debe ser convertida a través de una conversión de potencia. Esto permitirá poder acumular una mayor cantidad de energía.

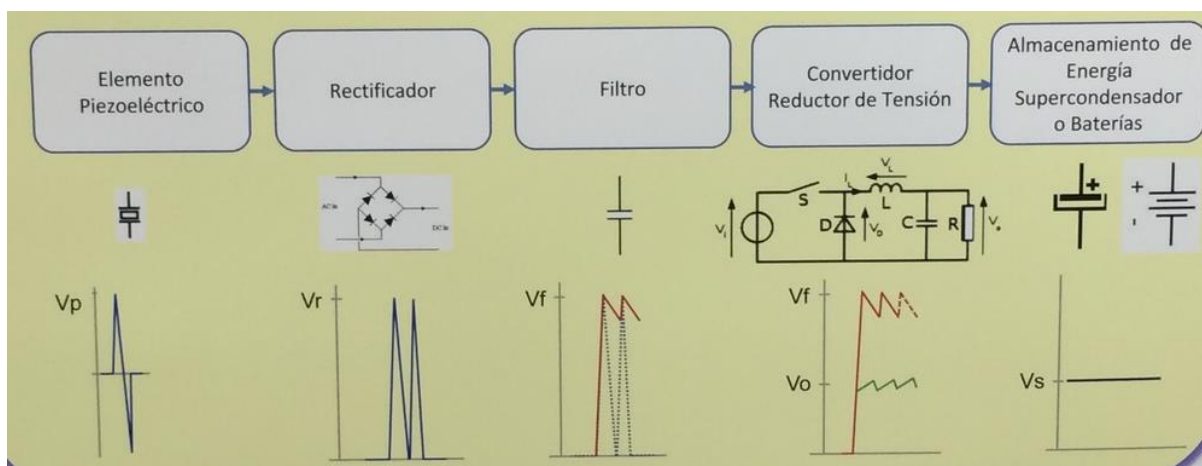


Figura 89. Diseño del circuito electrónico usado en pisos piezoeléctricos.

La elección de materiales para la conformación del piso piezoeléctrico es otra variable que debe de ser tomada en cuenta. A pesar de que las cerámicas se distinguen por ser muy frágiles, el diseño del piso considera unas almohadillas que permita presionar a la cerámica BCTZ sin fracturar las muestras. En un primer diseño, el piso se adaptó con una placa de acrílico (Figura 90) para realizar pruebas en él, sin embargo, para su uso en el medio ambiente es indispensable tomar en cuenta variables como la temperatura, humedad y corrosión que puedan afectar al desempeño de este.



*Figura 90. Piso piezoeléctrico diseñado en una placa de acrílico.*

Uno de los campos con mayor auge para el uso de este tipo de dispositivos electrónicos tiene que ver con aplicaciones viales, donde muchos de ellos toman parte como sensores de velocidad, tipo de vehículo o densidad de tráfico, y como sistemas de iluminación. Esta idea pretende aprovechar la energía mecánica que genere el paso de vehículos. Con ello, este tipo de materiales muestra su funcionalidad ante diferentes elementos de investigación con la adaptación de estos en diferentes procesos.

Las electrocerámicas resultan ser elementos multidisciplinarios involucrando diferentes áreas de investigación, permitiendo el desarrollo de elementos funcionales en diversas aplicaciones tecnológicas modernas.



## **C**ONCLUSIONES

La caracterización avanzada de materiales cerámicos  $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$  (BCTZ) abarcó el análisis a través de sus propiedades eléctricas relacionando: el método de síntesis y sinterización, la estructura cristalina y la microestructura del material. La caracterización de las cerámicas BCTZ se realizó en un amplio margen de composiciones y a diferentes condiciones de temperatura, con la finalidad de estudiar los distintos procesos que se llevan a cabo tanto en fases ferroeléctricas como en paraeléctricas. Esta investigación arrojó las siguientes conclusiones:

Los estudios cristalográficos de las cerámicas BCTZ, sintetizadas por ES revelan una estructura perovskita conformada por dos fases cristalinas, tetragonal y romboédrico. El porcentaje de cada fase se modifica a razón de la incorporación de  $Ca^{2+}$  o  $Zr^{4+}$  en la red cristalina. El desdoblamiento de los picos cristalográficos  $(200)_R$  en  $(200/002)_T$  refleja la transición de fase que se efectúa en el material. Las cerámicas sintetizadas por el MP muestran una estructura mayoritariamente tetragonal.

La generación de una región de fase morfotrópica ( $x=0.15$  ES) involucra la coexistencia de fases ferroeléctricas (romboédrico y tetragonal) aproximadamente en la misma proporción. Esta zona varía en relación a la sustitución de los sitios A y B de la perovskita. El límite de solubilidad se encuentra cercano al 20% de la incorporación de  $Ca^{2+}$  en el sistema.

El método de síntesis modifica el tamaño y la morfología de los granos. En ES, al aumentar la incorporación de  $Ca^{2+}$  y  $Zr^{4+}$  se reduce el tamaño de grano de la muestra, mientras que por MP se obtienen granos con mayor homogeneidad. Se encontraron las condiciones de molienda y sinterización para la conformación de cerámicas con densidades superiores al 95%.

Se observó una diferencia de las características eléctricas en función al método de síntesis elegido. Para las soluciones sólidas obtenidas por ES la  $T_C$  permanece constante al variar solo la sustitución de  $Ca^{2+}$ , mientras que la  $T_{R-T}$  se desplaza hacia temperaturas menores. En la MPB ( $x=0.15$ ) la permitividad del sistema tiene un valor aproximado de  $\epsilon \approx 16000$ . Al aumentar la cantidad de  $Zr^{4+}$  la  $T_C$ , también, se desplaza hacia temperaturas menores y el máximo de permitividad se ensancha, lo que sugiere una característica relaxora en el material. Esto se evaluó a través del factor  $\sigma$ , utilizando la fórmula de Curie-Weiss. Las pérdidas dieléctricas son menores al 1%.

La respuesta ferroeléctrica del material demuestra la conformación de ciclos ferroeléctricos suaves caracterizados por una elevada polarización remanente y bajos campos coercitivos. Al aplicar un campo eléctrico de 2 kV/mm se observa un cambio de pendiente. El método de síntesis no muestra un cambio significativo en la respuesta ferroeléctrica del material. Conforme se aumenta la temperatura del sistema disminuye la capacidad ferroeléctrica de la cerámica, estando en concordancia con la permitividad dieléctrica. El porcentaje de tensión que ocurre en el material se obtuvo a partir de ciclos ferroeléctricos en forma de mariposa. Estos ciclos reflejan el porcentaje de deformación que pueden tener las cerámicas BCTZ mediante la aplicación de un campo eléctrico.

El efecto que tiene la polarización de las cerámicas se analizó mediante espectroscopia Raman en las muestras  $x=0.15$  (ES) y  $x=0.10$  (MP). De forma general este estudio demostró que la aplicación de un campo eléctrico en este tipo de materiales deforma la estructura cristalina del sistema mediante la liberación de la tensión de la celda. Este efecto, aunado a una coexistencia de fases, promueve una mayor capacidad de la respuesta eléctrica en el material ya que la deformación mejora las propiedades eléctricas del material en función al desplazamiento que tenga el  $Zr^{4+}$  o  $Ti^{4+}$  en el octaedro.

De la misma forma que los valores dieléctricos y ferroeléctricos, los parámetros piezoeléctricos se maximizan conforme nos situamos en la proximidad de la MPB (para las muestras en ES). El método de cálculo utilizado, en la evaluación de los distintos parámetros, permite el uso de diferentes modos resonantes: radial, espesor y cizalla, usando los valores de impedancia reales e imaginarios. El tamaño de grano, en muestras MP es el principal factor que reduce las propiedades eléctricas del material.

Para la evaluación de los coeficientes en cizalla se utilizó una geometría de forma rectangular. Este método involucró la polarización de la muestra, en un sentido, y la evaluación de sus propiedades en otro. La dificultad de este método se presenta con la presencia de las resonancias satélite alrededor de la resonancia característica del material. Las resonancias características del material tienen una relación periódica con el espesor de la muestra. Este método novedoso permitió el desacoplo de las resonancias principales de cada muestra. Es la primera vez que se reportan los coeficientes en modo cizalla, para materiales BCTZ, incluyendo pérdidas.

El análisis de la respuesta eléctrica del material, a temperaturas mayores a la  $T_c$  demostró procesos de relajación (400-500°C) y conducción eléctrica en el material. La espectroscopia de impedancias permitió analizar estos efectos. Dos procesos diferentes son los que toman parte en conducción eléctrica: uno referente al grano y el otro al borde del grano. La amplitud de los semicírculos calculados demuestra que el proceso de conducción sucede a través del borde de grano, mostrando una mayor capacitancia a partir de los datos modelados con elementos *CPE* (*constant phase element*). El modelo *CPE* toma en cuenta las discrepancias causadas por efectos conductivos y pérdidas generadas en el sistema. Esta evaluación permite ejemplificar la forma en que estos materiales pueden ser considerados dentro de circuitos eléctricos. Las energías de activación para cada mecanismo, así como el tiempo para el proceso de relajación, se calcularon mediante la ecuación de Arrhenius.

Finalmente, este trabajo muestra la aplicación de estos materiales en dispositivos tecnológicos. En conjunto con la Arq. Michell Serrano (Posgrado de arquitectura) fue posible generar un modelo de piso piezoeléctrico mediante el uso de materiales BCTZ con  $x=0.15$ . A pesar de que las cerámicas PZT tienen una mayor respuesta eléctrica, el voltaje generado por los materiales libres de plomo es suficiente para ser considerados como elementos generadores o

sensores. En un primer uso, y mediante una arquitectura eficiente de circuitos eléctricos, se pretende almacenar la energía generada para ser liberada en forma de luz.

En términos generales este trabajo permitió conocer la relación que tiene la estructura, microestructura y el método de síntesis en materiales electrocerámicos BCTZ. La caracterización avanzada de sus propiedades eléctricas demuestra la versatilidad de estos sistemas para ser utilizados en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias. Pese a que la temperatura de Curie del material limita un poco su funcionalidad, las elevadas propiedades eléctricas lo señala como un candidato eficaz para la sustitución de dispositivos electrónicos base plomo. La generación de una MPB es de vital importancia a fin de maximizar sus propiedades. De igual forma, el tamaño y forma de grano será un referente en la capacidad que tenga el material sin embargo la selección adecuada de los métodos de síntesis, sinterización y molienda serán de vital importancia en la conformación de materiales con propiedades óptimas.

## **P**UBLICACIONES



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



Lead-free Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics processed below 1300 °C



A. Reyes-Montero<sup>a,\*</sup>, L. Pardo<sup>b</sup>, R. López-Juárez<sup>c,\*</sup>, A.M. González<sup>d</sup>, M.P. Cruz<sup>e</sup>, M.E. Villafuerte-Castrejón<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, A.P. 70-360 Coyoacán, México D.F., Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICM-CSIIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-186 Coyoacán, México D.F., Mexico

<sup>d</sup> Grupo POEMA, EUIT Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, Ctra. Valencia Km. 7, 28031 Madrid, Spain

<sup>e</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107, Carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22800 Ensenada, B.C., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:  
Received 28 May 2013  
Received in revised form 22 August 2013  
Accepted 26 August 2013  
Available online 13 September 2013

Keywords:  
Ferroelectrics  
Piezoelectricity  
Ceramics  
Pechini method

ABSTRACT

Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BCTZ) lead-free piezoelectric ceramics were successfully prepared by Pechini polymeric precursor method using low thermal treatments. XRD analysis shows single-phase perovskite type structure for powders synthesized at 700 °C for 1 h. Dense ceramics were obtained from these reactive precursors using sintering temperatures below 1300 °C (1200 °C, 1250 °C and 1275 °C for 5 h). The ceramics sintered at 1275 °C for 5 h exhibited the best ferro-piezoelectric properties:  $d_{33} = 390$  pC/N,  $d_{31} = -143$  pC/N,  $k_p = 50\%$ ,  $\epsilon_{33}^T = 2253$  and  $\tan\delta = 0.06$  (100 kHz) at room temperature,  $T_C = 112$  °C,  $2P_r = 24$  μC/cm<sup>2</sup> and  $2E_C = 4.07$  kV/cm. Dense ceramics sintered at 1250 °C for 5 h (97% theoretical density) have average grain size  $\approx 5$  μm,  $T_C = 115$  °C and high ferro-piezoelectric performance ( $d_{33} = 340$  pC/N,  $k_p = 49\%$ ). The high piezoelectric sensitivity is due to the high polarizability of the ceramics at local level.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of lead-free ceramic materials with high piezoelectric sensitivity remains to date as a primary scientific challenge driven by the toxicity of lead oxide, and, nowadays, directives for environmental protection [1]. Barium titanate (BT), a classical lead-free ferroelectric (FE) [2], has been widely studied because of its important properties applied to several electronic components, but its piezoelectric properties cannot compete with those of commercial ceramics. A number of chemical substitutions of the A and/or B sites of the BT perovskite structure have been made to tailor the electrical properties by appropriated shifting the temperatures of the rhombohedral-to-orthorhombic ( $T_1$ ), FE-FE, the orthorhombic-to-tetragonal ( $T_2$ ), FE-FE, and the tetragonal-to-cubic ( $T_C$ ), FE-paraelectric phase transitions [2].

Dopants, such as Ca<sup>2+</sup> in A-site up to 24 at.%, reduces  $T_1$  and  $T_2$ , causing little modification of the Curie temperature ( $T_C$ ), and thus, stabilizing the tetragonal FE phase at room temperature [3], while doping the B-site produce an undesired reduction of  $T_C$  [4]. Therefore substitution of B-site with Zr<sup>4+</sup> (BZT) improves the piezoelectric parameters because the three phase transition temperatures

get together below room temperature at 15 at.% of Zr<sup>4+</sup> content [5], which gives place to phases coexistence and causes instability in the polarization state. Such effect should promote an easily reorientation of the domains during the poling process and enhanced piezoelectricity, similar to the morphotropic phase boundary (MPB) of lead titanate-zirconate (PZT) or the polymorphic phase boundary (PPB) of sodium-potassium niobate (KNN).

Zr<sup>4+</sup> substitution also promotes a dielectric relaxor behavior that limits this effect [5,6]. Relaxor behavior is linked with the existence of polar nanoregions (PNRs) which have distinct symmetry than the average structure. In fact, Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and Atomic Pair Distribution Function (PDF) analyses on BZT showed that structural distortion arises due to the Ti<sup>4+</sup>/Zr<sup>4+</sup> size mismatch and the local structure is distinct from the average long-range structure [7,8].

Recently, by a combination of A and B sites substitution, high-performance lead-free ceramics in the pseudo-binary solid-solution system  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{TiO}_3$  (BZT-xBCT) are being developed and extensively studied [9–14]. In particular,  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ , which show a high piezoelectric coefficient  $d_{33}$  of  $\sim 620$  pC/N at  $x = 0.50$  (i.e. Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub>) has been reported [9]. Such composition stays at the vicinity of a tricritical point of this system, in the frontier of the high temperature cubic non-ferroelectric phase, with the two ferroelectric ones, rhombohedral and tetragonal phases. It has been suggested that there is a coexistence of the cubic phase with the

\* Corresponding authors. Tel.: +52 55 56 22 46 41x24646; fax: +52 55 56 16 13 71.

E-mail addresses: ingaremo@gmail.com (A. Reyes-Montero), rigoberto@yahoo.com.mx (R. López-Juárez).

two ferroelectric ones enhancing the polarizability of the ceramic. In addition to the polarization rotation mechanism (rhombohedral–tetragonal) there would be an additional mechanism of polarization extension (cubic–tetragonal and cubic–rhombohedral) [15].

The drawbacks of this composition for being amenable for commercial processing and practical use are the low Curie temperature  $T_C \sim 93^\circ\text{C}$  and the high synthesis (1300 °C for 2 h) and sintering (1450 °C for 3 h) temperatures. Some works have been focused on increasing  $T_C$  (up to 114 °C) at the expenses of the piezoelectric performance (down to 450 pC/N) by changing the composition to  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  with  $x = 0.53$  (i.e.  $\text{Ba}_{0.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Ti}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}\text{O}_3$ ), and still sintering at 1450 °C for 3 h [10]. Nevertheless, sintering these ceramics at lower temperatures is a difficult task. Nowadays, state of the art on low temperature processing using conventional ceramic technology is that  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  ceramics, including MnO addition, calcined at 1250 °C for 2 h and sintered at 1350 °C for 4 h possesses a piezoelectric coefficient  $d_{33} \approx 600$  pC/N [11] or  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  ceramics, including MnO addition, calcined at 1100 °C for 4 h and sintered at 1350 °C for 2 h possesses a piezoelectric coefficient  $d_{33} \approx 373$  pC/N [12]. Also LiF,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  have been added to  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Zr}^{4+}$  doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics with sintering temperatures ranging from 1350 to 1500 °C and  $d_{33}$  over 360–440 pC/N were obtained [16–18].

As an alternative to conventional solid state synthesis and in order to reduce the processing temperatures, the Pechini method has been recently used to obtain BCTZ ceramic materials [13]. This technique is based on having individual cations complexed with poly-functional organic acids (citric acid is preferred) and a poly-hydroxyl alcohol (commonly ethyleneglycol). The effectiveness of this method is maintaining ions mixed at atomic level when they form a polymer resin after heating around 80–110 °C. This resin can be calcined at low temperature (500–800 °C) to produce very fine powders with narrow crystal size distribution.

In this work,  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ceramics have been synthesized by the Pechini route and sintered at temperatures below 1300 °C, which facilitates the commercial use of these lead-free and high sensitivity ceramics. The effects of reducing synthesis and sintering temperatures on the structure, microstructure and electrical properties are discussed.

## 2. Experimental details

BCTZ powders were prepared by Pechini polymeric precursor method.  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (70% in 1-propanol) and  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  were mixed using absolute (99.9%) ethyl alcohol as solvent. Also,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$  (99.0%) and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99.8%) were mixed using deionized water and added to the first solution. Immediately, citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8(\text{COOH})_3$  – 99.5%) and ethylene-glycol ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  – 99.0%) in a 3:1 M ratio were incorporated to the above solution. Then, this solution was stirred at room temperature for 30 min. The mixture was heated at 60 °C until it gradually became transparent. After that, the temperature was raised to 70 °C for evaporating solvents, until a yellow viscous resin was obtained. Then temperature was raised again to 85 °C in order to promote the polymerization of the material. The resin was pre-calcined at 300 °C for 30 min obtaining dark-brown powders. The powders were further calcined at 700 °C for 1 h and ball milled for 8 h with zirconia ball media and alcohol. After that, they were dried and pressed into pellets of 13.0 mm diameter. Then, these samples were sintered at 1200 °C, 1250 °C and 1275 °C for 5 h.

The crystal structure of the ceramics was examined using X-ray diffraction with a  $\text{Cu } K\alpha_1$  radiation (1.54178 Å, Bruker D8 Advance with a 0.016 step size and 1 s integration time). The morphology of the samples was observed by field emission Scanning Electron Microscope (JEOL-J7600F) and computer aided image analysis using *Image J* software. Average grain size of a large sample area was determined by the interception method. The samples were polished and silver electrodes were painted in both circular faces and annealed at 600 °C for 30 min for the dielectric and piezoelectric measurements. Before measuring the piezoelectric properties, the sintered ceramics were poled under 2 kV/mm DC field at room temperature. The dielectric permittivity ( $\epsilon_{33}^*$ ) and losses ( $\tan\delta$ ) were measured with a precision impedance analyzer (Agilent 4294A) from room temperature up to 220 °C. The piezoelectric constant  $d_{33}$  was measured after 24 h of the poling process using a  $d_{33}$ -meter (APC International). The  $d_{31}$  constant, as well as the electromechanical

coupling factor  $k_p$ , the elastic compliances  $s_{11}^E, s_{12}^E$ , the piezoelectric  $g_{31}$  constant and the frequency number  $N_p$  were calculated using the resonance method and an automatic iterative analysis method of the complex impedance at the radial mode [19]. Ferroelectric hysteresis loops were measured at room temperature using a Radiant RT66 workstation at 100 Hz.

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of BCTZ powders calcined at 700 °C for 1 h and sintered at different temperatures for 5 h. All samples showed single-phase perovskite crystal structure at the technique resolution. The diffraction peaks of the samples were indexed belonging to the perovskite-type tetragonal structure with space group  $P4mm$  in agreement with recent literature [20]. Fig. 2 is a magnification around the 002/200 doublet of the BT-like tetragonal structure. The wide and strongly asymmetric peak around 45° for the ceramic sintered at 1200 °C indicates the 002/200 doublet of the tetragonal structure at room temperature. The subtle shift of diffraction peaks to lower angles as the sintering temperature increases in Fig. 2 indicates the expansion of the cell volume. This also indicates a more effective substitution of  $\text{Ti}^{4+}$ , with 0.605 Å ionic radius, by  $\text{Zr}^{4+}$ , with 0.72 Å ionic radius in octahedral coordination, for the higher sintering temperature, which will give place to a cell volume increase. It is plausible that the residual  $\text{Zr}^{4+}$  for the lower sintering temperature materials could be present at grain boundaries in small amount as secondary phase, undetectable by XRD.

The 002/200 tetragonal doublet seen for the ceramic sintered at 1200 °C merge into a symmetric single peak for the sample sintered at 1275 °C, which indicates a pseudo-cubic structure. Such a pseudo-cubic structure is not compatible with the ferro–piezoelectric performance.

Fig. 2 also shows the effect of the electric field in the structure, obtained after removing the electrode used for poling. For the ceramic sintered at 1200 °C, the 002/200 peak has higher asymmetry, which shows that the 002 peak is more intense in the poled ceramic revealing the well-know effect of texture change by domain reorientation under the electric field. However, there is no effect of the poling on the structure of the ceramic sintered at 1275 °C. This seems to indicate that the electric field does not change the global symmetry of the ceramics. The XRD results obtained in this work are comparable with those reported before for similar compositions [21–24]. The splitting and intensity ratio of the 200/002 diffractions are considered as the coexistence of tetragonal and rhombohedral phases in different proportions depending of the composition.

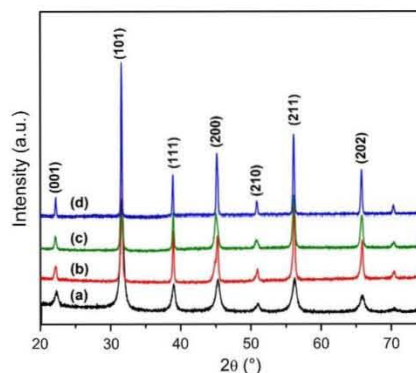


Fig. 1. XRD patterns of BCTZ ceramics: (a) calcined at 700 °C for 1 h; and sintered for 5 h at: (b) 1200 °C, (c) 1250 °C and (d) 1275 °C.

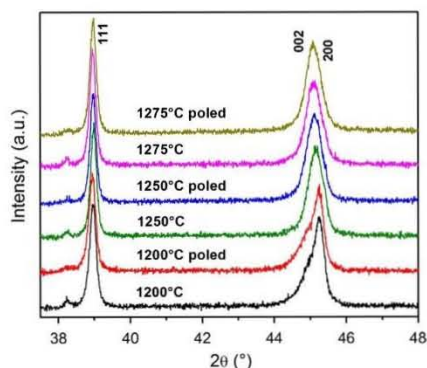


Fig. 2. Magnified XRD patterns of unpoled and poled ceramics in the 37.5–48°  $2\theta$  range.

Fig. 3 shows the SEM micrographs of BCTZ powders and ceramics sintered at different temperatures for 5 h. As expected, the ceramic microstructure changes with the sintering temperature. The average powder crystal size is around 50 nm, while the pellets sintered at 1200, 1250 and 1275 °C have 0.4, 4.6 and 15.2  $\mu\text{m}$ , respectively. The theoretical density calculated with lattice parameters obtained from XRD patterns is 5.81  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Measured relative densities in sintered samples were found between 95–98% as the sintering temperature increases.

Current work on BCTZ ceramics synthesized by conventional solid state reaction and using high sintering temperatures, commonly up to 1450 °C [9–10] or even higher [21], leads to large

grain microstructures (average crystal size  $\sim 30 \mu\text{m}$ ). Recent work regarding relation between microstructure and properties in these ceramics, shown that below an average grain size  $\sim 10 \mu\text{m}$ , it is not possible to obtain BCZT ceramics with good piezoelectric properties [21]. However, coarse grained ceramics needs undesirable high sintering temperatures or complex two-steps sintering schedules to be produced and, besides, are not optimized for the present trend of miniaturization of devices based on piezoceramics, in order to increase the frequency range of the ultrasonic transduction.

The dielectric permittivity and losses as a function of temperature up to 220 °C are shown in Fig. 4. The data for the ceramic sintered at 1200 °C do not show an increase in permittivity near room temperature, expected in the proximity of a phase transition. This suggest that the combined  $\text{Ca}^{2+}$  incorporation in A-sites of the perovskite and some  $\text{Zr}^{4+}$  substitution made  $T_1$  and  $T_2$  phase transition temperatures of BT shift to lower values, below room temperature, whereas the Curie temperature undergoes a small change ( $T_C = 118 \text{ °C}$ ) [3]. This is in agreement with the observed XRD patterns (Figs. 1 and 2) suggesting that the  $\text{Ca}^{2+}$  incorporation stabilizes the tetragonal phase at room temperature. The proper ferroelectric character of this structure is shown by the minor frequency dispersion shown in these permittivity curves. The fine grain size, in the sub-micron range, of the ceramic sintered at 1200 °C explains the reduction of the permittivity [21].

As the sintering temperature increases, the curves for the ceramics sintered at 1250 and 1275 °C show higher permittivity values, subtle reduction of  $T_C$ , to 115 °C and 112 °C, respectively, and a higher frequency dispersion than the curves for the ceramic sintered at 1200 °C. Moreover, for higher sintering temperatures, and despite of the increase in grain size (Fig. 3), the maximum in permittivity at the phase transition is still broad. For the sample sintered at 1275 °C there is a soft anomaly in the permittivity curve at 42 °C, that could correspond to the phase transition from the

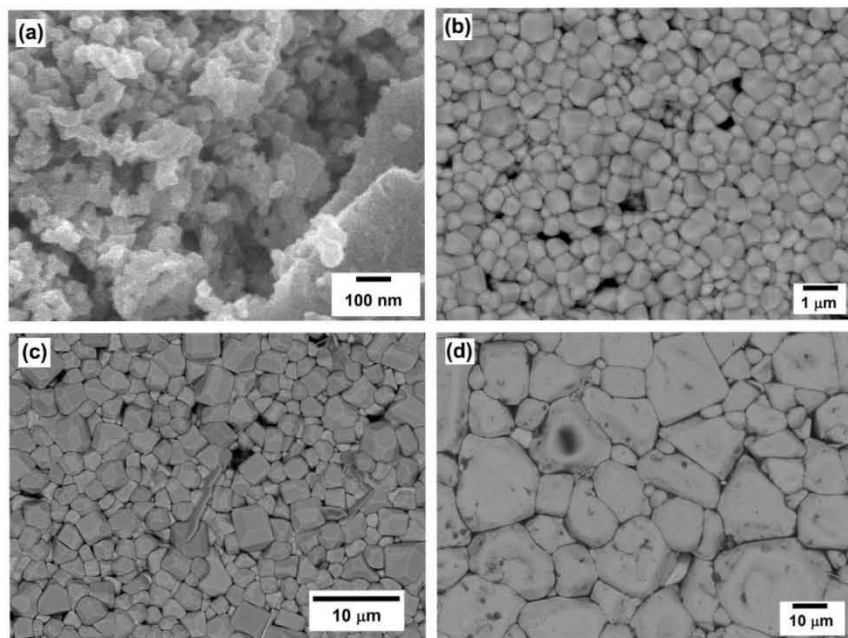


Fig. 3. SEM images for BCTZ ceramics: (a) calcined powders at 700 °C for 1 h; sintered ceramics for 5 h at: (b) 1200 °C, (c) 1250 °C and (d) 1275 °C.



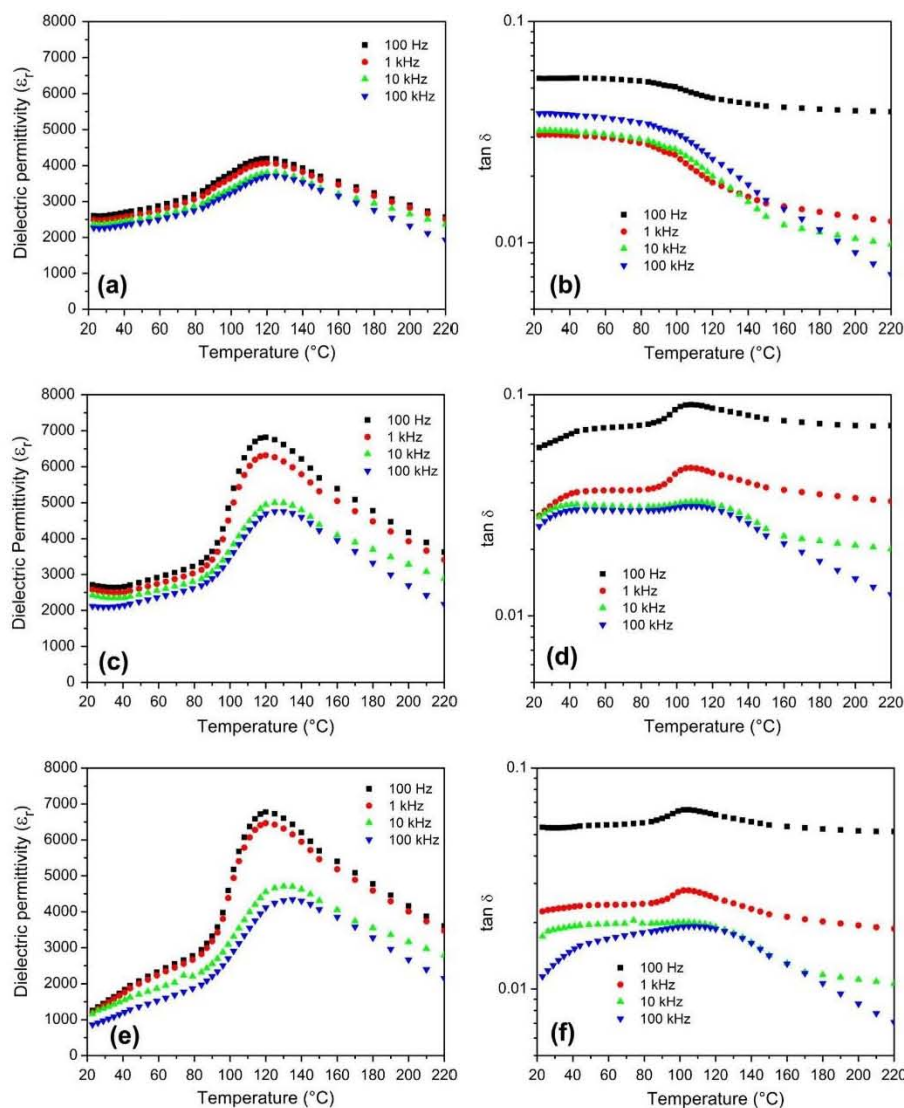


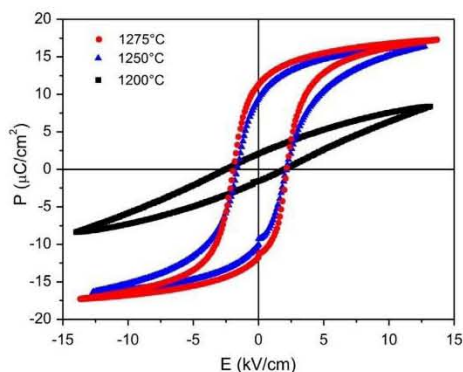
Fig. 4. Dielectric permittivity and losses of BCTZ sintered ceramics for 5 h at: (a–b) 1200 °C, (c–d) 1250 °C and 1275 °C (e–f).

rhombohedral to tetragonal ferroelectric phases ( $T_{R-T}$ ). All these characteristics correspond to the diffuse transitions of systems which have a locally disordered structure, i.e., relaxor behavior. This is compatible with increasing amount of  $Zr^{4+}$  ions incorporation into the perovskite lattice [5,6] as the sintering temperature increases. The thermal evolution of the permittivity for the ceramics sintered at 1250 °C and 1275 °C show their ferroelectric character, with a transition from a polar to a non-polar phases at  $T_C$ , despite of the global pseudo-cubic crystal structure observed (Figs. 1 and 2).

Fig. 5 shows the  $P$ – $E$  hysteresis loops of BCTZ ceramics recorded at room temperature. Loops for fine grained material sintered at

1200 °C show a small ferroelectric contribution with a remnant polarization  $2P_r < 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . However, as the sintering temperature increases the loops become well saturated and  $2P_r$  increases to  $\sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  for ceramics sintered at 1250 and 1275 °C together with low coercive fields that indicates an easy polarization mechanism of the material.

The piezoelectric properties of BCTZ ceramics are summarized in Table 1. The values of piezoelectric constant  $d_{33}$  and the electro-mechanical coupling factor  $k_p$  are similar to those reported for similar compositions [21–23]. Fig. 6 shows the radial resonance spectra (real part of the impedance and phase angle as a function of the frequency) for the samples sintered at 1200 and 1250 °C

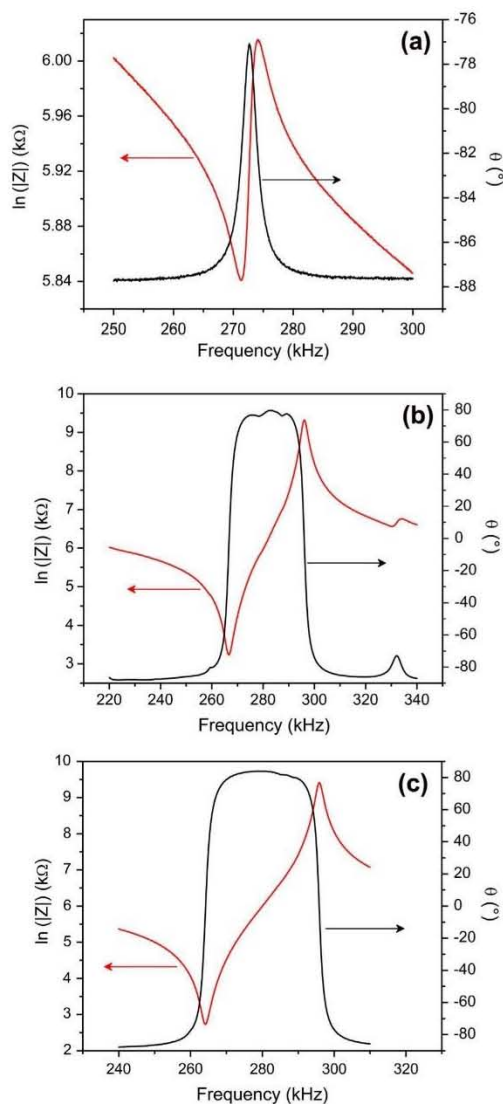


**Fig. 5.** Ferroelectric hysteresis loops of BCTZ sintered samples at different temperatures.

for 5 h. In agreement with the low polarization level of this ceramic (Fig. 5), the impedance spectra shows a very weak resonance, as a consequence of the very fine grain size (Fig. 3), in comparison with the observed for the ceramics sintered at higher temperatures. The smaller crystal size, and the corresponding smaller domain size, requires more energy for domain wall motion, as evidenced by the low dielectric permittivity, ferroelectric loop and the resonance spectra for this sample. Although the best properties are obtained for the ceramic sintered at 1275 °C, the ceramic sintered at 1250 °C already have the characteristics of a high sensitivity piezoelectric material. Both poled ceramics share the same crystal structure characteristics and the pseudo-cubic structure (Fig. 2) that is not compatible with a ferro–piezoelectric behavior. Current explanations of this apparent contradiction are in the coexistence of three phases if the studied composition were in the vicinity of a tricritical point. However the sharp (111) peak observed for these samples (see Fig. 2) could be pointing to the fact that a long-range rhombohedral phase is not present in the studied ceramics.

The explanation of the apparent contradiction of a pseudo-cubic structure together with a high ferro–piezoelectric response could be found by similitude with another high piezoelectric sensitivity complex compound,  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ , i.e.  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ , for which detailed structural results were recently reported [21]. For this, the long-range structure observed by XRD does not fully represent the actual crystal structure due to local structural disorder caused by the large size mismatch between  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  ionic radii, as well as the inequality of the octahedral tilting between  $\text{TiO}_6$  and  $\text{ZrO}_6$ . This was first found in lead zirconate–titanate (PZT) [7] and BZT [8].

The global pseudo-cubic structure observed in the ceramics sintered at 1250 °C and 1275 °C could in fact average a range of local polar configurations. Both global and short-range structure is needed to understand the structural response under the electric field near a tricritical point, however, this is out the scope of this work. With similar structural features to other materials reported in the literature [25], we may speculate that for the high sensitivity



**Fig. 6.** Radial resonance spectra of sintered samples at: a) 1200, b) 1250 and c) 1275 °C for 5 h.

studied ceramics, the order–disorder type polarization mechanism couples with the strain, resulting in the large ferro–piezoelectric response.

**Table 1**  
Properties of BCTZ sintered ceramics for 5 h.

Sintering temp. (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{33}$ ( $10^{-12}$ C/N)	$d_{31}$ ( $10^{-12}$ C/N)	$k_p$ (%)	$N_p$ (%)	$s_{11}^E$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	$s_{11}^E$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /N)	$g_{31}$ ( $10^{-3}$ V m/N)
1200	5.49	45	−14	5	2801	17.1	−9.8	−0.7
1250	5.64	240	−120	49	2691	11.4	−3.4	−6.4
1275	5.70	390	−143	50	2689	11.1	−2.9	−7.2

#### 4. Conclusions

Summarizing, single-phase perovskite-type structure  $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0.9}Ti_{0.1}O_3$  ceramic powder was synthesized by Pechini polymeric precursor method at 700 °C for 1 h. Dense ceramics (95%–98% theoretical density) were then obtained using low sintering conditions (1200 °C, 1250 °C, 1275 °C for 5 h). The tetragonal crystal structure at room temperature and the observed  $T_C$  at 118 °C of ceramics sintered at 1200 °C indicates that  $Ca^{2+}$  incorporation takes place in A-sites of the perovskite structure. The fine grain size of this ceramics explains the depletion of the permittivity curves and the reduced ferro–piezoelectric properties. For a complete  $Zr^{4+}$  incorporation and corresponding high sensitivity characteristics, higher sintering temperatures are needed. The XRD patterns and dielectric permittivity curves shows that ceramics obtained at 1250 °C and 1275 °C possesses a pseudo-cubic crystal structure and undergoes a ferroelectric-relaxor to a paraelectric phase transition at  $T_C = 115$  °C and 112 °C, respectively, which indicates an increasing  $Zr^{4+}$  incorporation in the lattice. The low coercive field of ceramics sintered at 1250 and 1275 °C, together with their high piezoelectric properties, indicates that they are highly polarizable. The best piezoelectric properties are obtained for the ceramic sintered at 1275 °C ( $d_{33} = 390$  pC/N,  $d_{31} = -143$  pC/N,  $k_p = 50\%$ ). The long-range pseudocubic structure observed by XRD may not fully represent the actual crystal structure due to local structural disorder caused by the large size mismatch between  $Zr^{4+}$  and  $Ti^{4+}$  ionic radii, as well as the inequality of the octahedral tilting between  $TiO_6$  and  $ZrO_6$ . This will give place to high local polarizability and piezoelectric sensitivity in these ceramics.

#### Acknowledgements

A. Reyes wants to thank to CONACyT-México for providing a MS. scholarship. M.E. Villafuerte-Castrejón kindly acknowledges

to PAPIIT-UNAM under project IN116610-3 and CONACyT CB-2011-1 No.166108 for financial support. L. Pardo acknowledges support of CSIC-PIE 201060E069.

#### References

- [1] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1153–1177.
- [2] S. Roberts, Phys. Rev. 71 (1947) 890–895.
- [3] T. Mitsui, W.B. Westphal, Phys. Rev. 124 (1961) 1354–1359.
- [4] J.G. Park, T.S. Oh, Y.H. Kim, J. Mater. Sci. 27 (1992) 5713–5719.
- [5] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1489.
- [6] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1769–1780.
- [7] I. Grinberg, V.L. Cooper, A.M. Rappe, Nature 419 (2002) 909–911.
- [8] I.K. Jeong, C.Y. Park, J.S. Ahn, S. Park, D.J. Kim, Phys. Rev. B 81 (2010) 214119.
- [9] W. Liu, X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 257602.
- [10] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao, X. Ren, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 465401.
- [11] Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, X. Zhao, X. Shan, W. Li, C. Yuan, C. Zhou, Ceram. Int. 38 (2012) 4761–4764.
- [12] M. Jiang, Q. Lin, D.M. Lin, Q.J. Zheng, X.M. Fan, X.C. Wu, H.L. Sun, Y. Wan, L. Wu, J. Mater. Sci. 48 (2013) 1035–1041.
- [13] T.H. Hsieh, S.C. Yen, D.T. Ray, Ceram. Int. 38 (2012) 755–759.
- [14] Y. Tian, X. Chao, L. Wei, P. Liang, Z. Yang, J. Appl. Phys. 113 (2013) 184107.
- [15] D. Damjanovic, N. Klein, J. Li, V. Porokhonsky, Funct. Mater. Lett. 3 (2010) 5–13.
- [16] C.K. Ivan-Tan, K. Yao, J. Ma, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 10 (2013) 701–706.
- [17] J. Ma, X. Liu, W. Li, J. Alloys Comp. 581 (2013) 642–645.
- [18] W. Li, J. Hao, W. Bai, Z. Xu, R. Chu, J. Zhai, J. Alloys Comp. 531 (2012) 46–49.
- [19] C. Alemany, A.M. Gonzalez, L. Pardo, B. Jimenez, F. Carmona, J. Mendiola, J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995) 945–956.
- [20] A.B. Haugen, K.J. Bowman, J.S. Forrester, D. Damjanovic, B. Li, J.L. Jones, J. Appl. Phys. 113 (2013) 014103.
- [21] J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1998–2006.
- [22] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 65–67.
- [23] J. Wu, D. Xiao, B. Wu, W. Wu, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1281–1284.
- [24] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2942–2944.
- [25] I.K. Jeong, J.S. Ahn, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 242901.

# Sub-10 $\mu\text{m}$ grain size, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ( $x=0.10$ and $x=0.15$ ) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment

A Reyes-Montero<sup>1</sup>, L Pardo<sup>2</sup>, R López-Juárez<sup>3</sup>, A M González<sup>4</sup>, S O Rea-López<sup>1</sup>, M P Cruz<sup>5</sup> and M E Villafuerte-Castrejón<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, A.P. 70-360, México, D.F., Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC, Sor Juana Inés de la Cruz, 3. Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

<sup>3</sup> Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>4</sup> Grupo POEMMA, ETSIS Telecomunicación, Campus Sur, Universidad Politécnica de Madrid, Ctra. Valencia Km 7, 28031 Madrid, Spain

<sup>5</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107, Carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22800, Ensenada, B. C., Mexico

E-mail: [ingaremo@gmail.com](mailto:ingaremo@gmail.com)

Received 30 March 2015, revised 18 April 2015

Accepted for publication 20 April 2015

Published 18 May 2015



CrossMark

## Abstract

The solid-state synthesis of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x=0.10, 0.15$ ) (BCTZ) powder and the processing method of ceramics, by the use of reduced synthesis time and temperature (1250 °C for 2 h), are reported. Homogeneous and dense ( $\geq 95\%$ ) ceramic microstructures with sub-10  $\mu\text{m}$  grain size were obtained under all sintering conditions. A comparative study of their ferro-piezoelectric properties as a function of sintering temperatures is presented. The study shows the role of the grain size effect for improving both piezoelectric and ferroelectric properties of these materials. With an increase of the sintering temperature, grain growth was promoted; therefore, higher ferro-piezoelectric values were obtained (at 1400 °C, for  $x=0.10$ :  $d_{33}=300$  pC/N,  $d_{31}=-150$  pC/N,  $k_p=48\%$ ; for  $x=0.15$ :  $d_{33}=410$  pC/N,  $d_{31}=-154$  pC/N,  $k_p=50\%$ ). In addition, a diffuse phase transition is observed in these BCTZ ceramics with a Curie temperature near 100 °C at 1 kHz.

Keywords: BCTZ solid solutions, ferroelectrics, piezoelectrics

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Nowadays, and due to the increasing importance of environmental protection, research on piezoelectric and ferroelectric materials has been focused on lead-free ceramics development, for which some objectives of industrial transference have already been achieved, whereas some basic problems remain still unsolved [1]. Barium titanate (BT)

binary systems [2–5] have been widely studied due to their non-toxicity and aim to overcome the main issues for practical applications, i.e., its low Curie temperature ( $T_C \approx 120$  °C) and electromechanical coupling factor ( $k_p \approx 35\%$ ).

BT undergoes three known structural phase transformations. Substituting the A and/or B sites of the BT perovskite structure makes it possible to modify its phase transition

temperature. The addition of  $\text{Ca}^{2+}$  into the  $\text{Ba}^{2+}$  site increases the stability temperature range of the tetragonal phase [2] by displacing the rhombohedral (R) to the orthorhombic (O) ( $T_1$ ) and the orthorhombic (O) to the tetragonal (T) ( $T_2$ ) ferroelectric-ferroelectric (FE) phases' transition temperatures. An optimum amount of  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0.06 < x < 0.10$ ) enhances the dielectric properties of BCTZ materials [6]. The substitution of  $\text{Zr}^{4+}$  into  $\text{Ti}^{4+}$  sites in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  produces the shift toward a lower temperature of the tetragonal to cubic phase transition, i.e., ferroelectric to paraelectric transition at  $T_C$ , while the other two FE to FE phases' transition temperatures ( $T_1$  and  $T_2$ ) increase at different rates. For  $y=0.15$ , three ferroelectric phases (R, O and T) coexist near room temperature. It was expected to see a great polarizability at the pinched point; however, no ferroelectric and piezoelectric improvement was achieved. This was probably due to the degradation of ferroelectricity and weak ferroelectric-relaxor behavior at this level of  $\text{Zr}^{4+}$  content [3]. Furthermore, the ceramic shows broad dielectric peaks with frequency dispersion, i.e., ferroelectric relaxor behavior with increasing the  $\text{Zr}^{4+}$  concentration ( $y > 0.25$ ) [4, 5]. Recent work suggested a phase coexistence between  $0.02 > y > 0.05$  and  $0.07 < y < 0.09$  due to two polymorphic phase transitions, resulting in enhanced piezoelectric properties ( $225 \text{ pC/N} < d_{33} < 295 \text{ pC/N}$ ) [7].

Lately, pseudo-binary systems with high piezoelectric sensitivity ( $\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  have been successfully developed as promising candidates for lead-free piezoelectric ceramics [8–10]. Among the drawbacks that exist in compositions with the highest piezoelectric activity ( $x=0.15$   $y=0.10$ ;  $d_{33} \approx 620 \text{ pC/N}$ ) are the low  $T_C \approx 93^\circ\text{C}$ , high synthesis ( $1300^\circ\text{C}$  for 2 h) and sintering ( $1450^\circ\text{C}$  for 3 h) conditions (not suitable for industrial production) and the subsequently large grain structures. Microstructures with average grain size  $> 10 \mu\text{m}$  obtained to date are not optimized for the present trend of device miniaturization. This feature result is important in order to increase the frequency range of the ultrasonic transduction. Therefore, strategies to reduce the synthesis and sintering temperatures are needed for processing routes towards sub- $10 \mu\text{m}$  grain size ceramics.

Some efforts have been dedicated to reducing the materials' processing temperature [11] using conventional ceramic methods and employing different modifying agents, i.e.,  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  ceramics with  $\text{CeO}_2$  added, calcined at  $1250^\circ\text{C}$  for 2 h and sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 4 h, showed a piezoelectric coefficient  $d_{33} \approx 600 \text{ pC/N}$  [12]. Moreover,  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  ceramics with  $\text{MnO}$  added, calcined at  $1100^\circ\text{C}$  for 4 h and sintered at  $1350^\circ\text{C}$  for 2 h, exhibited a piezoelectric coefficient  $d_{33} \approx 373 \text{ pC/N}$  [13]. Besides,  $\text{LiF}$  doping was used to reduce the sintering temperature at the expense of lower piezoelectric properties [14]. The authors recently achieved good piezoelectric properties in ceramics processed below  $1300^\circ\text{C}$  using the Pechini method [15].

In this work, we explore the possibility of optimizing the ceramic microstructure by a conventional solid-state technique using moderate sintering conditions, while keeping piezoelectric properties high enough for practical uses.

Investigations were carried out for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ceramics with  $x=0.10$  and  $0.15$ , since their good piezoelectric properties were recently reported using conventional processing routes [8, 9, 16, 17]. The relationship between structure and electrical properties is discussed. The effects of the sintering conditions over structure and ferro-piezoelectric properties are also reported.

## 2. Experimental details

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x=0.10$  and  $0.15$ ) ceramics were prepared by solid-state synthesis. The starting materials were  $\text{BaCO}_3$  (99.0%, Analytica),  $\text{CaCO}_3$  (99.0%, Fluka),  $\text{TiO}_2$  (99.0%, Aldrich) and  $\text{ZrO}_2$  (99.0%, Riedel-deHaën). Stoichiometric amounts of reagents were weighted and mixed with acetone for 30 min. They were calcined at  $1250^\circ\text{C}$  for 2 h. Afterwards, powders were ball milled for 24 h with zirconia ball media and alcohol, pressed into  $\sim 13.0 \text{ mm}$  diameter and  $\sim 1.5 \text{ mm}$  thickness pellets and sintered at  $1300^\circ\text{C}$ ,  $1350^\circ\text{C}$  and  $1400^\circ\text{C}$  for 2 h.

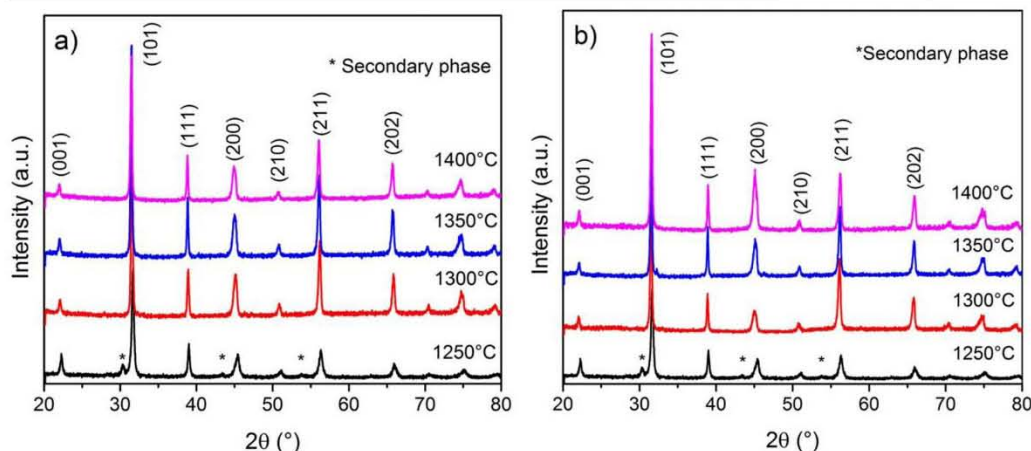
The phase structure of BCTZ ceramics was analyzed using x-ray diffraction with a  $\text{Cu } k\alpha 1$  radiation ( $1.54178 \text{ \AA}$ , Bruker D8 Advance with a  $0.016^\circ$  step size in  $2\theta$  and 1 s of integration time). Morphology of the samples was studied by a field emission scanning electron microscope (SEM) (JEOL J7600f) and computer-aided image analysis with Image J software. The average grain size of a large sample area was determined by the interception method.

Samples used for piezoelectric and dielectric characterization were polished and silver paste was applied on both sides of the samples at  $700^\circ\text{C}$  for 10 min to form electrodes.

Dielectric permittivity ( $\epsilon_{33}^T$ ) and losses ( $\tan \delta$ ) were measured with a precision impedance analyzer (Agilent 4294A) from room temperature up to  $180^\circ\text{C}$ . Then, ceramics were poled at  $2 \text{ kV mm}^{-1}$  for 30 min at room temperature. Piezoelectric constants  $d_{33}$  and  $-d_{31}$  were measured using a wide-range  $d_{33}$ -meter (APC International). Electromechanical coupling factor  $k_p$ , elastic compliances  $s_{11}^E$ ,  $s_{12}^E$  and piezoelectric constants  $-g_{31}$ ,  $g_{33}$  were calculated using the resonance method and an automatic iterative analysis method of complex impedance at the radial mode of the disks [18]. The piezoelectric properties were measured after 24 h of the poling process. Ferroelectric hysteresis loops were measured at room temperature using a Radiant workstation at  $100 \text{ Hz}$ .

## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the x-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x=0.10$  and  $0.15$ ) calcined powders at  $1250^\circ\text{C}$  for 2 h and those of sintered ceramics at different temperatures. The powders have traces of secondary phases, which indicates the fact that all reactions were not completed at this temperature and they are still reactive upon further thermal treatments, thus enhancing sintering. The samples showed a single perovskite phase crystal structure, and the diffraction peaks of the samples were



**Figure 1.** XRD patterns of BCTZ ceramics synthesized at 1250 °C and sintered at 1300, 1350, 1400 °C: (a)  $x=0.10$  and (b)  $x=0.15$ .

indexed to the perovskite-type cubic prototype structure. XRD patterns indicate that  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  ions incorporate to the  $\text{BaTiO}_3$  lattice to form a solid solution.

The crystal structure of pure  $\text{BaTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  at room temperature is rhombohedral [3], which is indicated by the single (200) peak, the doublet (111)/(-111) and the small (311) peak. With the increase of  $\text{Ca}^{2+}$  content, pronounced splitting of the (002) peak from the (200) peak has been observed, demonstrating a phase transition from the rhombohedral to tetragonal phase [16], which is stabilized at room temperature by the substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  by  $\text{Ca}^{2+}$ . Then, it was speculated that the rhombohedral and tetragonal phases may coexist in the composition range  $x=0.10$ – $0.20$  and consequently, the existence of a temperature-independent morphotropic phase boundary (MPB). However, more structural data as a function of the temperature is still needed to assure this point and disregard other options [19]. An example of such an option is the existence of a polymorphic phase transition (PPT) and a tricritical point close to room temperature, i.e., a temperature for the coexistence of the cubic paraelectric high-temperature phase and two ferroelectric phases.

In our samples, for both  $\text{Ca}^{2+}$  compositions, the possible coexisting rhombohedral and tetragonal phases would have feeble distortions from the cubic prototype perovskite structure, featured with the merging of the (111)/(-111) and (002)/(200) doublets into single peaks around  $38^\circ$  and  $45^\circ$  in  $2\theta$ , respectively (figure 2). Such a pseudo-cubic structure is not compatible with the ferro-piezoelectric performance. This global structure observed in the ceramics here studied could, on the other hand, average a range of local polar configurations [20]. Both global and short-range structures are needed to understand the structural response. However, this is beyond the scope of this work.

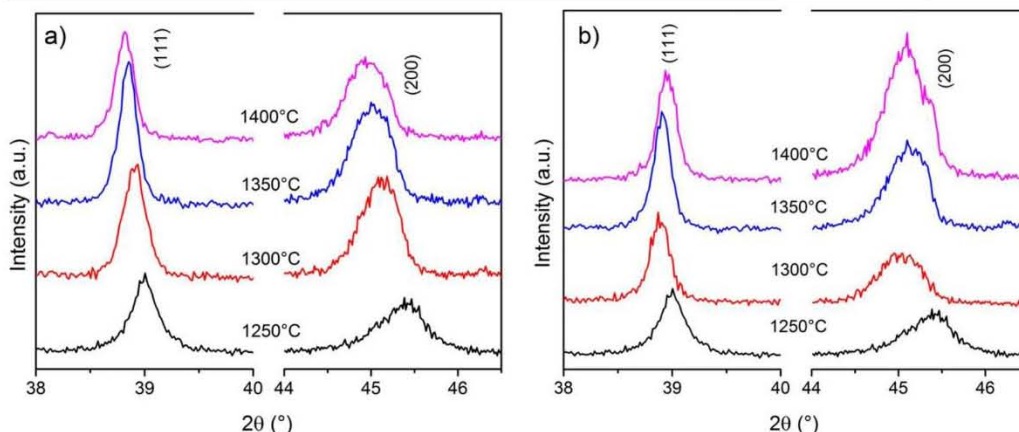
Figure 3 shows the SEM micrographs of  $x=0.10$  and  $x=0.15$  BCTZ ceramics sintered at different temperatures. As

shown, the grain size increases with the sintering temperature [10, 21] due to a higher mass transport, resulting in high densification (>90% calculated from the XRD data). Moreover, it is reported that the  $\text{Zr}^{4+}$  content helps to improve the grain growth of the BCTZ ceramics [16]. The increase in crystal size makes it easier to switch the domains, as will be discussed later. In this work the average grain size is around 0.5, 3.2, 11.1  $\mu\text{m}$  for  $x=0.10$  and 0.5, 2.1, 8.7  $\mu\text{m}$  for  $x=0.15$  at 1300, 1350 and 1400 °C, respectively.

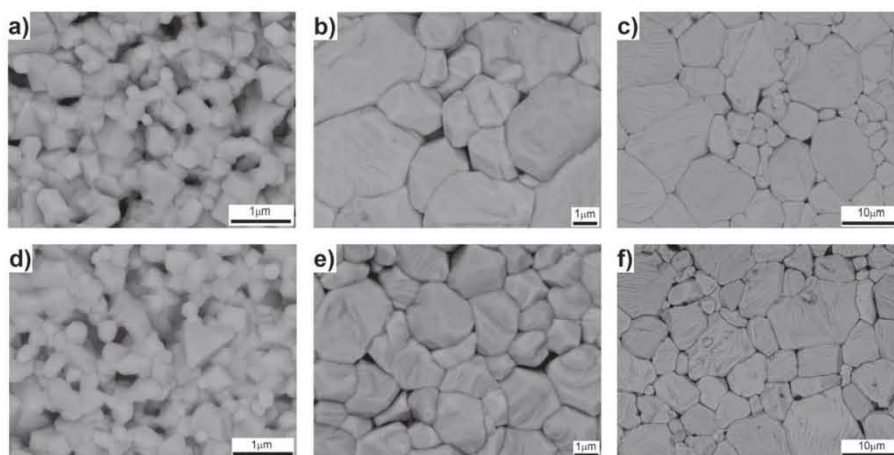
Figure 4 shows the dependence of dielectric permittivity and losses as a function of temperature for BCTZ ceramics sintered at 1400 °C. Wide permittivity peaks indicate that a diffuse phase transition is presented. In addition to the permittivity maxima related with the transition to the paraelectric phase, there is another wide transition at lower temperatures, around 40 °C. This indicates that the transition between rhombohedral and orthorhombic and between orthorhombic to tetragonal ferroelectric phases merge into a unique one [17], suggesting a coexistence of symmetries near this temperature. This effect leads to a higher number of grains being oriented favorable towards the electric field, a well-known phenomenon at the MPB.

Figure 5 displays the dielectric permittivity and losses between the two compositions under investigation. The effect that  $\text{Ca}^{2+}$  doping has over the phase transition and the Curie temperature of the ceramics is compared. In the present study, the results for dielectric permittivity correspond to previous reports [10, 22] for approximately the same grain size.

A diffuse phase transition is generally characterized by (a) broadening in the dielectric permittivity versus temperature curve; (b) a relative large separation (in temperature) between the maximum of the real dielectric constant and imaginary dielectric loss parts; (c) a deviation from the Curie-Weiss law near the maximum dielectric permittivity ( $T_m$ ); and (d) frequency dispersion of both  $\epsilon$  and  $\tan \delta$  in the transition region [23].



**Figure 2.** Magnification of the (111) and (200) peaks at the XRD patterns of BCTZ ceramics synthesized at 1250 °C and sintered at 1300, 1350, 1400 °C: (a)  $x=0.10$  and (b)  $x=0.15$ .



**Figure 3.** SEM micrographs of BCTZ sintered ceramics:  $x=0.10$  (a) 1300 °C (b) 1350 °C (c) 1400 °C;  $x=0.15$  (d) 1300 °C (e) 1350 °C (f) 1400 °C.

The dielectric permittivity of a normal ferroelectric above Curie temperature follows the Curie–Weiss law described by:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T_0}{C} \quad (T > T_c) \quad (1)$$

where  $T_0$  is the Curie–Weiss temperature and  $C$  is the Curie–Weiss constant. Figure 6 shows the plots of inverse dielectric permittivity of BCTZ ceramics (1400 °C) at 1 kHz versus temperature. Their respective insets correspond to the curves of  $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$  against  $\log(T - T_m)$  at 1 kHz.

Usually, for a well-known ‘normal’ ferroelectric, the temperature of the maximum  $T_m$  corresponds to the ferroelectric–paraelectric phase transition temperature. Furthermore, the parameter  $\Delta T_m$  describes the degree of the deviation

from the Curie–Weiss law:

$$\Delta T_m = T_{cw} - T_m \quad (2)$$

where  $T_{cw}$  denotes the temperature from which the dielectric permittivity starts to deviate from the Curie–Weiss law and  $T_m$  represents the temperature of the dielectric maximum.

A modified Curie–Weiss expression [24] is proposed to describe the diffuseness of a phase transition:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (3)$$

where  $\gamma$  (diffusion coefficient ranging) and  $C$  are assumed to be constant. The parameter  $\gamma$  gives information on the character of the phase transition:  $\gamma=1$  a normal Curie–Weiss

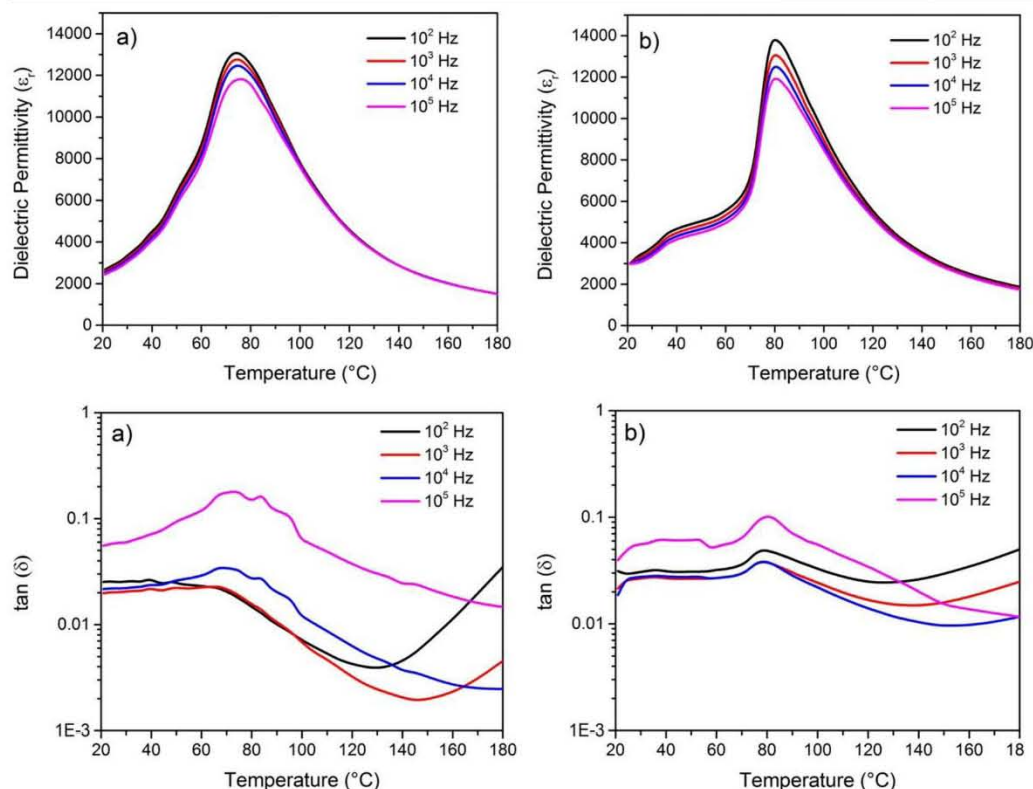


Figure 4. Dielectric permittivity and losses for BCTZ sintered ceramics (1400 °C): (a)  $x=0.10$ ; (b)  $x=0.15$ .

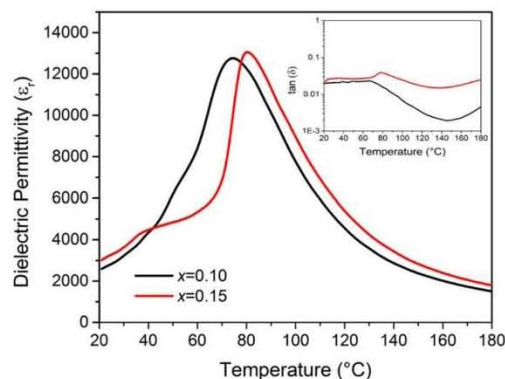


Figure 5. Comparative plots for dielectric permittivity and losses (inset) in BCTZ ceramics (1400 °C) at 1 kHz.

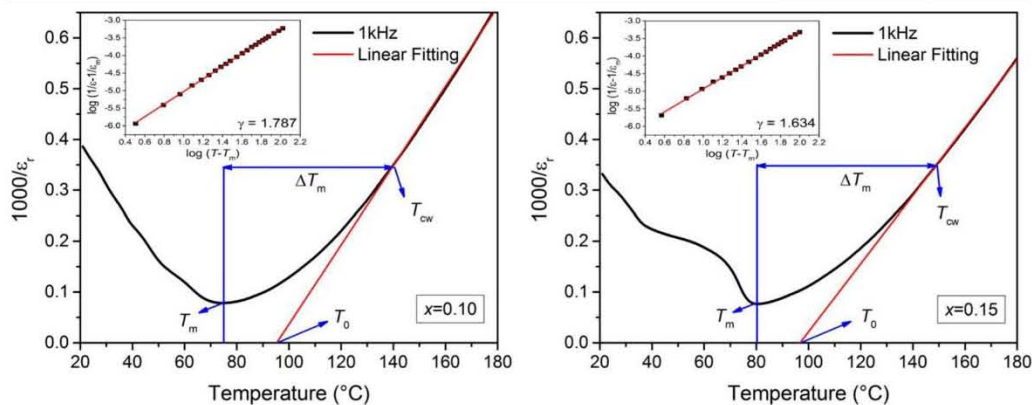
law (normal ferroelectric);  $\gamma=2$  describes a complete diffuse phase transition (ideal relaxor ferroelectric). A linear relationship for both BCTZ compositions was obtained (figure 6). The  $\gamma$  values indicate that transitions are a diffuse-like type.

Table 1 shows the  $C$  and  $\gamma$  values calculated for BCTZ ceramics in addition with a summary of the fitting parameters obtained from equations (1)–(3).

Values for  $T_0$ ,  $T_{CW}$ , and  $T_m$ , for these BCTZ ceramics are in the same trend. Moreover, the  $C$  constant follows the same tendency for various grain sizes reported with BCTZ [10]. However, the  $\gamma$  coefficient for these BCTZ studies indicates that ceramics with  $x=0.10$  compositions show a higher relaxor character.

Hysteresis loops for BCTZ ceramics are shown in figure 7. Remnant polarization ( $P_r$ ) of BCTZ ceramics at  $x=0.10$  is slightly higher than for  $x=0.15$ . Furthermore, it increases with the sintering temperature. This phenomenon can be related to the easy switching of the ferroelectric domains by increasing the grain size. Table 2 shows the remnant polarization and coercive field for BCTZ ceramics sintered at different temperatures. The coercive field indicates that the ceramic is ‘soft’ in relation to the electric field because the free energy profile of the polarization rotation is anisotropically flattened at this phase boundary [8]. Furthermore, the existence of  $90^\circ$  domain walls diminishes the strain in sintered ceramics [10]. This effect also modifies the piezoelectric properties, increasing with a bigger domain size.

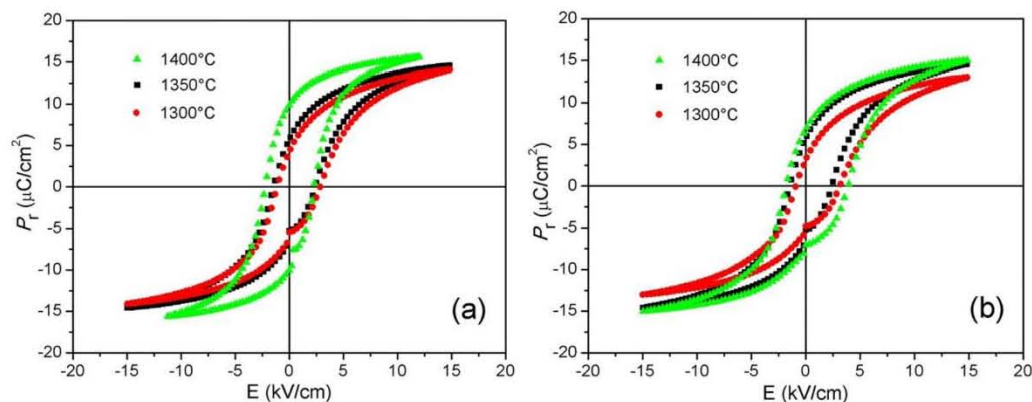




**Figure 6.** Inverse dielectric permittivity ( $1000/\epsilon_r$ ) as a function of temperature at 1 kHz, for BCTZ ceramics sintered at 1400 °C. Insets show the plot of  $\log(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m)$  versus  $\log(T - T_m)$  (symbols: experimental data, solid line: fitting to equation (3)).

**Table 1.** Summary of fitting parameters for dielectric behavior and anomalies in obtained BCTZ ceramics.

BCTZ	$T_0$ (°C)	$T_{cw}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)	$C \times 10^5$ (°C)	$\gamma$
$x=0.10$	95.3	140.2	74.8	65.4	1.539	1.787
$x=0.15$	97.2	148.9	80.3	68.6	1.799	1.634



**Figure 7.** Ferroelectric loops of BCTZ ceramics at different sintering temperatures: (a)  $x=0.10$  and (b)  $x=0.15$ .

**Table 2.**  $P_r$  and  $E_c$  values from obtained BCTZ ceramics.

Sample ( $x$ )	Sintering temperature °C	$P_r$ $\mu\text{C cm}^{-2}$	$E_c$ $\text{kV cm}^{-1}$
0.10	1300	4.22	2.33
	1350	5.72	2.39
	1400	9.86	2.84
0.15	1300	3.39	3.96
	1350	5.44	2.40
	1400	7.05	3.22

Table 3 summarizes the piezoelectric properties obtained for BCTZ ceramics. As seen, there exist some differences with those reported in the literature due to diverse factors [10]: intrinsic microstructural properties such as grain size, density and chemical homogeneities; measurement parameters such as frequency, maximum electric field, and temperature; and the measurement method.

Figure 8 shows the radial resonance spectra for both compositions sintered at 1400 °C for 2 h. The phase angle ( $\theta$ ) value is correlated to the  $d_{33}$ . In this work a more square-like resonance is demonstrated for the  $x=0.15$  ceramic; then the higher the  $\theta$  value, the larger the  $d_{33}$  activity.

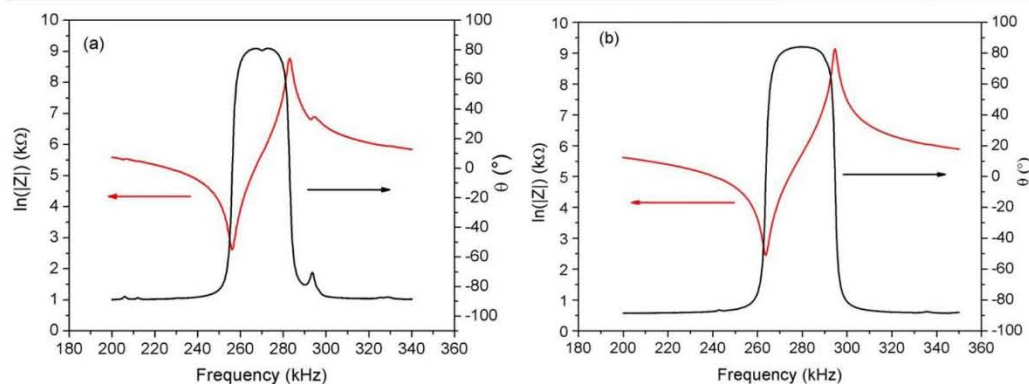


Figure 8. Radial resonance spectra for BCTZ ceramics sintered at 1400 °C: (a)  $x=0.10$  and (b)  $x=0.15$ .

Table 3. Summary of piezoelectric properties from obtained BCTZ ceramics.

Sample	Sintering temperature	$\rho$	$d_{33}$	$-d_{31}$	$k_p$	$s_{11}^E$	$-s_{12}^E$	$g_{33}$	$-g_{31}$
(x)	°C	%	$10^{-12} \text{ C N}^{-1}$	$10^{-12} \text{ C N}^{-1}$	%	$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$	$10^{-3} \text{ V m N}^{-1}$	$10^{-3} \text{ V m N}^{-1}$
0.10	1300	94	175	69	22	11.8	4.3	6.6	2.6
	1350	95	285	96	31	11.3	3.4	11.7	4.0
	1400	97	300	150	48	11.0	3.3	11.9	5.3
0.15	1300	96	210	78	27	14.1	7.4	8.4	3.1
	1400	98	410	154	50	10.8	3.1	16.3	6.1

Although there are small differences in density among the samples sintered at different temperatures for both compositions, the piezoelectric performance drastically changes. Making a comparison between samples sintered at 1400 °C, the  $d_{33}$  value for  $x=0.15$  is higher than the value obtained for  $x=0.10$ , despite both showing a square-like shape of radial resonance. Moreover, as temperature increases for  $x=0.15$  the  $d_{33}$  value is almost doubled. The same trend is observed for  $d_{31}$  and  $k_p$ . As mentioned earlier, it seems that the grain size has more influence over the piezoelectric properties than the density, since all the obtained ceramics are dense enough (theoretical density for  $x=0.10$ :  $5.83 \text{ g cm}^{-3}$  and  $x=0.15$ :  $5.75 \text{ g cm}^{-3}$ ). This effect could be assigned to the contribution of 90° ferroelectric domains in ceramics with large crystals [10], as it enables the switching/rotation of the polarization vector.

#### 4. Conclusions

BCTZ ceramics were obtained by solid-state synthesis using a reduced thermal treatment at 1250 °C (2 h) and different sintering temperatures (1300, 1350, 1400 °C for 2 h). Two compositions were studied ( $x=0.10$ ,  $x=0.15$ ). Both systems show a single perovskite phase type structure observed by x-ray diffraction analysis. It was found that in both compositions, ceramics sintered at 1400 °C exhibit excellent piezoelectric and ferroelectric properties due to an average increase

in grain size, which promotes the ceramic polarization. From our results, it is also worth noting the production of high-sensitivity ( $d_{33} > 250 \text{ pC/N}$ ) piezoelectric ceramic bodies of the two compositions using a conventional solid-state synthesis method and temperature times as low as 1350 °C for 2 h with dense microstructure and average grain size in the 1  $\mu\text{m}$  range. These BCTZ ceramics are promising candidates for many electronic micro-devices.

#### Acknowledgments

Armando Reyes wants to thank CONACyT-México for providing a scholarship, also Omar Novelo (IIM-UNAM) for SEM image acquisition and Adriana Tejeda (IIM-UNAM) for x-ray pattern data. M E Villafuerte-Castrejón kindly acknowledges CONACyT CB-2011-1 No.166108 and PAPIIT-UNAM (IN102715) for financial support. L Pardo acknowledges support of CSIC-PIE 201060E069.

#### References

- [1] Rödel J, Webber K G, Dittmer R, Jo W, Kimura M and Damjanovic D 2015 Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 1659–81
- [2] Mitsui T and Westphal W B 1961 Dielectric and x-ray studies of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  and  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  *Phys. Rev.* **124** 1354–9

- [3] Yu Z, Ang C, Guo R and Bhalla A S 2002 Piezoelectric and strain properties of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics *J. Appl. Phys.* **92** 1489–93
- [4] Maiti T, Guo R and Bhalla A S 2008 Structure-property phase diagram of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  system *J. Am. Cer. Soc.* **91** 1769–80
- [5] Jeong I K, Park C Y, Ahn J S, Park S and Kim D J 2010 Ferroelectric-relaxor crossover in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  studied using neutron total scattering measurements and reverse Monte Carlo modeling *Phys. Rev. B* **81** 214119
- [6] Hui W and Jiagang W 2014 Phase transition, microstructure, and electrical properties of Ca, Zr, and Sn-modified  $\text{BaTiO}_3$  lead-free ceramics *J. Alloys Compd.* **615** 969–74
- [7] Kalyani A K, Senyshyn A and Ranjan R 2013 Polymorphic phase boundaries and enhanced piezoelectric response in extended composition range in the lead free ferroelectric  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  *J. Appl. Phys.* **114** 014102
- [8] Liu W and Ren X 2009 Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [9] Ye S, Fuh J and Lu L 2012 Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics *J. Alloys Compd.* **541** 396–402
- [10] Hao J, Bai W, Li W and Zhai J 2012 Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1998–2006
- [11] Sun Z, Pu Y, Dong Z, Hu Y, Wang P, Liu X and Wang Z 2014 Impact of fast microwave sintering on the grain growth, dielectric relaxation and piezoelectric properties on  $\text{Ba}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.09}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  lead-free ceramics prepared by different methods *Mater. Sci. Eng. B* **185** 114–22
- [12] Cui Y, Liu X, Jiang M, Zhao X, Shan X, Li W, Yuan C and Zhou C 2012 Lead-free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering *Ceram. Int.* **38** 4761–4
- [13] Jiang M, Lin Q, Lin D, Zheng Q, Fan X, Wu X, Sun H, Wan Y and Wu L 2013 Effects of  $\text{MnO}_2$  and sintering temperature on microstructure, ferroelectric, and piezoelectric properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  lead-free ceramics *J. Mater. Sci.* **48** 1035–41
- [14] Tan C K I, Yao K and Ma J 2013 Effects of LiF on the structure and properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **10** 701–6
- [15] Reyes-Montero A, Pardo L, López-Juárez R, González A M, Cruz M P and Villafuerte-Castrejón M E 2014 Lead-free  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  piezoelectric ceramics processed below 1300 °C *J. Alloys Compd.* **584** 28–33
- [16] Wu J, Xiao D, Wu W, Chen Q, Zhu J, Yang Z and Wang J 2012 Composition and poling condition-induced electrical behavior of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 891–8
- [17] Tian Y, Chao X, Wei L, Liang P and Yang Z 2013 Phase transition behavior and electrical properties of lead-free  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics *J. Appl. Phys.* **113** 184107
- [18] Alemany C, Gonzalez A M, Pardo L, Jimenez B, Carmona F and Mendiola J 1995 Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 945–56
- [19] Keeble D S, Benabdallah F, Thomas P A and Maglione M 2013 Revised structural phase diagram of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ - $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$  *Appl. Phys. Lett.* **102** 092903
- [20] Jeong I K and Ahn J S 2012 The atomic structure of lead-free  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  by using neutron total scattering analysis *Appl. Phys. Lett.* **101** 242901
- [21] Benabdallah F, Simon A, Khemakhem H, Elissalde C and Maglione M 2011 Linking large piezoelectric coefficients to highly flexible polarization of lead free  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  ceramics *J. Appl. Phys.* **109** 124116
- [22] Bharathi B and Varma K B R 2014 Grain and the concomitant ferroelectric domain size dependent physical properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$  ceramics using powders derived from oxalate precursor route *J. Appl. Phys.* **116** 164107
- [23] Tang X G, Chew K H and Chan H L W 2004 Diffuse phase transition and dielectric tenability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics *Acta Mater.* **52** 5177–83
- [24] Uchino K and Nomura S 1982 Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase transition crystals *Ferroelectr. Lett. Sect.* **44** 55–61

Article

# Dielectric and Impedance Analysis on the Electrical Response of Lead-Free $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ Ceramics at High Temperature Range

Armando Reyes-Montero <sup>1</sup>, Paola Ramos-Alvarez <sup>1</sup>, Amador M. González <sup>2</sup>, Rigoberto López-Juárez <sup>3</sup> and María Elena Villafuerte-Castrejón <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, A.P. 70-360 CDMX, Mexico; ingaremo@gmail.com (A.R.-M.); paolaeramosalvarez@gmail.com (P.R.-A.)

<sup>2</sup> Grupo POEMMA, ETSIS Telecomunicación, Campus Sur, Universidad Politécnica de Madrid, Ctra. Valencia Km 7, 28031 Madrid, Spain; amador@etsis.upm.es

<sup>3</sup> Unidad Morelia del Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190 Morelia, Mexico; rlopez@iim.unam.mx

\* Correspondence: mevc@unam.mx; Tel.: +52-55-5622-4646

Academic Editors: José Francisco Fernández and Fernando Rubio-Marcos

Received: 22 December 2016; Accepted: 14 February 2017; Published: 23 February 2017

**Abstract:**  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) solid solutions were synthesized by the conventional solid-state method. A perovskite-type structure was determined using the X-ray diffraction (XRD) technique. The addition of  $\text{Ca}^{2+}$  reduced the grain size (22.6, 17.9 and 13.3  $\mu\text{m}$ , respectively) for all well-sintered ceramics ( $\approx 98\%$ ). Moreover, the stability temperature ranges for the tetragonal phase were promoted by displacing the ferroelectric-ferroelectric phase's transition temperatures while  $T_C$  was maintained (86 °C). The electrical performance of the material improved as the stoichiometric composition was positioned near the morphotropic phase boundary ( $x = 0.15$ ):  $\epsilon_r \approx 16,500$  ( $T_C$ ) at 1 kHz. For  $T > T_C$ , a thermally activated relaxation process occurred. In addition, the bulk and grain boundary processes were responsible for the conduction mechanisms. The composition  $x = 0.15$  showed an activation energy of  $E_a = 1.49$  eV with a maximum conductivity of  $\sigma_{max} = 2.48 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  at 580 °C. Systematic studies at high temperature for dielectric properties were accomplished for analyzing electrical inhomogeneities associated with the grain, grain boundaries or surfaces, which are important for device design and a fundamental electrical characterization.

**Keywords:** BCTZ ceramics; dielectric response; impedance spectroscopy

## 1. Introduction

Due to their optimum dielectric, piezoelectric and ferroelectric response, lead-free based electroceramics have been proposed as an alternative to  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT). In particular,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  (BCTZ) solid solution shows a phase diagram similar to PZT systems with a morphotropic phase boundary (MPB) responsible for its high electrical performance. The coalescence of two ferroelectric phases lowers down the energy barrier between them, facilitating the rotation grade of the polarization vector [1]. For this reason, several researchers have focused their attention on modifying the chemical composition [2–5] or synthesis conditions [6–8] for maximizing their electrical properties.

For high-temperature conditions ( $T > T_C$ ), a systematic study of the electrical behavior for BCTZ has not been presented. Moreover, the influence that  $\text{Ca}^{2+}$  doping has over dielectric conditions

and the associated conduction mechanism has not fully been explained. In order to investigate ceramic relaxation phenomena and structural features related to conduction mechanisms, impedance spectroscopy (IS) arises as an efficient technique [9].

The dielectric process, in polycrystalline materials, involves the movement of electric carriers. Therefore, it is important to separate between the different responsible microstructural regions. To characterize the microstructure of the material, IS measurements are made over a wide range of frequencies to distinguish between different regions [10–12]: grains, grain boundary, sample/electrode interface, etc. Using a variable-frequency measurement, regardless the nature of the material under study, the analysis of the alternating current (AC) data requires considerable care in order to (a) assign the different electrical impedances to the appropriate regions of the sample and (b) extract the maximum amount of useful information from the data available [13]. This is how experimental information obtained is represented by appropriate equivalent circuits, useful for determining component resistance and capacitance parameters.

In the present work the influence of  $\text{Ca}^{2+}$  on the structure and phase transition behavior was studied. The effect of the microstructure on the dielectric and conduction characteristics was analyzed. Finally, the dielectric relaxation and activation energy was calculated for thermally activated electrical processes.

## 2. Materials and Methods

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  solid solutions ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) were prepared by conventional solid state method.  $\text{BaCO}_3$  (99.0%, Analytica, Monterrey, Mexico),  $\text{CaCO}_3$  (99.0%, Fluka, Seelze, Germany),  $\text{TiO}_2$  (99.0%, Aldrich, St. Louis, MO, USA) and  $\text{ZrO}_2$  (99.0%, Riedel-deHaën, Seelze, Germany) were used as starting materials. Reagents were dried at 200 °C for 2 h, weighted according to the stoichiometry ratio and mixed for 30 min in an agate mortar using acetone. Afterwards, the mixture was calcined at 1250 °C for 2 h, followed by a ball-milling process (product ground by zirconia balls using ethanol as grinding media for 24 h). Finally, powders were uniaxially pressed into pellets (~13.0 mm diameter; ~1.5 mm thickness, 40 MPa) and sintered at 1400 °C for 2 h in air.

Phase structure of BCTZ ceramics was identified using X-ray diffraction (D-8 Advance, Bruker Co., Billerica, MA, USA) with Cu K $\alpha$  radiation, 0.016° step size (2 $\theta$ ) and 1 s of integration time. The microstructure of samples was analyzed by field emission scanning electron microscope (JSM-7600F, JEOL, Peabody, MA, USA). The EDS spectra were recorded with an INCA X-ray microanalysis system (EDX, Oxford Instruments plc., Oxfordshire, UK). Average grain size of a large sample area was determined using a computer-aided image analysis (ImageJ software, National Institutes of Health (NIH), Bethesda, MD, USA).

To measure electrical properties, sintered samples were polished and coated on both sides with gold tincture and fired at 700 °C for 30 min to form electrodes.

Temperature-dependent dielectric permittivity and losses were performed with a precision impedance analyzer Agilent 4294A (Keysight Tech. Inc., Santa Rosa, CA, USA). Complex impedance measures were achieved with an impedance gain/phase analyzer SI 1260 (Solartron Analytical, Hampshire, UK) connected to a dielectric interface 1296 (Solartron Analytical). Experiments were completed using a computer-controlled temperature furnace 47760 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) evaluating from 30 °C to 700 °C. The impedance fitting analysis was performed using ZView software (ver. 3.2c Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC, USA).

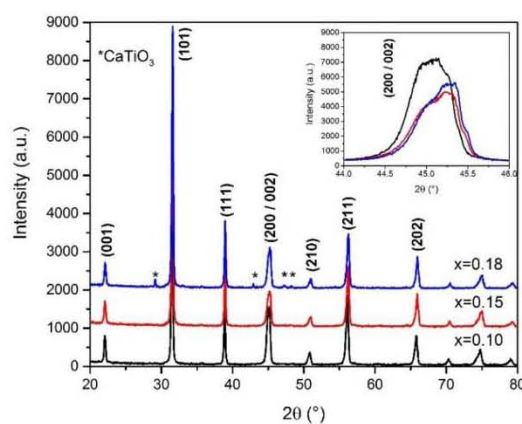
## 3. Results and Discussion

### 3.1. Structural and Microstructural Results

The XRD patterns for BCTZ ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) sintered samples are shown in Figure 1. All compositions exhibited a perovskite-type structure. For  $x = 0.18$ , a secondary phase of  $\text{CaTiO}_3$  was

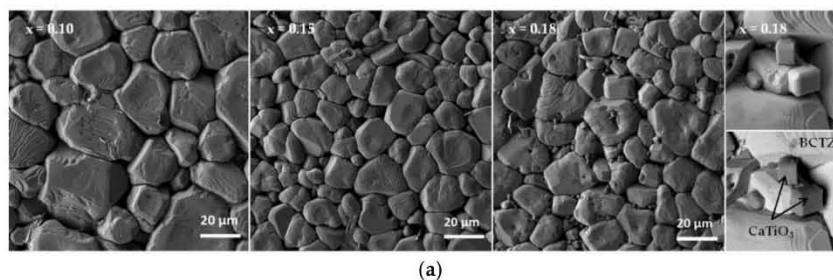
detected. The XRD patterns indicate that  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  ions were incorporated completely into the  $\text{BaTiO}_3$  lattice (for  $x = 0.10$  and  $0.15$  compositions) to form a solid solution.

A fine-scanning XRD pattern in the  $2\theta$  range of  $44^\circ$ – $46^\circ$  (inset Figure 1) was performed to determine the dependence of the phase structure. A rhombohedral structure with a single (200) peak at  $45^\circ$  was revealed. A further increase in the  $x$  content was followed by a pronounced splitting of the (002) peak from the (200) peak, demonstrating a phase transition from rhombohedral to tetragonal phases [14]. The  $\text{CaTiO}_3$  secondary phase (PDF#042-0423) was detected for  $x = 0.18$ . It was speculated that the rhombohedral and tetragonal phases may coexist in the composition range of  $0.10 \leq x \leq 0.20$ , and consequently, there exists a temperature-independent morphotropic phase boundary (MPB) [15]. The presence of a MPB enhances the electrical performance of BCTZ electroceramics.



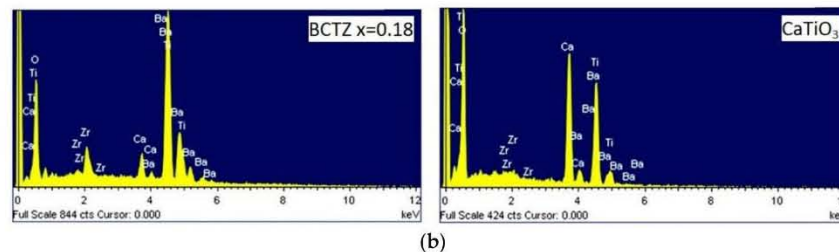
**Figure 1.** XRD patterns of BCTZ ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) sintered ceramics ( $1400^\circ\text{C}$ , 2 h in air). The inset shows a magnification in  $2\theta$  between  $44^\circ$  and  $46^\circ$ .

Figure 2a shows the SEM images for sintered pellets at  $1400^\circ\text{C}$  for 2 h with  $x = 0.10, 0.15$  and  $0.18$ . All ceramics revealed a dense microstructure ( $\approx 98\%$ ). Increasing the  $\text{Ca}^{2+}$  content at the  $\text{Ba}^{2+}$  sites decreased the average grain size of the ceramic ( $22.6, 17.9$  and  $13.3\ \mu\text{m}$ ); moreover, as  $x = 0.18$ , the presence of the secondary  $\text{CaTiO}_3$  phase was promoted due to the proximity of the solubility limit, as revealed by the XRD analysis. Figure 2b shows the EDS spectra for the expected cations of BCTZ and  $\text{CaTiO}_3$  grains ( $x = 0.18$  sample).



(a)

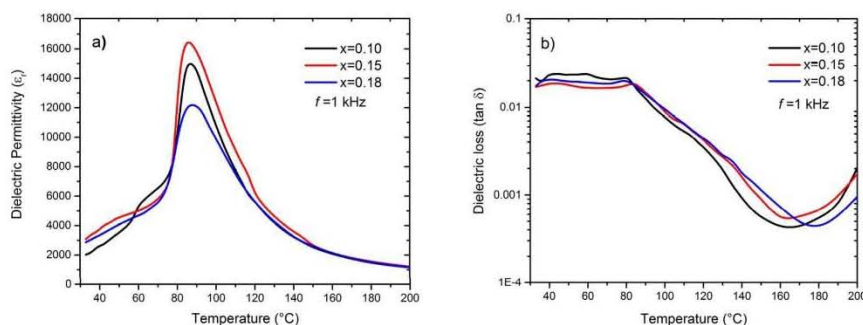
**Figure 2.** Cont.



**Figure 2.** (a) SEM micrographs for BCTZ ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) sintered ceramics at  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h in air atmosphere; (b) EDS spectra of BCTZ and  $\text{CaTiO}_3$  grains for  $x = 0.18$  sintered ceramic.

### 3.2. Dielectric Analysis

Dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ) and losses ( $\tan \delta$ ) at (1 kHz), as a function of the  $\text{Ca}^{2+}$  content and temperature, are shown in Figure 3. Two phase transitions corresponding to rhombohedral-tetragonal ( $R$ - $T$ ) and tetragonal-cubic ( $T$ - $C$ ) transitions were observed. The increase of the  $\text{Ca}^{2+}$  substitution at the  $\text{Ba}^{2+}$  sites resulted in a displacement, to lower temperatures, of the  $R$ - $T$  phase transition temperature ( $T_{R-T}$ ), which was not observable for  $x = 0.18$ . The  $\text{Ca}^{2+}$  addition increases the stability of the temperature range for the tetragonal phase [16]. Furthermore, the dielectric permittivity reached a maximum at  $x = 0.15$ , promoted by the MPB. This effect led to a higher number of grains that were favorably oriented towards an electric field, and hence, the optimum piezoelectric and ferroelectric performance could be obtained [1].

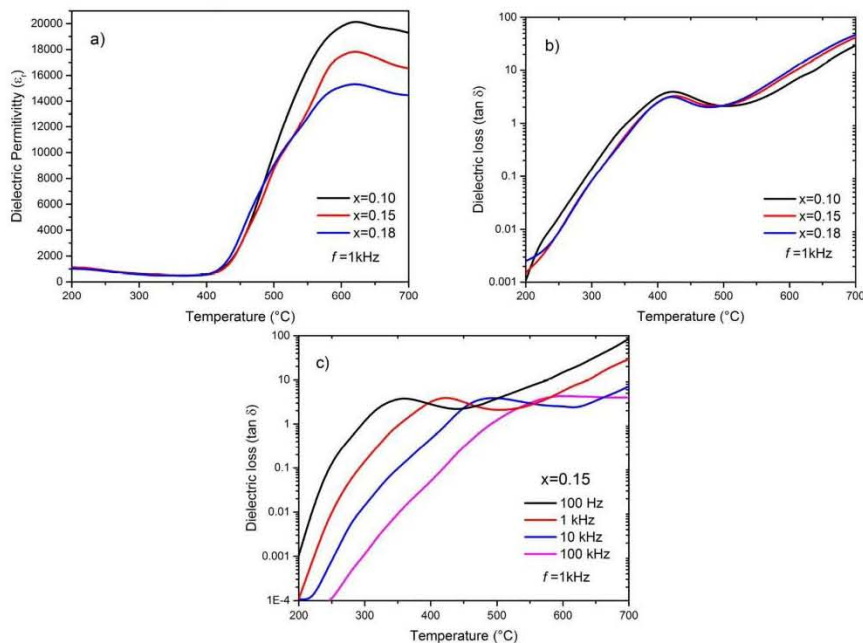


**Figure 3.** (a) Dielectric permittivity and (b) losses measured at 1 kHz in BCTZ ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) sintered ceramics ( $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 h).

The associated physical properties of BCTZ ceramics after  $T_C$  are related to relaxation and conductivity processes [17–21]. For ferroelectric materials, it is important to perform a complete analysis of their electrical properties to separate different electroactive contributions (grain/bulk and grain boundary) and their frequency/temperature dependence. Figure 4b shows a dielectric anomaly (around  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) for  $T > T_C$ . Temperatures higher than  $T_C$  avoid the influence of ferroelectric domains on the ceramic resistance (conduction) because it is well known that defect dipoles and charged species are located at the domain walls [22], which aid the bulk (grain) conduction [11,22].

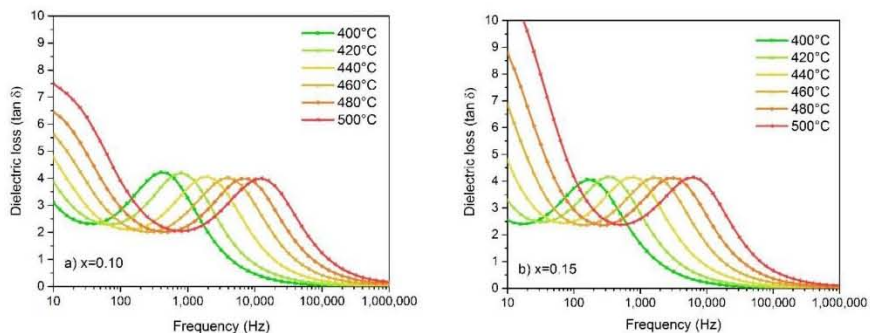
Despite  $\text{Ca}^{2+}$  content increases, the dielectric permittivity and losses remained constant for all compositions. Furthermore,  $\text{Ca}^{2+}$  content shifted the permittivity maxima to lower dielectric values at higher temperatures (around  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). More conveniently seen from the dielectric loss ( $\tan \delta$ ),

the dielectric anomaly was associated with a process of relaxation [17]: loss peaks shifted toward higher temperatures with an increase in the frequency (Figure 4c).



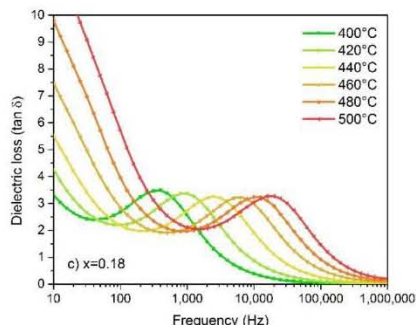
**Figure 4.** (a) Dielectric permittivity and (b) losses of BCTZ ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) sintered ceramics (above  $T_C$ ) at 1 kHz; (c) Relaxation process obtained for BCTZ  $x = 0.15$ .

For the analysis of BCTZ  $x = 0.15$ , wide relaxation peaks were overlapped in a large frequency-dependent range and shifted to higher frequency as the temperature increased. This phenomenon indicates that the dielectric loss peak is related to a thermally activated relaxation process [17]. Moreover, as the  $\text{Ca}^{2+}$  content increased, the amplitude of the dielectric loss peak decreased, indicating a low activity in the same range of frequencies (Figure 5a–c).



**Figure 5.** Cont.



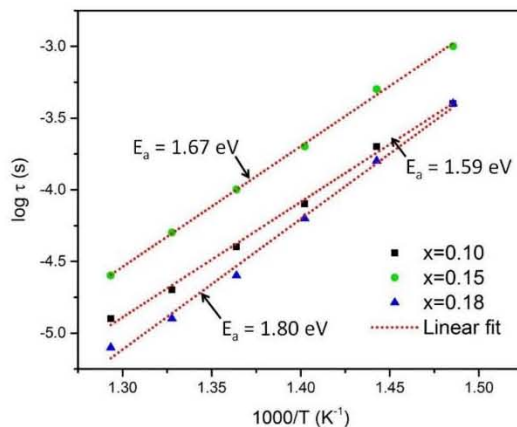


**Figure 5.** Frequency dependence of dielectric permittivity and dielectric loss for BCTZ (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.15$ ; (c)  $x = 0.18$ , measured from 400 °C to 500 °C.

The thermally activated relaxation process follows the Arrhenius law:

$$\tau = \tau_0 \exp (Ea/K_B \cdot T), \tag{1}$$

where  $\tau_0$  is the relaxation time,  $Ea$  is the activation energy of the relaxation process,  $T$  is the absolute temperature, and  $K_B$  is the Boltzmann constant. The resonant condition is  $\omega_p \tau_p = 1$ , where  $\omega$  is the angular frequency ( $\omega = 2\pi f$ ) and the subscript  $p$  represents the values at the peak maximum position. Figure 6 shows the Arrhenius plots of the dielectric loss peak and the linear fitting for the studied BCTZ compositions. The relaxation parameters obtained from the linear relation, according to Equation (1), are shown in Table 1.



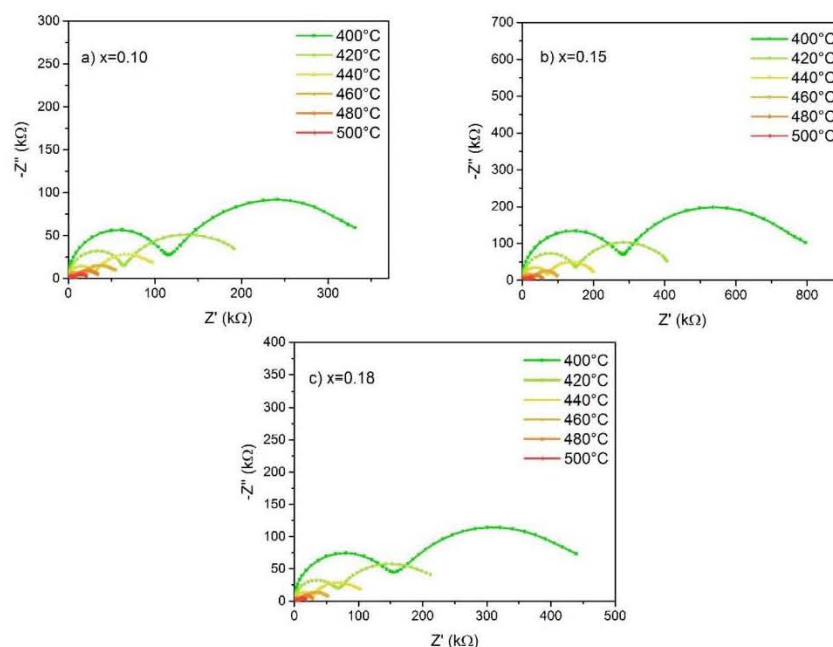
**Figure 6.** Arrhenius plot of the dielectric relaxation peak from the frequency spectra.

**Table 1.** Relaxation parameters obtained from the Arrhenius plot.

Composition (x)	$\tau_0$ (s)	$Ea$ (eV)
0.10	$4.44 \times 10^{-16}$	1.59
0.15	$3.42 \times 10^{-16}$	1.67
0.18	$1.11 \times 10^{-17}$	1.80

### 3.3. Impedance Spectroscopy Analysis

The Nyquist diagrams ( $Z''$  vs.  $Z'$ ) of BCTZ ( $x = 0.10, 0.15, 0.18$ ) ceramics, at different temperatures, are shown in Figure 7. The thermal effect over the impedance behavior of the samples became remarkable as temperature increases. Generally used for dielectric materials or ionic conductors, IS is a convenient technique to distinguish between different regions that are responsible for conduction mechanisms [10]. The two semicircles displayed in Figure 7a–c (for sintered BCTZ ceramics at 1400 °C for 2 h) represent the electrical contributions response. From high to low frequency, two semicircles appeared. These phenomena are attributed to the grain/bulk ferroelectric and grain boundary effects, respectively. Semiconducting grains and insulating grain boundaries are characteristic for BCTZ compositions. Moreover, as the radius of the semicircles decreased, the electric resistance dropped.



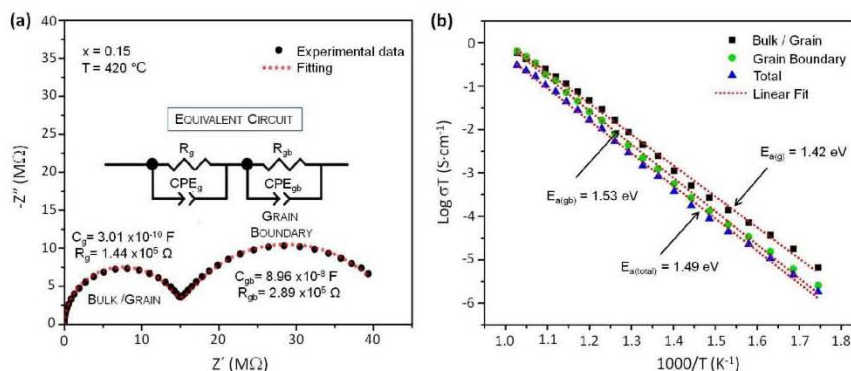
**Figure 7.** Impedance plots between 400–500 °C for BCTZ (a)  $x = 0.10$ ; (b)  $x = 0.15$ ; (c)  $x = 0.18$  compositions sintered at 1400 °C for 2 h.

Increasing the dopant concentration enhances the electronic conductivity until the material reaches a maximum value. The electrical processes, taking place within the material, were modeled for the BCTZ ( $x = 0.15, 420$  °C) system. The electrical properties may be described by an appropriate equivalent circuit, based on a combination of RC (resistor-capacitor) elements in a series and/or parallel arrangement. These RC components represent the macroscopic processes involved in the charge transport due to inhomogeneity over the microstructure. To analyze systems that include a relaxation process, discrete RC elements must be combined with, or replaced by, distributed impedance components. Figure 8 represents the fitting data and the equivalent circuit for BCTZ  $x = 0.15$  at 420 °C. The fitting data (Figure 8a) was done using two R-CPE elements connected in series. The CPE element (constant phase element) was used instead of a pure capacitor to suppress the dispersion and

non-linearities in the values. Then, the values of the resistance (R) and capacitance (C) for the bulk (b) and grain boundary (gb) were calculated. The CPE element is defined as [23,24]:

$$Z_{\text{CPE}} = [1/Y_0 (jw)^\alpha], \quad (2)$$

where  $w$  is the angular frequency,  $Y_0$  is related to the size, thickness and material properties, and  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) relates to the degree of energy dissipation; it measures the arc depression which is frequency-independent [21]. For  $\alpha = 0$ , CPE behaves as a resistor. When  $\alpha = 1$ , CPE behaves as a capacitor. For  $\alpha = 0.5$ , the CPE element becomes a series RC circuit (Warburg diffusion). The calculated  $\alpha$  value of BCTZ  $x = 0.15$  is  $\approx 1$ .



**Figure 8.** (a) Nyquist plot with fitting/simulated equivalent circuit and (b) activation energies calculated for the temperature dependence on BCTZ  $x = 0.15$ .

Associated capacitances led to the identification of different processes:  $C_g$  ( $10^{-9}$ – $10^{-10}$  F) for bulk/grain ferroelectric ceramics and  $C_{gb}$  ( $10^{-8}$  F) for the grain boundary. The fitting measured impedances for equivalent circuits elements are:  $C_g = 3.01 \times 10^{-10}$  F and  $R_g = 1.44 \times 10^5 \Omega$ ;  $C_{gb} = 8.96 \times 10^{-8}$  F and  $R_{gb} = 2.89 \times 10^5 \Omega$ , for BCTZ  $x = 0.15$  samples measured at 420 °C. These results reveal a well-sintered material with narrow intergranular regions [10].

Like the relaxation time, the electrical conductivity for sintered BCTZ ceramics, measured from 300 °C to 700 °C, follows the Arrhenius law (Equation (1)). Figure 8b shows the activation energy calculated for each region: the bulk/grain, grain boundary and total. The total conductivity response ( $\sigma_{total}$ ) is  $2.31 \times 10^{-4}$  S·cm $^{-1}$ , with a bulk conductivity ( $\sigma_b$ ) of  $7.07 \times 10^{-4}$  S·cm $^{-1}$  and a grain boundary conductivity ( $\sigma_{gb}$ ) of  $3.64 \times 10^{-4}$  S·cm $^{-1}$ . Following the relationship ( $\sigma \propto R^{-1}$ ), the maximum conductivity ( $\sigma_{max}$ ) of the material is noticed at the minimum value of the arc response. For the obtained BCTZ  $x = 0.15$ ,  $\sigma_{max} = 2.48 \times 10^{-2}$  S·cm $^{-1}$  is reached at 580 °C.

#### 4. Conclusions

BCTZ ceramics were obtained by conventional solid state method. It was found that the studied compositions exhibited a perovskite phase, except for  $x = 0.18$  where a secondary phase of CaTiO $_3$  appears. The dielectric permittivity showed a maximum value at  $x = 0.15$ , promoted by the MPB (i.e., due to higher polarizability promoted by the coexistence of rhombohedral-tetragonal phases). For  $T > T_C$ , a thermally relaxation process was found. Moreover, EIS analyses showed that conduction phenomena are associated with the bulk and grain boundary regions. For these processes, a suitable equivalent circuit was proposed with R and CPE elements. The maximum conductivity for BCTZ ( $x = 0.15$ ) was found at 580 °C.

**Acknowledgments:** A Reyes-Montero wants to thank CONACyT-México for providing a PhD scholarship. The authors thanks Federico González García and LDRX-UAMI (T-128) for X-ray diffraction measurements; also Omar Novelo Peralta and Josué Esau Romero Ibarra for SEM image acquisition (IIM-UNAM). María Elena Villafuerte-Castrejón kindly acknowledges PAPIIT-UNAM (IN102715) for financial support. Amador M. González acknowledges the Spanish MEC Project MAT2013-40722-R.

**Author Contributions:** Armando Reyes-Montero, María Elena Villafuerte-Castrejón and Rigoberto López-Juárez conceived and designed the experiments for the BCTZ synthesis and sintering process. Amador M. González and Paola Ramos-Alvarez performed dielectrical and spectroscopy impedance analyses characterization. Amador M. González revised the obtained electrical data. All authors coordinated in the discussion and writing of the paper.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Liu, W.; Ren, X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 257602. [CrossRef] [PubMed]
2. Bao, H.; Zhou, C.; Xue, D.; Gao, J.; Ren, X. A modified lead-free piezoelectric BZT-xBCT system with higher  $T_C$ . *J. Phys D Appl. Phys.* **2012**, *43*, 465401. [CrossRef]
3. Cui, Y.; Liu, X.; Jiang, M.; Zhao, X.; Shan, X.; Li, W.; Yuan, C.; Zhou, C. Lead-free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-CeO}_2$  ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 4761–4764. [CrossRef]
4. Jiang, M.; Lin, Q.; Lin, D.; Zheng, Q.; Fan, X.; Wu, X.; Sun, H.; Wan, Y.; Wu, L. Effects of  $\text{MnO}_2$  and sintering temperature on microstructure, ferroelectric, and piezoelectric properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  lead-free ceramics. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 1035–1041. [CrossRef]
5. Tan, C.K.I.; Yao, K.; Ma, J. Effects of LiF on the Structure and Properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2013**, *10*, 701–706. [CrossRef]
6. Reyes-Montero, A.; Pardo, L.; López-Juárez, R.; González, A.M.; Cruz, M.P.; Villafuerte-Castrejón, M.E. Lead-free  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  piezoelectric ceramics processed below 1300 °C. *J. Alloys Compd.* **2014**, *584*, 28–33. [CrossRef]
7. Sahoo, G.K.; Mazumder, R. Low temperature synthesis of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  nanopowders by solution based auto combustion method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25*, 3515–3519. [CrossRef]
8. Chen, L.; Li, L.; Wang, X.; Tian, Z.; Gui, Z. The study of Ca-doped BCTZ ceramics sintered in reducing atmosphere. *J. Electroceram.* **2008**, *21*, 569–572. [CrossRef]
9. Macdonald, J.-R. *Impedance Spectroscopy*; Wiley: Chichester, UK, 1987.
10. Irvine, J.T.S.; Sinclair, D.C.; West, A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132–138. [CrossRef]
11. West, A.R.; Sinclair, D.C.; Hirose, N. Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. *J. Electroceram.* **1997**, *1*, 65–71. [CrossRef]
12. Sinclair, D.C. Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **1995**, *3*, 55–65.
13. Hirose, N.; West, A.R. Impedance Spectroscopy of Undoped  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1633–1641. [CrossRef]
14. Wu, J.; Xiao, D.; Wu, W.; Chen, Q.; Zhu, J.; Yang, Z.; Wang, J. Composition and poling condition-induced electrical behavior of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 391–398. [CrossRef]
15. Reyes-Montero, A.; Pardo, L.; López-Juárez, R.; González, A.M.; Rea-López, S.O.; Cruz, M.P.; Villafuerte-Castrejón, M.E. Sub-10  $\mu\text{m}$  grain size  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x = 0.10$  and  $x = 0.15$ ) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment. *Smart Mater. Struct.* **2015**, *8*, 065033. [CrossRef]
16. Mitsui, T.; Westphal, W.B. Dielectric and x-ray studies of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  and  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ . *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1354–1359. [CrossRef]
17. Tao, J.; Yi, Z.; Liu, Y.; Zhang, M.; Zhai, J. Dielectric Tunability, Dielectric Relaxation, and Impedance Spectroscopic Studies on  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  Lead-Free Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 1847–1851. [CrossRef]

18. Rafiq, M.A.; Rafiq, M.N.; Saravanan, K.V. Dielectric and impedance spectroscopic studies of lead-free barium-calcium-zirconium-titanium oxide ceramics. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 11436–11444. [CrossRef]
19. Wang, X.; Liang, P.; Chao, X.; Yang, Z. Dielectric Properties and Impedance Spectroscopy of MnCO<sub>3</sub>-Modified (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 1506–1514. [CrossRef]
20. Liu, Y.; Pu, Y.; Sun, Z.; Jin, Q. Relaxor behavior and complex impedance studies on Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-0.06Fe<sup>3+</sup> ceramics prepared by hydrothermal method. *J. Mater. Res. Bull.* **2015**, *70*, 195–199. [CrossRef]
21. Sateesh, P.; Omprakash, J.; Kumar, G.S.; Prasad, G. Studies of phase transition and impedance behavior of Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics. *J. Adv. Dielectr.* **2015**, *5*, 1550002. [CrossRef]
22. Genenko, Y.A.; Glaum, J.; Hoffmann, M.J.; Albe, K. Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics. *Mater. Sci. Eng. B* **2015**, *192*, 52–82. [CrossRef]
23. Jorcin, J.B.; Orazem, M.E.; Pebere, N.; Tribollet, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Act.* **2006**, *51*, 1473–1479. [CrossRef]
24. Morrison, F.D.; Jung, D.J.; Scott, J.F. Constant-phase-element (CPE) modeling of ferroelectric random-access memory lead zirconate-titanate (PZT) capacitors. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 094112. [CrossRef]



© 2017 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. F. Fernández, "Los materiales electrocerámicos: definición, clasificación y mercado.," en *Introducción a la electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación. Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 1 1-8.
- [2] S. Zhang, R. Xia, L. Lebrun, D. Anderson and T. R. Shrout, "Piezoelectric materials for high power, high temperature applications," *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 3471-3475, 2005.
- [3] T. R. Shrout and S. J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?," *J. Electroceram*, vol. 19, pp. 111-124, 2007.
- [4] M. D. Maeder, D. Damjanovic and N. Setter, "Lead Free Piezoelectric Materials," *J. Electroceram*, vol. 13, pp. 385-392, 2004.
- [5] T. Takenaka and H. Nagata, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2693-2700, 2005.
- [6] P. K. Panda, "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 5049-5062, 2009.
- [7] V. Fedorov, "Perovskites," in *Ceramics Science and Technology*, Weinheim, WILEY-VCH, 2010, pp. 257-293.
- [8] A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, "The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology," *Mat. Res. Innovat.*, vol. 4, pp. 3-26, 2000.
- [9] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, New York: Springer Science + Business Media, 2007.
- [10] J. Holterman and P. Groen, *An introduction to piezoelectric materials and components*, Stichting Applied Piezo, 2012.
- [11] S. Pradhan and G. S. Roy, "Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO<sub>3</sub> – A Pervoskite," *Researcher*, vol. 5, no. 3, pp. 63-67, 2013.
- [12] A. Von Hippel, "Ferroelectricity, domain structure and phase transitions of barium titanate," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 22, p. 221, 1940.
- [13] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*, New York: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [14] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, Third Edition, New York: CRC Press, 2004.
- [15] A. Rae, M. Chu and V. Ganine, "Barium Titanate: Past, Present, and Future," in *Dielectric Ceramic Materials*, Westerville, American Ceramic Society, 1999, pp. 1-12.
- [16] H. Thurnauer and J. Deaderick, "Insulating Materials". Patent 2429588, 2 10 1941.
- [17] B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971.
- [18] W. Liu and R. Xiaobing, "Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 25, p. 257602, 2009.
- [19] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao and X. Ren, "Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Propierties of Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-50(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> Pb-Free Ceramic at the Morphotropic Phase Boundary," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 5, p. 054110, 2011.
- [20] H. X. Fu and R. E. Cohen, "Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics," *Nature*, vol. 403, pp. 281-283, 2000.
- [21] M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann and Z. Wu, "Origin of morpphotropic phase boundaries in ferroelectrics," *Nature*, vol. 451, pp. 545-548, 2008.
- [22] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao and X. Ren, "A modified lead-free piezoelectric BZT-xBCT system with higher TC," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, p. 465401, 2010.
- [23] T. Mitsui and W. B. Westphal, "Dielectric and X-ray Studies of Ca<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> and Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>," *Phys. Rev.*, vol. 124, pp. 1354-1359, 1961.

- [24] X. S. Wang, H. Yamada and C. N. Xu, "Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> ceramics," *Appl. Phys. A.*, vol. 81, pp. 11-13, 2005.
- [25] R. C. Pullar, Y. Zhang, L. Chen, S. Yang, J. R. Evans, A. N. Salak, D. A. Kselev, A. L. Kholkin, V. M. Ferreira and N. M. Alford, "Dielectric Measurements on a Novel Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT) Bulk Ceramic Combinatorial Library," *J. Electroceram.*, vol. 65, no. 11, pp. 245-251, 2009.
- [26] J. Hao, W. Bai, W. Li and J. Zhai, "Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, pp. 1998-2006, 2012.
- [27] G. Arlt, D. Hennings and G. deWith, "Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 1619-1625, 1985.
- [28] W. Cao and C. A. Randall, "Grain Size and Domain Size Relations in Bulk Ceramic Ferroelectric Materials," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, pp. 1499-1505, 1996.
- [29] C. Randall, N. Kim, J. -P. Kucera, W. W. Cao and T. R. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 677-688, 1998.
- [30] D. Damjanovic, "Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials," en *The Science of Hysteresis*, New York, Elsevier, 2006, pp. 337-465.
- [31] S. Zhang and F. Li, "High performance ferroelectric relaxor-PbTiO<sub>3</sub> single crystals: Status and perspective," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, p. 031301, 2012.
- [32] J. Gao, X. Hu, L. Zhang, F. Li, L. Zhang, Y. Wang, Y. Hao, L. Zhong and X. Ren, "Major contributor to the large piezoelectric response in (1-x)Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3-x</sub>(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics: Domain wall motion," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 252909, 2014.
- [33] B. T. Wang and C. A. Rogers, "Laminate plate theory for spatially distributed strain actuators," *J. Compos. Mater.*, vol. 25, pp. 433-452, 1991.
- [34] IEEE Standard on Piezoelectricity, "ANSI/IEEEStd-176," 1987.
- [35] R. Riedel and I. W. Chen, *Ceramics Science and Technology. Volume 2: Properties.*, Wiley, 2010.
- [36] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York: CRC Press, 2003.
- [37] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: history and Technology," *J. Am. Ceram.*, vol. 82, pp. 797-818, 1999.
- [38] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, Inc, 2000.
- [39] A. R. West, D. C. Sinclair and N. Hirose, "Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics by Impedance Spectroscopy," *Journal of Electroceramics*, vol. 1, no. 1, pp. 65-71, 1997.
- [40] M. Pechini. U.S. Patent 3330697, July 1967.
- [41] L. Zhang, *Preparation of Multi-Component Ceramic Nanoparticles*, Ohio State University, Department of Materials Science and Engineering, Group of Inorganic Materials Science, 2004.
- [42] A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, "The evolution of "sol-gel" chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horizons*, vol. 3, pp. 91-112, 2016.
- [43] F. V. Motta, A. P. A. Marques, C. A. Paskocimas, M. R. D. Bomio, A. S. F. Santos, E. R. Leite, J. A. Varela and E. Longo, "Synthesis of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> by Complex Polymerization Method (CPM)," in *Polimerization*, InTech, Chapters, 2012, p. Chapter 12.
- [44] J. E. Rodríguez Páez, "El polvo cerámico," en *Introducción a la Electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación, Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 12 1-8.
- [45] Y. Arai, *Chemistry of powder production*, London: Chapman & Hall, 1996.
- [46] D. Ganguli and M. Chatterjee, *Ceramic powder preparation: a handbook*, New York: Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [47] D. L. Segal, *Chemical Preparation of Powders*. En: *Materials Science and Technology*, Oxfordshire: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

- [48] R. M. Moreno Botella, "Conformado Cerámico," en *Introducción a la Electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 15 1-8.
- [49] M. A. Castellanos and P. Quintana, "Sinterización," en *Introducción a la Electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 16 1-11.
- [50] Rajasekaran, "Sintering | Isostatic Pressing | Secondary Operations of Powder Metallurgy," Encyclopedia for Engineers, 20 12 2016. [En línea]. Disponible en: <http://www.mechscience.com/sintering-isostatic-pressing-secondary-operations-of-powder-metallurgy/>.
- [51] A. I. Oliva Arias and P. Quintana Owen, "Caracterización Microestructural," en *Introducción a la Electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I. Telecomunicación-Universidad Politécnica de Madrid, 2003, pp. Cap. 18 1-12.
- [52] I. Goldstein, "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis," en *Plenum*, 1992.
- [53] O. Instruments, "EDS in the TEM explained," OINA/TEMExplained/0813.
- [54] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, pp. 501-502, 1928.
- [55] M. J. Pelletier, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 1999.
- [56] S. Gil and E. Rodríguez, *Física re-creativa*, Prentice Hall, 2001.
- [57] J. de Frutos, "Determinación de propiedades dieléctricas y de conducción en electrocerámicas," en *Introducción a la electrocerámica*, Madrid, E.T.S.I Telecomunicación Universidad Politécnica de Madrid, 2003.
- [58] L. Pardo and K. Brebøl, "Properties of Ferro-piezoelectric ceramic materials in the linear range: determination from impedance measurements at resonance," en *Multifunctional polycrystalline ferroelectric materials*, Springer Science+Business Media B.V., 2011.
- [59] R. Holland, "Representation of dielectric, elastic and piezoelectric losses by complex coefficients," *IEEE Trans. Sonics Ultrasonics*, vol. 14, pp. 18-20, 1967.
- [60] C. Alemany, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola and A. M. González, "Automatic Iterative evaluation of complex material constants in piezoelectric ceramics," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 27, pp. 148-155, 1994.
- [61] C. Alemany, A. M. González, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona and J. Mendiola, "Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 945-956, 1995.
- [62] A. M. González and C. Alemany, "Estudio de los sobretonos del modo de vibración en espesor resonadores piezoeléctricos con pérdidas," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 34, no. 5-6, pp. 368-371, 1995.
- [63] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Chichester: Wiley, 1987.
- [64] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy," *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132-138, 1990.
- [65] D. C. Sinclair, "Characterization of Electro-materials using AC Impedance Spectroscopy," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, vol. 34, no. 2, pp. 55-65, 1995.
- [66] E. Perea-Bedolla, E. Amano-Toyomoto and A. Huanosta Tera, "Espectroscopía de impedancias," *Ciencia*, vol. 46, pp. 183-196, 1995.
- [67] D. Hennings and H. Schreinemacher, "Temperature dependence of the segregation of calcium titanate from solid solutions of (Ba, Ca) (Ti, Zr)O<sub>3</sub> and its effect on the dielectric properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 12, no. 12, pp. 1221-1226, 1977.
- [68] L. Zhang, O. P. Thakur, A. Feteira, B. M. Keith, A. G. Mould, D. C. Sinclair and A. R. West, "Comment on the use of calcium as a dopant in X8R BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, p. 142914, 2007.



- [69] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang and J. Wang, "Composition and poling condition-induced electrical behavior of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 891-898, 2012.
- [70] K. C. Singh, A. K. Nath, R. Laishram and O. P. Thakur, "Structural, electrical and piezoelectric properties of nanocrystalline tin-substituted barium titanate ceramics," *J Alloy Compd*, vol. 509, pp. 2597-2601, 2011.
- [71] S. G. Lu, Z. K. Xu and H. Chen, "Tunability and relaxor properties of ferroelectric barium stannate titanate ceramics," *Appl Phys Lett*, vol. 85, pp. 5319-5321, 2004.
- [72] A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A. M. González, S. O. Rea-López, M. P. Cruz and M. E. Villafuerte-Castrejón, "Sub-10  $\mu\text{m}$  grain size,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ( $x = 0.10$  and  $x = 0.15$ ) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment," *Smart Materials and Structures*, vol. 24, no. 6, p. 065033, 2015.
- [73] K. Brajesh, K. Tanwar, M. Abebe and R. Ranjan, "Relaxor ferroelectricity and electric-field-driven structural transformation in the giant lead-free piezoelectric  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 224112, 2015.
- [74] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751-767, 1976.
- [75] J. A. Alonso and I. Rasines, "On the influence of the non-bonded pair of Pb(II) in the novel ordered perovskite  $\text{Pb}[\text{Sca}_{0.50}(\text{Ti}_{0.25}\text{Te}_{0.25})]\text{O}_3$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, pp. 385-389, 1988.
- [76] A. Verbaere, Y. Piffard, Z. G. Yé and E. Husson, "Lead magnoniobate crystal structure determination," *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, pp. 1227-1234, 1992.
- [77] S. G. Zhukov, V. V. Chernyshev, L. A. Aslanov, S. B. Vakhrushev and H. Schenk, "X-ray Analysis and Computer Modeling of the Structure of 'Relaxor' Ferroelectrics  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$  and  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  in the Paraelectric State," *J. Appl. Cryst.*, vol. 28, pp. 385-391, 1995.
- [78] P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla, "Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  system," *J Appl Phys*, vol. 89, p. 8085, 2001.
- [79] D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, T. Kosugi and S. Tsuneyuki, "Anomalous Phase Diagram of Ferroelectric  $(\text{Ba, Ca})\text{TiO}_3$  Single Crystals with Giant Electromechanical Response," *Phys Rev Lett*, vol. 100, p. 227601, 2008.
- [80] H. H. Huang, H. H. Chiu, N. C. Wu and M. C. Wang, "Tetragonality and Properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics Determined Using the Rietveld Method," *Metall Mater Trans A*, vol. 39, no. 13, p. 3276, 2008.
- [81] P. Sateesh, J. Omprakash, G. S. Kumar and G. Prasad, "Studies of phase transition and impedance behavior of  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics," *J. Adv. Dielect.*, vol. 5, no. 1, p. 1550002, 2015.
- [82] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione and J. Kreisel, "Revised structural phase diagram of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ - $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 092903, 2013.
- [83] H. Guo, C. Zhou, X. Ren and X. Tan, "Unique single-domain state in a polycrystalline ferroelectric ceramic," *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 100104 (R), 2014.
- [84] A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A. M. González, M. P. Cruz and M. E. Villafuerte-Castrejón, "Lead-free  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  piezoelectric ceramics processed below 1300  $^\circ\text{C}$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, pp. 28-33, 2014.
- [85] K. Uchino and S. Nomura, "Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase transition crystals," *Ferroelectr Lett Sect*, vol. 44, no. 24, pp. 55-61, 1982.
- [86] G. Arlt and P. Sasko, "Domain configuration and equilibrium size of domains in  $\text{BaTiO}_3$  ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 4956, 1980.
- [87] S. Y. Cheng, N. J. Ho and H. Y. Lu, "Transformation-Induced Twinning: The  $90^\circ$  and  $180^\circ$  Ferroelectric Domains in Tetragonal Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, pp. 2177-2187, 2006.
- [88] M. J. DiDomenico, S. H. Wemple, S. P. S. Porto and R. P. Bauman, "Raman Spectrum of Single-Domain  $\text{BaTiO}_3$ ," *Phys Rev*, vol. 174, pp. 522-530, 1968.

- [89] U. D. Venkateswaran, V. M. Naik and R. Naik, "High-pressure Raman studies of polycrystalline," *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 14256, 1998.
- [90] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer and R. Waser, "Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Part I—isolated particles and aggregates," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, pp. 1288-1299, 2007.
- [91] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer and R. Waser, "Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Part II—consolidated polycrystalline ceramics," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, pp. 1300-1306, 2007.
- [92] A. Pinczuk, W. T. Taylor, E. Burstein and I. Lefkowitz, "The Raman spectrum of BaTiO<sub>3</sub>," *Solid State Commun.*, vol. 5, pp. 429-433, 1967.
- [93] G. Burns and B. A. Scott, "Raman scattering in the ferroelectric system Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>," *Solid State Commun.*, vol. 9, pp. 813-817, 1974.
- [94] L. Pardo, A. García, F. Montero De Espinosa and K. Brebøl, "Shear Resonance Mode Decoupling to Determine the Characteristic Matrix of Piezoceramics for 3-D Modelling," *IEEE Trans UFFC*, vol. 58, no. 3, pp. 646-657, 2011.
- [95] A. Reyes-Montero, P. Ramos-Alvarez, A. M. González, R. López-Juárez and M. E. Villafuerte-Castrejón, "Dielectric and Impedance Analysis on the Electrical Response of Lead-Free Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> Ceramics at High Temperature Range," *Applied Sciences*, vol. 7, no. 3, p. 214, 2017.
- [96] J. D. Chen and Z. Y. Liu, *The Physics of Dielectric*, Beijing: China Machine Press, 1982.
- [97] J. Tao, Z. Yi, Y. Liu, M. Zhang and J. Zhai, "Dielectric Tunability, Dielectric Relaxation, and Impedance Spectroscopic Studies on (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, pp. 1847-1851, 2013.
- [98] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [99] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons Inc, 1984.
- [100] A. Reyes Montero, *Síntesis y caracterización de materiales electro-cerámicos libres de plomo tipo BCTZ (tesis de maestría)*, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- [101] M. E. Villafuerte-Castrejón, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J.-A. Peña-Jiménez, S.-O. Rea-López and L. Pardo, "Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge," *Materials*, vol. 9, no. 1, p. 21, 2016.
- [102] P. A. Jha and A. K. Jha, "Influence of processing conditions on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 513, pp. 580-585, 2012.
- [103] Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, X. Zhao, X. Shan, W. Li, C. Yuan and C. Zhou, "Lead-free (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering," *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 4761-4764, 2012.
- [104] M. Jiang, Q. Lin, D. Lin, Q. Zheng, X. Fan, X. Wu, H. Sun, Y. Wan and L. Wu, "Effects of MnO<sub>2</sub> and sintering temperature on microstructure, ferroelectric, and piezoelectric properties of Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub> lead-free ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 1035-1041, 2013.
- [105] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, J. Zhu and J. Wang, "Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. L359-L361, 2011.
- [106] Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, X. Liu and P. Wang, "The effects of soaking time on the grain growth, dielectric and ferroelectric properties of BaTi<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by microwave sintering," *Vacuum*, vol. 101, pp. 228-232, 2014.
- [107] P. Mishra, Sonia and P. Kumar, "Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BZT–BCT system near MPB," *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 14149-14157, 2014.
- [108] M. M. Co, "Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE®)".
- [109] S. Roy, R. Maharana, S. R. Reddy, S. Singh, P. Kumar, T. Karthik, S. Asthana, V. V. Bhanu Prasad and S. V. Kamat, "Structural, ferroelectric and piezoelectric properties of chemically processed, low temperature sintered piezoelectric BZT–BCT ceramics," *Mater Res Express*, vol. 3, p. 035702, 2016.

- [110] J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, T. Badapanda, S. K. Rout, S. Panigrahi, V. R. Mastelaro, J. A. Varela, M. Siu Li and E. Longo, "Structure and optical properties of  $[\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}](\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  powders," *Solid State Sci*, vol. 12, pp. 1160-1167, 2010.
- [111] A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar and A. S. Bhalla, "Studies on the relaxor behavior of sol-gel derived  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0.30 \leq x \leq 0.70$ ) thin films," *J Mater Sci*, vol. 41, pp. 87-96, 2006.
- [112] A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobal, R. S. Katiyar and A. S. Bhalla, "Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films," *Thin Solid Films*, Vols. 447-448, pp. 284-288, 2004.
- [113] V. S. Puli, A. Kumar, D. B. Chrisey, M. Tomozawa, J. F. Scott and R. S. Katiyar, "Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol-gel process: novel high-energy-density capacitors," *J Phys D: Appl Phys*, vol. 44, p. 395403, 2011.
- [114] J. G. Park, T. S. Oh and Y. H. Kim, "Dielectric properties and microstructural behaviour of B-site calcium doped barium titanate ceramics," *J Mat Sci*, vol. 27, p. 5713, 1992.
- [115] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu and G. Zang, "Piezoelectric and Dielectric Properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  Lead-Free Ceramics," *J Am Ceram Soc*, vol. 93, no. 10, pp. 2942-2944, 2010.
- [116] G. Singh, V. S. Tiwari and P. K. Gupta, "Evaluating the polymorphic phase transition in calcium-doped  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ : a lead-free piezoelectric ceramic," *J. Appl. Cryst.*, vol. 46, pp. 324-331, 2013.