



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA  
SOLUCIÓN SÓLIDA  $(1-x) \text{BiFeO}_3 - (x) \text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ :  
UNA NUEVA GENERACIÓN DE CERÁMICOS  
PIEZO/FERROELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**Químico**

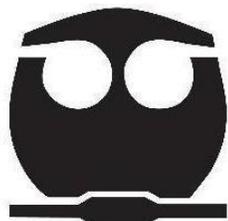
**PRESENTA**

**KEVIN CANTÚ APODACA**

**TUTOR**

**DR. ARMANDO REYES MONTERO**

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2022





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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: María de Lourdes Chávez García

**VOCAL:** Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado

**SECRETARIO:** Profesor: Armando Reyes Montero

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Marcos Flores Álamo

**2° SUPLENTE:** Profesor: Marco Polo Jiménez Segura

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Departamento de materiales Metálicos y Cerámicos, Laboratorio L-B-002, Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. Armando Reyes Montero**

---

**SUPERVISORA TÉCNICA:**

**M. Brenda Carreño Jiménez**

---

**SUSTENTANTE:**

**Kevin Cantú Apodaca**

---

## **DEDICATORIAS**

*A mis padres, Lorena Apodaca e Ignacio Cantú, todo el esfuerzo que han hecho para salir adelante como familia se ve reflejado en sus hijos y el gran camino recorrido. Su cariño y enseñanzas son fundamentales para mí, sepan que el objetivo cumplido también es suyo.*

*A mi hermano, Erick Cantú, por guiarme a través del ejemplo y compartir tantos momentos memorables junto a mí y nuestros amigos, te admiro y te agradezco por el apoyo y cariño.*

*A mis familiares, en especial mi abuela Estela Pérez, mi abuelo Andrés Apodaca que, aunque ya no está con nosotros, siempre será recordado con amor, y, por último, a toda la familia Rodríguez Apodaca, por tantos momentos llenos de felicidad y todo su apoyo a lo largo de los años.*

*A mis amigos de toda la vida, Carlos Carrillo y Brenda Carreón, saben que han sido fundamentales en mi crecimiento personal, y siempre estaré para ustedes, así como ustedes lo han estado para mí.*

*A Fabian Cedillo, Óliver Castillo, Diana Álvarez, Edgard Rosas, Brayan Rodríguez, Alejandra Zárate y Sofía Acosta, su amistad lo es todo para mí desde que los conocí en Prepa 9, espero que sigamos avanzando juntos por mucho tiempo.*

*Por último, pero no menos importantes, a los responsables de que mi camino por la facultad fuera increíble, dos de mis mejores amigos Mariana Rivas e Isaac Landa, Regina Cruz y Ernesto Cruz, sin ustedes nada de esto hubiera sido posible.*

*A todos ustedes, gracias por todo.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi asesor, el Dr. Armando Reyes Montero, por guiarme a través de este trabajo, así fuera presencialmente o incluso a la distancia durante este periodo tan complicado para todos. Le agradezco todo el conocimiento y consejos que ha compartido conmigo, y la confianza para que pudiera desenvolverme en el laboratorio sintiéndome apoyado.

A la Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón, por introducirme a esta rama tan bella de la ciencia desde cuarto semestre de la carrera en aquel laboratorio de química del estado sólido, y permitirme trabajar junto con ella como uno de sus últimos alumnos. Todos sus consejos personales y académicos me serán de gran ayuda en el camino.

A la M. Brenda Carreño Jiménez, por todo su apoyo y enseñanzas durante mi tiempo en el laboratorio. Trabajar dentro de un ambiente tan agradable hace que las cosas salgan mejor.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, del Instituto de Investigaciones en Materiales, por la capacitación y constante apoyo durante la realización de difracción de rayos X y la interpretación de los mismos.

A la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz, el Dr. Omar Novelo Peralta y al Fís. Carlos Flores Morales, todos del Instituto de Investigaciones en Materiales, por las sesiones de SEM y el apoyo en la interpretación de las micrografías y el análisis EDS.

A la Facultad de Química, al Instituto de Investigaciones en Materiales y, por supuesto, a la Universidad Nacional Autónoma de México, ya que sin todas las herramientas que obtuve durante mi formación profesional a través de sus instalaciones y académicos dedicados a sus alumnos, nada de esto sería posible.

Al apoyo recibido por parte del proyecto PAPIIT-UNAM: IA102622.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	<b>I</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>II</b>
Objetivo General .....	II
Objetivos Particulares .....	II
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b> .....	<b>1</b>
1.1 Materiales Cerámicos .....	2
1.2 PZT y nuevas alternativas.....	2
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>5</b>
2.1 Métodos de síntesis .....	6
2.1.1 Estado Sólido o Método Convencional .....	6
2.1.2 Método Pechini .....	8
2.1.3 Tratamiento del Producto.....	9
2.2 Técnicas de Caracterización de las Muestras .....	12
2.2.1 Difracción de Rayos X.....	12
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	17
2.3 Materiales Electrocerámicos .....	19
2.3.1 Materiales Dieléctricos .....	19
2.3.2 Materiales Ferroeléctricos.....	20
2.3.3 Materiales Piezoeléctricos .....	26
2.3.4 Materiales Multiferroicos .....	29
2.4 BiFeO <sub>3</sub> .....	29
2.5 BaTiO <sub>3</sub> .....	32
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA</b> .....	<b>34</b>
3.1 Reacción en estado sólido .....	35
3.1.1 Método Convencional .....	35
3.1.2 Premolido .....	37
3.2 Método Pechini .....	38
3.3 Procesamiento del producto .....	41
3.4 Caracterización de las muestras.....	43
3.4.1 Difracción de Rayos X.....	43
3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido .....	43
3.5 Densidad .....	44
3.5.1 Densidad de polvos.....	44
3.5.2 Densidad de pastillas .....	45
3.6 Electrodeación .....	46
3.7 Propiedades Ferroeléctricas .....	46

3.8 Propiedades Dieléctricas .....	47
3.9 Propiedades Piezoeléctricas.....	48
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
4.1 Densidad .....	50
4.2 Difracción de Rayos X.....	51
4.3 SEM.....	52
4.4 EDS .....	55
4.5 Ferroelectricidad .....	58
4.5.1 Estado Sólido Convencional .....	58
4.5.2 Estado Sólido Premolido.....	59
4.5.3 Pechini.....	60
4.5.4 Derivada de ciclos ferroeléctricos .....	62
4.6 Permittividad dieléctrica .....	63
4.7 Piezoelectricidad .....	64
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>66</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>69</b>

## **ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS**

Figura 1.0 Estructura tipo Perovskita y comportamiento para PZT, donde a) posición del ion tetravalente sin presencia de campo eléctrico y b) movimiento del ion tetravalente en dirección de campo eléctrico aplicado. ....	3
Figura 2.0 Proceso que ocurre durante el método Pechini. ....	8
Figura 3.0 Reacción de transesterificación que ocurre entre el ácido cítrico y etilenglicol. <sup>10</sup> .....	8
Figura 4.0 Molino planetario (izquierda) y diagrama de movimiento dentro del molino (derecha).....	10
Figura 5.0 Elementos básicos de la ciencia e ingeniería de materiales. ....	10
Figura 6.0 Fenómenos internos del material que ocurren durante el proceso de sinterización. ....	11
Tabla 1.0 Variables en el proceso de sinterización. ....	12
Figura 7.0 Representación gráfica de la Ley de Bragg para difracción de rayos X. ....	13
Figura 8.0 Celdas unitarias y parámetros de red.....	14
Figura 9.0 Características de las 14 redes de Bravais distribuidas en los 7 sistemas cristalinos.....	15
Tabla 2.0 Fórmulas para el cálculo de volumen de los 7 sistemas cristalinos. ....	16
Figura 10.0 Esquema de la composición del microscopio electrónico de barrido. ....	18
Figura 11.0 Tipos de respuesta en un diagrama P-E. <sup>11</sup> .....	21
Figura 12.0 Dominios antes (izquierda) y después (derecha) de aplicar un campo eléctrico. ....	22
Figura 13.0 Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.....	23
Figura 14.0 (a) Ciclo de carga versus voltaje típico de un dieléctrico con pérdidas, en este caso la piel de un plátano (b) electrodoado con pasta de plata. El ciclo de histéresis para un material verdaderamente	

ferroeléctrico como Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> (c) se muestra en la curva de histéresis ferroeléctrica (d) para el compuesto niobato de sodio y bario cerámico. <sup>27</sup> .....	25
Figura 15.0 Ilustración esquemática de cómo funciona la piezoelectricidad. a) En equilibrio, las cargas de la celda unitaria se distribuyen de tal manera que no existe un momento dipolar neto. b) Cuando se comprime, surge un momento dipolar neto en la dirección vertical. c) Cuando se estira, surge un momento dipolar neto en la dirección horizontal. ....	27
Figura 16.0 Ilustración esquemática de la distribución de carga en la celda unitaria de un material con un centro de simetría. Tanto en el estado de equilibrio como cuando se deforma mecánicamente, la distribución de carga es tal que nunca surge un momento dipolar neto. ....	27
Figura 17.0 Modos de vibración y constantes de cerámicas piezoelectricas. ....	28
Figura 18.0 Estructura prototipo de perovskita cúbica. Cationes habituales en piezocerámicos sin plomo: A = Ba <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ; B = Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Nb <sup>5+</sup> ; X = O <sup>2-</sup> .....	30
Figura 19.0 Diagrama de fases del sistema Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a partir de datos termográficos.....	31
Figura 20.0 Diagrama de fases adaptado por West A. R. del sistema Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
Figura 21.0 Rampa de calentamiento en el proceso de síntesis para reacciones en estado sólido.....	36
Figura 22.0 Diagrama del proceso de síntesis por estado sólido.....	36
Figura 23.0 Rampa de calentamiento en el proceso de síntesis para reacciones en estado sólido en un paso.....	37
Figura 24.0 Diagrama del proceso del método Pechini. ....	40
Figura 25.0 Diagrama del procesamiento de los productos: molienda y sinterización. ....	42
Figura 26.0 Muestra de polvo sintetizado (izquierda) y pastilla sinterizada (derecha) colocadas en difractómetro Bruker D8.....	43
Figura 27.0 Instrumento FESEM marca JEOL modelo JSM-7600F.....	43
Figura 28.0 Diagrama del proceso para la obtención de densidad de polvos por método de Arquímedes. ....	44
Figura 29.0 Medición de masa de las pastillas en aire (izquierda) y agua (derecha) para la aplicación del método de Arquímedes.....	45
Figura 30.0 Sistema de depósito por plasma Sputtering (izquierda) y colocación de electrodo de plata (derecha). ....	46
Figura 31.0 Radiant Precision RT66B (izquierda) y amplificador de alto voltaje MODEL 609E-6 (derecha). ....	47
Figura 32.0 Sistema para medir ciclos de histéresis, al centro se observa la pastilla electrodada.....	47
Figura 33.0 Analizador de impedancias de precisión Agilent 4294-A (izquierda) y mufla de calentamiento controlado THERMOLYNE (derecha).....	48
Figura 34.0 Sistema para polarizar las pastillas, se sumergen en aceite para evitar arcos eléctricos (izquierda), PiezoMeter System PIEZOTEST (centro) y APC International YE2730A d33 METER (derecha) .....	48
Tabla 3.0 Densidades obtenidas experimentalmente y cálculo del %densificación relativa para los productos obtenidos.....	50
Figura 35.0 Difractogramas de las muestras (x-1)BF – (x)BCT sinterizadas a 1000 °C por 2 h, a partir de estado sólido y método Pechini. A la derecha, incremento en la zona de planos (111) y (200) para su análisis. ....	51

Figura 36. 0 Micrografía de análisis MEB para el compuesto $0.70 \text{ BiFeO}_3 - 0.30 \text{ Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ sintetizado por estado sólido convencional. ....	52
Figura 37. 0 Micrografía de análisis MEB para el compuesto $0.70 \text{ BiFeO}_3 - 0.30 \text{ Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ sintetizado por estado sólido premolido.....	53
Figura 38. 0 Micrografía de análisis MEB para el compuesto $0.70 \text{ BiFeO}_3 - 0.30 \text{ Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ sintetizado por método Pechini. ....	53
Figura 39.0 Histogramas de la distribución de tamaño de grano para compuestos de la misma composición, a través de estado sólido (izquierda) y método Pechini (derecha).....	54
Figura 40.0 Análisis EDS para las muestras $(1-x) \text{ BF}-(x) \text{ BCT}$ sintetizadas a través de estado sólido. En orden: a) $x=0.27$ , b) $x=0.30$ , c) $x=0.33$ .....	55
Figura 41.0 Análisis EDS para las muestras $(1-x) \text{ BF}-(x) \text{ BCT}$ sintetizadas a través de método Pechini. En orden: a) $x=0.27$ , b) $x=0.30$ , c) $x=0.33$ .....	56
Tabla 4.0 Datos experimentales obtenidos del análisis EDS para las 3 composiciones de cada método de síntesis, comparados con el cálculo teórico del %Peso de cada elemento en cada composición. ....	57
Figura 42.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por estado sólido convencional: a) $x= 0.27$ , b) $x= 0.30$ , c) $x= 0.33$ y d) comparación ferroeléctrica de las tres composiciones. ....	58
Figura 43.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por estado sólido premolido: a) $x= 0.27$ , b) $x= 0.30$ , c) $x= 0.33$ y d) comparación ferroeléctrica de las tres composiciones (dentro de la composición $x= 0.30$ se añadió un análisis de la importancia del grosor del material en el estudio).....	59
Figura 44.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por método Pechini: a) $x= 0.27$ , b) $x= 0.30$ y c) $x= 0.33$ . ....	60
Tabla 5.0 Datos experimentales obtenidos de los ciclos de histéresis para el análisis de propiedades ferroeléctricas. *Marcados con azul se presentan los mejores resultados para cada método de síntesis.61	
Figura 45.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por estado sólido convencional: a) $x= 0.27$ , b) $x= 0.30$ , c) $x= 0.33$ y d) comparación de las tres composiciones. ....	62
Figura 46.0 Permitividad dieléctrica comparativa de las muestras cerámicas sintetizadas por estado sólido convencional y método Pechini. ....	63
Figura 47.0 Permitividad dieléctrica a distintas frecuencias para el compuesto $x=0.30$ por método Pechini. ....	64
Tabla 6.0 Datos experimentales obtenidos del análisis piezoeléctrico .....	64

## **Resumen**

En este proyecto se realizó la síntesis, procesamiento y análisis de las propiedades estructurales y eléctricas de la solución sólida  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  con  $x= 0.27, 0.30, 0.33$  a través de dos rutas de síntesis: estado sólido y método Pechini.

A través del análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, se analizaron los compuestos sinterizados, obtenidos de ambos métodos de síntesis. Se comprobó la presencia del catión  $\text{Ca}^{2+}$ , además de una estructura cristalina tipo perovskita con fase pura y una simetría pseudocúbica para todos los casos excepto en  $x= 0.33$  por método Pechini, en donde se encontraron fases secundarias (referentes a subproductos de la síntesis del  $\text{BiFeO}_3$ ).

El tamaño de grano y la influencia que tiene con respecto a la ruta de síntesis también fue analizado, dando como resultado un mayor control sobre el tamaño de la muestra y una homogeneidad del mismo derivado del método de síntesis (método Pechini), obteniendo tamaños hasta 10 veces menores a los obtenidos experimentalmente en las muestras por estado sólido.

Acerca de las propiedades ferroeléctricas, se obtuvieron compuestos que requieren de un amplio campo coercitivo (ferroeléctricos de tipo duro) para lograr su polarización máxima, sin embargo, también retienen ampliamente este cambio en sus dominios al obtener altos valores en su polarización remanente.

La temperatura de Curie (que se determinó a través del estudio de permitividad dieléctrica) se redujo al aumentar la fracción  $x$  de titanato de bario/calcio. Además, para los compuestos sintetizados a través de método Pechini, se observó un comportamiento ferroeléctrico relaxor.

La composición que presentó los mejores resultados tanto en ferroelectricidad, permitividad dieléctrica y en las principales constantes piezoeléctricas, fue la de  $x= 0.30$  sintetizada por estado sólido, a pesar de que la adición de calcio redujo las características eléctricas del material en comparación a la  $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{BaTiO}_3$  (a temperatura ambiente).

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Sintetizar la solución sólida  $(1-x)$  BiFeO<sub>3</sub> -  $(x)$  Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> con  $x= 0.27, 0.30, 0.33$ , analizando el efecto que la introducción de la fracción molar (sustituida parcialmente con calcio) sobre las propiedades ferro/piezoeléctricas.

### **Objetivos Particulares**

- Sintetizar la solución sólida  $(1-x)$  BiFeO<sub>3</sub> -  $(x)$  Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> con  $x= 0.27, 0.30, 0.33$  a través de dos rutas químicas: estado sólido y método Pechini.
- Identificar las condiciones óptimas para el procesamiento de las muestras dependiendo las características propias de cada ruta de síntesis, con el fin de obtener el mejor producto sinterizado.
- Obtener experimentalmente la densidad en polvo y en pastilla para comparar el % densificación entre las muestras procesadas.
- Realizar la caracterización estructural y microestructural de las muestras sinterizadas a través de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Calcular las propiedades ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas en las muestras sinterizadas y estandarizadas a un mismo grosor.



---

# *Capítulo I.*

## *Antecedentes*

---

### **1.1 Materiales Cerámicos**

Los materiales conocidos como cerámicos son compuestos inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos, cuyos enlaces interatómicos son de carácter totalmente iónico o predominantemente iónico con algún carácter covalente. Entre sus características se encuentran: el ser quebradizos, duros, cuentan con un alto punto de fusión y, en general, presentan una baja conductividad eléctrica y térmica, además de una gran estabilidad química y resistencia a la compresión mecánica. Su intervalo de aplicaciones es amplio, desde vajillas, ladrillos y azulejos, hasta superconductores, fibras ópticas, capacitores y medios de almacenamiento de información. Este tipo de compuestos se clasifican de acuerdo a las propiedades que presenten. En este caso, el enfoque será en una categoría de materiales cerámicos avanzados: piezo/ferroeléctricos.<sup>1</sup>

### **1.2 PZT y nuevas alternativas**

Dentro del campo de conocimiento de los cerámicos piezo/ferroeléctricos, existe un compuesto estudiado y utilizado que contiene plomo, el llamado "PZT", es decir  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ . Este es uno de los materiales piezoeléctricos más prometedores, el cual fue descubierto en 1952, y produce altas propiedades piezo/ferroeléctricas en comparación con el titanato de bario, que se había comenzado a estudiar unos años antes al término de la segunda guerra mundial.<sup>2</sup>

El titanato-zirconato de plomo (PZT) es una solución sólida que se compone de titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) y zirconato de plomo ( $\text{PbZrO}_3$ ). Es un sistema de solución sólida multicomponente que permite un número de composiciones distintas variando la relación Zr:Ti. Su estructura es romboédrica para las composiciones ricas en zirconio mientras que tetragonal para las composiciones ricas en titanio. Pertenece a la familia de las perovskitas con fórmula general  $\text{ABO}_3$  donde, A es un catión divalente ( $\text{Pb}^{2+}$ ) que ocupa las esquinas del cubo, "B" es un catión tetravalente ( $\text{Zr}^{4+}$  o  $\text{Ti}^{4+}$ ) que ocupa una posición centrada en el cuerpo, y "O", que son los átomos de oxígeno en las posiciones centradas en las caras de la estructura cúbica.<sup>3</sup>

Una característica de este compuesto es que cuando se le aplica un campo eléctrico, el ion tetravalente ( $Ti^{4+}$  o  $Zr^{4+}$ ) se mueve a una nueva posición (arriba o abajo) a lo largo de la dirección del campo aplicado (figura 1.0)

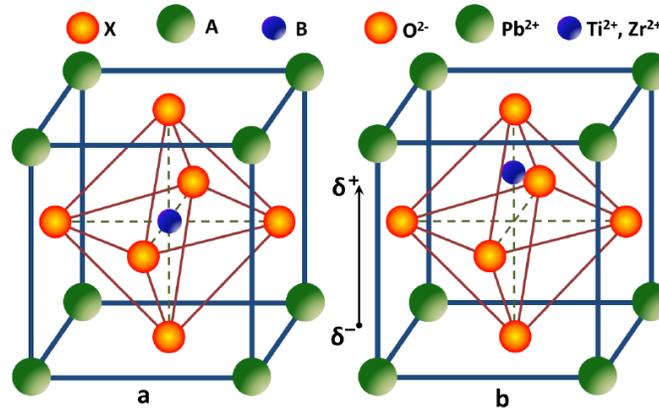


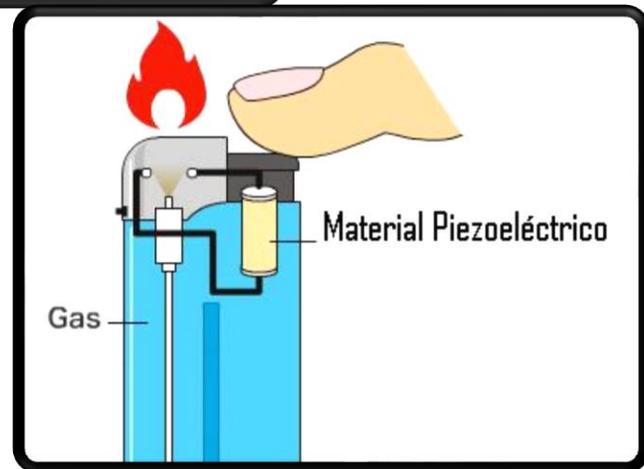
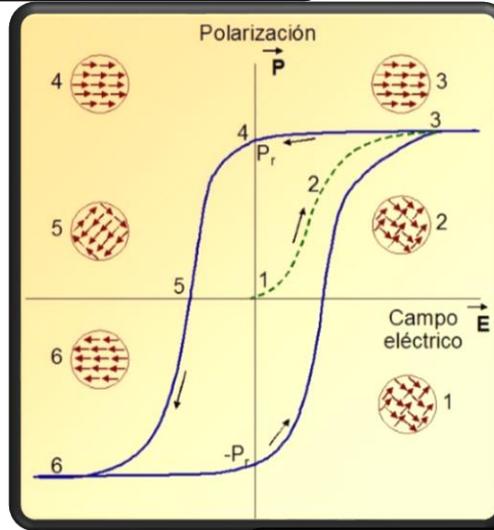
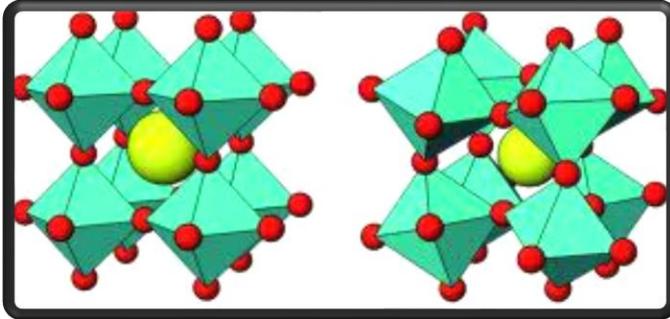
Figura 1.0 Estructura tipo Perovskita y comportamiento para PZT, donde a) posición del ion tetravalente sin presencia de campo eléctrico y b) movimiento del ion tetravalente en dirección de campo eléctrico aplicado.<sup>1</sup>

El PZT se considera como uno de los materiales piezoeléctricos más importantes. Sin embargo, el óxido de plomo es tóxico, y su riesgo aumenta aún más debido a la volatilización de este a altas temperaturas, particularmente durante la calcinación y sinterización donde se llega a temperaturas entre 800-1000 °C. Debido a esto, la investigación y el desarrollo de materiales piezoeléctricos sin plomo ha sido un tema prioritario en los últimos años debido a la prohibición / restricción del uso de materiales tóxicos a base de plomo (Pb) en varios países alrededor del mundo.<sup>4</sup>

Como ejemplo, en México, a partir del 2014 se presentó la “NORMA Oficial Mexicana NOM-004-SSA1-2013, Salud ambiental: Limitaciones y especificaciones sanitarias para el uso de los compuestos de plomo”. En esta norma se prohíbe el uso de este elemento en todo tipo de materiales que puedan entrar en contacto con el ser humano, tuberías que puedan contaminar el agua, materiales cerámicos o vítreos que puedan contener alimentos, etc. También restringen el uso del mismo en el ámbito científico, siendo limitados a ciertos casos, y resaltando que su uso quedará bajo la supervisión de otras normas que lo regulen.

Algunos de los sistemas piezoeléctricos sin plomo desarrollados se basaban en titanato de bismuto sódico (BNT), titanato de bismuto potasio (BKT), etc. Los principales inconvenientes de estos sistemas han sido el intervalo de temperatura de sinterización, las propiedades piezoeléctricas bajas, que son materiales altamente corrosivos, y/o que, al contener elementos volátiles, es difícil mantener la estequiometría durante el proceso de síntesis y, por lo tanto, la pureza del producto final.<sup>5</sup>

Es por eso que ahora se buscan nuevos compuestos libres de plomo que asemejen o incluso superen las propiedades piezo/ferroeléctricas de este compuesto y sus derivados.



---

## *Capítulo II.*

# *Marco Teórico*

---

Los materiales cerámicos se dividen en dos grandes grupos: las cerámicas tradicionales y cerámicas técnicas o avanzadas. Las cerámicas tradicionales se pueden definir como aquellas que se basan en silicatos, entre los que se encuentran el cemento, los productos arcillosos y los refractarios. La cerámica tradicional se produce en grandes volúmenes y constituye un mercado importante, ya que estos se elaboran con materias primas de depósitos naturales como los materiales arcillosos.

El segundo grupo, las cerámicas técnicas o avanzadas, se fabrican con materias primas artificiales que han sufrido un importante procesamiento químico para lograr una alta pureza y una mejora de sus características físicas. Por lo tanto, se desarrollan con métodos más avanzados. Entre estos materiales destacan los carburos, nitruros, boruros, óxidos puros y una gran variedad de cerámicas con aplicaciones magnéticas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, superconductoras, entre otras. Estas cerámicas poseen excelentes propiedades mecánicas en condiciones extremas de tensión, alta resistencia al desgaste o excelentes propiedades fisicoquímicas, además de una resistencia excepcional a altas temperaturas y ambientes corrosivos.<sup>6</sup> Todas las propiedades derivadas se ven afectadas por el tipo de síntesis y las condiciones bajo las que se trabajen. Conforme a esto, el mismo compuesto obtiene diferentes aplicaciones dependiendo de su procesamiento, como se verá en los resultados en este trabajo.

## **2.1 Métodos de síntesis**

### **2.1.1 Estado Sólido o Método Convencional**

El método de estado sólido es el proceso más estudiado y utilizado para realizar compuestos sólidos inorgánicos. Esta forma de síntesis se explica en dos pasos: preparación de la mezcla y proceso térmico.

En la primera etapa, los reactivos a utilizarse se mezclan, por lo general utilizando un mortero de ágata (ya que estos idealmente no contienen poros, son fáciles de limpiar; por ende, no contaminan al compuesto deseado).

En este proceso se recomienda utilizar compuestos que presenten una pureza conocida y relativamente alta (por arriba de 90% siempre y cuando se considere qué compuestos representan dichas impurezas) y no sean inestables en el ambiente de trabajo, es decir compuestos que no presenten alta volatilidad o que sean higroscópicos. Es por esto que en la mayoría de los casos se recomienda el uso de precursores en su forma de óxidos o carbonatos, dándoles un pretratamiento térmico para evitar la formación de conglomerados derivado de la humedad del ambiente.<sup>7</sup>

Una vez mezclados, tradicionalmente con ayuda de un solvente orgánico (por lo general se utiliza acetona), comienza la segunda etapa, el tratamiento térmico. En este proceso, se lleva a cabo un fenómeno conocido como cristalización.

La cristalización se produce durante un cambio de fase y se acompaña de un efecto térmico. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas: *primeros cristales* y *crecimiento*. La primera comienza en un punto donde las fases no están en equilibrio, condición que se ve favorecida por varios factores como la pared del crisol, impurezas, etc. Este paso consiste en la aparición dentro de la mezcla de reacción de los primeros cristales del compuesto a sintetizar, o una fase de estos. Posteriormente, el crecimiento tiene lugar en varias etapas: reorganización de los átomos, adsorción en la superficie del sólido, difusión y fijación de los átomos en sus sitios finales. Por lo tanto, capas sucesivas se agregan en las caras del cristal que ve aumentar su volumen.<sup>8</sup>

Mientras este proceso ocurre, a nivel práctico lo que se realiza son etapas de calentamiento, en donde se recomienda utilizar una meseta de precalentamiento antes de llegar a la temperatura de síntesis con la intención de permitir la descomposición de los reactivos de partida y eliminar los productos volátiles como el  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Esto evitará errores experimentales como la proyección de los reactivos dentro de la mufla por realizar un calentamiento violento.

### 2.1.2 Método Pechini

Otro método utilizado en la síntesis de materiales cerámicos es una variante del sol-gel, conocida como método Pechini. Se trata de un método utilizado originalmente para la síntesis de titanatos y niobatos de alcalinotérreos que, posteriormente, ha sido utilizado a gran escala en distintas síntesis de materiales.<sup>9</sup>

El método Pechini se basa en la creación de complejos estables entre los metales deseados y ácidos orgánicos capaces de realizar un efecto quelato, tales como los ácidos hidroxicarboxílicos como el ácido cítrico, generando una resina precursora polimérica en donde se distribuyen homogéneamente los cationes metálicos. A su vez se evita que se formen conglomerados y/o que se precipiten estos dentro del sistema con ayuda de un diol (como el etilenglicol), el cual participa en la reacción de poliesterificación para formar una red polimérica.

Posteriormente, la resina obtenida se calcina, liberando la parte orgánica al ambiente en forma de dióxido de carbono, y obteniendo una mezcla de óxidos inorgánicos, los cuales se sinterizan para obtener el cerámico deseado. Este método permite obtener partículas de tamaño homogéneo y pequeño, alcanzo incluso los nm a temperaturas menores al método convencional por estado sólido.

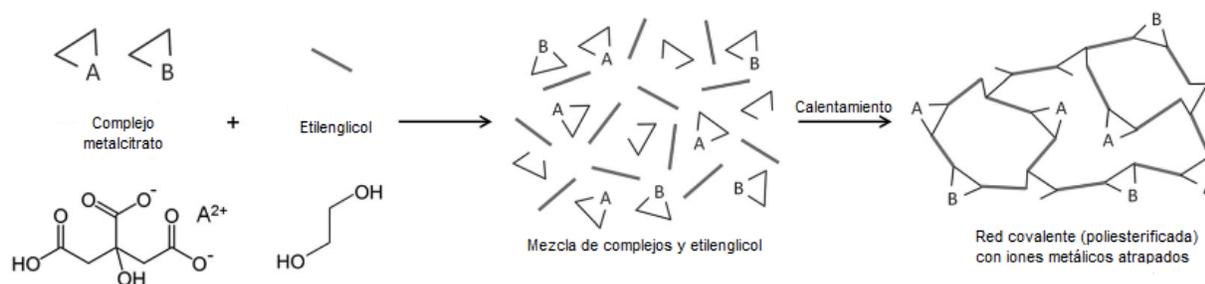


Figura 2.0 Proceso que ocurre durante el método Pechini.<sup>10</sup>

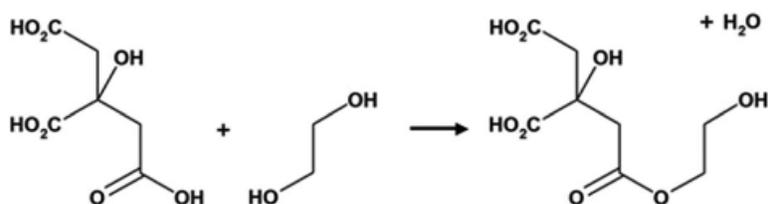


Figura 3.0 Reacción de transesterificación que ocurre entre el ácido cítrico y etilenglicol.<sup>10</sup>

Los pasos esenciales del método para la formación de complejos polimerizables se presentan en la figura 2.0. Se introducen sales metálicas en el etilenglicol (EG) después de la disolución del ácido cítrico (CA), que se añade en exceso para formar un complejo de metal-citrato.<sup>10</sup>

Luego, la temperatura debe aumentarse entre 100-130 °C para acelerar la formación de poliéster debido a la reacción entre el ácido cítrico libre y el etilenglicol (figura 3.0). En este momento se dará la formación de un gel, y será entonces cuando la temperatura se aumente más para eliminar el exceso de etilenglicol. La sustancia obtenida debe tratarse a 450-600 °C para oxidar la materia orgánica introducida al sistema.

Los polvos que resultan de este tratamiento contienen una mezcla de óxidos metálicos distribuidos homogéneamente, o, a veces, un compuesto intermedio de una sola fase con la estequiometría adecuada de los iones metálicos. La idea básica de este enfoque es utilizar la polimerización in situ de monómeros introducidos en solución además de los cationes metálicos requeridos.<sup>11</sup>

### **2.1.3 Tratamiento del Producto**

#### **➤ Molienda**

La molienda es un proceso físico que permite romper las aglomeraciones que se forman al sintetizar un compuesto, obteniendo un producto de menor tamaño de grano y más homogéneo. En este proceso, el material a tratar experimenta una tensión mecánica debido a la compresión dentro del molino y también al material auxiliar que se introduce con este fin. Este material puede variar dependiendo el uso que se le quiera dar al polvo resultante, ya sean bolas o barras.<sup>12</sup> Uno de los instrumentos más utilizados para este fin es el molino planetario (figura 4.0 izquierda). En este, se utilizan perlas de zirconia las cuales giran al aplicarse una aceleración centrífuga, triturando al producto por compresión e impacto entre estas y el polvo (figura 4.0 derecha) en un medio seco o con ayuda de un disolvente auxiliar.<sup>13</sup>

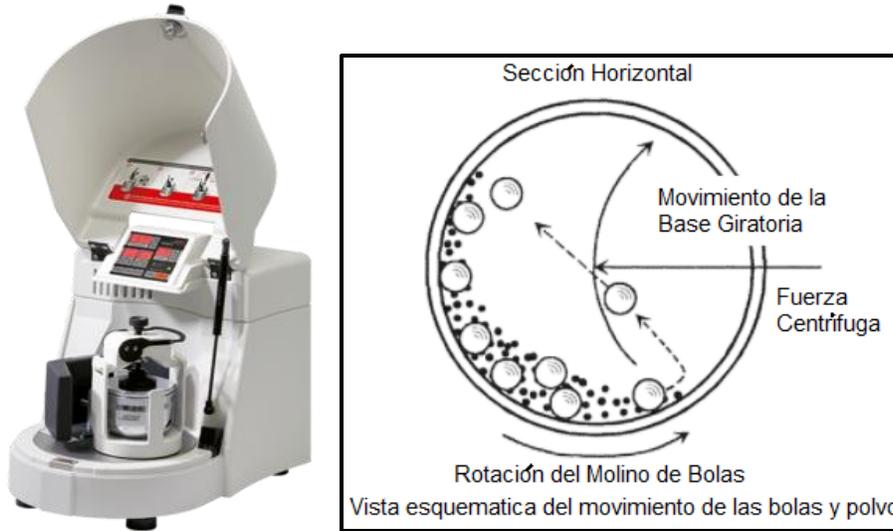


Figura 4.0 Molino planetario (izquierda) y diagrama de movimiento dentro del molino (derecha).

➤ **Sinterización**

La sinterización es una técnica de procesamiento utilizada para producir materiales y componentes de densidad controlada a partir de polvos de metal o cerámica, mediante la aplicación de energía térmica. Este proceso se clasifica en el elemento de síntesis/procesamiento entre los cuatro elementos básicos de la ciencia e ingeniería de materiales, mostrados en la figura 5.0.<sup>14</sup>

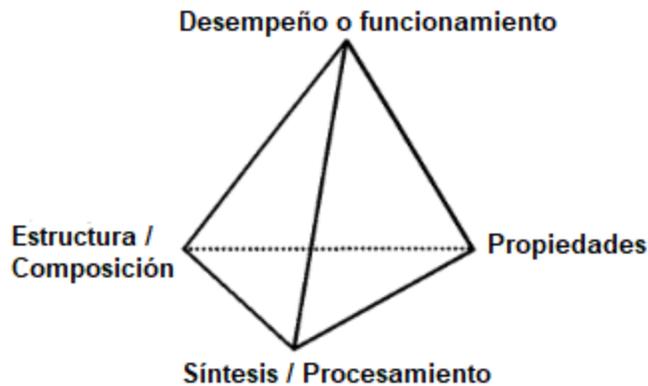


Figura 5.0 Elementos básicos de la ciencia e ingeniería de materiales.

La fuerza impulsora de la sinterización es la reducción de la energía interfacial total. Esta energía se expresa como  $\gamma A$ , donde  $\gamma$  es la energía superficial (interfaz) específica y  $A$  el área total de la superficie (interfaz) del producto compacto. La reducción de la energía total se puede expresar como  $\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A$

El cambio en la energía interfacial ( $\Delta\gamma$ ) se debe a la densificación y el cambio en el área interfacial ( $\Delta A$ ) se debe al engrosamiento del grano. Para la sinterización en estado sólido,  $\Delta\gamma$  está relacionado con el reemplazo de interfaces sólido/vapor (superficie) por interfaces sólido/sólido. Como se muestra esquemáticamente en la figura 6.0, la reducción de la energía interfacial total se produce a través de la densificación y el crecimiento del grano, los fenómenos básicos de la sinterización.<sup>14</sup>

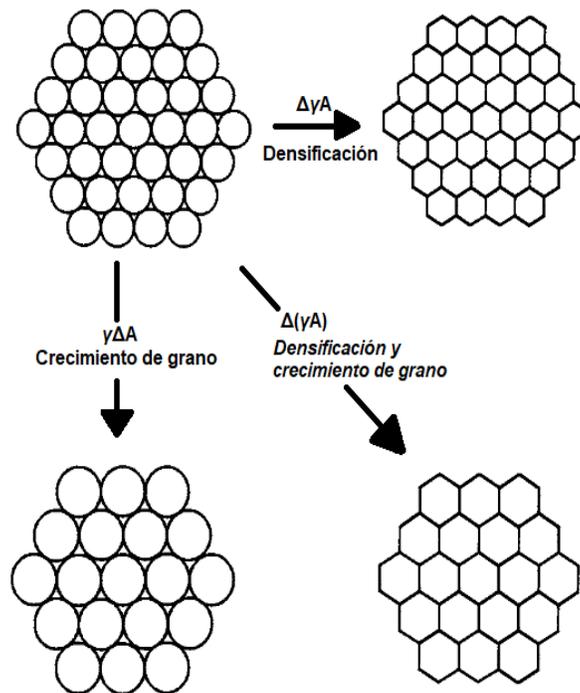


Figura 6.0 Fenómenos internos del material que ocurren durante el proceso de sinterización.

<b>Variables relacionadas al material</b>	<b>Variables relacionadas al proceso</b>
Forma	Temperatura
Tamaño	Tiempo
Aglomeraciones	Presión
Composición	Rampa de calentamiento y enfriamiento
Impurezas	Otras condiciones ambientales
Homogeneidad	

Tabla 1.0 Variables en el proceso de sinterización.

En la tabla 1.0 se encuentran las variables asociadas a la optimización de la sinterización de materiales cerámicos. Por esto, la molienda, es un paso determinante en el tratamiento de estas muestras cerámicas.

## **2.2 Técnicas de Caracterización de las Muestras**

### **2.2.1 Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica poderosa, no destructiva, para caracterizar materiales cristalinos. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones preferenciales de los cristales (textura) y otros parámetros estructurales, así como también el tamaño medio de grano, la cristalinidad, la deformación y los defectos del cristal. Las señales de difracción se producen por interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersos en ángulos específicos desde cada conjunto de planos en una muestra. Las intensidades máximas están determinadas por las posiciones atómicas dentro de los planos de la red. El patrón de difracción es la huella digital de arreglos atómicos periódicos en un material dado. Una búsqueda en línea de una base de datos estándar para patrones de difracción de rayos X permite una rápida identificación de fase para una gran variedad de muestras cristalinas.<sup>15</sup>

Los cristales son conjuntos regulares de átomos, mientras que los rayos X se consideran ondas de radiación electromagnética. Esta técnica se basa en que los átomos de cristal dispersan los rayos X incidentes, principalmente a través de la interacción con los electrones de los átomos. Este fenómeno se conoce como dispersión elástica; el electrón se conoce como el dispersor. Una matriz regular de dispersores produce una matriz regular de ondas esféricas. En la mayoría de las direcciones, estas ondas se cancelan entre sí a través de una interferencia destructiva, sin embargo, agregan constructivamente en algunas direcciones específicas, según lo determina la ley de Bragg:<sup>16</sup>

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda$$

Teniendo en cuenta esta ley y los parámetros de red, se tiene la relación entre la distancia interplanar ( $d$ , o también conocido como  $d_{hkl}$ ) y las distancias de celda  $a$ ,  $b$  y  $c$  junto con los índices de Miller de dicho plano:

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

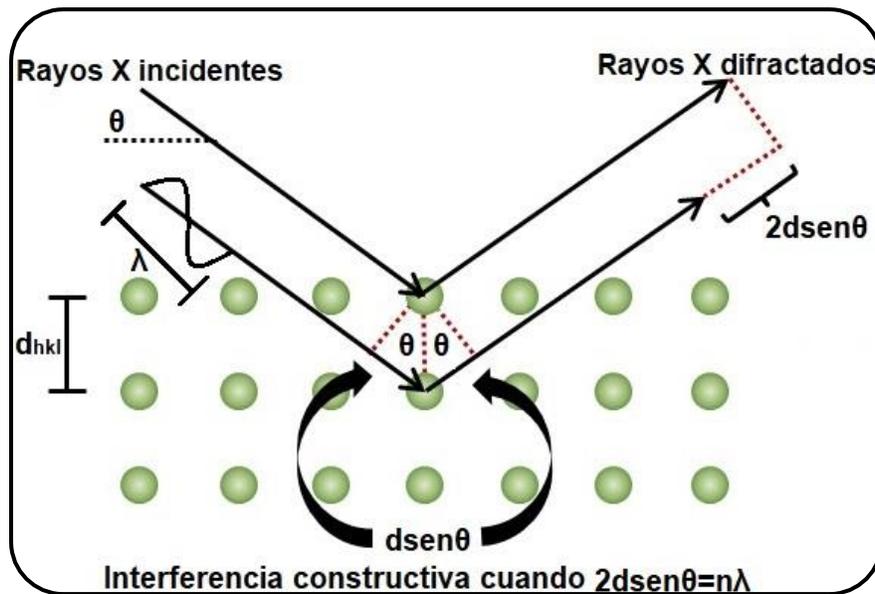


Figura 7.0 Representación gráfica de la Ley de Bragg para difracción de rayos X.

La figura 7.0 muestra una representación gráfica de la ley de Bragg: el principio de la difracción de rayos X, donde  $d$  es el espacio entre los planos de difracción,  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $n$  es un número entero y representa el orden de la reflexión (generalmente  $n=1$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz. Las direcciones específicas aparecen como puntos en el patrón de difracción llamados reflejos. En consecuencia, los patrones de difracción de rayos X son el resultado de ondas electromagnéticas que inciden en una matriz regular de dispersores. Los rayos X se utilizan para producir el patrón de difracción porque su longitud de onda,  $\lambda$ , es a menudo del mismo orden de magnitud que el espaciado,  $d$ , entre los planos cristalinos (1-100 angstroms).

➤ **Estructuras Cristalinas**

Los cristales están formados por arreglos regulares de átomos en tres dimensiones; estos arreglos se representan mediante una unidad repetida denominada celda unitaria.

La celda unitaria (figura 8.0) se define como la unidad repetitiva más pequeña que muestra la simetría completa de la estructura cristalina. Esta se describe por su forma y tamaño, teniendo longitudes axiales  $a$ ,  $b$  y  $c$  junto con sus ángulos interaxiales correspondientes  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ . Este conjunto de información sobre la celda unitaria es conocido como parámetros de red.<sup>17</sup>

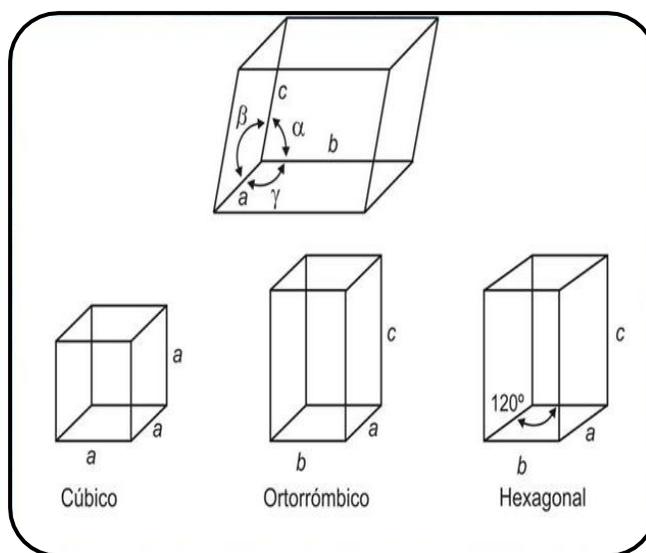


Figura 8.0 Celdas unitarias y parámetros de red.

Estos sólidos cristalinos, o cristales, tienen estructuras internas distintivas que a su vez conducen a superficies o caras planas distintivas. Las caras se cruzan en ángulos característicos de la sustancia. Cuando se expone a los rayos X, cada estructura también produce un patrón distintivo que se puede utilizar para identificar el material. Los ángulos característicos no dependen del tamaño del cristal; sino que reflejan la disposición espacial repetida regular de los átomos, moléculas o iones que compongan al material.

Existen 14 tipos de celdas unitarias, también llamadas Redes de Bravais, para sistemas cristalinos en 3 dimensiones, las cuales se distribuyen entre siete sistemas de cristalinos. Estas son las siete formas de celdas unitarias independientes que son posibles en estructuras de cristal tridimensionales. Seis de estas formas están estrechamente relacionadas entre sí y son cúbicas o pueden derivarse distorsionando un cubo de varias formas. Así, si un eje,  $c$ , tiene una longitud diferente a los demás, la forma es tetragonal; si los tres ejes son diferentes, la forma es ortorrómbica. Si, ahora, uno de los ángulos,  $\beta$ , no es de  $90^\circ$ , la forma es monoclinica, mientras que si los tres ángulos difieren de  $90^\circ$ , la forma es triclinica. Finalmente, si el cubo se estira o se comprime a lo largo de la diagonal del cuerpo de modo que los tres ángulos permanezcan iguales, pero diferentes de  $90^\circ$ , la forma es trigonal. La forma restante de la celda unitaria es hexagonal. La información de los 7 sistemas cristalinos y sus respectivas redes de Bravais se encuentran en la figura 9.0.<sup>18</sup>

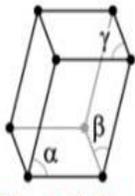
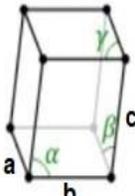
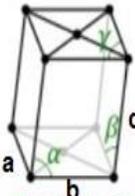
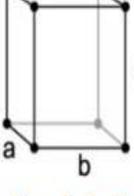
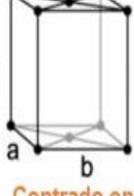
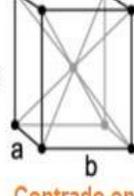
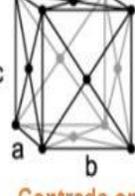
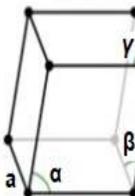
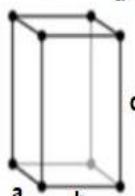
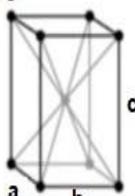
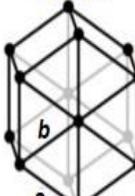
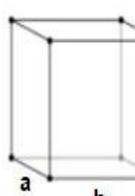
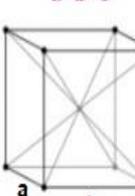
$a \neq b \neq c$  <b>Simple (aP)</b> $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		$a \neq b \neq c$  <b>Simple (mP)</b>		$a \neq b \neq c$  <b>Centrado en la base (mS)</b>		$a \neq b \neq c$  <b>Simple (oP)</b>		$a \neq b \neq c$  <b>Centrado en la base (oS)</b>		$a \neq b \neq c$  <b>Centrado en el cuerpo (oI)</b>		$a \neq b \neq c$  <b>Centrado en las caras (oF)</b>	
<b>Triclinica (a)</b>		<b>Monoclinica (m) <math>\alpha \neq 90^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ</math></b>				<b>Ortorrómbica (o) <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></b>							
$a=b \neq c$  <b>Simple (hR)</b> $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		$a = b \neq c$  <b>Simple (tP)</b>		$a = b \neq c$  <b>Centrado en el cuerpo (BCT o tI)</b>		$a=b \neq c$  <b>Simple (hP)</b> $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		$a=b=c$  <b>Simple (cP)</b>		$a=b=c$  <b>Centrado en el cuerpo (BCC o cI)</b>		$a=b=c$  <b>Centrado en las caras (FCC o cF)</b>	
<b>Romboédrica</b>		<b>Tetragonal (t) <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></b>				<b>Hexagonal (h)</b>		<b>Cúbica (c) <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math></b>					

Figura 9.0 Características de las 14 redes de Bravais distribuidas en los 7 sistemas cristalinos.

Con la información otorgada por las redes de Bravais es posible determinar la densidad teórica del material deseado, siempre y cuando se conozca a qué sistema cristalino pertenece. En la tabla 2.0 se encuentran las fórmulas con las cuáles obtener el volumen de la celda.

Sistema Cristalino	Fórmula para cálculo de volumen de celda
Cúbico	$a^3$
Tetragonal	$a^2c$
Ortorrómbico	$abc$
Romboédrico	$a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$
Hexagonal	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$
Monoclínico	$abc * \text{sen}\beta$
Triclínico	$abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

Tabla 2.0 Fórmulas para el cálculo de volumen de los 7 sistemas cristalinos.

Teniendo este valor, sólo es necesario sustituirlo en la siguiente fórmula:

$$\text{Sabido que } \rho = \frac{m}{V}$$

Donde  $V$  será igual a la fórmula acorde al sistema cristalino y su celda unitaria

$$\text{Y donde } m = \frac{(\# \text{Átomos en la celda})(\text{masa atómica})}{N_A}$$

$$\text{Por lo que } \rho = \frac{(\# \text{Átomos en la celda})(\text{masa atómica})}{(N_A)(V)}$$

### **2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía es una técnica no destructiva que se utiliza para visualizar estructuras que no se observan a simple vista. Su propósito principal es formar una imagen del área que se pretende analizar. La técnica de microscopía permite la visualización de la morfología, así como fases secundarias presentes en la muestra. Esto dependerá de las características a utilizarse por la técnica.<sup>15</sup>

Entre las diversas formas de clasificar las técnicas de microscopía, una de ellas se relaciona con la fuente de excitación de la muestra. Actualmente, las tres técnicas de microscopía más utilizadas (microscopía óptica, microscopía electrónica y microscopía de sonda) utilizan luz, electrones y una sonda como fuentes de excitación, respectivamente.

Cuando la fuente de excitación golpea la muestra, tienen lugar varios tipos de interacciones que dan como resultado la emisión de diferentes señales. En algunos casos, estas señales se emiten desde el mismo lado en el que incide la fuente de excitación de la muestra y se denominan señales dispersas. En otros casos, las señales se emiten desde el lado opuesto al que incide la fuente de excitación de la muestra y se denominan señales transmitidas. Con una fuente de excitación electrónica, la técnica dedicada a capturar señales transmitidas se llama microscopía electrónica de transmisión, y la técnica que captura señales dispersas se llama microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) consta de dos partes principales: la columna y el receptor (figura 10.0). La columna es la extensión que atraviesan los electrones desde su emisión hasta llegar a la muestra, donde los detectores instalados capturarán las señales dispersas resultantes de la interacción entre los electrones y la muestra. Los detectores son transductores de energía que transforman un tipo de señal en una señal eléctrica, que se envía al gabinete de control. El receptor dispone de sistemas electrónicos capaces de cuantificar las señales eléctricas enviadas por los detectores y convertirlas en información analizable como imágenes y gráficos.<sup>19</sup>

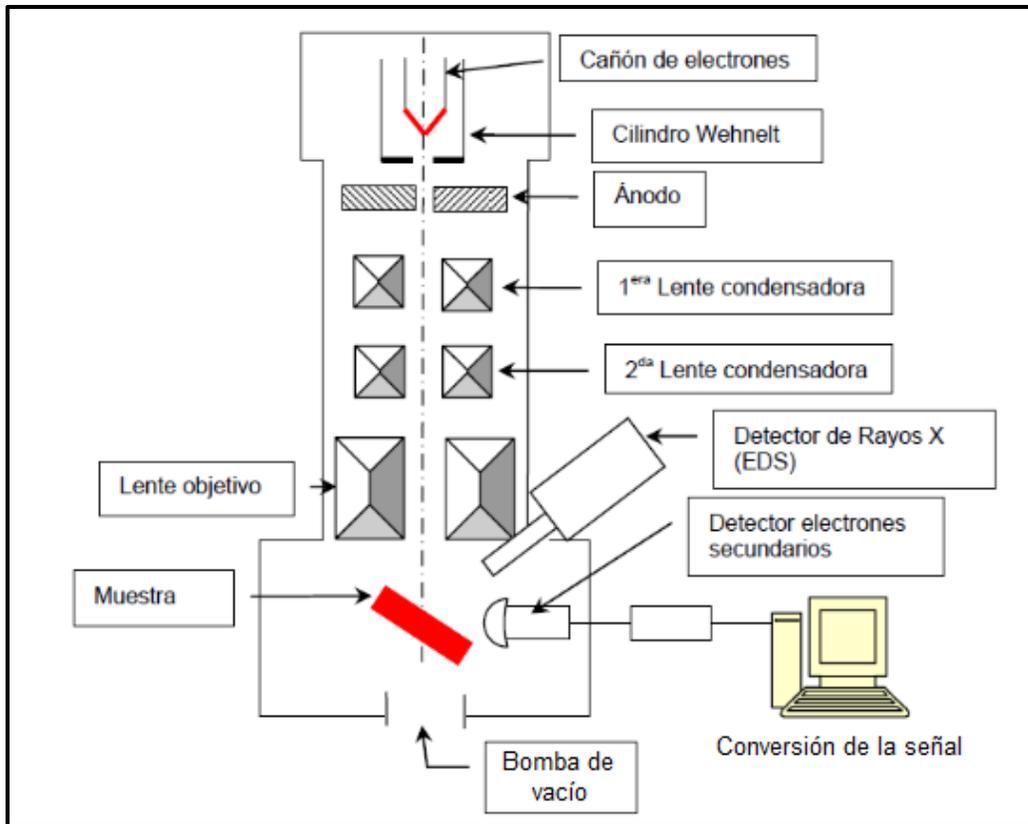


Figura 10.0 Esquema de la composición del microscopio electrónico de barrido.

Como se observa en la figura 10.0, uno de los análisis complementarios que se obtienen a través del microscopio electrónico de barrido, es la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés).

Este es un método estándar para identificar y cuantificar composiciones elementales en una muestra pequeña de incluso unos pocos micrómetros cúbicos. En un microscopio debidamente equipado, los átomos de la superficie son excitados por el haz de electrones, emitiendo así longitudes de onda específicas de rayos X que son características de la estructura atómica de los elementos. Por otro lado, un detector de dispersión de energía es un dispositivo de estado sólido que discrimina entre energías de rayos X analiza las emisiones de rayos X. Se asignan los elementos apropiados, dando así la composición de los átomos en la superficie de la muestra. Este procedimiento se denomina espectroscopía de rayos X de dispersión de energía, o EDS, y es útil para analizar la composición de la superficie de una muestra.<sup>20</sup>

Esta técnica utiliza un detector sólido con propiedades semiconductoras para acumular rayos X de todas las longitudes de onda producidas a partir de la muestra. La composición química se determina comparando las intensidades de los rayos X característicos del material con intensidades de composición conocida (estándares). Los recuentos deben corregirse para los efectos de la matriz (es decir, absorción y fluorescencia secundaria). Aunque las sondas de electrones tienen la capacidad de analizar la mayoría de los elementos, no pueden detectar los más ligeros (es decir, H, He y en ocasiones Li).<sup>21</sup>

## **2.3 Materiales Electrocerámicos**

### **2.3.1 Materiales Dieléctricos**

Los materiales se clasifican en tres categorías según su capacidad para permitir la migración de cargas eléctricas a través de ellos. Estas categorías son: conductores, semiconductores y aislantes. El rendimiento eléctrico de los materiales es de gran importancia ya que el avance tecnológico y la vida cotidiana se basan en la distribución segura y fácil de usar de la energía eléctrica. Por ello, tanto los conductores como los aislantes son necesarios, mientras que numerosos dispositivos electrónicos y la era de la informática se basan en materiales semiconductores.<sup>22</sup>

Los términos “materiales dieléctricos y materiales aislantes” se utilizan como equivalentes absolutos, aunque los materiales dieléctricos representan una clase más amplia. Los dieléctricos son materiales que pueden polarizarse bajo la influencia de un campo eléctrico y dentro de ellos puede existir un campo electrostático. Los aislantes son materiales dieléctricos que se utilizan para prohibir corrientes de fuga o flujo de carga en dispositivos eléctricos. Los dieléctricos son materiales de baja conductividad, con un intervalo de banda de energía, generalmente superior a 3 eV.<sup>23</sup>

Al poner un material dieléctrico dentro de un campo eléctrico, las cargas positivas se orientan a la dirección del campo, mientras que las cargas negativas en dirección opuesta. Por lo tanto, se produce una separación de cargas positivas y negativas en cada volumen elemental del material, mientras que el dieléctrico permanece neutral en total. Durante este proceso, los electrones se desplazan de sus posiciones de equilibrio a distancias más cortas que los diámetros atómicos, y obviamente no hay migración de carga macroscópica, como sucedería en el caso de un conductor.

### **2.3.2 Materiales Ferroeléctricos**

Los materiales ferroeléctricos se definen como materiales dieléctricos en los que la polarización es permanente, incluso después de eliminar el campo eléctrico aplicado. Además, la dirección del momento dipolar se modifica invirtiendo el campo eléctrico aplicado.<sup>24</sup> Este tipo de materiales se utilizan para recolectar energía eléctrica permitiendo su uso en dispositivos electrónicos de baja potencia, ya que exhiben polarización conmutable (es decir, cambio en los dominios al aplicar un campo eléctrico), además de excelentes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. La característica más importante de los materiales ferroeléctricos, en el contexto de la recolección de energía, es su capacidad para generar energía eléctrica a partir de un cambio de temperatura dependiente del tiempo.<sup>25</sup>

Los materiales ferroeléctricos tienen polarización espontánea, y esto varía con el campo eléctrico externo, por lo que, en una curva de polarización contra campo eléctrico, se muestra un ciclo de histéresis (figura 11d y figura 13.0). Sin embargo, la ferroelectricidad se da solo por debajo de la temperatura de Curie ( $T_C$ ). Por encima de esta, la ferroelectricidad desaparece y se muestra la paraelectricidad.<sup>24</sup>

#### ➤ Ciclos de Histéresis

Para definir de mejor forma el ciclo de histéresis, se analizarán un poco más acerca de los diagramas P-E de manera general. Estos diagramas son un gráfico que representa a la carga o polarización (P) desarrollada, contra el campo eléctrico aplicado a ese

dispositivo (E) a una frecuencia dada. Existen varios tipos de ciclos, dados por el comportamiento de los materiales analizados, entre los que se encuentran<sup>26</sup>:

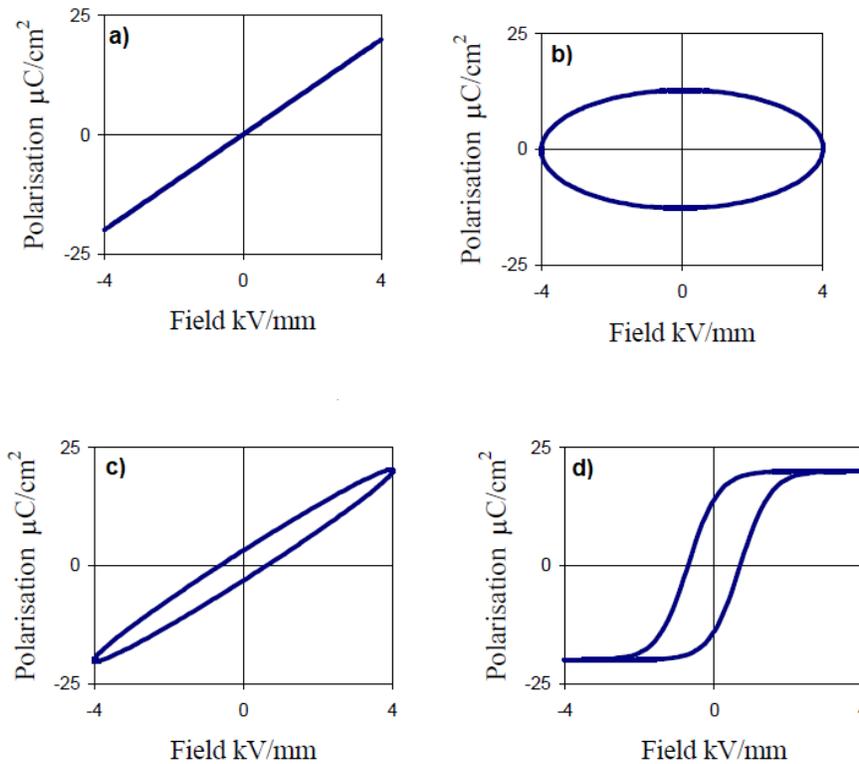


Figura 11.0 Tipos de respuesta en un diagrama P-E.<sup>11</sup>

- El ciclo para un capacitor lineal ideal es una línea recta cuyo gradiente es proporcional a la capacitancia (figura 11a).
- Para una resistencia ideal, la corriente y el voltaje están en fase, por lo que el ciclo P-E es un círculo con el centro en el origen (figura 11b).
- Si estos dos componentes se combinan en paralelo, obtenemos el ciclo P-E en la figura 11c, que en efecto es un capacitor con pérdidas<sup>27</sup>, más adelante se ahondará sobre este tipo de respuestas.
- Por último, cuando se obtiene un ciclo P-E como el de la figura 11d, se habla de un ciclo ferroeléctrico.

Los parámetros que definen la calidad de un material ferroeléctrico son la polarización espontánea o de saturación ( $P_s$ ), la polarización remanente ( $P_r$ ), el campo eléctrico coercitivo ( $E_c$ ) y el área encerrada en el ciclo de histéresis. Para explicar sobre estos parámetros, se profundizará en los pasos que construyen al ciclo de histéresis ferroeléctrico, comenzando por los dominios que presentan los materiales.

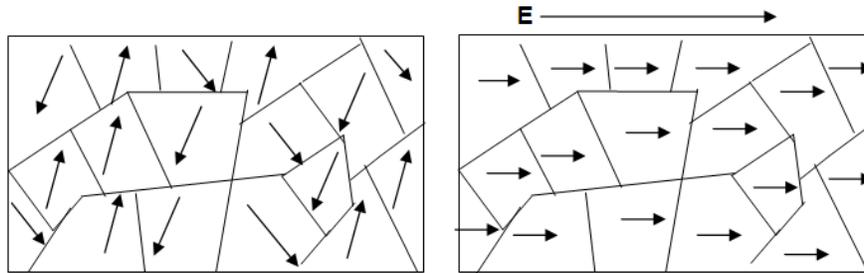


Figura 12.0 Dominios antes (izquierda) y después (derecha) de aplicar un campo eléctrico.

#### ➤ Dominios Ferroeléctricos

Un dominio es una región que presenta una polarización espontánea homogénea y uniforme. Este efecto es una interacción de intercambio entre electrones no apareados, los cuales van a interactuar entre sí (entre electrones entre dos átomos) y se alinearán en una pequeña región con la dirección del campo (figura 12.0 izquierda).<sup>28</sup>

Estas pequeñas zonas se verán afectadas al aplicar un campo eléctrico (figura 12.0 derecha), como ocurre en el análisis con diagramas P-E, para dar paso a la captura de señales y construcción del ciclo.<sup>26</sup>

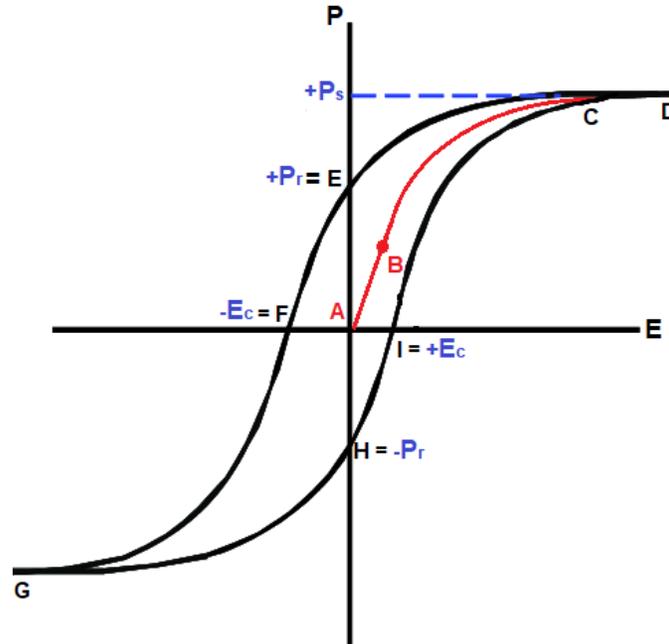


Figura 13.0 Ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico.

A valores pequeños de campo eléctrico aplicado, la polarización aumenta linealmente con la amplitud del campo (segmento AB en figura 13.0). En esta región, el campo no es lo suficientemente fuerte como para redirigir a los dominios con una dirección de polarización diferente a este.

A medida que aumenta el campo, el orden de los dominios con una dirección de polarización diferente comenzará a cambiar hacia la dirección del campo, aumentando rápidamente la polarización medida (segmento BC). Una vez alineados todos los dominios (punto C), el comportamiento vuelve a ser de forma lineal hasta llegar al punto de saturación en el punto D.

La polarización espontánea ( $P_s$ ) se suele tomar como la intersección entre el eje de polarización con el segmento lineal extrapolado CD. Estrictamente hablando, en materiales policristalinos nunca se alcanza una polarización espontánea igual a la de un monocristal, por lo que es más correcto hablar de polarización *saturada*.

Cuando se elimina el campo eléctrico y/o comienza a disminuir, este cambio en las condiciones puede nuclear nuevos dominios, ahora inversos. Esto provocará que, al llegar a un campo  $E = 0$  (punto E), la polarización sea diferente de 0. Este valor se define como polarización remanente ( $P_r$ ).

Ahora, para alcanzar un estado de polarización cero, el campo debe invertirse hasta llegar al punto F. Un mayor aumento del campo en la dirección negativa provocará una nueva alineación de dipolos (exactamente contraria a la obtenida en el punto D) y saturación en el punto G.

Por último, la intensidad del campo se debe reducir a cero (punto H) e invertirse una vez más para completar el ciclo. El campo necesario para llevar esta polarización remanente a cero, se denomina campo coercitivo,  $E_c$ . (punto I)

Esta explicación indica que, al obtener el ciclo completo, el área encerrada en este nos informa la energía necesaria para la polarización y cambio posterior de la orientación de los dipolos a la contraria.

Un ciclo de histéresis ideal debe ser simétrico, de modo que  $+E_C = -E_C$  y  $+P_R = -P_R$ . El campo coercitivo, la polarización espontánea/de saturación, la polarización remanente y la forma del ciclo pueden verse afectados por muchos factores, incluidos: el grosor de la muestra, la presencia de impurezas con carga, tensiones mecánicas, condiciones de preparación y tratamiento térmico.<sup>28</sup>

Hay que tener en cuenta que este tipo de análisis pueden arrojar falsos positivos, es decir, un ciclo de histéresis simple medido a una sola frecuencia no siempre es una evidencia sólida de ferroelectricidad en estructuras de baja dimensión, como películas delgadas o estructuras a nanoescala. La presencia de ferroelectricidad debe ser confirmada por otros métodos independientes como medidas piezoeléctricas o piroeléctricas. Los ciclos de histéresis de alta frecuencia están más estrechamente relacionados con los procesos ferroelétricos intrínsecos que los desarrollados a baja frecuencia.<sup>29</sup>

➤ Ciclos de Histéresis Tipo Conductivos (Banana)

Un error común a la hora de reportar resultados se da cuando se presentan “ciclos de histéresis de tipo banana” (Figura 14a) Esto se da debido a la posible fuga de corriente al utilizar este método. Las más grandes, en los materiales magnetoeléctricos, a menudo provienen de la valencia mixta de los iones magnéticos ( $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  en este caso), de las vacantes de oxígeno o de ambos. La histéresis magnética se mide sin contactos, mientras que la histéresis eléctrica requiere contactos metálicos que permitan la inyección de carga y el flujo de corriente real, por lo que se podrían estar observando ciclos de dieléctricos con pérdidas. Estos no proporcionan información acerca de las propiedades ferroeléctricas del material estudiado.<sup>27</sup> Este tipo de falsos positivos se nombraron de esta manera ya que, para obtenerlo, se utilizó un pedazo de cáscara de banana electroado con pasta de plata en el análisis (figura 14a y 14b), y se comparó con un compuesto ferroeléctrico,  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ , el cual es llamado "bananas" (figura 14c y 14d).

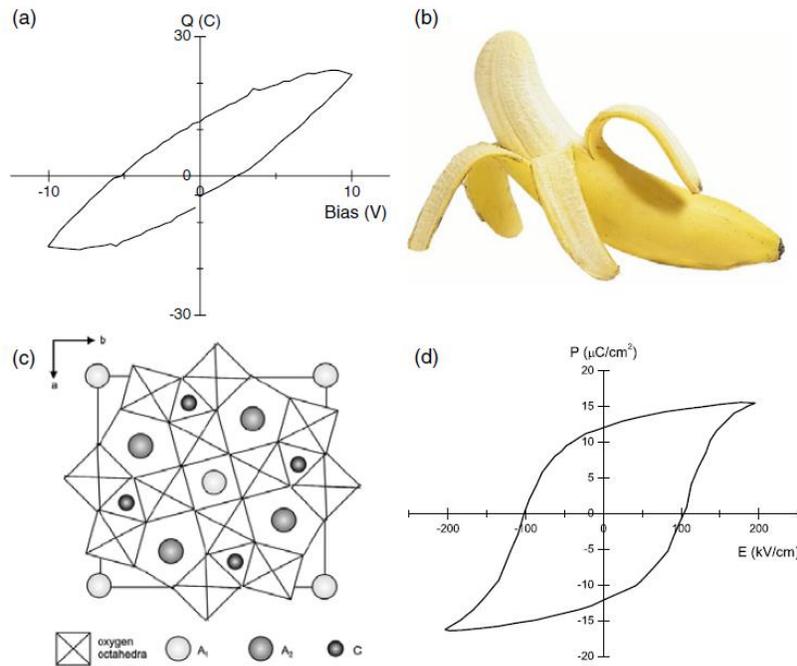


Figura 14.0 (a) Ciclo de carga versus voltaje típico de un dieléctrico con pérdidas, en este caso la piel de un plátano (b) electroado con pasta de plata. El ciclo de histéresis para un material verdaderamente ferroeléctrico como  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  (c) se muestra en la curva de histéresis ferroeléctrica (d) para el compuesto niobato de sodio y bario cerámico.<sup>27</sup>

➤ **Ferroeléctricos Relaxores**

Los ferroeléctricos relaxores son compuestos con una transición de fase difusa y relajación dieléctrica. Las características distintivas de los relaxores son la transición ferroeléctrica que se produce en un amplio intervalo de temperatura y la posibilidad de variar este intervalo de temperatura dentro de amplios límites modificando la composición del material. Como representante de los ferroeléctricos relaxores, se debe mencionar al  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) y las soluciones sólidas relacionadas.<sup>30</sup>

Se dice que un material es ferroeléctrico relaxor cuando la temperatura de Curie se convierte en una región, es decir, cuando su transición de fase entre ferroeléctrico y paraeléctrico tiene un intervalo apreciable y no solo es una caída rápida. Estos materiales también se caracterizan por tener una respuesta dieléctrica que se va reduciendo y desplazando hacia temperaturas mayores al incrementar la frecuencia del campo eléctrico aplicado en la medida. Este tipo de materiales presentan una polarización remanente débil en comparación de los materiales ferroeléctricos, por lo que sus aplicaciones cambian.<sup>31</sup>

**2.3.3 Materiales Piezoeléctricos**

La piezoelectricidad fue descubierta en 1880 por Jacques y Pierre Curie. Los hermanos Curie descubrieron que cuando se aplicaba una tensión a ciertos cristales como la turmalina, el cuarzo, el topacio y la sal Rochelle, aparecía una carga eléctrica, y su voltaje era proporcional a la tensión.<sup>32</sup>

El efecto piezoeléctrico se origina en la reordenación de las cargas netas. La manifestación de la corriente inducida por presión tiene su origen en el reordenamiento de cargas internas del material. En el estado de equilibrio, la disposición de las cargas dentro de la red del material es tal que la celda unitaria está descargada. Sin embargo, cuando el material se deforma mecánicamente, habrá una redistribución de la carga dentro de la celda unidad. Esta redistribución inducirá cargas netas en las caras de la celda unitaria y dará lugar a un momento dipolar.<sup>33</sup> Esta explicación se ilustra en la figura 15.0.

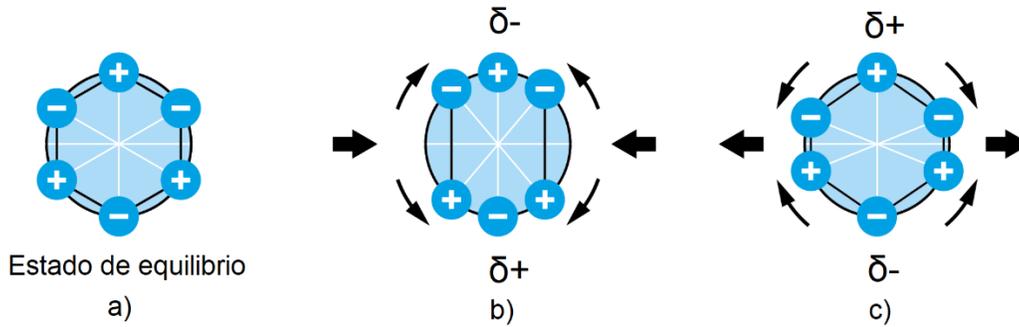


Figura 15.0 Ilustración esquemática de cómo funciona la piezoelectricidad. a) En equilibrio, las cargas de la celda unitaria se distribuyen de tal manera que no existe un momento dipolar neto. b) Cuando se comprime, surge un momento dipolar neto en la dirección vertical. c) Cuando se estira, surge un momento dipolar neto en la dirección horizontal.

Sin embargo, para que ocurra la polarización resulta necesario que no exista un centro de simetría. Aquellos que presentan una estructura cúbica o pseudocúbica, no podrán presentar esta propiedad o será de manera muy débil, tal y como lo ilustra la figura 16.0.<sup>33</sup>

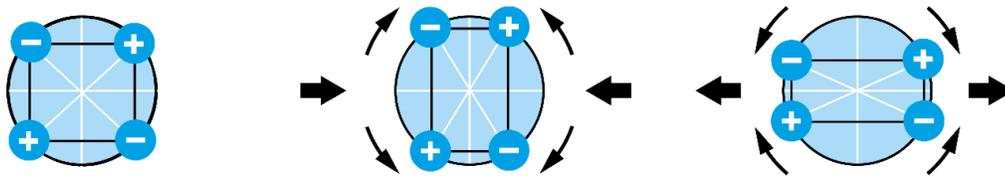


Figura 16.0 Ilustración esquemática de la distribución de carga en la celda unitaria de un material con un centro de simetría. Tanto en el estado de equilibrio como cuando se deforma mecánicamente, la distribución de carga es tal que nunca surge un momento dipolar neto.

### ➤ Métodos de Resonancia

El desempeño de los materiales piezoeléctricos se evalúa a través de una serie de parámetros que describen la eficiencia que poseen para lograr transformar energía mecánica en eléctrica. Estos valores están relacionados con la composición química de las cerámicas y, por ende, su estructura cristalina. A su vez, la “activación” del material a través de la polarización del mismo será un factor determinante al momento de obtener estos parámetros, teniendo en cuenta que es necesario trabajar bajo la temperatura de Curie ( $T_c$ ) del compuesto.<sup>32</sup>

Las cerámicas piezoeléctricas permiten diferentes modos de operación, 4 comúnmente reportados: longitudinal, radial, de espesor y de cizalla. Estos modos de funcionamiento aplican el acoplamiento entre el dominio mecánico y el eléctrico en varias direcciones.<sup>34</sup> En la figura 17.0 se presentan los modos de vibración, la forma del material en la que se analizan y qué constantes se obtienen.

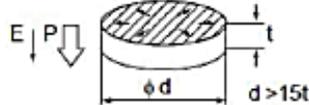
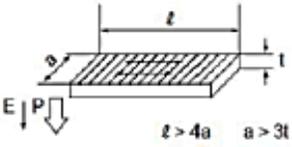
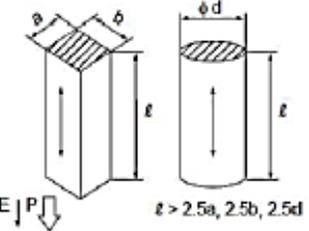
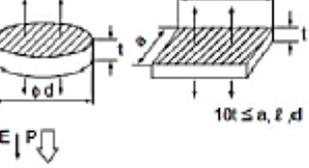
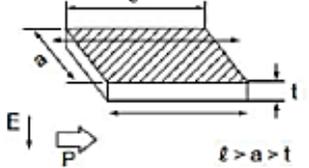
Modo de Vibración	Forma del material	Frecuencia de resonancia	Constantes piezoeléctricas					
			$k$	$d$	$g$	$Y^E$	$\epsilon^T$	$N$
Radial		$\frac{N_p}{d}$	$k_p$	$d_{31}$	$g_{31}$	$Y_{11}^E$	$\epsilon_{33}^T$	$N_p$
Longitudinal (eje 1)		$\frac{N_{31}}{l}$	$k_{31}$	$d_{31}$	$g_{31}$	$Y_{11}^E$	$\epsilon_{33}^T$	$N_{31}$
Longitudinal (eje 3)		$\frac{N_{33}}{l}$	$k_{33}$	$d_{33}$	$g_{33}$	$Y_{33}^E$	$\epsilon_{33}^T$	$N_{33}$
Espesor		$\frac{N_t}{t}$	$k_t$	$d_{33}$	$g_{33}$	$Y_{33}^E$	$\epsilon_{33}^T$	$N_t$
Cizalla		$\frac{N_{15}}{t}$	$k_{15}$	$d_{15}$	$g_{15}$	$Y_{44}^E$	$\epsilon_{11}^T$	$N_{15}$

Figura 17.0 Modos de vibración y constantes de cerámicas piezoeléctricas.<sup>35</sup>

Algunos materiales ferroeléctricos exhiben un efecto piezoeléctrico, como los actuadores piezoeléctricos, que convierten señales eléctricas en movimientos mecánicos, mientras que los sensores piezoeléctricos realizan el efecto inverso. Un transductor piezoeléctrico cumple con el requisito de interconversión de energías eléctricas y mecánicas.<sup>36</sup>

Los actuadores son dispositivos que pueden convertir la energía de entrada en energía mecánica. Existe una gran variedad de actuadores, dependiendo la energía de entrada: electromagnética, electrostática, térmica. Sin embargo, los actuadores piezoeléctricos presentan una salida de alta tensión, alta velocidad de respuesta y alta precisión al momento de controlar el desplazamiento. Gracias a estas ventajas, los actuadores piezoeléctricos han encontrado una amplia gama de aplicaciones, desde equipos de alta tecnología como la microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), hasta dispositivos de la vida diaria como cámaras digitales y teléfonos móviles.<sup>37</sup>

### **2.3.4 Materiales Multiferroicos**

Los materiales multiferróicos son materiales que exhiben propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas al mismo tiempo, y con esto, ofrecen la posibilidad de aplicaciones prácticas en nuevos dispositivos de memoria.  $\text{BiFeO}_3$  (BF) es un multiferróico magnetoeléctrico interesante ya que sus condiciones ordenadas ferroeléctricas y antiferromagnéticas tienen lugar simultáneamente a temperatura ambiente.<sup>38,39</sup>

### **2.4 $\text{BiFeO}_3$**

La perovskita, simple romboédricamente distorsionada, que presenta el compuesto  $\text{BiFeO}_3$  (figura 18.0) es uno de los materiales multiferróicos más representativos y que más interés ha despertado recientemente, debido a que presenta un comportamiento antiferromagnético (con momento magnético neto cero, es decir que no produce ningún campo debido a la posición antiparalela de los electrones de valencia vecinos) con una temperatura de Néel (temperatura sobre la cual los materiales pierden sus propiedades antiferromagnéticas y pasan a ser materiales paramagnéticos) relativamente alta

( $T_N = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y el comportamiento ferroeléctrico con una temperatura de Curie alta ( $T_C = 825 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>40</sup>

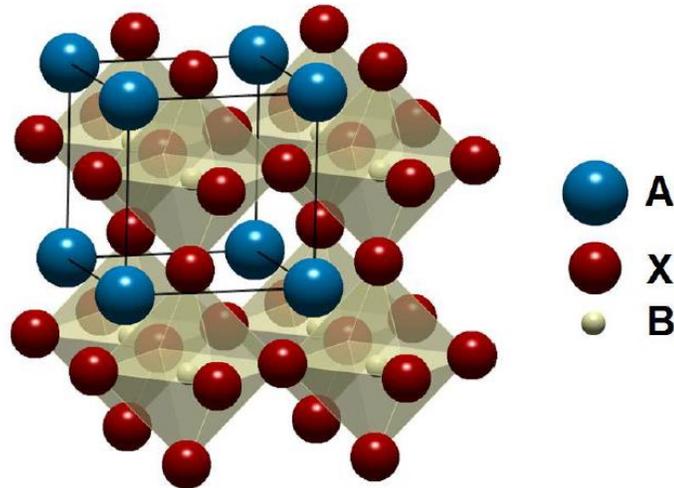


Figura 18.0 Estructura prototipo de perovskita cúbica.<sup>41</sup> Cationes habituales en piezocerámicos sin plomo:  
 A =  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ; B =  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ; X =  $\text{O}^{2-}$

Sin embargo, la dificultad de la síntesis del cerámico  $\text{BiFeO}_3$  (BF) de alta calidad monofásica representó un problema, lo que ha provocado que las investigaciones acerca de este compuesto comenzaran a perder el foco de atención. Aunque  $\text{BiFeO}_3$  romboédrico (fase R de BF) se ha estudiado desde su descubrimiento en la década de 1960, las propiedades eléctricas de la fase pura R de BF rara vez fueron informadas debido a su alta conductividad, que se origina por una estequiometría de oxígeno incierta y mala calidad de la muestra.<sup>42</sup>

Para poder hablar de propiedades multiferróicas del BF, es importante que se ofrezca el método de síntesis de esta fase R pura. Este material es difícil de preparar como monocristales o como polvo policristalino puro. De acuerdo con el diagrama de fase  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (figuras 19.0 y 20.0),  $\text{BiFeO}_3$  es un compuesto de fusión incongruente y la cinética de formación de fase en el sistema conduce fácilmente a la aparición de impurezas como  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  y  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  cuando se prepara el compuesto.<sup>40,43</sup>

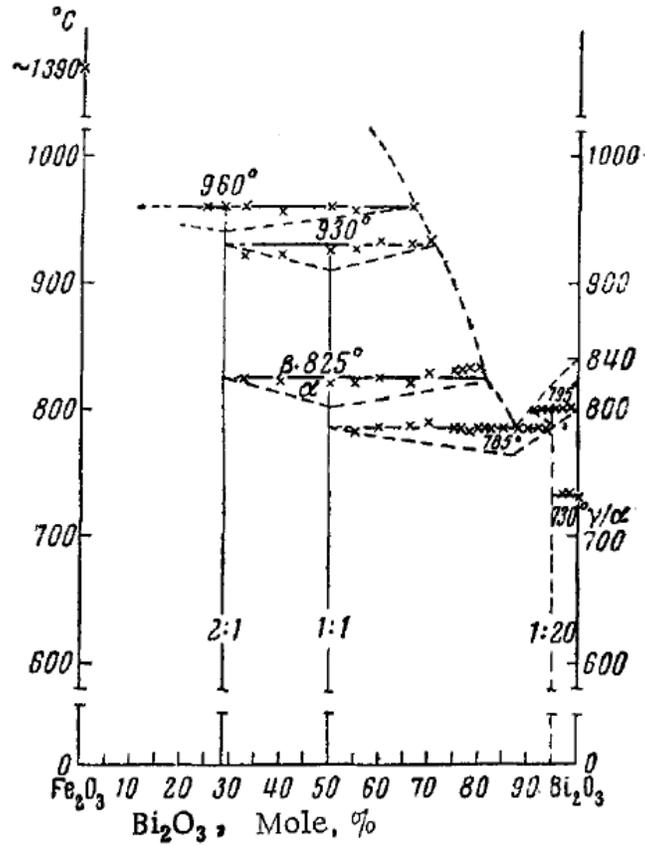


Figura 19.0 Diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a partir de datos termográficos.<sup>44</sup>

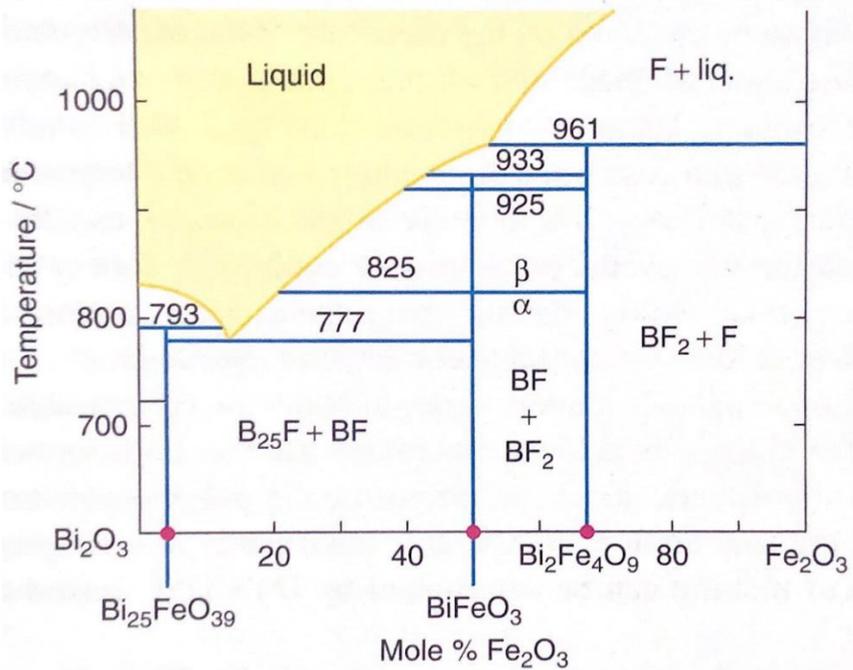


Figura 20.0 Diagrama de fases adaptado por West A. R.<sup>45</sup> del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Una forma de evitar estas impurezas, y en lo que se basa el estudio en este trabajo, es la sustitución parcial en el compuesto BF, al introducir otro compuesto conocido y estudiado, BaTiO<sub>3</sub>.

### **2.5 BaTiO<sub>3</sub>**

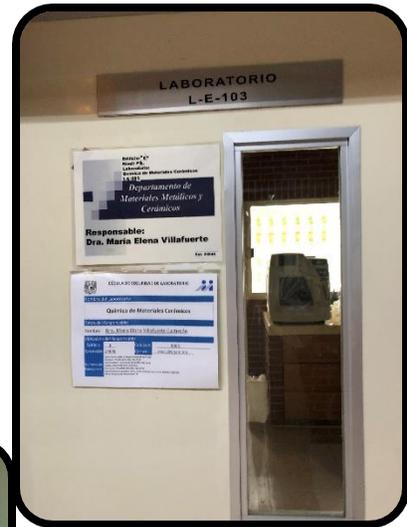
El titanato de bario, BaTiO<sub>3</sub> (BT), fue el primer material cerámico policristalino que se descubrió que exhibía ferroelectricidad. Durante la década de 1950, se consideró un candidato serio para aplicaciones de transductores piezoeléctricos y se desarrolló la teoría básica para el monodominio en estado monocristalino. Los materiales basados en este compuesto han atraído la atención debido a sus propiedades eléctricas (dieléctricas y ferroeléctricas inusualmente altas), aunque la estabilidad de estas propiedades es bastante limitada en temperatura. Hasta la fecha, los materiales basados en BT modificados químicamente y/o diseñados microestructuralmente han dado como resultado una  $T_C \sim 160$  °C.<sup>46</sup>

Como se mencionó en el apartado 2.4, es difícil sintetizar compuestos de BF con un aislamiento de fase perovskita pura. La introducción de ferroeléctricos tetragonales en BF puede suprimir las fases que contienen impurezas. Es por eso que se comenzaron a estudiar compuestos mixtos (o también denominados soluciones sólidas, una mezcla uniforme de dos o más tipos de átomos o moléculas que comparten una red cristalina común) como BiFeO<sub>3</sub> – PbTiO<sub>3</sub> (BF–PT), en ellos se ha encontrado un límite de fase morfotrópica (Morphotropic Phase Boundary: MPB por sus siglas en inglés) que separa la fase romboédrica y tetragonal.<sup>47</sup> Es por eso que las soluciones sólidas a base de BF muestran buenas propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas con un  $T_c$  elevado, como los sistemas modificados similares a BF-PT.

Se sabe que el compuesto BaTiO<sub>3</sub> (BT) muestra simetría tetragonal a temperatura ambiente, por ende, se espera una región MPB en soluciones sólidas de (1-x)BiFeO<sub>3</sub>–(x)BaTiO<sub>3</sub> (BF–BT), similar a la de BF-PT. De hecho, entre las cerámicas sin plomo estudiadas, este compuesto mixto se considera un candidato prometedor debido a su rendimiento general y una  $T_C > 400$  °C.<sup>36</sup>

Dentro de los estudios para este compuesto, se han encontrado varios resultados prometedores: Las cerámicas de 0.7BF–0.3BT (es decir,  $x= 0.3$ ) con una pequeña distorsión romboédrica muestran la mayor polarización remanente ( $P_r$ ) y coeficiente piezoeléctrico ( $d_{33}$ ). Otras composiciones, con simetría pseudocúbica (fases intermedias), muestran una anomalía dieléctrica similar a un relaxor. Los valores de  $P_r$  y  $d_{33}$  disminuyen con el aumento del contenido de BT.<sup>48</sup>

Para evitar la aparición de fases intermedias presentes en el compuesto BT, se propone la introducción parcial de calcio en la estructura para estabilizar la estructura tetragonal a temperaturas más bajas de síntesis (alrededor de 700 °C) con el conocimiento que de esta forma el compuesto, ahora llamado BCT, conserva sus características piezoeléctricas a temperatura ambiente<sup>48</sup>.



---

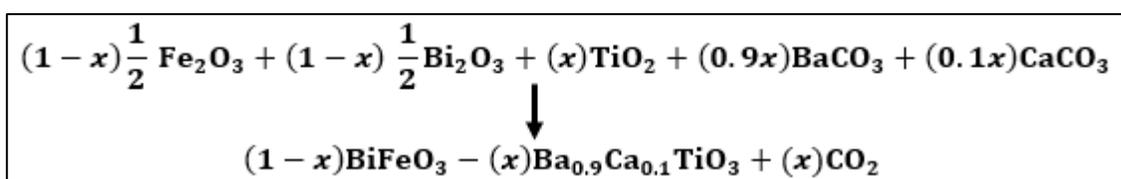
# *Capítulo III.*

# *Metodología*

---

A lo largo de esta sección se indicará la metodología para la realización de la síntesis, la caracterización y el análisis de las propiedades de las muestras obtenidas. En un principio las muestras se desarrollaron mediante dos métodos de síntesis: reacción en estado sólido y método Pechini. En ambos se realizaron cálculos para obtener 3 g de producto. Para la reacción en estado sólido se emplearon dos variantes que se presentan a continuación:

### 3.1 Reacción en estado sólido



#### 3.1.1 Método Convencional

Para este método de síntesis, se calcularon las masas, a partir de la estequiometría del compuesto con  $x$  composición deseada, de las siguientes sales:

- Óxido de hierro (III) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Marca Fisher Scientific - Pureza 99.96 %)
- Óxido de bismuto (III) –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Marca Sigma Aldrich – Pureza 99.9 %)
- Óxido de titanio (IV) –  $\text{TiO}_2$  (Marca Sigma Aldrich – Pureza 99.0 %)
- Carbonato de bario –  $\text{BaCO}_3$  (Marca Fluka – Pureza 99.0 %)
- Carbonato de calcio –  $\text{CaCO}_3$  (Marca Sigma Aldrich – Pureza 99.0 %)

Previo a medir las masas calculadas, una porción de todos los reactivos se secó en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  dentro de crisoles por, al menos, media hora, con el fin de evitar cualquier error experimental aunado a la humedad del ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de secado, se pesaron en balanza analítica (Sartorius PRACTUM224-1S) las masas calculadas y se transfirieron a un mortero de ágata.

Con ayuda de acetona, se mezclaron las sales moliéndolas hasta observar una mezcla uniforme y la volatilización completa del disolvente auxiliar. Posteriormente, se transfirió esta mezcla a un crisol y se introdujo a una mufla (Marca CEM) con la siguiente rampa de calentamiento programada. (Figura 21.0)

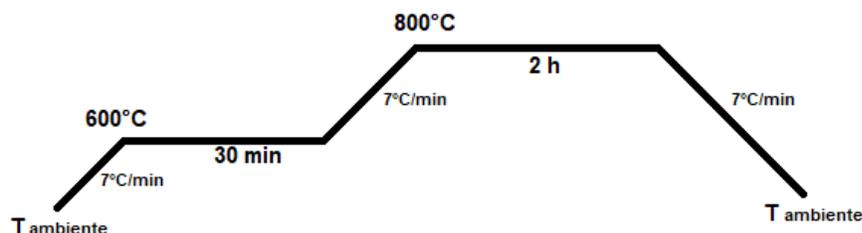


Figura 21.0 Rampa de calentamiento en el proceso de síntesis para reacciones en estado sólido

A continuación, se presenta un diagrama que explica visualmente los pasos para la síntesis por estado sólido convencional. (Figura 22.0)

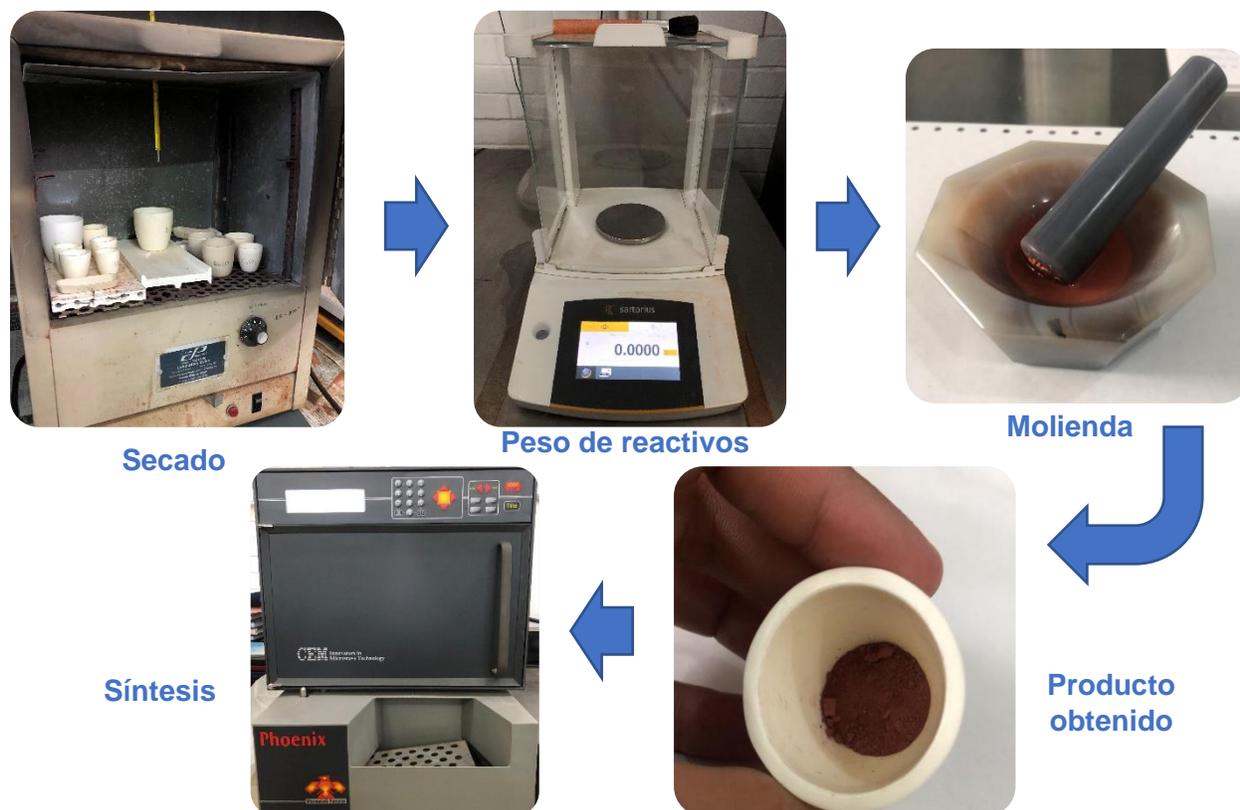


Figura 22.0 Diagrama del proceso de síntesis por estado sólido.

### 3.1.2 Premolido

Para esta variante de reacción en estado sólido, se llevó a cabo el mismo procedimiento de secado y medición de masas, incluyendo los mismos reactivos que en el método convencional. Sin embargo, en lugar de moler con mortero de ágata, los reactivos se colocaron directamente en un molino, el cual contiene bolas de zirconia y se agregó etanol. Se llevó a cabo un proceso de molido (10 ciclos de 30 minutos cada uno, a 300 rpm) y posteriormente un proceso de secado y prensado que se explica a detalle más adelante en la sección 3.4. Las pastillas obtenidas se sintetizaron y sinterizaron en un solo proceso en la mufla (Marca Phoenix) con la siguiente rampa de calentamiento programada (Figura 23.0).

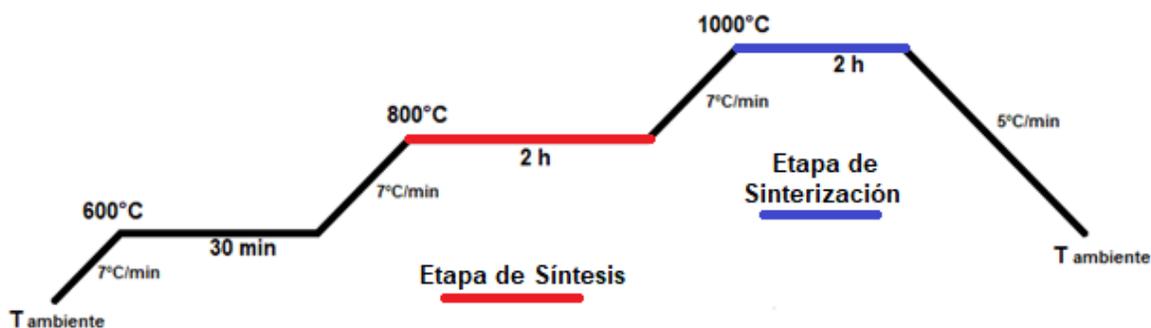


Figura 23.0 Rampa de calentamiento en el proceso de síntesis para reacciones en estado sólido en un paso.

### 3.2 Método Pechini

Para el método Pechini se calcularon las masas y volúmenes, a partir de la estequiometría del compuesto con  $x=0.27, 0.30, 0.33$ , de los siguientes reactivos:

- Nitrato de hierro (III) nonahidratado –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich – Pureza 98%)
- Nitrato de bismuto (III) pentahidratado –  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich – Pureza 98%)
- Nitrato de bario –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma Aldrich – Pureza 99%)
- Nitrato de calcio tetrahidratado –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich – Pureza 99%)
- Isopropóxido de titanio (IV)\* –  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  (Sigma Aldrich – Pureza 97%)
- Ácido cítrico monohidratado –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich – Pureza 99%)
- Etilenglicol anhidro\* –  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (Sigma Aldrich – Pureza 99.8%)

\*Reactivos en disolución.

Nota: Se utilizó una relación molar 1:3:9 compuesto/ácido cítrico/etilenglicol.

Se calculó la cantidad de ácido cítrico y etilenglicol para cada parte del compuesto a sintetizar. Esto quiere decir,  $x$  cantidad para  $\text{BiFeO}_3$  y  $1-x$  cantidad para  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ , dependiendo la composición  $x= 0.27, 0.30, 0.33$ .

Una vez que se tuvieron las cantidades de todos los reactivos, medidas en balanza analítica (OHAUS modelo AX224), se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Se disolvieron sobre una parrilla de agitación a  $80^\circ\text{C}$  en un vaso de precipitados de 250 mL con una barra de agitación, las sales de hierro y bismuto en 20 mL de etilenglicol y su porción de ácido cítrico calculada.
2. En otro vaso de precipitados de 100 mL a las mismas condiciones, se disolvieron las sales de bario y calcio en, aproximadamente, 20 mL de agua destilada y se añadió la porción de etilenglicol calculada.

3. Por último, en otro vaso de precipitados de 100 mL se añadieron alrededor de 20 mL de etanol, la cantidad calculada de isopropóxido de titanio (IV) y ácido cítrico.
4. Una vez listos las tres disoluciones por separado, verificando que fueran homogéneas, se vertió la disolución que contenía a las sales de bario y calcio en el vaso donde se encuentra la disolución de isopropóxido de titanio (IV).
5. Esta nueva disolución se mantuvo en agitación y calentamiento hasta observar que fuera homogénea y, en ese momento, se vertió en el vaso de 250 mL que contenía a las sales de hierro y bismuto.
6. Se verificó que esta nueva mezcla se mantuviera homogénea y se dejó bajo agitación y a 90°C medidos en la disolución hasta observar una disminución considerable del volumen.
7. Posteriormente se retiró el agitador magnético y se dejó a la misma temperatura hasta obtener un tipo de gel al fondo del vaso de precipitados.
8. Cuando se obtuvo una consistencia viscosa con la mínima presencia de disolvente, se introdujo el vaso de precipitados a una estufa a 300°C por hora y media para calcinar el compuesto (deshacerlos de parte de la fase orgánica).
9. Por último, el producto obtenido de este calentamiento se introdujo en crisoles a la mufla para calcinarlo a 700°C durante 1 hora (rampa de calentamiento y enfriamiento de 7°C/min).

A continuación, se presenta un diagrama que explica visualmente los pasos una vez que se tiene la disolución final. (Figura 24.0)



Figura 24.0 Diagrama del proceso del método Pechini.

### **3.3 Procesamiento del producto**

Una vez obtenidos los productos de las síntesis, cada uno de estos se colocó en un molino planetario (FRITSCH modelo pulverisette 6), donde se agregó etanol y bolas de óxido de zirconio (zirconia). Se llevaron a cabo 10 ciclos de 30 minutos cada uno, a 300 rpm. Una vez transcurrido el tiempo, se filtraron las bolas de zirconia y la disolución obtenida. Esta se calentó con ayuda de cajas de Petri de vidrio Pyrex a una temperatura entre 80-100°C para facilitar la evaporación del etanol y, por consecuente, obtener el sólido de interés.

Por último, el sólido obtenido se prensó para obtener pastillas conformadas partiendo de 0.7 g aproximadamente del producto molido a una presión de 5 toneladas por 5 minutos. Posteriormente se sinterizó en una mufla (Marca CEM) a 1000 °C por dos horas con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 7°C/min.

En la figura 25.0 se presenta el diagrama del procesamiento anteriormente mencionado.

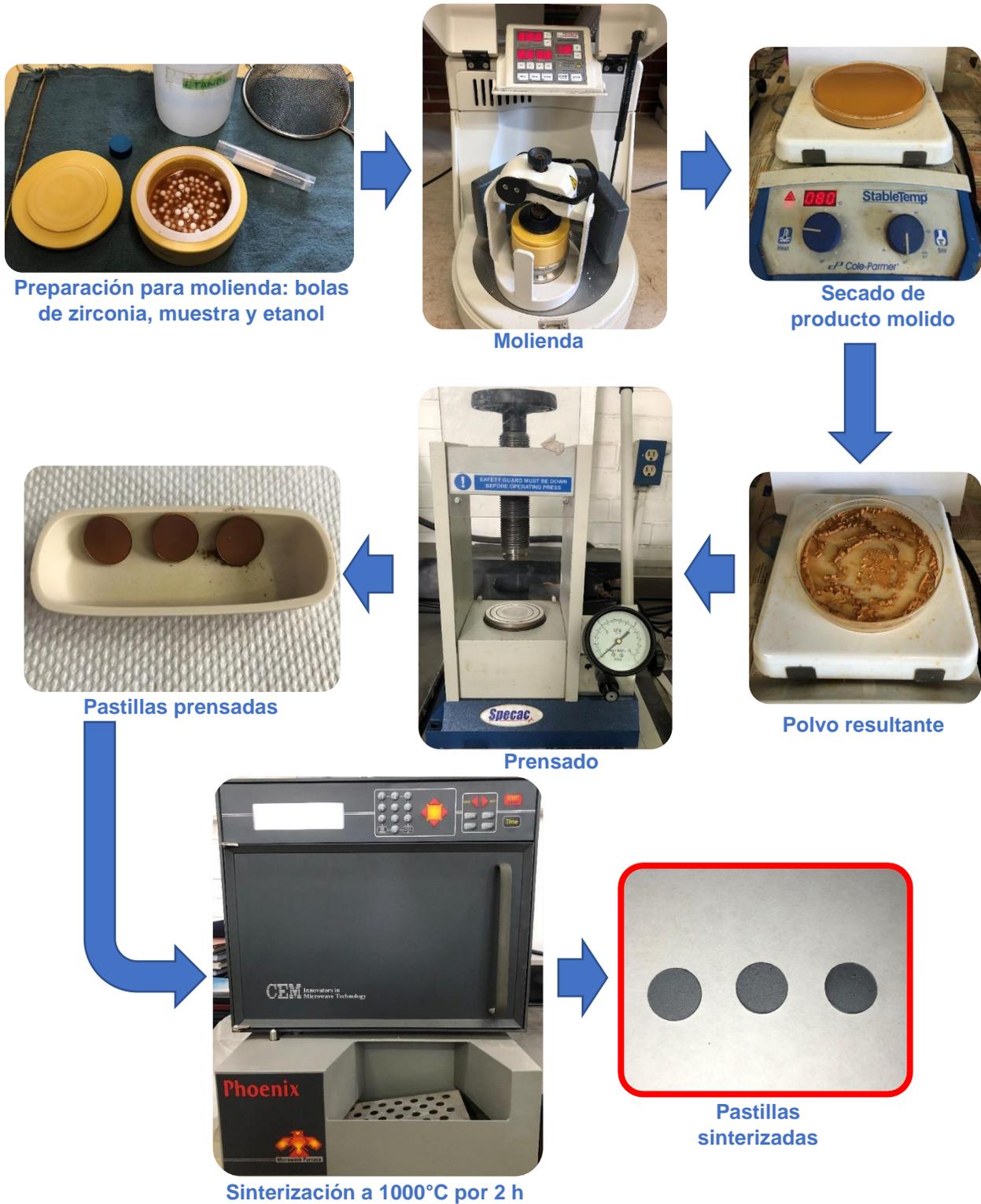


Figura 25.0 Diagrama del procesamiento de los productos: molienda y sinterización.

### 3.4 Caracterización de las muestras

#### 3.4.1 Difracción de Rayos X

Se analizaron polvos sintetizados y pastillas sinterizadas en el difractómetro Bruker AXS D8 ADVANCE, instrumento que utiliza ánodo de cobre. Estos análisis se realizaron en el intervalo de  $20^\circ - 80^\circ$  ( $2\theta$ ) con el fin de observar la estructura del material.

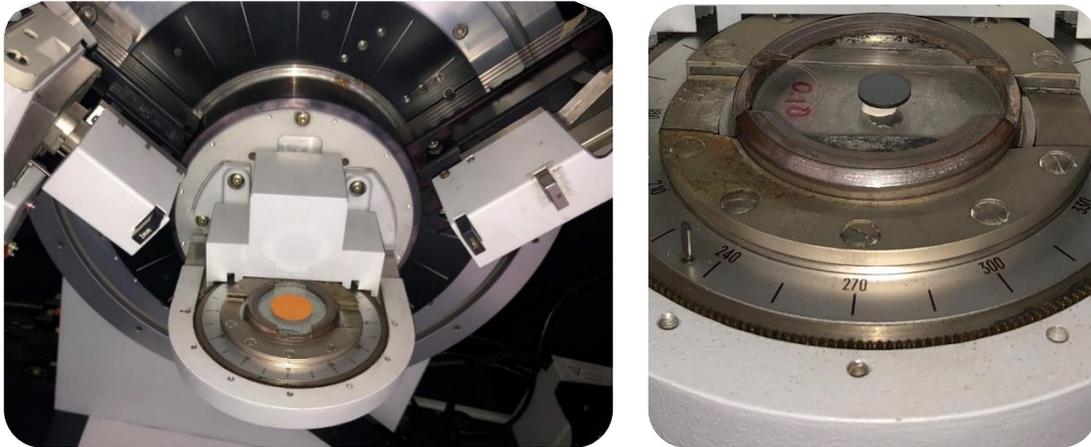


Figura 26.0 Muestra de polvo sintetizado (izquierda) y pastilla sinterizada (derecha) colocadas en difractómetro Bruker D8.

#### 3.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para la técnica MEB se analizaron pastillas sinterizadas de los compuestos obtenidos. Se utilizó el instrumento FESEM marca JEOL modelo JSM-7600F bajo un voltaje de 5-10 kV y distancia de trabajo entre 6 y 8 mm. Las muestras fueron colocadas en porta-muestras cilíndricos de latón adheridos con cinta de grafito. Se observó la microestructura tanto de superficie como de fractura.



Figura 27.0 Instrumento FESEM marca JEOL modelo JSM-7600F

### 3.5 Densidad

#### 3.5.1 Densidad de polvos

Para medir la densidad de polvo sintetizado se utilizó un picnómetro (Marca Simax - 25 mL) y la balanza analítica (OHAUS modelo AX224). Se midió la masa del picnómetro vacío, posteriormente se llenó hasta la marca de aforo con  $\text{CCl}_4$  y se midió esta nueva masa. Después se secó y se introdujo 1 g de muestra, se midió esta nueva masa y, por último, se añadió  $\text{CCl}_4$  al mismo picnómetro que contenía a la muestra dentro de un desecador a vacío, se mantuvo dentro de este sistema alrededor de 45 minutos para que las burbujas que se generaran se liberaran y no afectaran a la medición de la masa. Una vez se observó que todo el sistema se encontraba estable, se midió su masa.

Este procedimiento se encuentra descrito en la figura 28.0, se repitió 3 veces para poder obtener masas promedio, y se obtuvo la densidad de polvo experimental de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\rho_{\text{Polvo}} = \left[ \frac{P_m - P_v}{P_{tf} + P_m - P_v - P_{mtf}} \right] * \rho_{\text{CCl}_4}$$

Donde:

$P_m$  = masa del picnómetro + masa de la muestra

$P_v$  = masa del picnómetro vacío

$P_{tf}$  = masa del picnómetro + masa de  $\text{CCl}_4$

$P_{mtf}$  = masa del picnómetro + masa de la muestra + masa de  $\text{CCl}_4$

$\rho_{\text{CCl}_4} = 1.584 \text{ g/cm}^3$

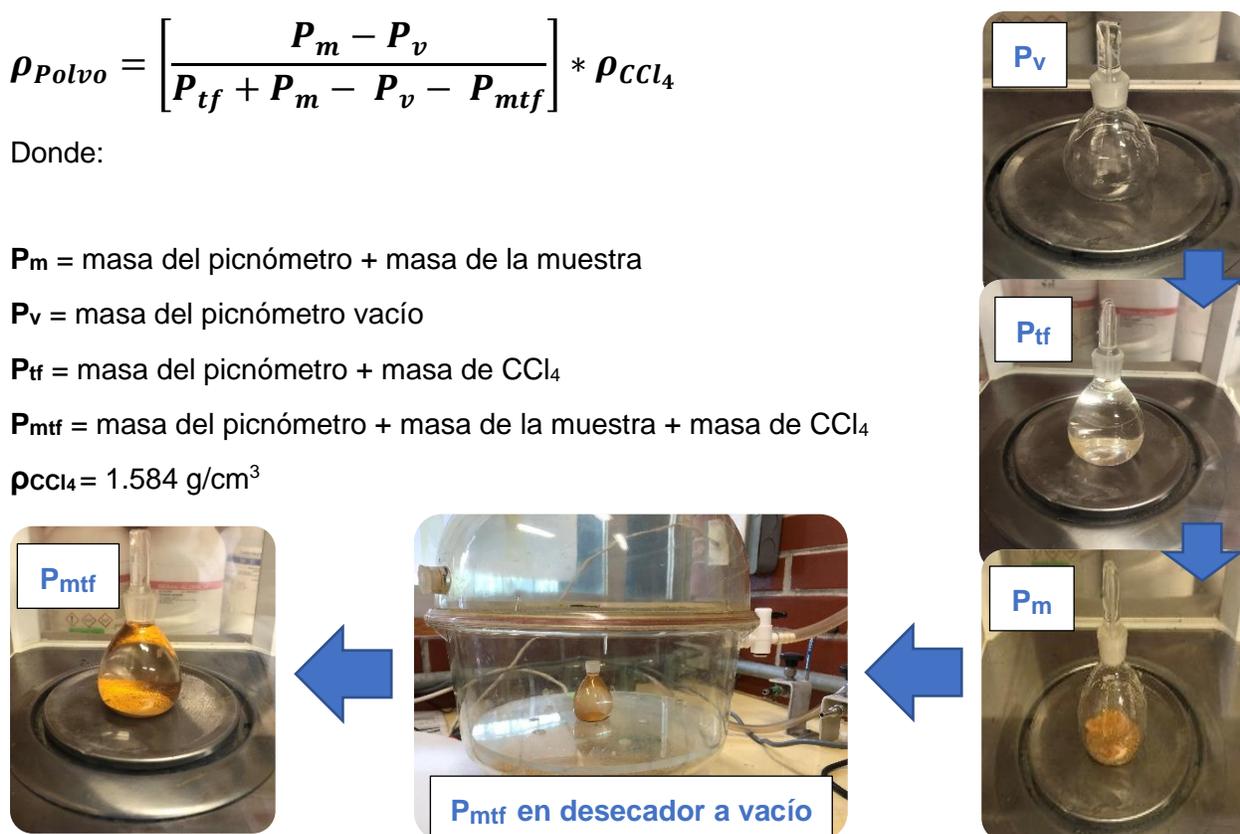


Figura 28.0 Diagrama del proceso para la obtención de densidad de polvos por método de Arquímedes.

### 3.5.2 Densidad de pastillas

Para medir la densidad de pastillas una vez sinterizadas, se utilizó una balanza analítica especial (METTLER TOLEDO AB104-S) adaptada para medir la masa de la pastilla al aire o sumergida en agua (figura 29.0), es decir, a través del método de Arquímedes. El proceso se llevó a cabo 3 veces para obtener un promedio y obtener un resultado más confiable. Entre cada medición, se secaba la pastilla añadiendo acetona sobre ella, esperando a que esta se volatilizara y posteriormente introduciéndola alrededor de 1 minuto a la estufa que se encontraba a 100°C aproximadamente. Una vez obtenidos los datos, se calculaban los promedios y, con ellos, la densidad a través de la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m_{aire} - (0.00129 * m_{H_2O})}{m_{aire} - m_{H_2O}}$$

\*El factor **0.00129** que se encuentra en esta fórmula es dado por el valor de la densidad del aire en g/cm<sup>3</sup>



Figura 29.0 Medición de masa de las pastillas en aire (izquierda) y agua (derecha) para la aplicación del método de Arquímedes.

### 3.6 Electrodoación

Para el cálculo de las propiedades eléctricas se colocaron electrodos a las pastillas, para esto, se utilizó un sistema de *sputtering* (marca HUMMER), que consiste en un sistema de deposición a base de plasma. Una vez hecho este proceso, se les añadió a las pastillas una película de una suspensión de plata encima de la zona electrodoada por ambos lados y se introdujeron a una mufla para secarse (hasta 550°C, en el momento en que se alcanza la temperatura se disminuía gradualmente hasta temperatura ambiente para permitir que se secan completamente).



Figura 30.0 Sistema de depósito por plasma Sputtering (izquierda) y colocación de electrodo de plata (derecha).

### 3.7 Propiedades Ferroeléctricas

Para la obtención de los ciclos de histéresis correspondientes a las propiedades ferroeléctricas de los compuestos obtenidos, se utilizó una estación ferroeléctrica *Radiant Precision RT66B* junto con el amplificador de alto voltaje MODEL 609E-6 (hasta 4 kV de potencial eléctrico) (Figura 31.0). En este análisis se aplicó un campo eléctrico para obtener la respuesta del material a este estímulo, dándonos como resultado la polarización de saturación, polarización remanente y el campo coercitivo.

Se realizaron mediciones a temperatura ambiente variando el voltaje, desde 100 V hasta 4000 V, colocando la pastilla electrodoada en el sistema que se presenta en la figura 32.0.



Figura 31.0 Radiant Precision RT66B (izquierda) y amplificador de alto voltaje MODEL 609E-6 (derecha).



Figura 32.0 Sistema para medir ciclos de histéresis, al centro se observa la pastilla electroada.

### 3.8 Propiedades Dieléctricas

Para medir la permitividad dieléctrica de los compuestos obtenidos, se utilizó el analizador de impedancias complejas marca Agilent 4294-A (medidas desde 40 Hz hasta 110 MHz) junto con una mufla de calentamiento controlado marca THERMOLYNE (figura 33.0). En este análisis se hizo pasar una corriente eléctrica a través de la muestra, midiendo, a diferentes temperaturas, la frecuencia a la cuál responde la misma. Mediante la aplicación de la espectroscopía de impedancia compleja se determinó la temperatura de Curie y la permitividad dieléctrica.



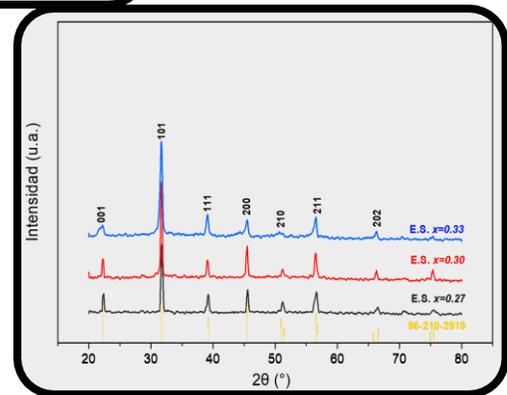
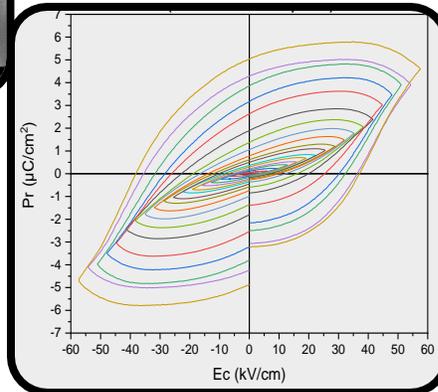
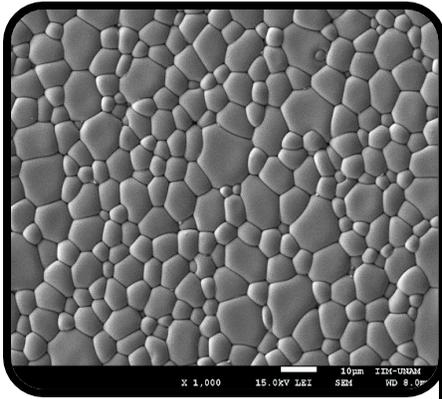
Figura 33.0 Analizador de impedancias de precisión Agilent 4294-A (izquierda) y mufla de calentamiento controlado THERMOLYNE (derecha)

### 3.9 Propiedades Piezoeléctricas

Se realizó la polarización de las muestras electroadas durante 30 minutos a un voltaje aplicado de 5 kV, esto con la finalidad de medir sus constantes piezoeléctricas in situ. Una vez hecho esto, se realizaron las mediciones del parámetro  $d_{33}$  con ayuda de los instrumentos APC International YE2730A  $d_{33}$  METER y PiezoMeter System PIEZOTEST. Los instrumentos utilizados se encuentran en la figura 34.0.



Figura 34.0 Sistema para polarizar las pastillas, se sumergen en aceite para evitar arcos eléctricos (izquierda), PiezoMeter System PIEZOTEST (centro) y APC International YE2730A  $d_{33}$  METER (derecha)



---

# *Capítulo IV.*

## *Resultados y Análisis de Resultados*

---

Se sintetizó la solución sólida  $(1-x) \text{BiFeO}_3 - (x) \text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  con composiciones  $x=0.27$ ,  $0.30$  y  $0.33$  a través de estado sólido y método Pechini. Se llevaron a cabo distintos tratamientos a las muestras obtenidas para poder analizar sus propiedades, partiendo con la densidad de estos en polvo sintetizado y comparándolo con la densidad en pastilla sinterizada.

#### 4.1 Densidad

Compuesto		Densidad de polvos [g/cm <sup>3</sup> ]	Densidad de pastilla [g/cm <sup>3</sup> ]	%Densificación
Estado Sólido	$x=0.27$	7.48	7.35	98.3
	$x=0.30$	7.45	7.34	98.5
	$x=0.33$	7.47	7.32	98.0
Método Pechini	$x=0.27$	7.51	7.29	97.2
	$x=0.30$	7.49	7.30	97.5
	$x=0.33$	7.53	7.28	96.7

Tabla 3.0 Densidades obtenidas experimentalmente y cálculo del %densificación relativa para los productos obtenidos.

Como se observa en la tabla 3.0, todos los compuestos rebasan el 95% de densificación, con esto se dice que las pastillas sinterizadas en este proceso no presentan una cantidad importante de poros y, por ende, pueden ser utilizadas en la medición de propiedades eléctricas sin riesgo a que afecten los resultados en gran escala. Esto se dice comparando los resultados de densificación con los resultados de compuestos similares en la bibliografía, los cuales sugieren que %densificación por arriba de 95% reflejan las propiedades de los compuestos de manera satisfactoria.<sup>38, 40, 41, 43</sup>

4.2 Difracción de Rayos X

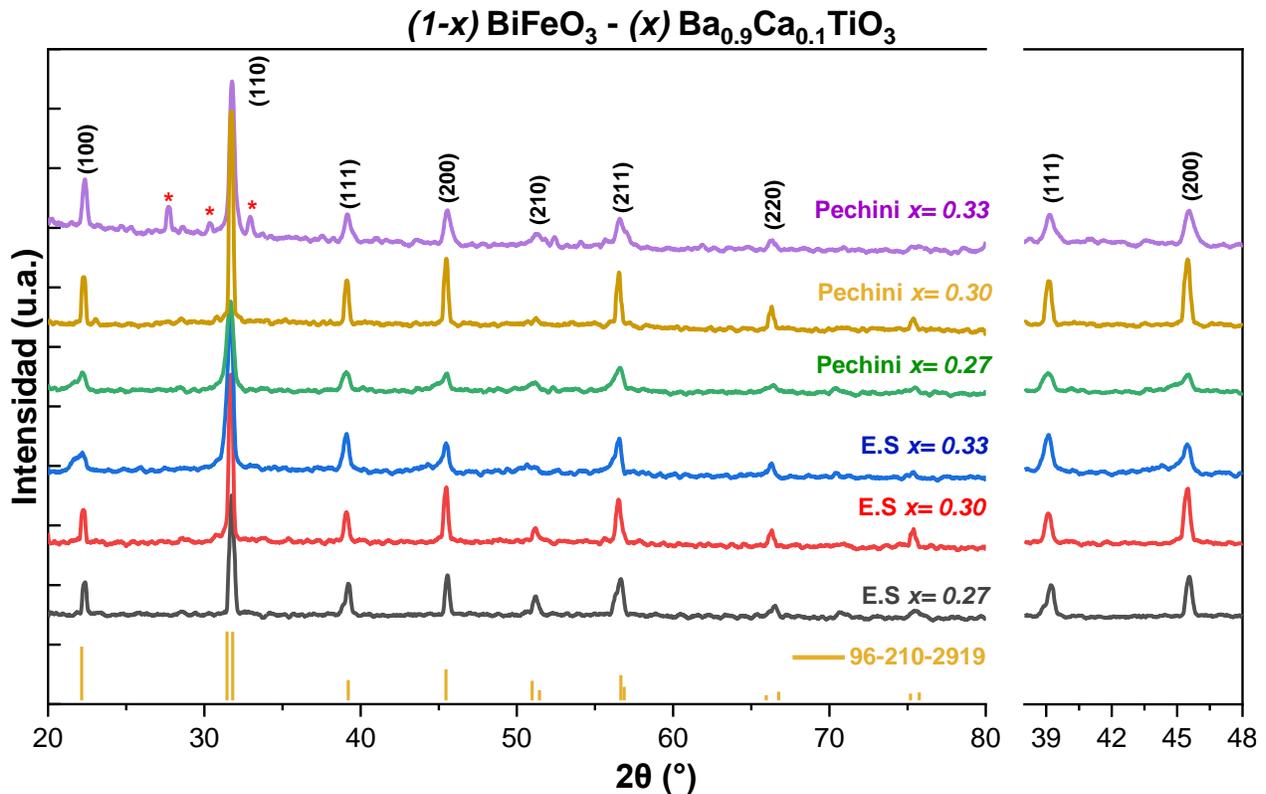


Figura 35.0 Difractogramas de las muestras  $(x-1)\text{BF} - (x)\text{BCT}$  sinterizadas a 1000 °C por 2 h, a partir de estado sólido y método Pechini. A la derecha, incremento en la zona de planos (111) y (200) para su análisis.

La figura 35.0 presenta los patrones de difracción de los compuestos obtenidos a través de ambos métodos. Estos patrones presentan una estructura cristalina tipo perovskita, la cual se compara con la carta cristalográfica de la ferrita de bismuto  $\text{BiFeO}_3$  (carta 96-210-2919). Se observa un ligero desplazamiento de los máximos de difracción hacia ángulos mayores, siendo esto un indicador más de la deformación que sufre la estructura al introducir el titanato de bario y calcio al sistema.

El compuesto obtenido a través del método Pechini de composición  $x=0.33$  (marcado con \*) presenta una fase secundaria, atribuida a fases tales como  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  y  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .<sup>41</sup> Los otros cinco compuestos presentan una fase pura, con una línea base que presenta ruido propio del instrumento, sin señales significativas que podrían asociarse a impurezas.

A la derecha de la figura 35.0 se encuentra una ampliación de las señales características para las simetrías romboédricas (111) y/o tetragonales (200). Al no observarse una reflexión considerable de las señales en ninguno de los casos, se puede decir que estos compuestos han sido afectados al introducir el calcio al titanato de bario, causando que el compuesto final presente una estructura con simetría pseudocúbica. No se asume cúbica, ya que esto significaría una nula presencia de propiedades ferro/piezoeléctricas al tener un centro de simetría dentro de la estructura.

### 4.3 SEM

Para el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizaron muestras en pastilla sinterizada de los compuestos obtenidos. A continuación, se presentan las micrografías de las cerámicas de composición  $x= 0.30$  a través de la síntesis en estado sólido convencional (figura 36.0), estado sólido con premolido (figura 37.0) y método Pechini (figura 38.0).

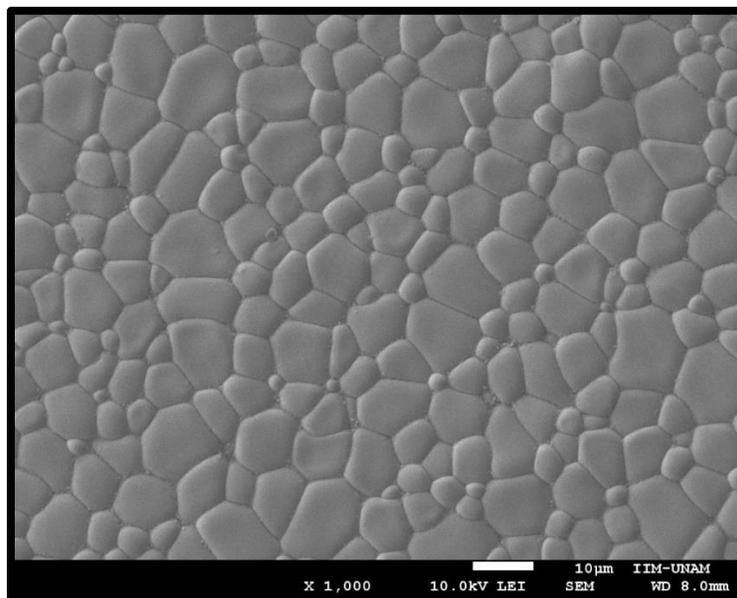


Figura 36. 0 Micrografía de análisis MEB para el compuesto  $0.70 \text{ BiFeO}_3 - 0.30 \text{ Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  sintetizado por estado sólido convencional.

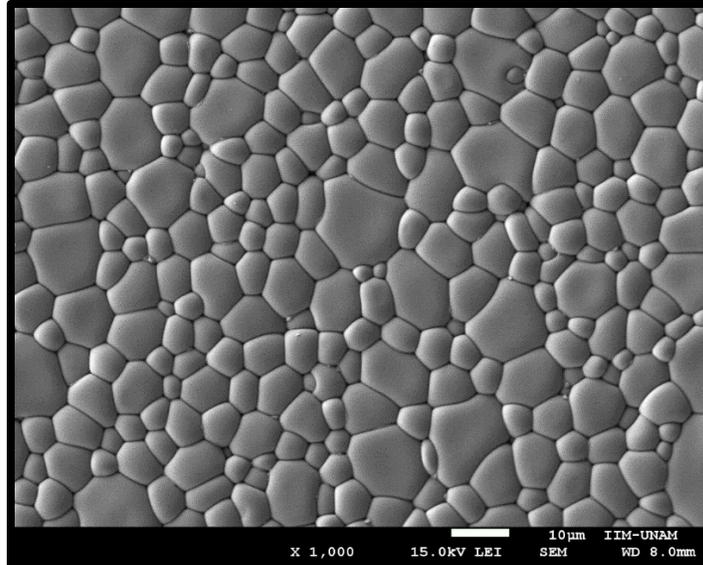


Figura 37. 0 Micrografía de análisis MEB para el compuesto  $0.70 \text{ BiFeO}_3 - 0.30 \text{ Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  sintetizado por estado sólido premolido.

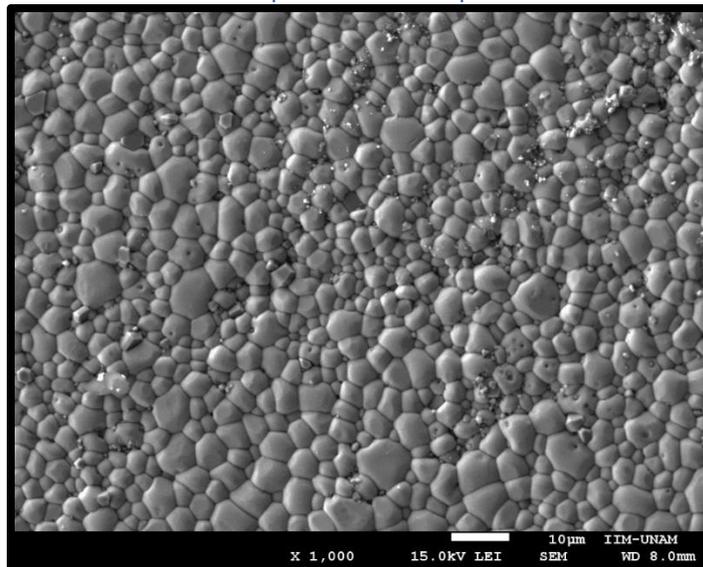


Figura 38. 0 Micrografía de análisis MEB para el compuesto  $0.70 \text{ BiFeO}_3 - 0.30 \text{ Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  sintetizado por método Pechini.

Las figuras 36.0 -38.0 presentan la morfología de los compuestos obtenidos a partir de las variantes de estado sólido y el método Pechini que se realizaron. En todos los casos podemos observar una morfología similar y libre de impurezas, aunado a esto, una elevada densificación de los materiales, tal y como se calculó a través del %densificación experimental. También es posible observar gráficamente una mayor distribución con tamaño homogéneo, resultado del método Pechini para la síntesis de este tipo de materiales.

Para profundizar en esta parte, y con ayuda de los programas *ImageJ* y *Origin*, se calculó el tamaño de grano y se obtuvieron los histogramas correspondientes para comparar los resultados en ambos métodos de síntesis a una misma composición.

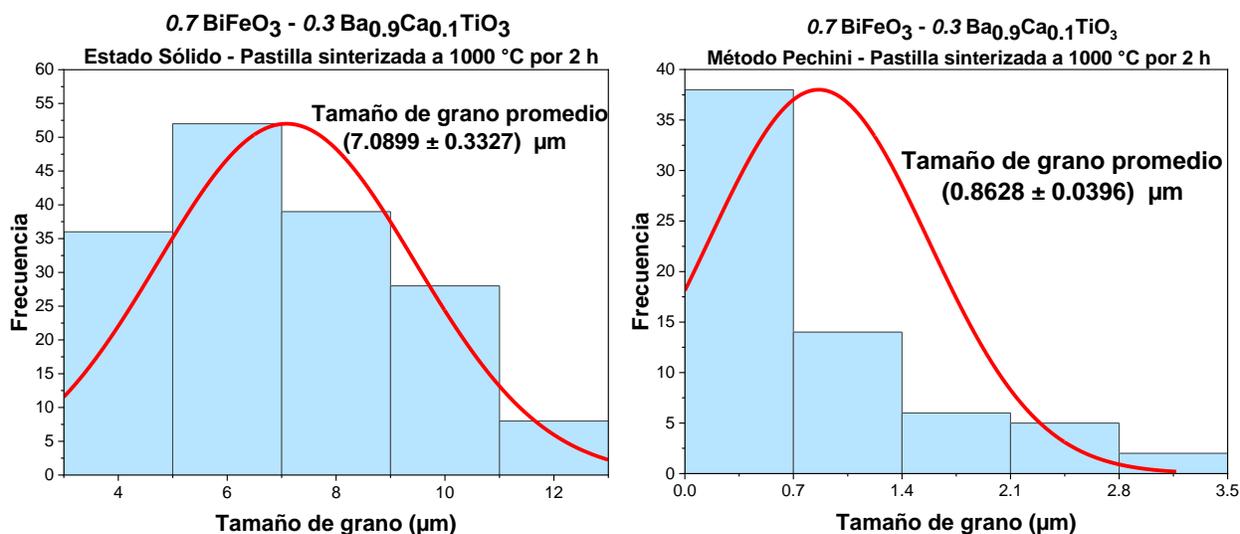


Figura 39.0 Histogramas de la distribución de tamaño de grano para compuestos de la misma composición, a través de estado sólido (izquierda) y método Pechini (derecha).

En la figura 39.0 se presentan los histogramas obtenidos a partir de las micrográficas del análisis MEB. En ellos es posible observar la clara diferencia entre el tamaño de grano y uniformidad dependiendo el método de síntesis. Para las muestras elaboradas por estado sólido se observa una mayor distribución de tamaño de grano, que va desde  $3.6 \mu\text{m}$  hasta los  $13.2 \mu\text{m}$ . Mientras que para el método Pechini, se observa que la mayor parte de la muestra presenta un tamaño de grano menor a  $0.7 \mu\text{m}$ , siendo este tamaño una décima parte a comparación del tamaño promedio a través del método convencional.

El tamaño de grano más pequeño registrado para el método Pechini fue de  $0.042 \mu\text{m}$ , es decir, alrededor de  $42 \text{ nm}$ . Estos resultados confirman que el método Pechini, al tratarse de una síntesis en disolución y más suave, ofrece un mayor control de tamaño de grano, obteniendo muestras con tamaño de grano más uniforme y de menor tamaño a comparación del método convencional.

#### 4.4 EDS

Para comprobar la presencia de los elementos que componen la solución sólida esperada, y en especial la presencia del calcio, se realizó un análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. Al no observarse un cambio en las tonalidades de las cerámicas, se realizó un análisis global de los productos sinterizados en pastilla. Los picos correspondientes se observan en las figuras 40.0 y 41.0

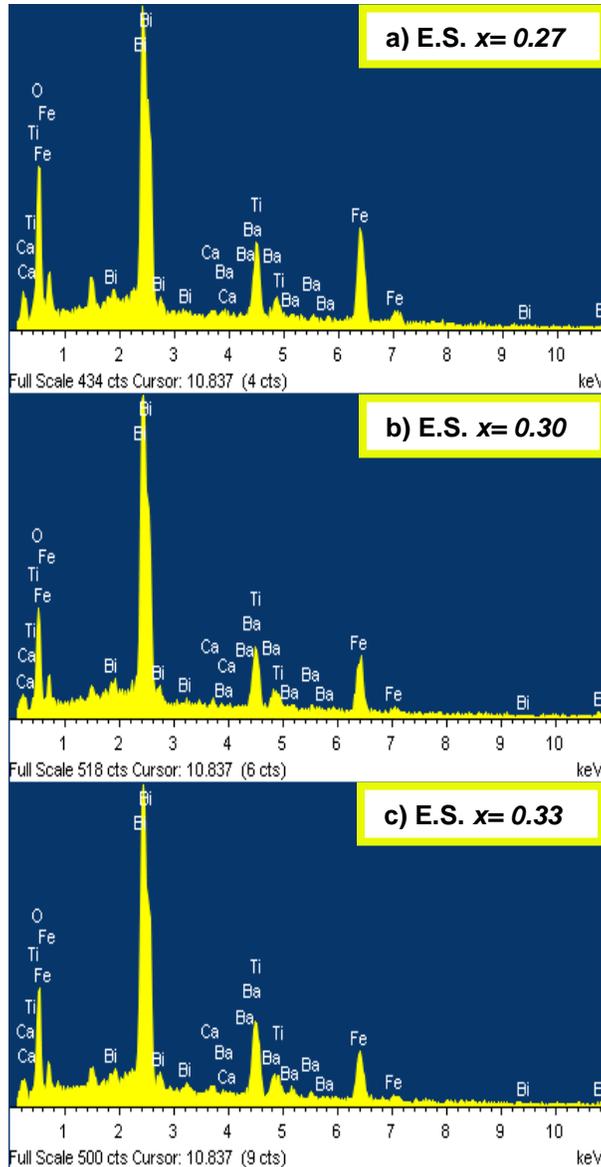


Figura 40.0 Análisis EDS para las muestras  $(1-x)BF-xBCT$  sintetizadas a través de estado sólido. En orden: a)  $x=0.27$ , b)  $x=0.30$ , c)  $x=0.33$ ,

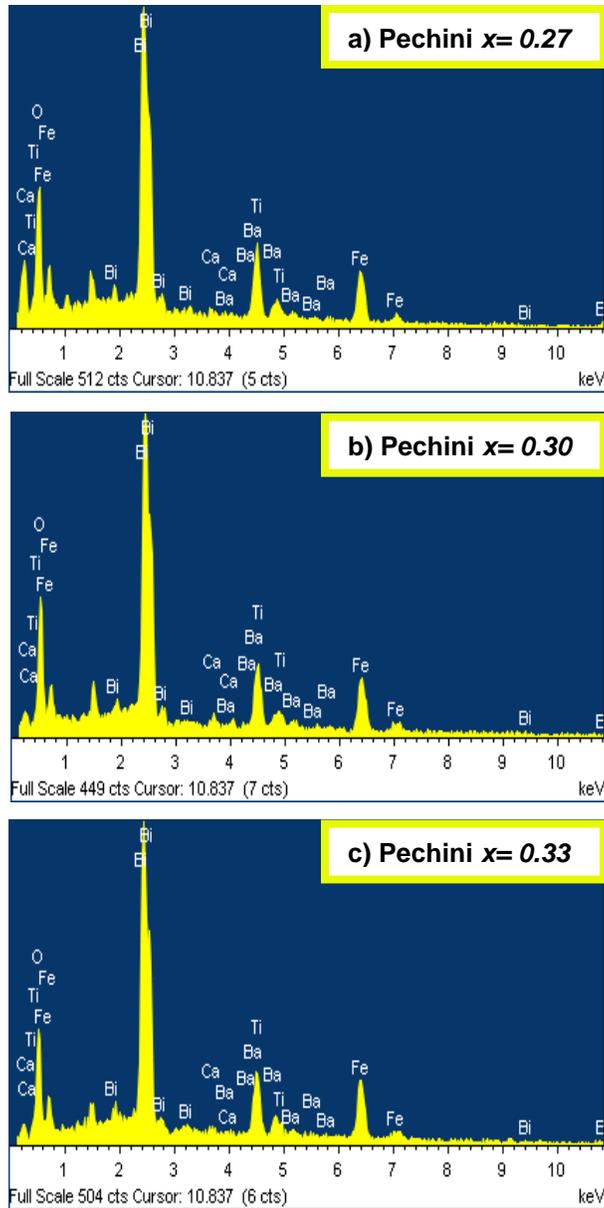


Figura 41.0 Análisis EDS para las muestras  $(1-x)BF-(x)BCT$  sintetizadas a través de método Pechini. En orden: a)  $x=0.27$ , b)  $x=0.30$ , c)  $x=0.33$ .

En la tabla 4.0 se presentan los datos obtenidos del análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. En esta, se presentan los promedios de %peso de los elementos que componen a los productos de acuerdo al análisis global en cada muestra, y se comparan con los porcentajes teóricos de acuerdo a las 3 composiciones estudiadas.

<b>%Peso</b> <b>Compuesto</b>	<b>Bi</b>	<b>Fe</b>	<b>O</b>	<b>Ba</b>	<b>Ti</b>	<b>Ca</b>
<b>0.73BF-0.27BCT</b> <b>Teórico</b>	<b>52.84</b>	<b>14.12</b>	<b>16.62</b>	<b>11.56</b>	<b>4.48</b>	<b>0.37</b>
<b>Estado Sólido</b> <b><math>x=0.27</math></b>	52.74	14.13	16.70	11.57	4.51	0.35
<b>Pechini</b> <b><math>x=0.27</math></b>	53.09	14.22	16.91	11.16	4.29	0.33
<b>0.70BF-0.30BCT</b> <b>Teórico</b>	<b>51.14</b>	<b>13.66</b>	<b>16.78</b>	<b>12.96</b>	<b>5.02</b>	<b>0.42</b>
<b>Estado Sólido</b> <b><math>x=0.30</math></b>	51.18	13.64	16.79	12.98	5.00	0.41
<b>Pechini</b> <b><math>x=0.30</math></b>	51.62	13.80	16.99	12.43	4.78	0.38
<b>0.67BF-0.33BCT</b> <b>Teórico</b>	<b>49.42</b>	<b>13.20</b>	<b>16.94</b>	<b>14.40</b>	<b>5.58</b>	<b>0.46</b>
<b>Estado Sólido</b> <b><math>x=0.33</math></b>	49.50	13.08	16.81	14.55	5.61	0.45
<b>Pechini</b> <b><math>x=0.33</math></b>	50.19	13.55	17.09	13.68	5.11	0.38

Tabla 4.0 Datos experimentales obtenidos del análisis EDS para las 3 composiciones de cada método de síntesis, comparados con el cálculo teórico del %Peso de cada elemento en cada composición.

Con los datos obtenidos a través del análisis EDS, presentados en la tabla 4.0, podemos confirmar que las tendencias teóricas de aumento o decremento del %peso de los elementos (de acuerdo a la composición) se cumplen. Los materiales sintetizados a través de estado sólido son los que más se asimilan al comportamiento esperado; y se confirma la presencia del calcio en todas las muestras analizadas. En la muestra Pechini  $x= 0.33$  se observa el mayor desfase a los cálculos teóricos, esto tiene sentido recordando la fase secundaria que presenta de acuerdo al análisis DRX, ya que esta afecta la estequiometría relacionada al bismuto, hierro y oxígeno.

### 4.5 Ferroelectricidad

Se obtuvieron ciclos de histéresis para analizar las propiedades ferroeléctricas de las tres composiciones estudiadas, y a su vez, analizar las diferencias entre los dos métodos de síntesis utilizados. Los resultados gráficos se observan en las figuras 42.0 – 44.0.

#### 4.5.1 Estado Sólido Convencional

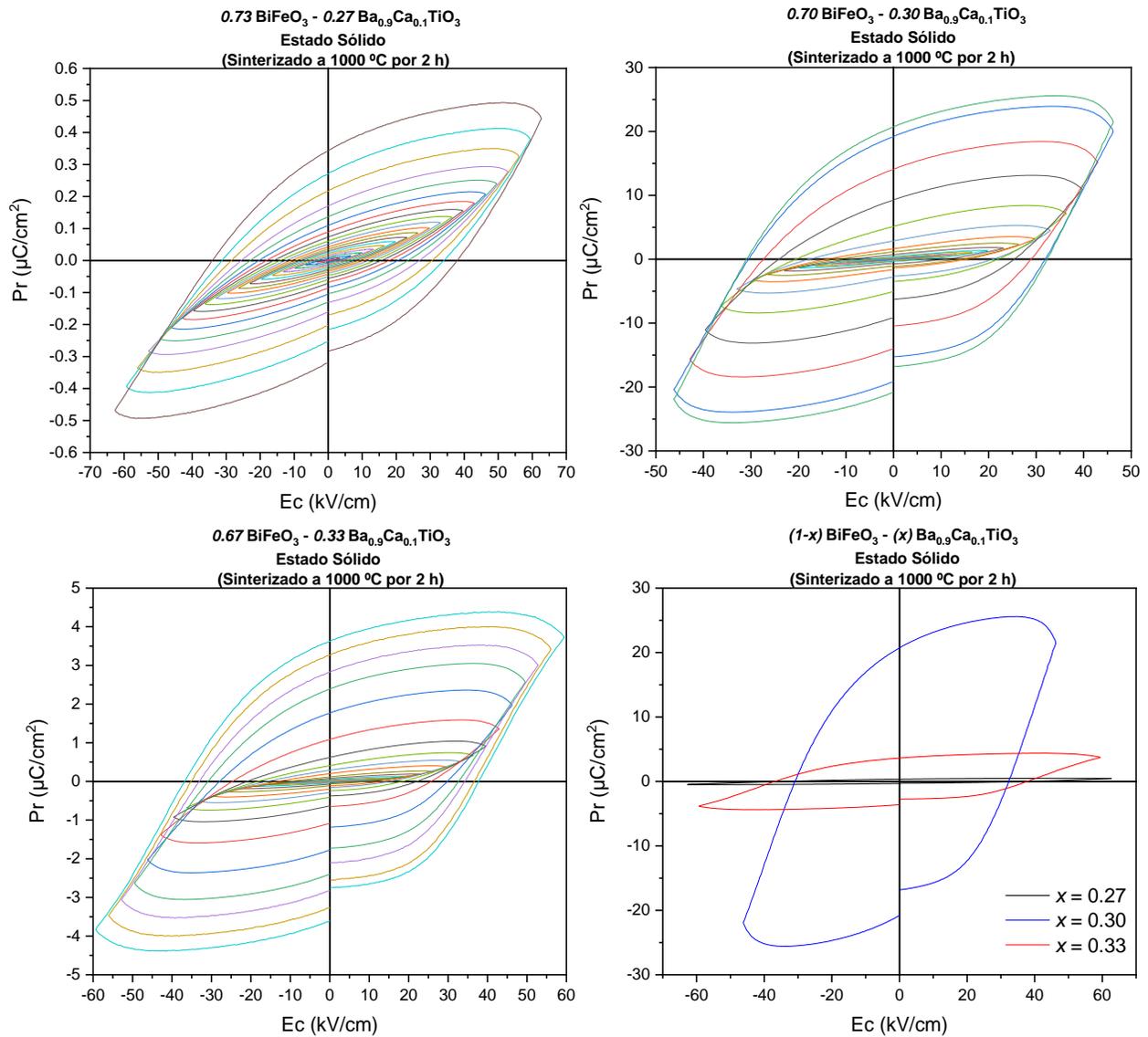


Figura 42.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por estado sólido convencional: a)  $x = 0.27$ , b)  $x = 0.30$ , c)  $x = 0.33$  y d) comparación ferroeléctrica de las tres composiciones.

4.5.2 Estado Sólido Premolido

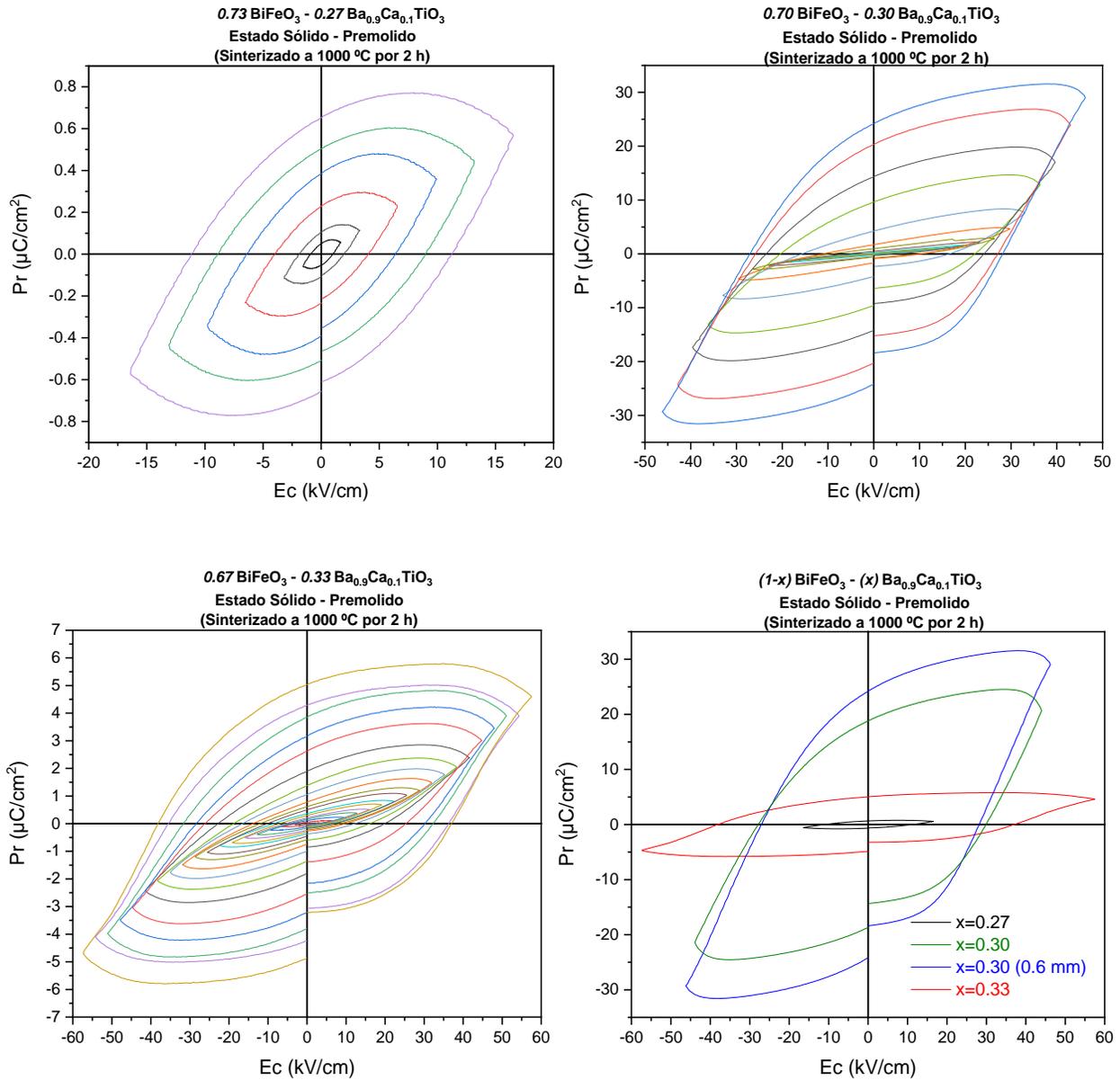


Figura 43.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por estado sólido premolido: a)  $x=0.27$ , b)  $x=0.30$ , c)  $x=0.33$  y d) comparación ferroeléctrica de las tres composiciones (dentro de la composición  $x=0.30$  se añadió un análisis de la importancia del grosor del material en el estudio).

4.5.3 Pechini

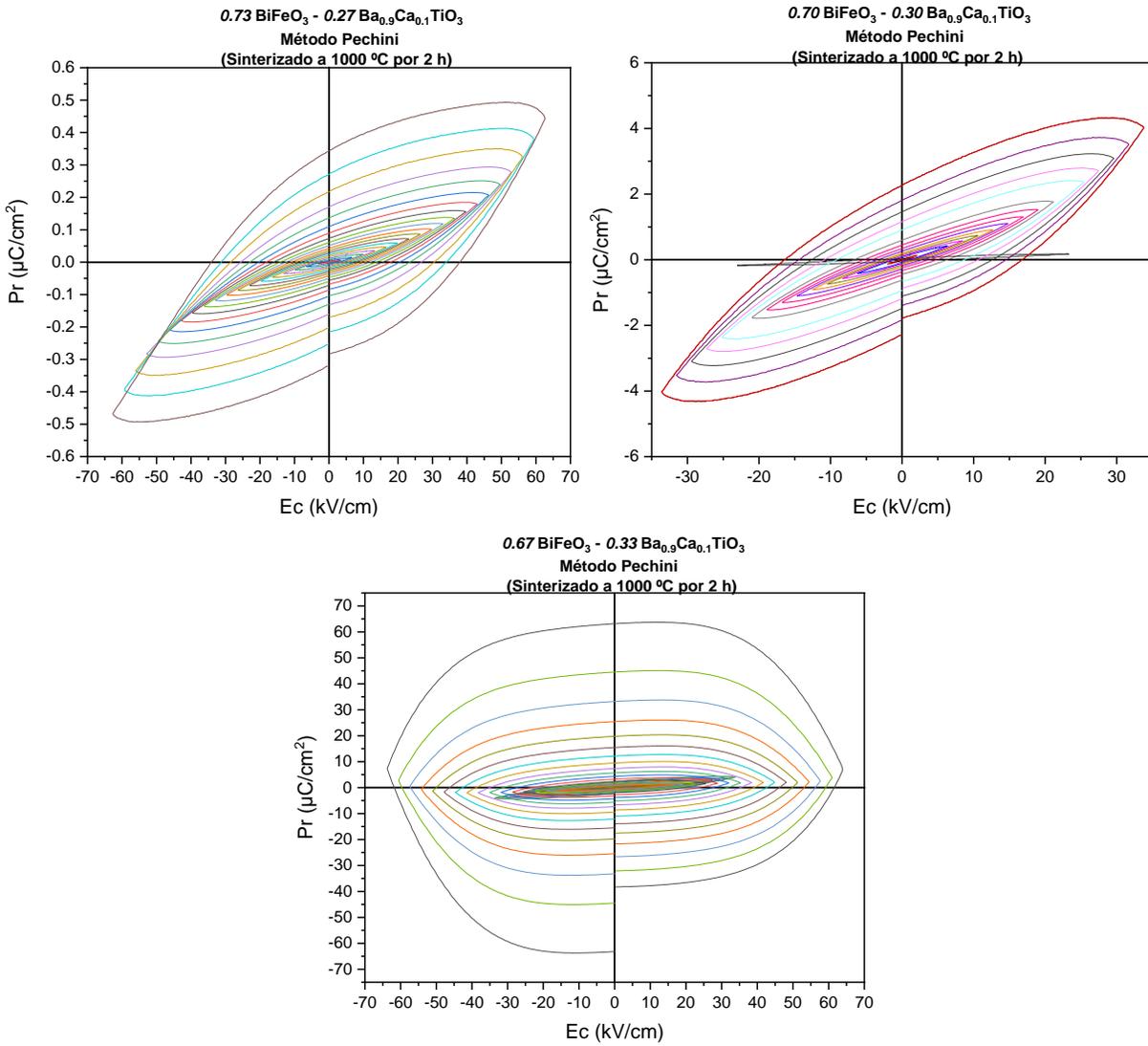


Figura 44.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por método Pechini: a)  $x=0.27$ , b)  $x=0.30$  y c)  $x=0.33$ .

Compuesto		Campo Coercitivo [kV/cm]	Polarización Remanente [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Polarización Saturada [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]
Estado Sólido	$x=0.27$	38.33	0.35	0.57
	$x=0.30$	<b>32.21</b>	<b>20.65</b>	<b>25.58</b>
	$x=0.33$	37.63	3.67	4.39
Estado Sólido Premolido	$x=0.27$	11.40	0.65	0.75
	$x=0.30$	<b>28.12</b>	<b>24.10</b>	<b>31.56</b>
	$x=0.33$	37.19	5.03	5.68
Método Pechini	$x=0.27$	35.01	0.31	0.49
	$x=0.30$	<b>17.02</b>	<b>2.25</b>	<b>4.32</b>
	$x=0.33$	_____	_____	_____

Tabla 5.0 Datos experimentales obtenidos de los ciclos de histéresis para el análisis de propiedades ferroeléctricas.  
\*Marcados con azul se presentan los mejores resultados para cada método de síntesis.

Los resultados obtenidos para el estudio de propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente presentan un máximo de polarización saturada y remanente en las composiciones  $x=0.30$  de ambos métodos de síntesis (incluyendo la variante premolida). En la tabla 5.0 se muestra el resumen de las propiedades ferroeléctricas que presentaron los compuestos analizados.

Con los resultados obtenidos se determinó que este tipo de materiales necesitan de un campo coercitivo grande para llegar a polarizarse, sin embargo, retienen en gran parte esta polarización al dejar de aplicar el campo eléctrico. Este tipo de materiales ferroeléctricos son mejor conocidos como ferroeléctricos de tipo “duro”.

Un método para determinar qué composición presenta las mejores propiedades ferroeléctricas, es comparar gráficamente la primera derivada de la polarización remanente respecto al campo coercitivo de cada uno de los compuestos estudiados. Esta operación arrojará gráficamente dos máximos y mientras más cercanos a 0 y definidos se encuentren, podremos decir que tenemos un mejor material ferroeléctrico.

4.5.4 Derivada de ciclos ferroeléctricos

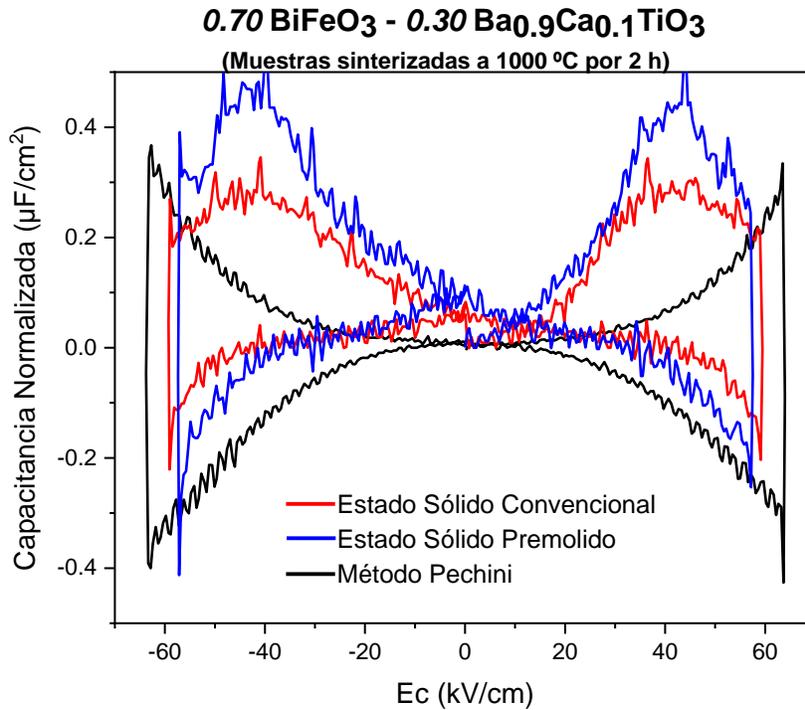


Figura 45.0 Ciclos de histéresis experimentales, a partir de los compuestos sintetizados por estado sólido convencional: a)  $x= 0.27$ , b)  $x= 0.30$ , c)  $x= 0.33$  y d) comparación de las tres composiciones.

Se realizó la primera derivada de los compuestos de composición  $x= 0.30$ , ya que estos fueron los que, aparentemente, presentaron las mejores propiedades. En la figura 45.0 se observan los máximos de los materiales sintetizados a través de estado sólido, siendo los de la versión premolida los que se definen de mejor manera. Sin embargo, el campo eléctrico no fue lo suficientemente intenso para llegar a polarizar por completo a las muestras, por lo que el análisis de este tipo de compuestos podría continuar en otro proyecto incluyendo el factor de la temperatura, ya que todos los análisis se llevaron a cabo a temperatura ambiente tomando en cuenta que, a mayor temperatura (sin rebasar la Temperatura de Curie, temperatura de transición de la fase tetragonal a cúbica/ transición de ferroeléctrico a paraeléctrico) se podrían obtener mejores resultados.

La derivada del compuesto obtenido a través del método Pechini, arroja que este material presentó un falso comportamiento ferroeléctrico en primeras instancias, ya que este resultado es característico de un dieléctrico con pérdidas.<sup>27</sup>

#### 4.6 Permittividad dieléctrica

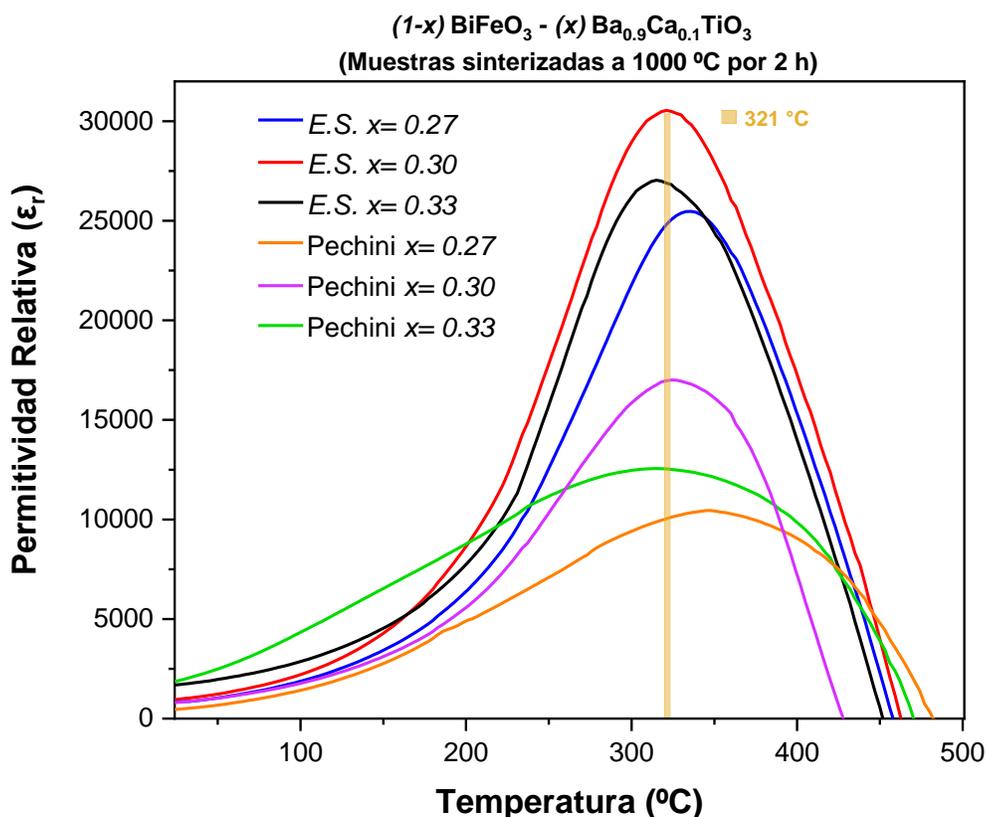


Figura 46.0 Permittividad dieléctrica comparativa de las muestras cerámicas sintetizadas por estado sólido convencional y método Pechini.

En la figura 46.0 se presenta la permittividad dieléctrica relativa ( $\epsilon_r$ ) de las tres composiciones estudiadas a través por ambos métodos. Se observa que, a medida que aumenta la fracción  $x$  del titanato de bario/calcio, el máximo se desplaza a menores temperaturas, teniendo en ambos métodos de síntesis a la composición  $x= 0.30$  con la mayor permittividad y a la composición  $x= 0.27$  con la menor permittividad.

La temperatura de Curie ( $T_c$ ), se localiza alrededor del punto analizado a  $321^{\circ}\text{C}$  para ambos métodos de síntesis, sin embargo, para los compuestos sintetizados a través de método Pechini se obtuvieron intervalos amplios de temperatura a comparación de los compuestos sintetizados a través de estado sólido.

Estos resultados con un intervalo amplio de temperatura son propios de compuestos ferroeléctricos relaxores<sup>31</sup>, y concordarían con los resultados obtenidos en los ciclos de histéresis, ya que una característica de este tipo de compuestos es su baja polarización remanente. En la figura 47.0 se observa el comportamiento relaxor del compuesto sintetizado a través del método Pechini, al disminuir su permitividad y aumentar la temperatura de Curie con los incrementos de frecuencia aplicados.

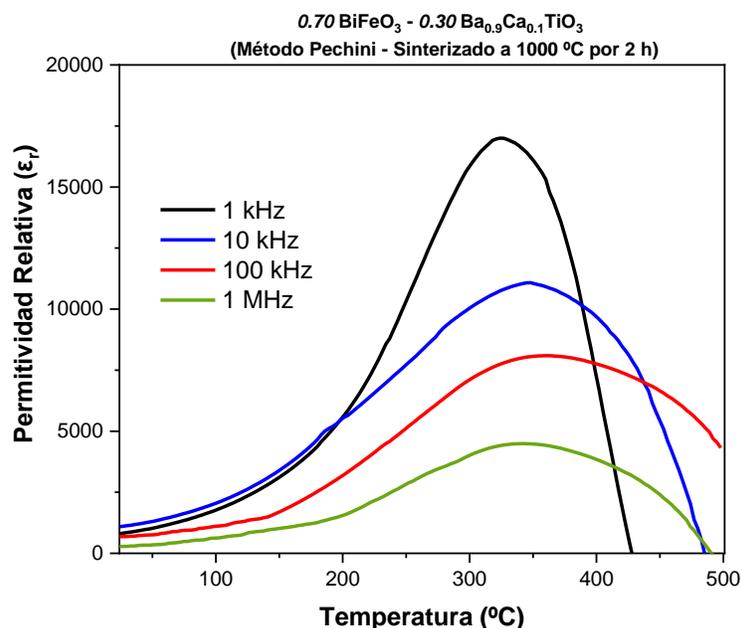


Figura 47.0 Permitividad dieléctrica a distintas frecuencias para el compuesto  $x=0.30$  por método Pechini.

#### 4.7 Piezoelectricidad

Compuesto		$d_{33}$ [pC/N]	$-d_{31}$ [pC/N]	$K_p$ (%)
Estado Sólido	$x=0.27$	26	9	5
	$x=0.30$	68	27	13
	$x=0.33$	42	16	7
Método Pechini	$x=0.27$	18	5	3
	$x=0.30$	38	12	8
	$x=0.33$	_____	_____	_____

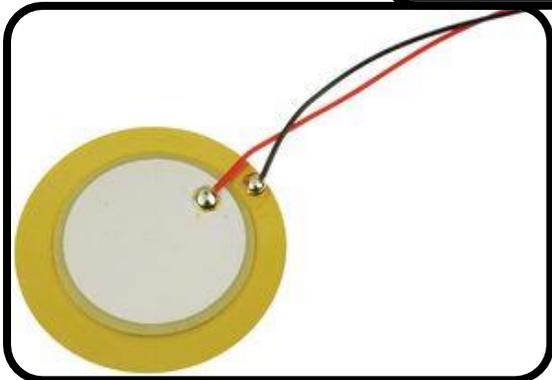
Tabla 6.0 Datos experimentales obtenidos del análisis piezoeléctrico

En la tabla 6.0 se presentan los resultados experimentales sobre las propiedades piezoeléctricas. Para llevar a cabo este estudio, se realizó un dopaje del 1.0% en peso de MnO que se mezcló con el polvo sintetizado antes de moler, prensar y sinterizar debido a que, sin la ayuda de este catión auxiliar, era muy complejo lograr polarizar las muestras. Al ser una cantidad mínima, los análisis estructurales no presentaron alguna repercusión.

Una vez polarizadas las muestras, y de acuerdo a estudios previos<sup>40,41,48,49</sup>, se observa una ligera disminución en las tres constantes piezoeléctricas características a comparación de las soluciones sólidas de la misma naturaleza que no presentan calcio. La tendencia durante todo este trabajo permanece, los compuestos de composición  $x=0.30$  presentan las mejores propiedades. La síntesis por estado sólido resulta la más efectiva para esta síntesis, ya que a mayor tamaño de grano la movilidad de los dominios también aumenta.

Sin embargo, para la polarización de estos compuestos fue necesaria la aplicación de un voltaje alto a temperatura ambiente. Estudios adicionales considerando como variables: otras composiciones cercanas a este intervalo ( $x=0.27-0.33$ ), la temperatura de sinterización, el grosor de las muestras, la temperatura al momento de la polarización y medición de las constantes, podrían mejorar el rendimiento de estas constantes.

Las propiedades piezoeléctricas calculadas concuerdan con la característica dieléctrica del material ya que al ser un ferroeléctrico de tipo duro el campo eléctrico requerido para polarizar el material es mucho más grande, como resultado las características piezo son menores. Esto a pesar del tamaño de que se tiene un tamaño de grano grande ( $>7\mu\text{m}$ ) en las cerámicas obtenidas por estado sólido.



---

## *Capítulo V.*

# *Conclusiones*

---

- Se sintetizó la solución sólida  $(1-x) \text{BiFeO}_3 - (x) \text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  con composiciones  $x= 0.27, 0.30, 0.33$  través de dos métodos: estado sólido y método Pechini. Con excepción de la composición  $x= 0.33$  por método Pechini, se obtuvieron los otros compuestos con una fase pura de tipo perovskita.
- Los compuestos presentaron una simetría pseudocúbica en todas las composiciones, esto como resultado de la adición del titanato de bario/calcio a la red de bismuto de hierro.
- En todos los casos se obtuvo un porcentaje de densificación arriba del 95%, asegurando que el comportamiento de los productos sinterizados refleja las propiedades del compuesto sintetizado.
- La caracterización a través de la microscopía electrónica de barrido permitió confirmar que los compuestos presentan una fase pura, al igual que observar la diferencia morfológica entre los tipos de síntesis, siendo el método Pechini el que obtiene un tamaño de grano menor y mayor homogeneidad.
- El análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva confirmó la presencia de Calcio en todos los compuestos, y reafirmó la presencia de una fase secundaria en el caso del compuesto  $x= 0.33$  por método Pechini, al alterar la estequiometría del producto final y, por ende, el peso porcentual de los elementos presentes en el material.
- Los ciclos ferroeléctricos muestran campos coercitivos amplios, y una polarización remanente elevada; siendo la composición  $x= 0.30$  el máximo en todos los casos.
- Se confirmó la relación del grosor de la muestra con la intensidad de la polarización, ya que el material a 0.6 mm obtuvo un valor más elevado comparado con su símil a 0.9 mm. Se recomienda llevar a cabo un estudio más profundo acerca de esta relación en este material.

- Con ayuda de la primera derivada de los ciclos ferroeléctricos, se observó un comportamiento pseudo ferroeléctrico, propio de dieléctricos con pérdidas, en el material sintetizado vía método Pechini. Aunado a esto, se observa que los materiales necesitan un campo eléctrico de mayor magnitud para alcanzar su máxima polarización.
- El análisis de permitividad dieléctrica muestra una temperatura de permitividad máxima, o temperatura de Curie, alrededor de 321 °C, con una tendencia a la disminución a medida que aumenta la fracción molar BCT.
- Los compuestos sintetizados por estado sólido presentan una mayor permitividad a comparación de los compuestos sintetizados por método Pechini, siendo la composición  $x= 0.30$  la que presenta mejores propiedades en ambos casos.
- Las mediciones de permitividad dieléctrica muestran a los compuestos sintetizados por método Pechini como ferroeléctricos relaxores, ya que el máximo relacionado a la  $T_c$  se convierte en una región amplia de temperatura.
- Las constantes piezoeléctricas obtenidas presentan un ligero decremento a comparación de su símil sin calcio, de acuerdo a datos obtenidos de la bibliografía.
- Como ocurrió en los análisis de otras propiedades, la composición  $x= 0.30$  presentó los mejores valores, por lo que se recomienda llevar a cabo estudios adicionales a partir de estos resultados para optimizar las propiedades encontradas.
- De acuerdo a las propiedades que presentó esta serie de compuestos, y considerando que los mejores resultados fueron en las propiedades ferroeléctricas, las aplicaciones de estos compuestos se proponen en el campo de los condensadores ferroeléctricos, frecuentemente utilizados en la creación de RAM Ferroeléctricas utilizadas en computación.

## **Bibliografía**

---

<sup>1</sup> Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., & José Sánchez-Soto, P. (2019). *Introductory Chapter: Ceramic Materials - Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*. *Ceramic Materials - Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*. doi:10.5772/intechopen.84710

<sup>2</sup> Haertling, G. H. (1999). *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797–818. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x

<sup>3</sup> Duran, P., & Moure, C. (1986). *Piezoelectric ceramics*. *Materials Chemistry and Physics*, 15(3-4), 193–211. doi:10.1016/0254-0584(86)90001-5

<sup>4</sup> Li, Y. (2005). *MATERIALS SCIENCE: Electronics Without Lead*. *Science*, 308(5727), 1419–1420. doi:10.1126/science.1110168

<sup>5</sup> Panda, P. K., & Sahoo, B. (2015). *PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review*. *Ferroelectrics*, 474(1), 128–143. doi:10.1080/00150193.2015.997146

<sup>6</sup> Cranmer C. (1991) *Overview of technical, engineering and advanced ceramics*. In: *Engineered Materials Handbook, Ceramic and Glasses*. Vol. 4. ASM International.

<sup>7</sup> Ben S, Youssef & Marzouki, Riadh & Kaya, Savaş & Erkan, sultan & Zid, Mohamed & Hamzaoui, A.. (2020). *Synthesis Methods in Solid-State Chemistry*. 10.5772/intechopen.93337.

<sup>8</sup> Ben Smida, Y., Marzouki, R., Kaya, S., Erkan, S., Faouzi Zid, M., & Hichem Hamzaoui, A. (2020). *Synthesis Methods in Solid-State Chemistry*. *Synthesis Methods and Crystallization*. doi:10.5772/intechopen.93337

<sup>9</sup> Pechini, M.P. (1967) *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*. US Patent No. 3330697.

<sup>10</sup> Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). *The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis*. *Materials Horizons*, 3(2), 91–112. doi:10.1039/c5mh00260e

<sup>11</sup> Petrykin, V., & Kakihana, M. (2018). *Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors*. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 81–112. doi:10.1007/978-3-319-32101-1\_4

<sup>12</sup> Hennicke, H. W., & Stein, J. (1989). *Process of fine milling for ceramic materials*. *Materials Science and Engineering: A*, 109, 3–7. doi:10.1016/0921-5093(89)90558-3

- 
- <sup>13</sup> Kong, L. B., Zhang, T. S., Ma, J., & Boey, F. (2008). *Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique*. *Progress in Materials Science*, 53(2), 207–322. doi:10.1016/j.pmatsci.2007.05.001
- <sup>14</sup> Kang, S. L. (2005). *SINTERING PROCESSES*. *Sintering*, 3–8. doi:10.1016/b978-075066385-4/50001-7
- <sup>15</sup> Methods for Assessing Surface Cleanliness. (2019). *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Volume 12, 23–105. doi:10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6
- <sup>16</sup> Gonon, M. (2021). *Case Studies in the X-ray Diffraction of Ceramics*. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 560–577. doi:10.1016/b978-0-12-818542-1.00005-9
- <sup>17</sup> Rutherford, J. S. (2005). *Crystal Structure*. *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 289–294. doi:10.1016/b0-12-369401-9/00686-0
- <sup>18</sup> West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (2.a ed.). pp 1-19. Wiley.
- <sup>19</sup> De Assumpção Pereira-da-Silva, M., & Ferri, F. A. (2017). *Scanning Electron Microscopy*. *Nano-characterization Techniques*, 1–35. doi:10.1016/b978-0-323-49778-7.00001-1
- <sup>20</sup> Ebnesajjad, S. (2011). *Surface and Material Characterization Techniques*. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, 31–48. doi:10.1016/b978-1-4377-4461-3.10004-5
- <sup>21</sup> Lewis, B. J., Thompson, W. T., & Iglesias, F. C. (2012). *Fission Product Chemistry in Oxide Fuels*. *Comprehensive Nuclear Materials*, 515–546. doi:10.1016/b978-0-08-056033-5.00042-2
- <sup>22</sup> Moon, Y. (2016). *Chemical and physical mechanisms of dielectric chemical mechanical polishing (CMP)*. *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, 3–26. doi:10.1016/b978-0-08-100165-3.00001-2
- <sup>23</sup> Psarras, G. C. (2018). *Fundamentals of Dielectric Theories*. *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*, 11–57. doi:10.1016/b978-0-12-813215-9.00002-6
- <sup>24</sup> Kim, T. Y., Kim, S. K., & Kim, S.-W. (2018). *Application of ferroelectric materials for improving output power of energy harvesters*. *Nano Convergence*, 5(1), 1-16. <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0163-0>

- 
- <sup>25</sup> Sharma, A. P., Behera, M. K., Pradhan, D. K., Pradhan, S. K., Bonner, C. E., & Bahoura, M. (2021). *Lead-free relaxor-ferroelectric thin films for energy harvesting from low-grade waste-heat*. Scientific Reports, 11(1), 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80480-1>
- <sup>26</sup> Stewart, M., & Cain, M. G. (1999). *Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis*. National Physical Laboratory. United Kingdom. Crown copyright.
- <sup>27</sup> Scott, J. F. (2007). *Ferroelectrics go bananas*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(2), 021001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/02/021001>
- <sup>28</sup> American National Standards Institute. (1986). *IEEE Standard Definitions of Primary Ferroelectric Terms*, 1-21. <https://doi.org/10.1109/ieeestd.1986.81581>
- <sup>29</sup> Pintilie, L., & Alexe, M. (2005). *Ferroelectric-like hysteresis loop in nonferroelectric systems*. Applied Physics Letters, 87(11), 112903. <https://doi.org/10.1063/1.2045543>
- <sup>30</sup> Aleksandrov, S. E., Gavrilov, G. A., Kapralov, A. A., Smirnova, E. P., Sotnikova, G. Y., & Sotnikov, A. V. (2004). *Relaxer ferroelectrics as promising materials for IR detectors*. Technical Physics, 49(9), 1176–1180. doi:10.1134/1.1800239
- <sup>31</sup> Uchino, K. (2012). *Piezoelectric ceramics for transducers*. Ultrasonic Transducers, 70–116. doi:10.1533/9780857096302.1.70
- <sup>32</sup> Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics*. pp. 338-354 doi:10.1002/0470867965
- <sup>33</sup> W. Heywang, K. Lubitz & W. Wersing (2008) *Piezoelectricity*. Evolution and Future of a Technology. ISBN: 978-3-642-08818-6
- <sup>34</sup> Holterman, J., & Groen, P. (2012). *An introduction to piezoelectric materials and components*. Stichting Applied Piezo. ISBN:
- <sup>35</sup> Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE). Murata Manufacturing Co.
- <sup>36</sup> Habib, M., Lee, M. H., Akram, F., Kim, M.-H., Kim, W.-J., & Song, T. K. (2020). *Temperature-insensitive piezoelectric properties of lead-free BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics with high Curie temperature*. Journal of Alloys and Compounds, 851, 156788. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156788>
- <sup>37</sup> Gao, J., Xue, D., Liu, W., Zhou, C., & Ren, X. (2017). *Recent Progress on BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications*. Actuators, 6(3), 24. <https://doi.org/10.3390/act6030024>

- 
- <sup>38</sup> Prado-Gonjal, J., Villafuerte-Castrejón, M. E., Fuentes, L., & Morán, E. (2009). *Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. *Materials Research Bulletin*, 44(8), 1734-1737. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.03.015>
- <sup>39</sup> Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature*, 442(7104), 759-765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- <sup>40</sup> Wei, Y., Wang, X., Jia, J., & Wang, X. (2011). *Multiferroic and piezoelectric properties of 0.65BiFeO<sub>3</sub>-0.35BaTiO<sub>3</sub> ceramic with pseudo-cubic symmetry*. *Ceramics International*, 38(4), 3499-3502. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.080>
- <sup>41</sup> Villafuerte-Castrejón, M., Morán, E., Reyes-Montero, A., Vivar-Ocampo, R., Peña-Jiménez, J.-A., Rea-López, S.-O., & Pardo, L. (2016). *Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge*. *Materials*, 9(1), 21. <https://doi.org/10.3390/ma9010021>
- <sup>42</sup> Kim, J. K., Kim, S. S., & Kim, W.-J. (2005). *Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>*. *Materials Letters*, 59(29-30), 4006-4009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.050>
- <sup>43</sup> Prado-Gonjal, J., Ávila, D., Villafuerte-Castrejón, M. E., González-García, F., Fuentes, L., Gómez, R. W., Pérez-Mazariego, J. L., Marquina, V., & Morán, E. (2011). *Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO<sub>3</sub> synthesized at low temperature by a microwave-hydrothermal method*. *Solid State Sciences*, 13(11), 2030-2036. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.09.006>
- <sup>44</sup> Speranskaya, E. I., Skorikov, V. M., Rode, E. Y., & Terekhova, V. A. (1965). *The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide*. *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science*, 14(5), 873-874. <https://doi.org/10.1007/bf00845708>
- <sup>45</sup> West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications* (Second Edition Student Edition). p. 355. Wiley.
- <sup>46</sup> Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., Rossetti, G. A., & Rödel, J. (2017). *BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives*. *Applied Physics Reviews*, 4(4), 041305. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>
- <sup>47</sup> Wei, Y., Wang, X., Zhu, J., Wang, X., & Jia, J. (2013). *Dielectric, Ferroelectric, and Piezoelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(10), 3163-3168. <https://doi.org/10.1111/jace.12475>
- <sup>48</sup> Salcedo-Abraira, P., Morán, E., Villafuerte-Castrejón, M. E., Vivar-Ocampo, R., & Pardo, L. (2017). *Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>: microwave-assisted hydrothermal synthesis and piezoelectric properties*. *Advances in Applied Ceramics*, 117(2), 72-77. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1385991>