



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

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS EN CERÁMICAS
TIPO BCTZ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR
MICROONDAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
Q. SALVADOR OLIVER REA LÓPEZ

TUTOR
DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ R.
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. LAURO BUCIO GALINDO
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D.F.

SEPTIEMBRE, 2015



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.

Dedicatorias

Para mi mamá Araceli Rea López.

Gracias por todo el amor que me das, que me hace ser quien soy, ese amor lo llevo siempre conmigo, no importa el tiempo y la distancia. Mira mamá, nuestros sacrificios han valido la pena.

Tu hijo que te ama con todo el corazón.

Para mis primos

Servando García:

Por ser el hermano mayor, porque a pesar de los enojos y regaños terminas enseñándome a hacer las cosas, por siempre hacer lo correcto, por ir juntos hombro con hombro en este camino.

Flor Arminda García:

Por las risas, los dulces, los juegos, pero sobre todo los consejos y los ejemplos que tú nos das: tenacidad, inteligencia, trabajo, perseverancia, madurez y en especial, amor.

Su primo que los ama desde siempre.

Para mis tíos Víctor G. Bazán y Flor Arminda Rea López

Por ser los tíos más amorosos, que bonito es estar con ustedes.

Los adoro con todo el corazón.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al CONACyT por la beca de maestría otorgada con número de CVU: 554341

Al comité tutor Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, Dr. Gonzalo González R. y al Dr. Lauro Bucio Galindo.

Nuevamente a la Dra, María Elena Villafuerte Castrejón, por dejarme ser parte de su equipo, por continuar mi formación profesional desde la licenciatura y por seguir compartiendo sus enseñanzas y consejos durante estos dos años de maestría.

A la M. C. Adriana Tejeda Cruz, por su ayuda en la caracterización en difracción de rayos X y al Dr. Omar Novelo y al Fís. Josué E. Romero por su apoyo en la caracterización y análisis en SEM.

A mi abuelita Mercedes López Mendiola, por consentirme mucho, por todo tu cariño. Te adoro abuelita.

A mi tío Jesús Rea López.

A mi tía Gloria Alday, por ser parte importante para alcanzar esta meta, muchas gracias tía.

A Betty Ariza, por todo este tiempo maravilloso que no cambio por nada, lleno de cariño, risas y aprendizajes. Por seguir aprendiendo lo que significa la palabra amor.

A mis amigos Luis Ángel Rosales y a Armando Guerrero Elías, por todos esos excelentes momentos, risas, viajes, etc. Mi amistad está siempre con ustedes.

A mis amigos Francisco Enciso, Ernesto Bribiesca y Daniela Suárez, por más que pasen los años y casi no nos veamos, saben que cuentan siempre conmigo, porque me han brindado una maravillosa amistad.

A mis amigos de maestría: Pedro Sánchez, Ricardo Pérez, Nancy Flores, Mario Serrano, Elizabeth Vera, Iván Valdéz y Karina Portillo, por todos esos buenos ratos en el IIM.

A Armando Reyes por ser no sólo un excelente asesor técnico y mentor, también por ser un buen amigo.

Al Dr. Rigoberto Juárez y a mis amigos del laboratorio: Rodrigo Vivar, Jesús Peña, Brenda Carreño y Andrés Barrios.

A la UNAM:

A la máxima casa de estudios del país, por formar profesionistas comprometidos con México, por seguir abriendo mentes y ser esperanza en tiempos difíciles. Porque siempre seré parte de ti.

Índice

Resumen.....	3
Abstract.....	3
Motivación.....	4
Objetivos.....	5
Introducción.....	6
Capítulo 1. Antecedentes	8
1.1 Breve Historia de las cerámicas	8
1.2 El desarrollo de la industria de la cerámica	9
1.3 Clasificación y usos de la cerámica	10
1.4 Cerámicas avanzadas.....	11
Capítulo 2. Marco teórico	13
2.1 Estructura cristalina.....	13
2.1.1 Estructura tipo Perovskita	13
2.1.2 Factor de tolerancia	15
2.1.3 Sistema BaTiO ₃	16
2.1.4 Dependencia de la temperatura en el BaTiO ₃	17
2.1.5 Sistema BCTZ (bario, calcio, titanio y zirconio).....	18
2.2 Propiedades de los materiales.....	20
2.2.1 Materiales ferroeléctricos y piezoelectricos	20
2.2.2 Breve historia de la piezoelectricidad.....	20
2.2.3 Piezoelectricidad	20
2.2.4 Ferroelectricidad.....	25
2.3 Método de síntesis y sinterización	28
2.3.1 Historia de las microondas	28
2.3.2 Energía de microondas.....	29
2.3.3 Las microondas y el calentamiento de las sustancias.....	31
2.3.4 Molienda.....	33
2.3.5 Sinterización	34
Capítulo 3. Método experimental	36
3.1 Síntesis por el método hidrotermal asistido por microondas	36
3.2 Procesamiento de pastillas.....	37

3.3 Caracterización estructural y morfológica de las muestras	37
3.4 Caracterización ferroeléctrica y piezoeléctrica de las muestras	37
Capítulo 4. Análisis de resultados	39
4.1 Análisis por difracción de rayos X	39
4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
4.3 Densidad	51
4.4 Propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas.....	53
4.4.1 Permitividades dieléctricas.....	53
4.4.2 Tangente de pérdida ($\tan\delta$)	57
4.4.3 Ciclos ferroeléctricos	58
4.4.4 Ciclos ferroeléctricos a diferentes temperaturas	61
4.4.5 Parámetros piezoeléctricos	65
Capítulo 5. Conclusiones	66
Bibliografía.....	68
Referencias imágenes.....	73
Anexos. Métodos de caracterización.....	74
A. Difracción de rayos X.....	74
A1. La radiación de rayos X.....	74
A2. Difracción de rayos X.....	75
B. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	78

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis del material cerámico piezoeléctrico $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $x= 0.1$, $y= 0.1$; $x= 0.05$, $y=0.1$ y $x= 0.05$, $y=0.05$ conocido como BCTZ, mediante el método hidrotermal asistido por microondas. Posteriormente, a los polvos obtenidos se sometieron a diferentes temperaturas de sinterización para obtener materiales cerámicos densos.

Los polvos sintetizados y las cerámicas sinterizadas fueron analizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Con estos análisis se identificaron la estructura, morfología y tamaño de grano. Finalmente, se muestra la caracterización eléctrica donde se observan las propiedades ferroeléctricas y constantes piezoeléctricas del material.

Abstract

This work presents the synthesis of piezoelectric ceramic $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ $x= 0.1$, $y= 0.1$; $x= 0.05$, $y=0.1$ y $x= 0.05$, $y=0.05$ known as BCTZ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. Subsequently, the obtained powders were sintered at different temperatures to form dense ceramics.

The synthesized powders and sintered ceramics were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The structure, morphology and grain size were identified. Finally, the ferroelectric and piezoelectric properties are shown in the electrical characterization.

Motivación

Durante las últimas décadas los materiales cerámicos piezoeléctricos a base de plomo, como el PZT, por sus propiedades, han dominado el mercado; sin embargo, su síntesis resulta ser muy tóxica y nociva para el ambiente, debido a la liberación de vapores de plomo. Como consecuencia a las nuevas normas ambientales, la búsqueda de nuevos materiales y procesos menos contaminantes se ha convertido en una prioridad en la investigación actual. Por este motivo, en este trabajo se expone una ruta alternativa de síntesis para materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo, conocida como *síntesis hidrotermal asistida por microondas*. La síntesis por microondas ha demostrado ser un proceso limpio, rápido y eficiente; los tiempos de reacción son cortos, permitiendo un ahorro de energía y con rendimientos altos en los materiales sintetizados. Por lo tanto se propone este método como un proceso alternativo a las rutas convencionales de síntesis.

Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar materiales cerámicos libres de plomo, conocidos como BCTZ, mediante el método hidrotermal asistido por microondas.

Objetivos particulares:

- Sintetizar polvos del cerámico BCTZ mediante el método hidrotermal asistido por microondas, a partir de tres tipos de precursores: nitratos, acetatos y cloruros.
- Determinar las condiciones óptimas de la reacción de síntesis.
- Determinar la temperatura óptima de sinterización para la conformación de sólidos densos en los cerámicos obtenidos.
- Caracterizar la estructura y morfología del material mediante difracción de rayos X y SEM.
- Obtener los valores de la permitividad dieléctrica, ciclos ferroeléctricos y constantes piezoeléctricas de los materiales sintetizados.

Introducción

Las cerámicas han ocupado un lugar importante en nuestra sociedad desde el inicio de las culturas, ya sea como utensilios de cocina, objetos decorativos o religiosos.

El desarrollo de las cerámicas ha ido de la mano junto con el desarrollo de la civilización, logrando cada vez mejores materiales cerámicos con funciones más específicas. Es así como surgen las cerámicas tradicionales, como los ladrillos, alfarería, porcelana; y las cerámicas funcionales o avanzadas, usadas en dispositivos electrónicos, capacitores, transductores, transformadores.

Es en el siglo XX cuando comienza el auge de las cerámicas avanzadas, llegando a producirse industrialmente ganancias millonarias por año, representando uno de los sectores económicos más grandes a nivel mundial.

En la actualidad existen diferentes tipos de cerámicas avanzadas, entre las principales se encuentran, las cerámicas estructurales, electrocerámicas, biocerámicas y las cerámicas compuestas (compositos).

Dentro de las electrocerámicas, se encuentra el BaTiO_3 , uno de los materiales cerámicos más estudiados, ya que presenta buenas propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. Su principal desarrollo fue durante la Segunda Guerra Mundial para transductores y sonares; sin embargo, durante la década de los cincuentas, rápidamente fue desplazado por cerámicos a base de plomo como el PZT, ya que cuentan con mejores propiedades, pero sus procesos de síntesis son tóxicos. Debido a las nuevas normas ambientales, la búsqueda de productos menos contaminantes y procesos más limpios han ocupado un lugar importante en la investigación, desarrollo y producción de materiales. Por lo anterior se proponen soluciones sólidas basadas en BaTiO_3 como posibles sustitutos del PZT.

Las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del BaTiO_3 son consecuencia de su estructura tipo perovskita, la cual permite que exista una polarización dentro del material, y pueda ser usada para generar voltaje al aplicar un esfuerzo mecánico o en el caso contrario, generar una deformación al aplicar un campo eléctrico.

Al incorporar cationes como el Ca^{2+} y Zr^{4+} al BaTiO_3 , es posible formar la solución sólida conocida como BCTZ, la cual ya ha sido reportada por numerosos estudios [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7]. En esta solución sólida, el Ca^{2+} sustituye al Ba^{2+} del sitio A y el Zr^{4+} sustituye al Ti^{4+} del sitio B en la

estructura de la perovskita. Debido a la diferencia en el tamaño de los radios de los cationes sustituidos, la red cristalina sufre distorsiones, esto a su vez provoca cambios en sus parámetros de red. De esta manera es posible alterar las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del BaTiO_3 .

Es por lo anterior que en este estudio se propone, por primera vez, la síntesis de la solución sólida BCTZ por el método hidrotermal asistido por microondas. Este es un proceso que resulta ser más rápido y eficiente comparado con los métodos tradicionales.

El uso de las microondas, en esta variante del método hidrotermal, permite que las reacciones de síntesis se lleven a cabo en minutos y a temperaturas más bajas. En consecuencia hay un ahorro de tiempo y energía, además de que es un proceso limpio.

Asimismo se presenta el estudio y evaluación de las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de la solución sólida BCTZ obtenida por este método.

En este trabajo se relata brevemente la historia de las cerámicas y la importancia que han alcanzado en nuestra sociedad. Posteriormente se expone la introducción teórica en donde se hace la descripción de la estructura de la perovskita, del sistema BaTiO_3 y del BCTZ; también se explican los fenómenos de la piezoelectricidad y de la ferroelectricidad así como el método de síntesis hidrotermal asistido por microondas. Finalmente se muestran los resultados obtenidos, la discusión y las conclusiones.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Breve Historia de las cerámicas

Las cerámicas han desempeñado un papel importante en la historia de la civilización, la abundancia de los materiales precursores así como la relativa fácil transformación de estos, permitió que las cerámicas rápidamente formaran parte de las vidas de los primeros humanos sedentarios, desde objetos cotidianos como vasijas hasta objetos religiosos. Es hasta nuestros días cuando aún nos encontramos rodeados de materiales cerámicos, ya sean decorativos: floreros, estatuillas, azulejos; de uso doméstico: platos, recipientes, cuchillos, y hasta en partes de dispositivos electrónicos: transductores, ultrasonidos, transformadores, por mencionar algunos.

Brongniart observó en la introducción de su famosa *Traité des arts céramiques* que “la arcilla es indudablemente el material crudo más abundante en la superficie terrestre, fácil de trabajar y transformar pero también el único que permite las producciones más utilitarias y artísticas” [8]. Esta universalidad y esta facilidad explican cómo ya en el final de la Edad de Piedra, las cerámicas gradualmente se convirtieron en lo que verdaderamente podemos llamar una invención extendida, en la medida que surgió en muchos asentamientos humanos, en todos los continentes y en muy distintas épocas.

La palabra cerámica se deriva del griego *keramos*, y su origen proviene de un término Sánscrito que significa “quemar” o “sustancia quemada” [9]. Las muestras de cerámica más antiguas incluyen más de 10,000 fragmentos de estatuas, encontradas en 1920 cerca de Dolní Vestonice, Moravia, en la República Checa. Una pequeña estatuilla nombrada la “Venus de Vestonice” (figura 1) data entre 26,000 y 25,000 años a.C. La tecnología era rudimentaria: se usaba arcilla local, se le daba forma y se cocía en hornos en forma de “herradura de caballo” a temperaturas que no excedían los 900°C. La evidencia arqueológica más antigua de producción de cerámica data de alrededor de 10,000 años a.C., los fragmentos pertenecen a una cueva cerca de Nagasaki, Japón. Este tipo de cerámica es llamada Jomon debido a los patrones característicos de su superficie (figura 2). Estas vasijas, como las producidas en el cercano Oriente alrededor de 10,000 años, fueron cocidas a bajas temperaturas



Figura 1. Venus de Vestonice.

comparadas con la producción de cerámicas modernas. Para el 6,400 a.C. la fabricación de cerámica era un arte bien desarrollado [8] [9].



*Figura 2. Vasija del periodo Jomon (10,000-8,000 a.C.).
Jomon significa "cerámica con marcas de cuerda".*

1.2 El desarrollo de la industria de la cerámica

La producción en serie de las cerámicas comenzó durante el cuarto milenio antes de Cristo en el cercano Oriente. Pero la transición para una manufactura industrial a gran escala no ocurrió sino hasta el siglo XVIII, en Europa. A principios de este siglo, las alfarerías eran instituciones de artesanía. Sin embargo, esta situación fue transformada en diferentes sitios como en Vincennes y Sèvres en Francia, Meissen en Alemania y Staffordshire en Inglaterra.

Para finales del siglo XVIII, el impacto de un mayor entendimiento científico había cambiado el campo de las cerámicas. Al mismo tiempo, la industria de la cerámica jugó un papel importante en la revolución industrial y el desarrollo de sistemas industriales en Inglaterra y a través de Europa. Las cerámicas se convirtieron en una importante y creciente industria de exportación que atrajo a empresarios e ingenieros para desarrollar una producción moderna y métodos de comercialización.

La producción de la cerámica se realizaba de manera artesanal en los talleres rurales; sin embargo, esta práctica se convirtió en peligrosa cuando se llevó a escala industrial. Las enfermedades debidas al trabajo prevalecían en los talleres de cerámica. El principal problema fue diagnosticado muy pronto, era el envenenamiento por plomo [9] [10].

En el pasado, la producción de la cerámica era en gran parte empírica. Para mantener la uniformidad, los productores siempre obtenían sus materias primas del mismo proveedor y evitaban cambiar cualquier detalle en sus procesos. La razón era que estaban tratando con sistemas muy complejos que no comprendían. Actualmente, gracias al resultado de 100 años de

investigación en cerámicas, el proceso y la manufacturación están optimizados con base en una mejor comprensión de principios científicos y técnicos básicos.

Hoy en día las cerámicas son una industria multimillonaria. Las ganancias mundiales son alrededor de \$100 billones por año; el 17% de esta cantidad corresponde a las cerámicas avanzadas, las cuales constituyen el segundo sector más grande de la industria [9].

1.3 Clasificación y usos de la cerámica

Las cerámicas usualmente son asociadas con enlaces “mixtos” (una combinación de enlaces covalentes, iónicos y algunas veces metálicos). Consisten en arreglos de átomos interconectados, por lo tanto no hay moléculas discretas. Esta característica distingue a las cerámicas de los sólidos moleculares como los cristales de yodo (compuesto por moléculas discretas de I_2) y la cera de parafina (compuesta de cadenas largas de moléculas de alcanos).

Las cerámicas se refieren a una amplia categoría de materiales inorgánicos frecuentemente formados por óxidos, nitruros o carburos. Poseen alta dureza (cercana a la del diamante en la escala de Moh), también son materiales frágiles con alta resistencia al calor y a la corrosión, y son aislantes eléctricos y térmicos [9] [11] [12].

Las aplicaciones para los materiales cerámicos son diversas, desde ladrillos y azulejos hasta componentes electrónicos y magnéticos. Estas aplicaciones usan el amplio intervalo de propiedades que exhiben las cerámicas. Las funciones de los productos cerámicos son dependientes de su composición química y de su microestructura, las cuales determinan sus propiedades.

Es común clasificar a las cerámicas como *tradicionales* o *avanzadas*:

Las cerámicas tradicionales incluyen cuerpos de gran volumen como ladrillos, azulejos, porcelana fina y cerámicas refractarias (Figura 3). Usualmente son hechas a base de arcilla y sílice. Algunas veces existe una tendencia de igualar la cerámica tradicional con baja tecnología, aunque a menudo se utilizan técnicas avanzadas de fabricación.

Las cerámicas avanzadas son materiales recientes, como los piezoeléctricos, los cerámicos para las memorias RAM entre otros, los cuales son producidos en pequeñas cantidades a elevados precios (Figura 4). En las cerámicas avanzadas se exhiben propiedades mecánicas superiores, resistencia a la corrosión y propiedades eléctricas, ópticas y/o magnéticas. Mientras que las

cerámicas tradicionales hechas a partir de arcilla se han utilizado durante más de 25,000 años, las cerámicas avanzadas se han desarrollado sólo en los últimos 100 años [9] [13]. De una u otra manera, estos materiales tiene un profundo efecto sobre nuestras vidas; las industrias electrónica, informática, de comunicaciones, aeroespacial, así como muchas otras se basan en este tipo de materiales.

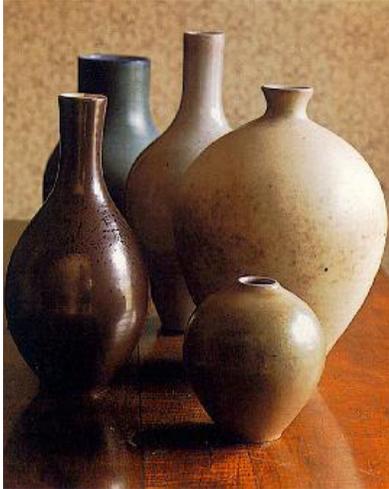


Figura 3. Cerámica tradicional.



Figura 4. Ejemplos de cerámicas avanzadas.

1.4 Cerámicas avanzadas

Aunque la producción de vidrio domina el mercado mundial de cerámicas, el crecimiento más significativo ha sido en las cerámicas avanzadas. Existen muchos temas importantes que necesitan continuar con su desarrollo para mantener este crecimiento y para expandir las aplicaciones y usos de estos materiales. Las principales divisiones dentro de las cerámicas avanzadas y con mayor desarrollo son las siguientes:

Cerámicas estructurales: incluyen al nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), óxido de zirconio (ZrO_2), carburo de boro (B_4C) y óxido de aluminio (Al_2O_3). Las propiedades relevantes de



Figura 5. Cerámicas electrónicas.

este grupo son: alta dureza, baja densidad, resistencias a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, químicamente inertes.

Cerámicas electrónicas: incluyen al titanato de bario (BaTiO_3), óxido de zinc (ZnO), titanato zirconato de plomo [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$], nitruro de aluminio (AlN) entre otros. Estas cerámicas son usadas en diversas aplicaciones como capacitores dieléctricos, varistores, sistemas microelectro mecánicos (MEMS por sus siglas en inglés), sustratos y paquetes para circuitos integrados (figura 5).

Biocerámicas: son usadas en seres vivos. La respuesta de estos materiales varía desde casi inertes pasando por bioactivas hasta absorbibles. Las biocerámicas casi inertes incluyen alúmina (Al_2O_3) y zirconia (ZrO_2). Las cerámicas bioactivas incluyen la hidroxiapatita y algunos vidrios especiales. El fosfato tricálcico, el cual se disuelve en el cuerpo es un ejemplo de una cerámica absorbible (Figura 6).

Compositos: se forman cuando dos o más materiales o fases se utilizan juntas para dar una combinación de propiedades que no se pueden lograr de otra manera. Los compositos se pueden seleccionar para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad [9] [12].



Figura 6. Prótesis dental hecha de zirconia.

Como se ha visto a lo largo de este capítulo, desde el inicio, las cerámicas se convirtieron en parte importante de nuestras vidas, están tan ligadas a nuestra sociedad que sería difícil imaginarnos nuestro día a día sin estas.

Ya sea como objetos decorativos y utilitarios o en dispositivos electrónicos, las cerámicas están presentes en todo momento y en todo lugar, no importa hacia dónde miremos, una cerámica estará presente.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Estructura cristalina

2.1.1 Estructura tipo Perovskita

Aunque las cerámicas, como materiales inorgánicos procesados, son ampliamente utilizadas hoy en día por la humanidad, solamente existen una media docena de materiales cerámicos específicos que dominan las diferentes aplicaciones avanzadas. Entre estos materiales se encuentran los de estructura de tipo perovskita, que toman un lugar especial, ya que con algunas manipulaciones químicas, son capaces de producir un extenso arreglo de fases con funciones totalmente diferentes. Las perovskitas han sido apodadas “los camaleones inorgánicos”, debido a que presentan una gran diversidad de composiciones químicas y propiedades [14].

La perovskita modelo es un mineral cuya composición es CaTiO_3 , es una de las estructuras más frecuentemente encontradas en compuestos inorgánicos. Este mineral fue descrito por primera vez en 1830 por el geólogo alemán Gustav Rose y lo nombró perovskita en honor al mineralogista ruso Count Lev Aleksevich von Perovskii [14] [15] [16].

Su estructura es una de las más frecuentemente encontradas en la química del estado sólido, y por lo tanto es considerada una estructura prototipo. La mayoría de los compuestos con estructura tipo perovskita son óxidos complejos, aunque algunos haluros, nitruros, carburos e hidruros también pueden cristalizar en esta estructura.

La estructura ideal de la perovskita es cúbica con grupo espacial $Pm\bar{3}m-O_h^1$ y no está representada por el CaTiO_3 sino por el SrTiO_3 con $a = 3.905 \text{ \AA}$ y $Z = 1$ [14] [17].

Su fórmula general es ABX_3 , y tiene una celda cúbica primitiva. El sitio A es ocupado por cationes de mayor tamaño (como Na^+ , K^+ , Ca^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+}), en el sitio B se localizan cationes de tamaño menor (como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mn^{4+} , Zr^{4+}), y X es un anión (como O^{2-} , F^- , Cl^-) [15].

Existen dos maneras de representar esta estructura:

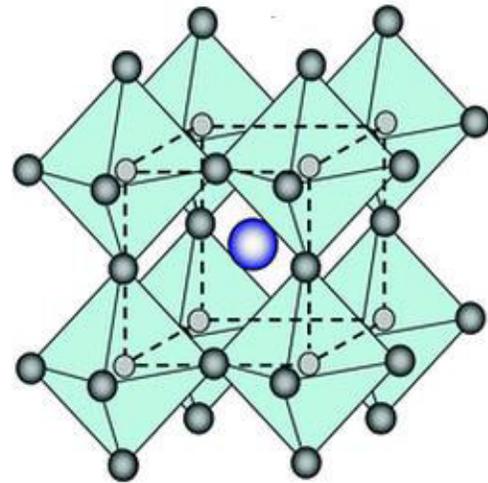


Figura 7. Estructura de una perovskita con el catión A ocupando el centro del cubo.

En la primera, el catión B ocupa las esquinas del cubo (coordenadas 0, 0, 0), el catión A se localiza centrado en el cuerpo ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), y X (generalmente oxígeno) se localiza en los centros de las aristas ($\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$), (Figura 7). En la segunda, el catión A se encuentra en las esquinas del cubo, mientras que el catión B está centrado en el cuerpo y el anión X se localiza en el centro de las caras (Figura 8). Estas dos formas de observar la estructura de la perovskita son intercambiables entre sí, y simplemente son descritas por la traslación del origen [17].

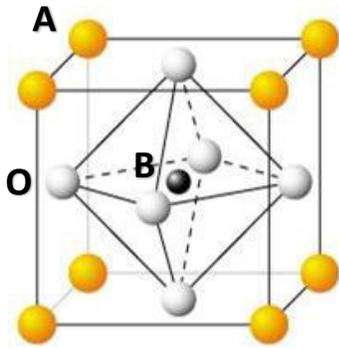


Figura 8. Estructura de una perovskita con el catión B ocupando el centro del cubo.

También se puede considerar como una red de octaedros BO_6 compartidos (un octaedro en cada esquina del cubo) y al catión A en los intersticios con coordinación 12, formados por la red BO_3 (una de las caras del octaedro). La coordinación octaédrica del catión B se muestra en las figuras 7 y 8; cada oxígeno de estos octaedros es compartido con otro octaedro, de tal manera que el arreglo B-O-B es lineal. Por lo tanto, los octaedros se unen en sus esquinas para formar capas (Figura 9), y las capas vecinas se unen de manera similar para formar una estructura tridimensional [17] [18].

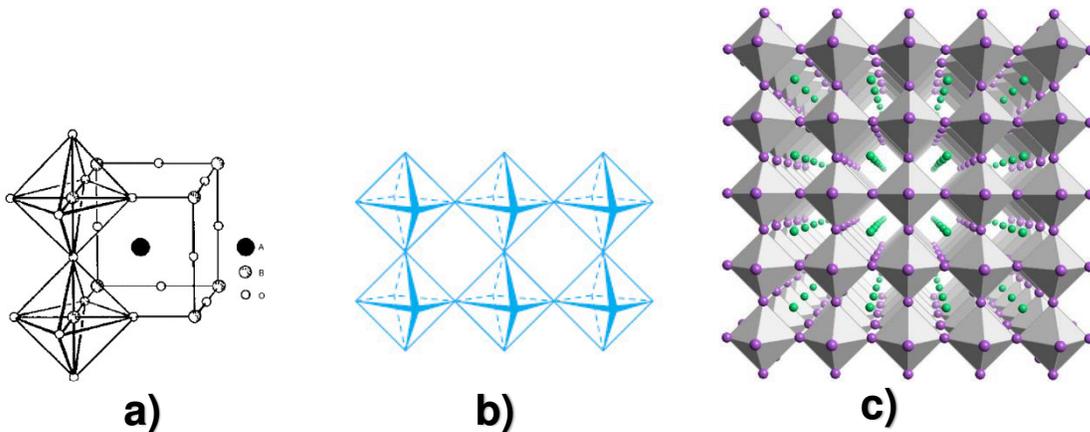


Figura 9. a) en cada esquina del cubo hay un octaedro [18]. b) los octaedros comparten los oxígenos de sus esquinas con el octaedro vecino [17]. c) octaedros formando una red tridimensional.

Muchos óxidos ternarios con composiciones $A^+B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$, $A^{4+}B^{2+}O_3$ y una abundancia de compuestos con más composiciones complejas, cristalizan en estructura tipo perovskita. Esta estructura es muy flexible, no solamente permitiendo la sustitución de diferentes cationes en los sitios A y B en un amplio intervalo de composiciones $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$, sino también la introducción de sitios vacantes o sustituciones en la subred del anión. Es por esta razón que

cerca del 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica son conocidos por ser estables en una estructura tipo perovskita [14].

En la estructura casi ideal de la perovskita del SrTiO₃, los octaedros TiO₆ son perfectos con ángulos de 90° y seis enlaces Ti-O iguales a 1.952 Å. Cada átomo de Sr está rodeado por doce oxígenos equidistantes a 2.761 Å [14].

2.1.2 Factor de tolerancia

En una perovskita ideal, los átomos A y O forman el apilamiento cúbico ABCABC de las capas compactas AO₃ a lo largo de la dirección cúbica [1 1 1]; el catión B está contenido en los intersticios octaédricos coordinado por seis aniones O²⁻. En la estructura ideal ABO₃, existe la siguiente relación: $r_A = r_O$ (1.40 Å) y $r_B = 0.414$ Å, $r_O = 0.58$ Å; la distancia B-O es igual a $a/2$ (donde a es el parámetro de celda unitaria), mientras que la distancia A-O es $a/\sqrt{2}$ y la siguiente relación entre los radios iónicos sostiene que $(r_A + r_O) = \sqrt{2} (r_B + r_O)$. Sin embargo, se encontró que la estructura cúbica se mantenía en los compuestos ABO₃, aun cuando estas ecuaciones no se obedecían exactamente. Como una medida de la desviación de la situación ideal, Goldschmidt introdujo un factor de tolerancia t , definido por la ecuación:

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

Para la perovskita ideal, t es la unidad. En la práctica, los compuestos con estructura tipo perovskita, se ha encontrado que adoptan el arreglo cúbico ideal para $0.97 < t < 1.03$, pero un gran número de elementos puede formar estructuras tipo perovskita para valores menores de t . La condición $t = 1$ representa el “empaquetamiento compacto” en la perovskita. Para $t < 1$, el tamaño de la celda unitaria está gobernado por el ion del sitio B, y como resultado los iones en el sitio A tienen mucho espacio para su desplazamiento. Para $t > 1$ ocurre la situación contraria dentro de la celda unitaria; en este caso, los iones en el sitio B tienen mucho espacio para la vibración [14] [17]. Debido a que los enlaces A-O y B-O tienen diferentes expansiones térmicas y compresibilidades, t es un parámetro dependiente de la presión y temperatura, y es una unidad solamente a una temperatura para una presión dada.

El factor de tolerancia más bien es un parámetro cristal-químico complejo, el cual puede reflejar la distorsión estructural, constantes de fuerza de enlace, rotaciones e inclinaciones de los octaedros BO₆. Esto a su vez, afecta las propiedades dieléctricas, la temperatura de transición (ferroeléctrica-ferroeléctrica o ferroeléctrica-paraeléctrica), el coeficiente de temperatura de la

constante dieléctrica del material, e incluso el comportamiento de la pérdida dieléctrica en una perovskita dieléctrica.

2.1.3 Sistema BaTiO₃

El BaTiO₃ es tetragonal a temperatura ambiente, con $a = 3.995 \text{ \AA}$ y $c = 4.034 \text{ \AA}$ con grupo espacial $P4mm$. El sitio B es ocupado por el catión Ti⁴⁺, mientras que el sitio A es ocupado por el catión Ba²⁺, el cual proporciona neutralidad y estabilidad estérica [14] [17] [19].

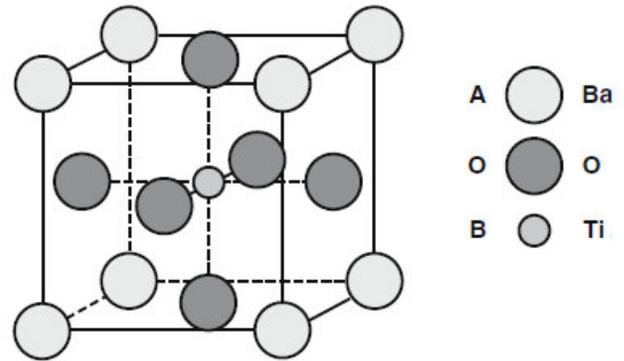


Figura 10. Estructura tipo perovskita del BaTiO₃ [19].

Se ha demostrado mediante investigaciones estructurales por rayos X del BaTiO₃ que por arriba de la temperatura de Curie, existe una unión cercana entre el ion Ti⁴⁺ y tres de sus oxígenos vecinos más cercanos, ocasionando una desviación menor de su posición central y la aparición de una interacción entre el Ti⁴⁺ y tres oxígenos. Pero debido a la contribución de energía menor de esta desviación, el ion Ti⁴⁺ puede cambiar a sus posibles átomos vecinos, continuamente oscilando de una posición a otra. La posición promedio se encuentra en el centro de la celda unitaria.

La preferencia por una distancia atómica menor entre el ion Ti⁴⁺ y sus oxígenos vecinos se debe a la parte homopolar del enlace Ti-O. Además, esta contribución homopolar también involucra la tendencia de los oxígenos hacia valencias en ángulo (el enlace O-Ti-O deja de ser de 180°). Esta tendencia es bien conocida, por ejemplo, en la molécula de agua, y juega un rol importante en la ferroelectricidad. Favorece la orientación paralela de la polarización en las celdas vecinas de la red (Figura 11), en otras palabras, ésta causa la transición a ferroelectricidad en vez de antiferroelectricidad por abajo de la temperatura de Curie.

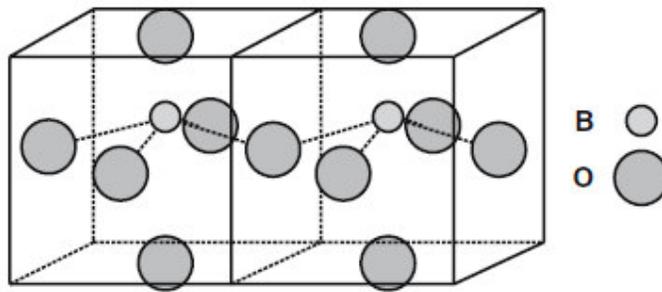


Figura 11. Contribución homopolar del enlace Ti-O que involucra la tendencia del oxígeno a dirigirse a valencias angulares, las cuales favorecen la orientación paralela de la polarización en las celdas vecinas de la red [19].

2.1.4 Dependencia de la temperatura en el BaTiO₃

Muchas perovskitas adoptan una estructura cúbica a altas temperaturas y aunque parece que esta estructura es muy simple, lo cierto es que tiene muchos grados de libertad que le permiten tener diferentes distorsiones.

El BaTiO₃ tiene una estructura cúbica ideal con grupo espacial $Pm\bar{3}m$, a temperaturas por arriba de los 120°C; al descender su temperatura, el BaTiO₃ subsecuentemente se transforma en tetragonal, con un grupo espacial $P4mm$. En este caso, el octaedro de oxígenos tiene una distorsión menor, el desplazamiento de los O_I respecto a los O_{II} es pequeño (Figura 12a). El desplazamiento de los iones Ti⁴⁺ del centro de los correspondientes octaedros O₆ es igual a 0.12 Å (Figura 12b); como resultado, dos enlaces O_I-Ti que forman el ángulo diferente de 180° (171°) son desplazados de sus posiciones normales de la red en la misma dirección en 0.06 Å (Figura 12c) [14].

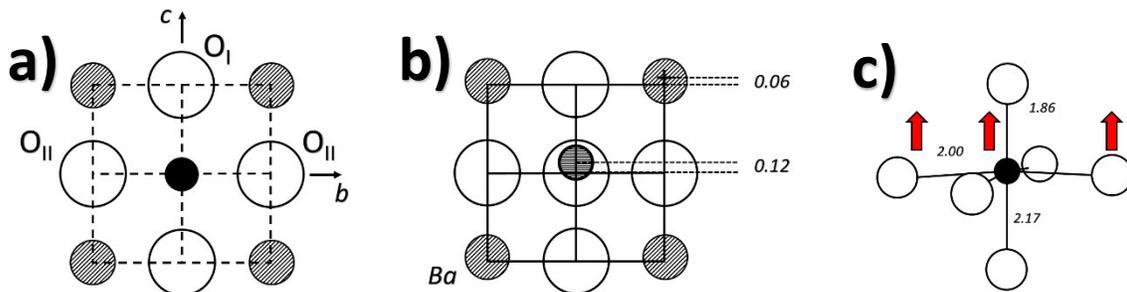


Figura 12. a) Estructura ideal de la perovskita. b) y c) Cambios en el entorno del ion Ti⁴⁺ en las modificaciones del BaTiO₃ tetragonal [14].

Si se continúa con el enfriamiento del BaTiO₃, la fase tetragonal sufre otro cambio de estructura, transformándose a ortorrómbica, con grupo espacial $Bmm2$. Esta estructura nuevamente puede

interpretarse como un cubo ligeramente distorsionado, que se obtiene mediante el estrechamiento en la dirección diagonal de una cara y en la compresión de la otra cara; estas diagonales se convierten entonces en los ejes ortorrómbicos. Si el enfriamiento continúa (a temperaturas entre los -90°C y -70°C), el BaTiO_3 experimenta un tercer cambio de fase para convertirse en romboedral con grupo espacial $R3m$ [14].

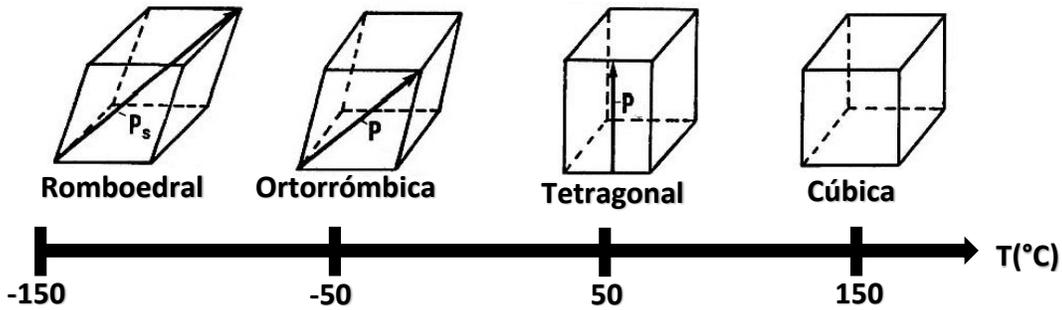


Figura 13. Cambios del BaTiO_3 respecto a la temperatura.

En cada transición el ion Ti^{4+} adopta su relación privilegiada con los iones O^{2-} o en términos de enlaces covalentes, su número de coordinación. En la fase cúbica, el titanio se mueve estadísticamente entre los seis oxígenos vecinos, en la fase tetragonal entre 5 oxígenos vecinos, en la fase ortorrómbica entre cuatro vecinos y en la fase romboedral finalmente se coordina solamente con tres oxígenos vecinos [19].

2.1.5 Sistema BCTZ (bario, calcio, titanio y zirconio)

Como se mencionó en párrafos anteriores, la estructura de la preovskita es muy flexible, permitiendo la incorporación de diferentes cationes en su red. En el caso del BaTiO_3 , es posible sustituir otros cationes en la red para formar una solución sólida, es decir, se conserva la misma estructura cristalina pero se modifican los iones que se encuentran en la red. Para lograr lo anterior se deben de cumplir ciertas condiciones conocidas como las reglas de *Hume-Rothery* [11]:

1. La diferencia de los radios atómicos entre el soluto y el solvente debe de ser menos del 15%. Si existe una diferencia considerable entre los radios atómicos del dopante y del solvente, la velocidad de difusión puede ser o muy lenta (para radios grandes de soluto),

- o el dopante se posicionará en un sitio intersticial en vez de reemplazar un átomo del solvente (para radios pequeños de soluto).
2. Las estructuras, tanto del solvente como del soluto, deben coincidir. Esto es, la densidad de la celda unitaria del solvente tiene que ser suficientemente voluminosa para que a los átomos del soluto les sea posible acomodarse.
 3. Para que los átomos dopantes sean estabilizados dentro de la red cristalina del solvente, ambos, solvente y soluto, deben de tener electronegatividades similares. Si este requisito no se cumple, la densidad electrónica se puede transferir a los átomos más electronegativos, formando un compuesto con una red cristalina completamente diferente y distintas propiedades.
 4. Los átomos del soluto y del solvente deben de tener valencias similares, con el fin de maximizar la solubilidad, en lugar de la formación de otros compuestos.

En el sistema BCTZ la solución sólida formada es $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$, es decir, el catión Ba^{2+} ($r_{iónico} = 161$ pm; NC = 12) es sustituido por el catión Ca^{2+} ($r_{iónico} = 134$ pm; NC = 12) mientras que el catión Ti^{4+} ($r_{iónico} = 60.5$ pm; NC = 6) se sustituye por el catión Zr^{4+} ($r_{iónico} = 72$ pm; NC = 6) [20] [21].

Una consecuencia de la sustitución de un catión por otro dentro de la red cristalina, es la modificación en los parámetros de la celda, debido a las diferencias que hay entre los radios iónicos de los átomos intercambiados, por lo tanto, también se verán modificadas las propiedades del material.

En la solución sólida BCTZ, el ion Ca^{2+} tiende a sustituir al Ba^{2+} del sitio A de la celda, lo que provoca un incremento en la T_c , debido al aumento en la relación de los parámetros c/a de la celda.

Por el contrario, el catión Zr^{4+} hace que la T_c del BCTZ disminuya, ya que aumenta los parámetros de la red en la celda, no obstante, provoca que la temperatura de transición de ortorrómbica a tetragonal aumente así como también hace que la constante dieléctrica aumente [22] [23] [24] [25] [26] .

2.2 Propiedades de los materiales

2.2.1 Materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos

Apenas notado por el público en general, la piezoelectricidad se ha convertido en una aplicación innovadora, que a nivel mundial ha puesto en marcha nuevos mercados con ganancias de mil millones de dólares. El mercado de materiales piezoeléctricos cubre un amplio campo de aplicaciones técnicas, es especialmente importante en las áreas de informática y comunicaciones, de automatización industrial, de medicina y en las industrias de defensa.

2.2.2 Breve historia de la piezoelectricidad

El descubrimiento del fenómeno de la piezoelectricidad fue hecho por los hermanos Curie en 1880. Ellos observaron que la presión generaba cargas eléctricas en varios cristales como el cuarzo y turmalina.

El nombre de “piezoelectricidad” fue dado por Hankel (La palabra piezoelectricidad se deriva del griego *piezien*, que significa *apretar o presionar*); luego en 1881 Lippmann predijo el efecto inverso (al aplicar un campo eléctrico los cristales se deforman) y este fue verificado por los hermanos Curie en el mismo año. En 1894, Voigt introdujo el término “tensor” para describir el tratamiento fenomenológico de la piezoelectricidad y otros efectos en los cristales. Langevin usó sal de Rochelle para fabricar el primer sonar en 1910 y Born calculó teóricamente las constantes piezoeléctricas del β -ZnS. En 1940 y 1950, las investigaciones se centraron en los tartratos y otros cristales de sales solubles en agua con valores altos de piezoelectricidad, así como en cerámicas piezoeléctricas como el titanato de bario y otras aleaciones similares. A mediados de la década de 1960 se introdujeron óxidos como el niobato de litio los cuales presentaban parámetros piezoeléctricos altos, después les siguieron los piezopolímeros y en 1990 los isomorfos del cuarzo [19] [27].

2.2.3 Piezoelectricidad

Para que un material sea piezoeléctrico debe de presentar una condición muy importante, ésta es que su estructura carezca de centros de simetría. Todos los cristales pueden ser divididos en 32 clases diferentes o grupos puntuales, estos grupos son subdivisiones de siete sistemas cristalinos básicos, los cuales son: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, romboedra (trigonal), hexagonal y cúbico. De los 32 grupos puntuales, 21 son no-centro simétricos, y 20 de estos son piezoeléctricos. El grupo puntual restante (432 mostrado en la tabla), aunque carece

de centro de simetría, no es piezoeléctrico debido a otras combinaciones de elementos de simetría. La falta de simetría es necesaria ya que provoca que se genere un vector de polarización dentro de la estructura del material [28] [29].

Tabla 1. Sistemas cristalinos y sus grupos espaciales. El sistema cúbico 432 aunque carece de centro de simetría no es piezoeléctrico debido a otras combinaciones de simetría.

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

Para la piezoelectricidad, el efecto es lineal y reversible, y la magnitud de la polarización es dependiente de la magnitud del estrés y el signo de la carga producida es dependiente del tipo de estrés (tensión o compresión).

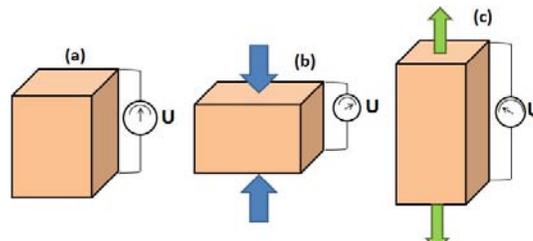


Figura 14. a) material piezoeléctrico sin cambios. b) al comprimirlo se genera un voltaje y c) al someterlo a una tensión de igual magnitud a la compresión anterior, se genera el mismo voltaje pero con signo contrario.

Los materiales piezoeléctricos presentan dos efectos: El *efecto directo* (designado como generador) es cuando al aplicar un esfuerzo mecánico se genera un voltaje; mientras que el *efecto inverso* (designado como motor) es asociado a la deformación del material cuando se somete a un campo eléctrico.

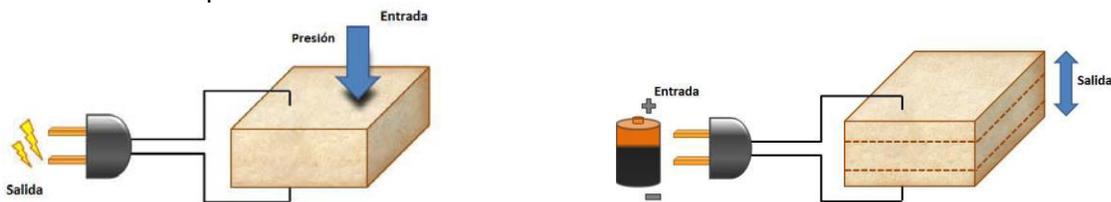


Figura 15. Ejemplos del efecto directo (izquierda) y efecto inverso (derecha).

Las ecuaciones que describen estos dos efectos considerando a las propiedades eléctricas y elásticas son las siguientes [9] [28] [30] [31]:

$$D = dT + \varepsilon^T E \quad (2.1)$$

$$S = s^E T + dE \quad (2.2)$$

Donde:

D = desplazamiento dieléctrico

T = estrés mecánico

E = campo eléctrico

S = tensión mecánica

d = coeficiente piezoeléctrico de carga

ε^T = permitividad dieléctrica (para $T = \text{constante}$)

s^E = coeficiente elástico (para $E = \text{constante}$)

Las ecuaciones anteriores, cuando se representan en forma de matriz, en realidad describen un conjunto de ecuaciones que relacionan las propiedades piezoeléctricas a lo largo de diferentes orientaciones en el material. Debido a que la polarización y la tensión mecánica son cantidades direccionales, se cuenta con un sistema de referencia para identificar las condiciones bajo las cuales son determinadas.

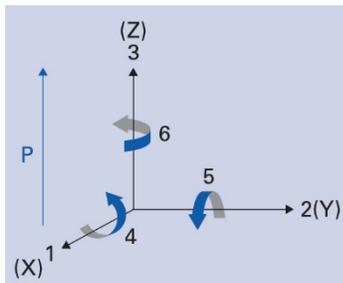


Figura 16. Sistema de coordenadas ortogonal [30].

Las direcciones son asignadas por 1, 2 y 3 correspondientes a los ejes X, Y y Z de los clásicos ejes ortogonales. Los ejes rotacionales son designados con los números 4, 5 y 6. La dirección de polarización (eje 3) es establecida durante el proceso de polarización por un campo eléctrico fuerte aplicado entre los dos electrodos del material. Entonces estas propiedades direccionales son definidas por el uso de subíndices, por ejemplo, d_{31} es el coeficiente piezoeléctrico de carga donde el esfuerzo mecánico o tensión es a lo largo de la dirección del eje 1 y el desplazamiento dieléctrico (polarización) es a lo largo del eje 3, es decir, los electrodos están perpendiculares al eje 3.

lo largo de la dirección del eje 1 y el desplazamiento dieléctrico (polarización) es a lo largo del eje 3, es decir, los electrodos están perpendiculares al eje 3.

A continuación se describen las propiedades dieléctricas más importantes:

- **Permitividad ϵ** : La permitividad relativa o coeficiente dieléctrico relativo ϵ , es la relación de la permitividad absoluta del material cerámico y la permitividad en el vacío ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m), dónde la permitividad absoluta es una medida de la polarizabilidad.
 - ϵ_{33}^T : el valor de la permitividad en la dirección de polarización cuando un campo eléctrico es aplicado paralelo a la dirección de la polaridad (dirección 3), bajo condiciones de estrés mecánico constante ($T = 0$).
 - ϵ_{11}^S : permitividad si el campo eléctrico y el desplazamiento dieléctrico están en la dirección 1 con deformación constante ($S = 0$).
- **Coeficiente piezoeléctrico de carga o coeficiente de tensión d_{ij}** : Este coeficiente es la relación de la carga eléctrica inducida por el estrés mecánico o de tensión mecánica alcanzable a campo eléctrico aplicado ($T = \text{constante}$):

$$d = \text{carga eléctrica inducida} / \text{estrés mecánico aplicado}$$

$$d = \text{tensión mecánica lograda} / \text{campo eléctrico aplicado}$$

- d_{31} : esfuerzo mecánico o carga eléctrica inducida en la dirección 1 (dirección lateral) y la respuesta se genera en la dirección 3 (dirección vertical).
 - d_{33} : esfuerzo mecánico o carga eléctrica inducida en la dirección 3 y la respuesta generada en la dirección 3.
- **Coeficiente piezoeléctrico de voltaje g_{ij}** : el coeficiente piezoeléctrico de voltaje es la relación entre campo eléctrico E y el estrés mecánico efectivo T . Dividiendo el respectivo coeficiente piezoeléctrico de carga entre la correspondiente permitividad se obtiene el correspondiente g_{ij} :

$$g_{ij} = d_{ij} / \epsilon_{ij}^T$$

- g_{31} : describe el campo eléctrico inducido en la dirección 3 por unidad de estrés mecánico que actúa en la dirección 1.
- g_{33} : describe el campo eléctrico inducido en la dirección 3 por unidad de estrés mecánico que actúa en la dirección 3.

- **Deformación elástica s_{ij} :** el coeficiente de deformación elástica s es la relación de la deformación relativa S entre el estrés mecánico T . La energía mecánica y eléctrica son mutuamente dependientes, las condiciones de contorno eléctrico tales como la densidad de flujo eléctrico D y el campo E deben ser tomadas en cuenta.
 - s_{11}^E : la relación del esfuerzo mecánico en el eje 1 entre la deformación mecánica en la dirección 1, con un campo eléctrico constante ($E = 0$, deformación medida en circuito cerrado).
 - s_{33}^E : la relación del esfuerzo mecánico en el eje 3 entre la deformación mecánica en la dirección 3, con un campo eléctrico constante ($E = 0$, deformación medida en circuito cerrado).
- **Factor de acoplamiento k :** Describe la habilidad del material piezoeléctrico para convertir energía eléctrica en energía mecánica y viceversa.

Para el efecto directo:

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

Para el efecto indirecto:

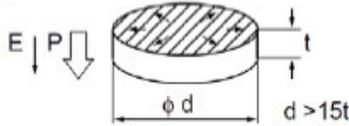
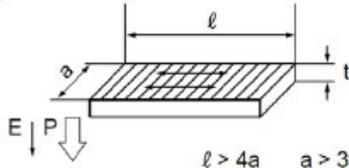
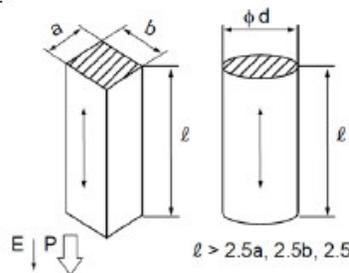
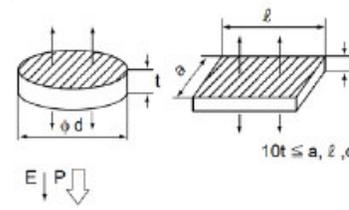
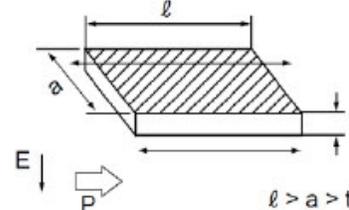
$$k = \sqrt{\frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica aplicada}}}$$

- k_p : factor de acoplamiento para la oscilación radial de un disco.
- k_{33} : factor de acoplamiento para la oscilación longitudinal.
- k_{31} : factor de acoplamiento para la oscilación transversal.

Si un voltaje de CA de frecuencia variable es aplicado a una cerámica piezoeléctrica que tiene cierta forma, se puede observar que existe una frecuencia específica en la cual la cerámica produce una vibración muy fuerte. Esta frecuencia es llamada *frecuencia de resonancia* (f_r) y depende de la frecuencia de vibración elástica específica de la cerámica (resonancia), que es función de la forma del material.

Los cerámicos piezoeléctricos tienen varios modos de vibración (modos resonantes) los cuales dependen de su forma, de orientación de la polarización y de la dirección del campo eléctrico. Cada uno de estos modos de vibración tiene frecuencias resonantes y características piezoeléctricas únicas [9] [28] [30] [31] [32].

Tabla 2. Diferentes formas y modos de vibración en los cerámicos piezoeléctricos [32].

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

P: Polarización E: campo eléctrico

2.2.4 Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos se distinguen de los dieléctricos ordinarios por (a) sus permitividades extremadamente altas, (b) la posibilidad de retener alguna polarización eléctrica residual después de que un voltaje aplicado se apague y (c) la reversibilidad de la polarización P o momento dipolar, bajo la acción de un voltaje V aplicado con dirección opuesta (con dirección contraria a la original), dando como resultado un ciclo de histéresis de P vs V .

Esta clase de materiales exhiben una *polarización de saturación*, P_s , a alta intensidad de campo eléctrico (para el BaTiO_3 , $P_s = 0.26 \text{ Cm}^{-2}$ a 23°C) y una *polarización remanente*, P_r , la cual es el valor retenido cuando V es cero después de la saturación. Con el fin de reducir la polarización P a cero, es necesario aplicar un campo eléctrico pero con dirección contraria, este es el *campo coercitivo* E_c .

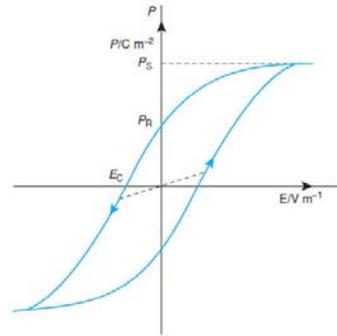


Figura 17. Ejemplo de un ciclo de histéresis [17].

Los materiales ferroeléctricos comunes se caracterizan por tener estructuras en las cuales un tipo de catión, por ejemplo el Ti^{4+} en el BaTiO_3 , pueden someterse a un desplazamiento significativo, en el ejemplo anterior de unos 0.1 \AA , relativo a su aniones vecinos. Estos desplazamientos de carga dan lugar a dipolos y a las constantes dieléctricas altas características de los ferroeléctricos.

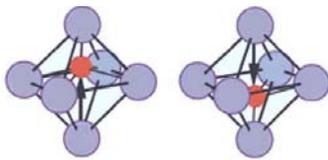


Figura 18. Desplazamiento del ion Ti^{4+} dentro del octaedro de oxígenos al aplicar un campo E . [28].

En el BaTiO_3 , los octaedros individuales TiO_6 están polarizados todo el tiempo; el efecto de aplicar un campo eléctrico es para inducir a los dipolos individuales a alinearse con dicho campo. Cuando ocurre la alineación completa se alcanza la *polarización de saturación*, se ha estimado que el Ti se desplaza aproximadamente 0.1 \AA del centro de su octaedro en dirección hacia alguno de sus oxígenos vecinos.

El alineamiento de los dipolos nunca es completo, dependiendo de la estructura cristalina involucrada, el ordenamiento de la polarización puede ser muy alto, puede llegar a ser del 83% para la fase tetragonal, del 86% para la fase romboedra y del 91% para la fase ortorrómbica, respecto a los valores de los monocristales con un solo dominio [28].

Los *dominios ferroeléctricos* se forman cuando muchos dipolos individuales se alinean en la misma dirección. Estos dominios son de tamaños variables, por lo general bastante grandes, de cientos de angstroms de largo [17]. La formación de los dominios ferroeléctricos es provocada por el decremento de la energía libre del cristal, es decir, la energía libre de un material con poli-dominios es menor que la del material con un solo dominio [19].

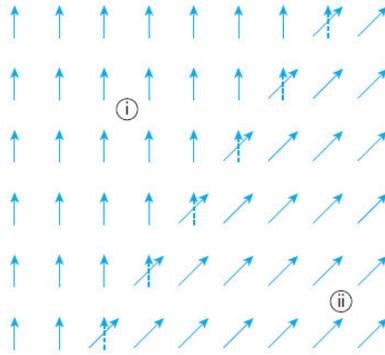


Figura 19. Representación de dos dominios ferroeléctricos con diferentes orientaciones en sus dipolos [17].

La polarización neta es el vector resultante de la polarización de los dominios individuales. Aplicar un campo eléctrico a través de un material ferroeléctrico conduce a un cambio en la polarización P . Esto puede surgir de varios procesos posibles:

- a) La dirección de polarización de los dominios puede cambiar. Esto puede pasar si todos los dipolos de los octaedros de TiO_6 dentro de un dominio cambian su dirección, por ejemplo, en la figura anterior, si todos los dipolos en el dominio (ii) cambian su orientación para ser paralelos a los dipolos en el dominio (i).
- b) La magnitud de P dentro de cada dominio puede incrementar, especialmente si existe algo de aleatoriedad en la orientación del dipolo antes de que se aplique el campo.
- c) Puede ocurrir una migración de *pared de dominio*, tales dominios orientados favorablemente crecen en tamaño a expensas de aquellos dominios orientados desfavorablemente. Por ejemplo, en la figura 19, el dominio (i) puede crecer por migración de la pared de dominio hacia la derecha. Para que esto suceda, los dipolos en el borde del dominio (ii) deben de cambiar su orientación a las posiciones mostradas con líneas punteadas y convertirse en parte del dominio (i).

El estado ferroeléctrico es usualmente una condición de baja temperatura ya que el aumento en el movimiento térmico a altas temperaturas tiende a desorientar el desplazamiento común en los octaedros adyacentes y destruir el dominio ferroeléctrico. La temperatura a la cual esta desorientación de los dominios ocurre es la temperatura de Curie, T_c . Arriba de T_c el material es paraeléctrico, es decir, no ferroeléctrico, y aunque todavía existen constantes dieléctricas altas, la polarización remanente se pierde en ausencia de un campo eléctrico.

Por arriba de la temperatura de Curie, la dependencia en la temperatura de la permitividad dieléctrica ϵ sigue la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon / \epsilon_0 = C / T - T_0$$

Donde C es la constante de Curie, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, T_0 es la temperatura de Curie-Weiss [17] [19].

La transición de ferroeléctrico a paraeléctrico a T_c , es un ejemplo de transición de fase de *orden-desorden*, es decir, los dipolos están desorientados por arriba de T_c pero orientados por debajo de esta temperatura, dando lugar a una polarización espontánea. Sin embargo, a diferencia del fenómeno de orden-desorden, existe otro en el cual la estructura cristalina no está polarizada excepto cuando se le aplica un campo eléctrico por debajo de T_c . En este caso la polarización espontánea se basa en el desplazamiento relativo de los iones dentro de la estructura cristalina provocando una distorsión o inclinación en los poliedros (octaedros TiO_6), este es un ejemplo de *transición de fase de desplazamiento*.

Cabe aclarar que, en los materiales ferroeléctricos, estos dos tipos de transiciones coexisten, aunque en diferentes grados.

2.3 Método de síntesis y sinterización

La síntesis por microondas representa un gran avance en la metodología de la química, así como un cambio dramático en la manera en que la síntesis química se realiza y en la manera que es percibida por la comunidad científica.

Junto con una rápida expansión de aplicaciones, la síntesis por microondas puede ser efectivamente aplicada a cualquier esquema de reacción, reduciendo tiempos de reacción, mejorando rendimientos y generando procesos más limpios, así como un ahorro en energía.

2.3.1 Historia de las microondas

El desarrollo de la tecnología de microondas surgió durante la Segunda Guerra Mundial, al inventarse el magnetrón para generar microondas de frecuencia fijas para ser usadas en radares. Percy LeBaron Spencer descubrió accidentalmente que las ondas de microondas podrían ser usadas para cocinar comida cuando una barra de chocolate en su bolsillo se derritió mientras experimentaba con ondas de radar. Investigaciones



Figura 20. Primer horno de microondas doméstico.

posteriores mostraron que las microondas pueden incrementar la temperatura interna de los alimentos más rápido que un calentamiento convencional. Esto derivó en la introducción del primer horno de microondas doméstico en 1954.

En esa misma década, también comenzaron las investigaciones para aplicaciones industriales de las microondas, las cuales continúan hasta nuestros días. Se encontró que las microondas tienen varios usos como: irradiación de carbón para eliminar el azufre y otros contaminantes, vulcanización, secado de productos, análisis de humedad y grasa de productos alimenticios y extracción de solventes.

El efecto de la energía de microondas para síntesis orgánica no se exploró sino hasta la mitad de la década de 1980. Los primeros artículos acerca de la síntesis orgánica mediante microondas fueron publicados en 1986 y desde entonces muchos científicos han descubierto los grandes beneficios de usar este método para reacciones de síntesis. Sin embargo, la mayoría de estas investigaciones se realizó en hornos de microondas domésticos, los cuales resultaron ser muy problemáticos para el uso en el laboratorio, pues los ácidos y solventes corroen su interior, no hay controles de seguridad, no tienen control de la presión y temperatura y las cavidades no fueron diseñadas para soportar posibles explosiones de recipientes durante las reacciones.

En la última década del siglo XX, las compañías comenzaron a desarrollar sistemas de microondas para usarse específicamente en laboratorios. Estos hornos de microondas cuentan con materiales resistentes a la corrosión, puertas reforzadas, control y monitoreo de potencia, temperatura y presión así como controles automáticos de seguridad [33] [34].

2.3.2 Energía de microondas

Las ondas de microondas son una forma de energía electromagnética que se encuentra en la zona más baja de frecuencia, después de las ondas de radio, en el espectro electromagnético (figura 21) y están definidas en el intervalo de frecuencia de 300 a 300 000 MHz. Dentro de esta región de energía electromagnética, solo se afecta la rotación de las moléculas, no su estructura.

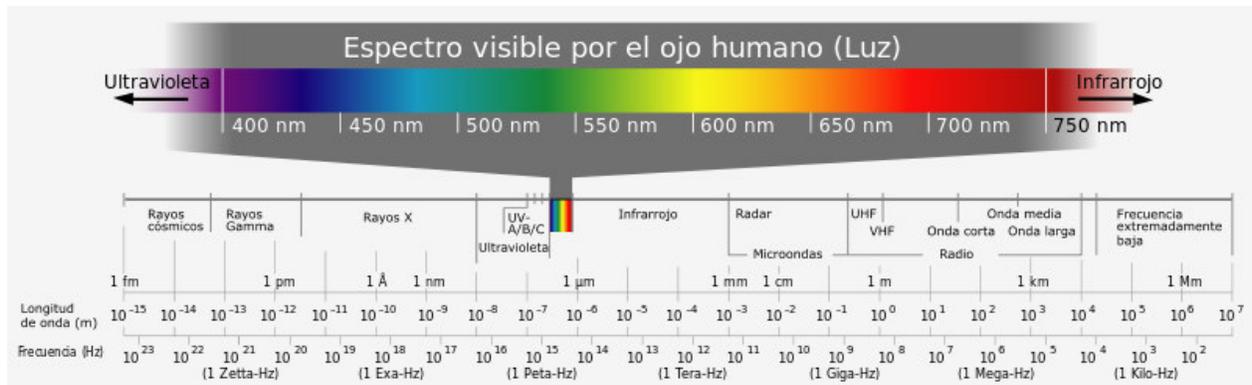


Figura 21. Espectro electromagnético

De todo el intervalo de frecuencias, la que se elige es la de 2450 MHz debido a que tiene la penetración correcta para interactuar con muestras a escala de laboratorio, y existen fuentes de poder disponibles para generar microondas a esta frecuencia.

La energía de microondas consiste en un campo eléctrico y uno magnético, pero solo el campo eléctrico transfiere energía para calentar una sustancia.

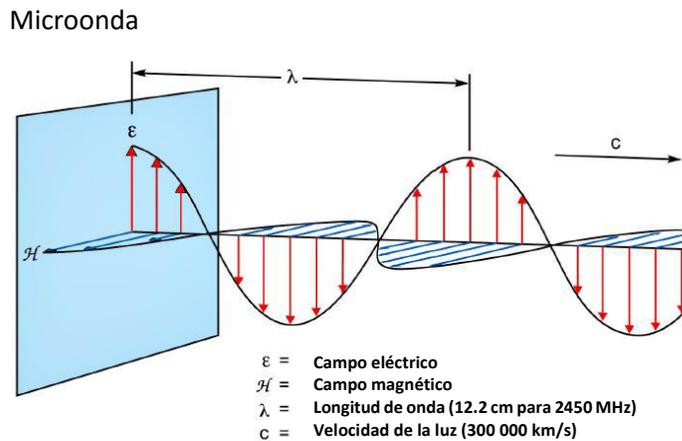


Figura 22. Campo eléctrico (rojo) y campo magnético (azul) viajando en una onda electromagnética [33].

Las microondas se mueven a la velocidad de la luz (300 000 km/s). La energía de las microondas es muy baja (0.037 kcal/mol fotones) comparada con la energía típica requerida para romper enlaces moleculares (80-120 kcal/mol); por lo tanto, las microondas no afectan la estructura de una molécula. En la excitación de las moléculas, el efecto de absorción de las microondas es puramente cinético.

2.3.3 Las microondas y el calentamiento de las sustancias

Tradicionalmente, la síntesis química se llevaba a cabo mediante el calentamiento conductivo con una fuente de calor externo. El calor es conducido dentro de la sustancia, pasando primero a través de las paredes del recipiente, con el fin de alcanzar al solvente y a los reactantes. Este es un método lento e ineficiente de transferencia de energía dentro del sistema porque depende de la conductividad térmica de los diferentes materiales que deben de ser penetrados. Esto resulta en una mayor temperatura del recipiente comparada con la temperatura de la mezcla de reacción, hasta que haya pasado el suficiente tiempo para que el contenedor y su contenido alcancen el equilibrio térmico. El proceso puede durar horas, además el calor por conducción obstaculiza el control sobre la reacción.

Por el contrario, el calentamiento por microondas es un proceso muy diferente. Las microondas interactúan directamente con las moléculas que están presentes en la mezcla de reacción, provocando un aumento rápido en la temperatura. Debido a que el proceso no es dependiente de la conductividad térmica de los materiales del recipiente, el resultado es un punto instantáneo localizado de calentamiento.

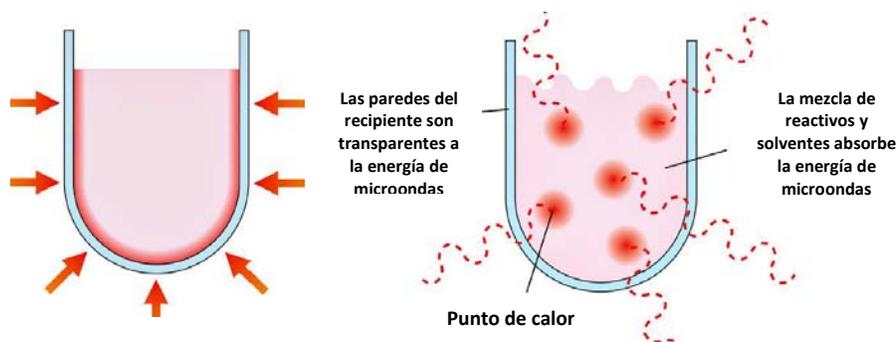


Figura 23. Izquierda: Calentamiento convencional (por conducción). Derecha: Calentamiento con microondas [33] [34].

Existen dos métodos por los cuales las microondas pueden calentar sustancias: *rotación dipolar* y *conducción iónica*. Si la molécula posee un momento dipolar, este trata de alinearse con el campo eléctrico de la microonda. Ya que el campo eléctrico oscila, el dipolo constantemente trata de realinearse para seguirlo. A 2450 MHz las moléculas tienen tiempo de alinearse con el campo eléctrico, pero no para seguir las oscilaciones del campo exactamente. Esta continua

reorientación de las moléculas genera fricción y por lo tanto calor. Este método de calentamiento es el de *rotación dipolar*.

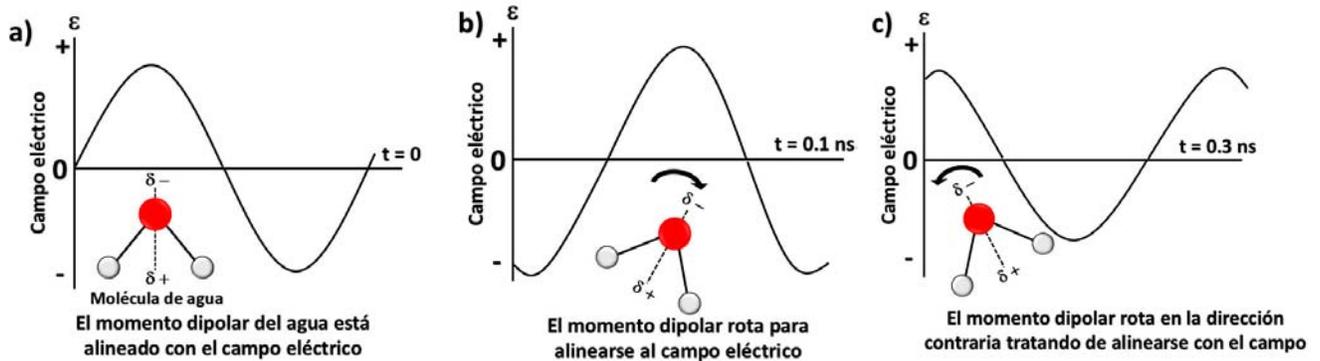


Figura 24. Calentamiento por rotación dipolar [34].

Si la molécula tiene carga, entonces el componente del campo eléctrico de las microondas mueve a los iones de un lado hacia otro a través de la muestra. Este movimiento genera calor y es conocido como *conducción iónica* [33] [34].

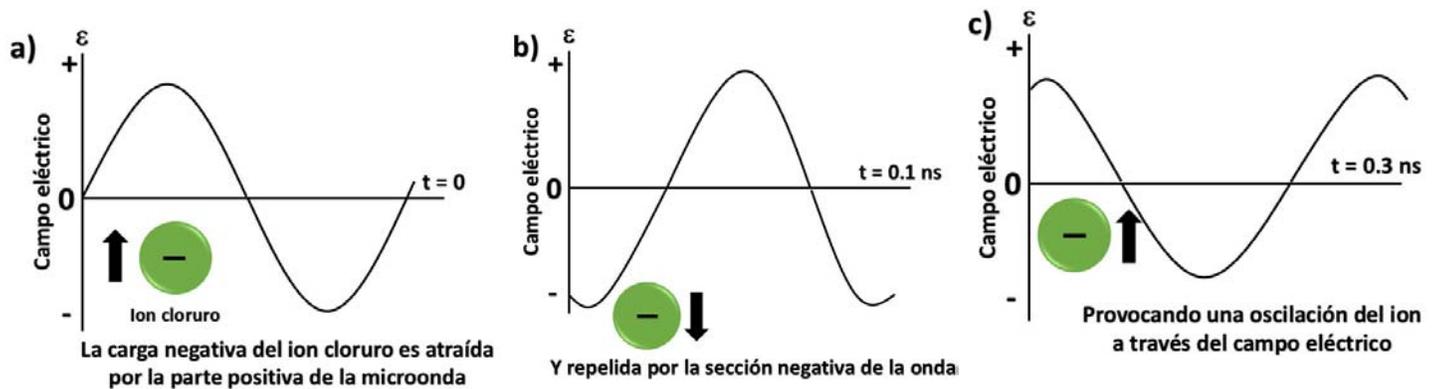


Figura 25. Calentamiento por conducción iónica [34].

El calentamiento por microondas ha revolucionado los métodos modernos de síntesis química. Con este método es posible sintetizar compuestos rápida, limpia y eficientemente. Además de mejorar reacciones conocidas, el calentamiento por microondas también nos está permitiendo realizar nuevas reacciones que antes no eran posibles o bien eran muy difíciles.

2.3.4 Molienda

Un proceso importante en la síntesis de polvos cerámicos es la molienda. El principal propósito de este método es mezclar lo más uniformemente posible los polvos en el caso de síntesis por estado sólido, o para desaglomerar los polvos después de la síntesis por cualquier método (estado sólido, Pechini, Hidrotermal). La desaglomeración permite una mejor sinterización de los polvos cerámicos así como una mejor densificación. El molino de bolas puede ser usado para producir tamaño de partículas desde 10 μm hasta fracción de un micrómetro.

La molienda de bolas del material cerámico es necesaria para producir la homogeneidad química requerida. Este es un paso muy crítico en el proceso, ya que poca molienda no produce la homogeneidad necesaria, y un exceso en la molienda incrementa la probabilidad de contaminación. Dependiendo de las características particulares del polvo, los tiempos de molienda pueden variar desde 2 horas hasta 16 horas. Los polvos molidos son luego secados completamente y almacenados.

Generalmente, los molinos de bolas que giran a bajas velocidades contienen bolas grandes porque la mayoría de la energía mecánica aplicada a las partículas es en forma de energía potencial. Aquellos molinos que corren a altas velocidades contienen bolas pequeñas debido a que en este caso, la mayoría de la energía aplicada es en forma de energía cinética. El medio de molienda debe consistir en materiales con una densidad tan alta como sea posible. En la práctica, la elección del medio de molienda está generalmente limitada por el costo. Usualmente se utilizan bolas de Zirconia o de Alúmina debido a su alta densidad y poca reactividad con los compuestos [35].

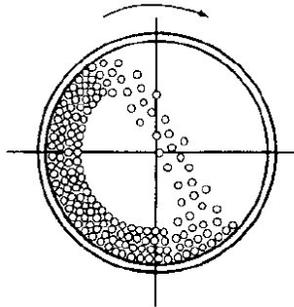


Figura 26. Diagrama de molino de bolas convencional [35].

2.3.5 Sinterización

En la etapa de la sinterización, el material es calentado para producir la microestructura deseada. La temperatura se eleva hasta por debajo del punto de fusión de la cerámica, el polvo no se funde, en su lugar, la unión entre sí de las partículas y la reducción de la porosidad (es decir, densificación) del cuerpo, como se requiere en el proceso de fabricación, ocurre por difusión atómica en el estado sólido. Este tipo de sinterización es usualmente referida como *sinterización en estado sólido*. Mientras que la sinterización de estado sólido es el caso más simple, los procesos que ocurren y sus interacciones pueden ser bastante complejos.

La fuerza directora para la sinterización es la reducción en la energía libre de la superficie de la masa consolidada de las partículas. Esta reducción de la energía puede ser lograda mediante procesos de difusión atómica que llevan tanto a la densificación del material (por transporte de materia desde el interior de los granos hacia los poros) así como el engrosamiento de la microestructura (mediante el reordenamiento de materia entre las diferentes partes de las superficies de los poros sin conducir realmente a un decremento en el volumen del poro). Un problema importante para lograr altas densidades durante la sinterización es el proceso de engrosamiento, ya que reduce la fuerza directora para la densificación. Esta interacción se expresa a veces con la afirmación de que la sinterización implica una competencia entre la densificación y el engrosamiento. El dominio de los procesos de difusión de densificación favorecerá la producción de un cuerpo denso, mientras que el dominio de procesos de engrosamiento favorecerá la producción de un cuerpo altamente poroso.

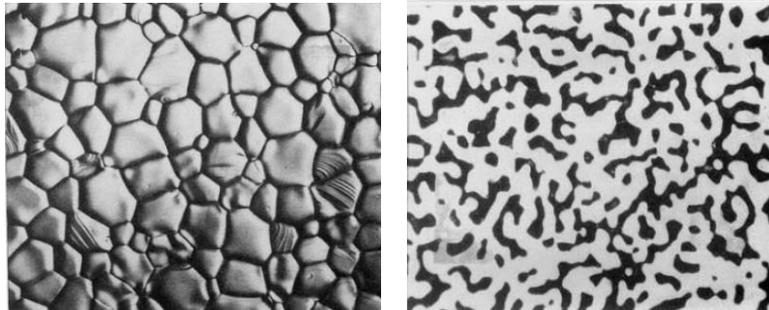


Figura 27. Izquierda: Superficie de una cerámica de alúmina en la cual toda la porosidad ha sido removida durante la sinterización del polvo; la microestructura consiste de granos cristalinos y de límites (interfaces) entre ellos. Derecha: micrografía que muestra la superficie de silicio sinterizado, se observa la formación de una red continua de material sólido (color blanco) y de porosidad (color negro); este cambio microestructural no está acompañado por ningún encogimiento [35].

Los efectos del material clave y los parámetros de procesamiento como la temperatura, el tamaño de la partícula (o grano), presión aplicada y la atmósfera en los procesos de densificación y engrosamiento están bien comprendidas. Las velocidades de estos procesos se han mejorado por una alta temperatura de sinterización y por un tamaño de partícula fino. La densificación se mejora aún más mediante la aplicación de una presión externa. Una cuestión clave que ha recibido una atención creciente en los últimos años es el efecto de heterogeneidades microestructurales presentes en el material antes de la sinterización (como densidad, tamaño de grano y variaciones en la composición). Ahora se sabe que las heterogeneidades pueden dificultar gravemente la capacidad de alcanzar una alta densidad así como el control adecuado de la microestructura fabricada [35].

Por microscopía electrónica de barrido (SEM), se puede observar si el cuerpo sólido está bien sinterizado, esto es por la ausencia de poros. La densificación de la pastilla se mide comparando las densidades del cuerpo sólido, con la del material en forma de polvo (densidad relativa) que debe ser ($> 90\%$) [23] [36] [37] [38] [39].

Capítulo 3. Método experimental

3.1 Síntesis por el método hidrotermal asistido por microondas

Los polvos del cerámico BCTZ fueron sintetizados siguiendo el método hidrotermal asistido por microondas [40] [41] [42].

Se utilizaron tres grupos de precursores:

- Grupo nitratos: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ al 99%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 99%, Propóxido de zirconio al 70% e Isopropóxido de titanio al 97%.
- Grupo acetatos: $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ al 99%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Propóxido de zirconio e Isopropóxido de titanio.
- Grupo cloruros: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ al 99%, CaCl_2 al 93%, TiCl_4 al 99.9%, $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ al 98%.

Todos los reactivos anteriores son marca Aldrich®.

Para cada grupo se hizo el siguiente procedimiento:

Se pesaron las cantidades estequiométricas de cada reactivo y se depositaron dentro de un reactor de teflón de capacidad 100 mL. Posteriormente se añadieron 50 mL de una solución 4 M de KOH (también se realizaron pruebas con 2, 6 y 8 M de KOH), el contenido del reactor se agitó durante 20 min. Luego el reactor se colocó en el sistema de microondas modelo MARS 6, marca CEM®. La reacción se realizó a 220°C por 30 minutos.



Figura 28. Sistema de microondas MARS 6.



Figura 29. Molino monoplanetario Pulverisette 6.

Los polvos obtenidos se neutralizaron añadiendo gotas de una solución 3 M de HNO_3 y con lavados de agua destilada. Luego se filtraron y se pusieron a secar a 100°C durante 12 hrs.

Una vez secos, los polvos cerámicos se molieron en un molino de bolas monoplanetario modelo Pulverisette 6 marca Fritsch® a 200 rpm durante 12 horas, se usó etanol anhidro J. B. Baker® como medio dispersante.

3.2 Procesamiento de pastillas

Después de la molienda, los polvos nuevamente se secaron y se prensaron en forma de pastillas, para esto se usó una prensa hidráulica manual modelo Atlas marca Specac®. Luego se sinterizaron usando un horno de alta temperatura marca Thermolyne® modelo 46100. Se probaron tres diferentes temperaturas de sinterización: 1250°C, 1300°C y 1350°C, para cada una se programó una rampa de subida de 7°C/min y una meseta de 4 horas.

Las pastillas sinterizadas se pulieron hasta 1 mm de espesor, después se les midió la densidad por el método de Arquímedes.

A cada cara de las pastillas pulidas se les aplicó pintura de plata, y luego se les dio un tratamiento térmico de 600°C por 30 min, esto permitió que los electrodos de plata se fijaran adecuadamente a la muestra.

Para polarizar las pastillas, se aplicó un campo eléctrico de 4kV/mm a temperatura ambiente durante 30 min.

3.3 Caracterización estructural y morfológica de las muestras

La caracterización estructural de los polvos y de las pastillas se llevó a cabo mediante un análisis de difracción de rayos X. Se usó un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación de Cu K α 1.54056 y un intervalo de medición en 2 θ de 20° a 90°.

Para la caracterización morfológica se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL-7600f con un voltaje de aceleración de 30kV.

3.4 Caracterización ferroeléctrica y piezoeléctrica de las muestras

Se usó un equipo de impedancias Agilent 4294-A y una mufla Thermolyne® modelo 47900 para determinar las propiedades dieléctricas del material en un intervalo de temperaturas (de 24°C hasta 200°C). Los parámetros piezoeléctricos (d_{33} , d_{31} , k_p) al igual que las pérdidas dieléctricas, fueron calculados utilizando el método reportado por Alemany et. al. [43] [44], este modelo toma en cuenta las dimensiones y la densidad de la muestra.

Las constantes piezoeléctricas se determinaron 24 horas después de polarizada la pastilla, se usó un equipo Piezotest PiezoMeter System® para obtener el d_{33} y d_{31} del material. También se midieron los ciclos ferroeléctricos de cada pastilla con un equipo Radiant® Presicion RT66B en un intervalo de 500 V a 2300V.

Capítulo 4. Análisis de resultados

4.1 Análisis por difracción de rayos X

Por el método hidrotermal asistido por microondas se sintetizaron los polvos del cerámico BCTZ con composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ utilizando los tres grupos de precursores descritos en el capítulo anterior, se alcanzó la temperatura programada y la presión máxima registrada dentro del reactor fue de 39 bar o 3.9 MPa. La grafica de presión y temperatura vs el tiempo se muestra a continuación:

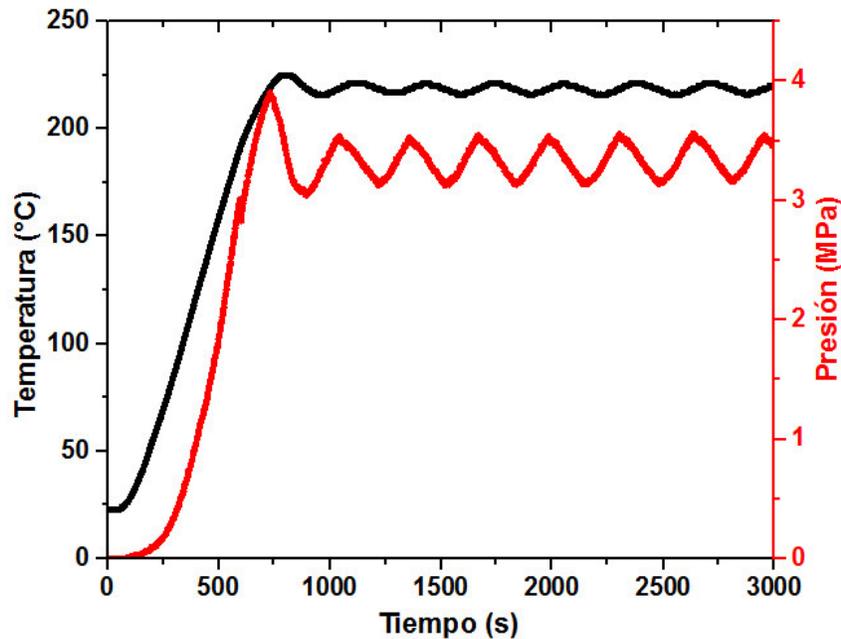


Figura 30. Gráfica de la Temperatura y Presión vs el tiempo de reacción.

El análisis por DRX mostró que el grupo de cloruros presentaba fases secundarias en mayor cantidad respecto a los otros dos grupos, por lo que se decidió descartarlo. Así mismo, se probaron diferentes molaridades de KOH, y se determinó que con una concentración 4M de hidróxido de potasio se obtenían mejores resultados.

Los difractogramas de la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ de los grupos Acetatos y Nitratos se muestran a continuación:

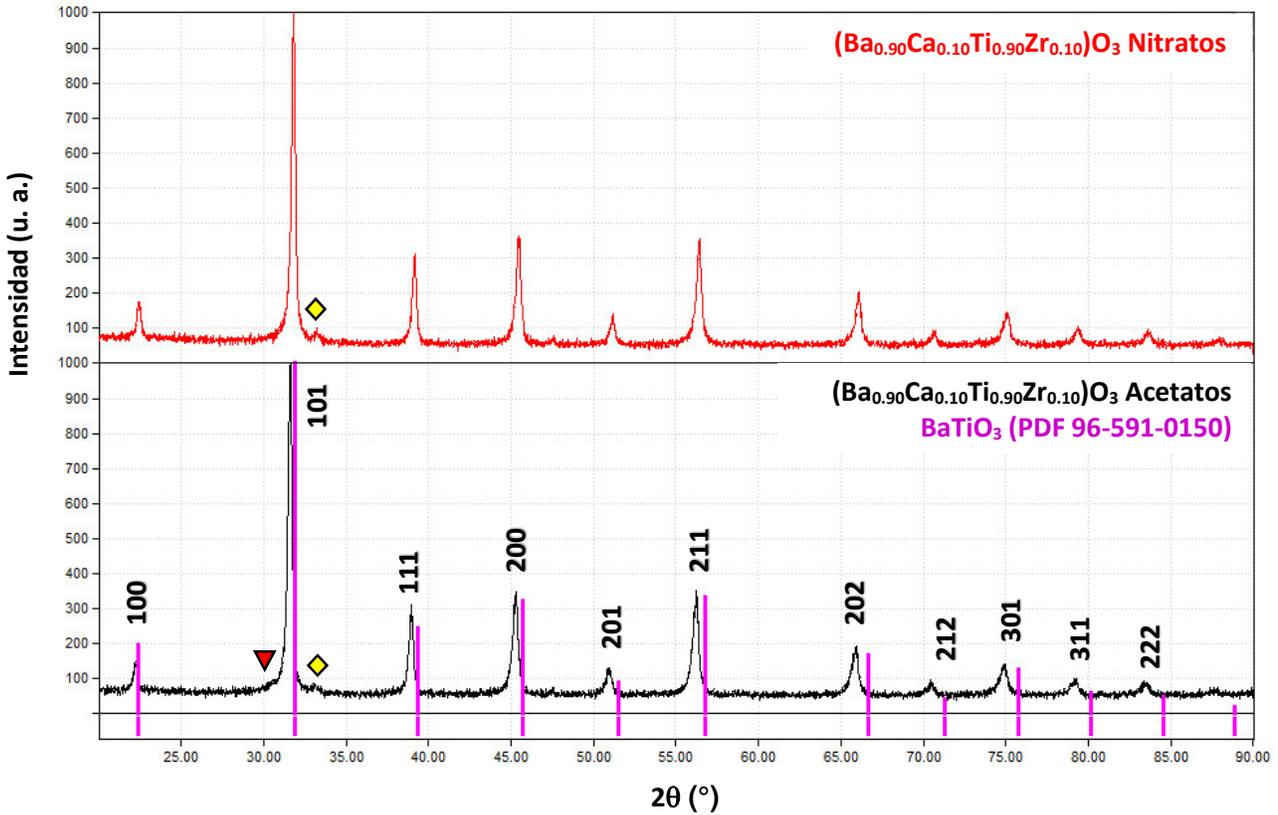


Figura 31. Difractogramas de los polvos cerámicos de composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$, del grupo acetatos y nitratos. En morado se marcan las reflexiones del BaTiO_3

En la figura 31, se observa el corrimiento de los máximos de difracción de los dos polvos cerámicos respecto a las posiciones de los máximos de difracción del BaTiO_3 (líneas moradas), lo que indica la formación de la solución sólida del compuesto $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$. El corrimiento es hacia ángulos bajos, debido a un aumento en el volumen de la celda, ya que el Zr^{4+} ($r_{\text{iónico}} = 0.72 \text{ \AA}$) sustituye al Ti^{4+} de menor radio ($r_{\text{iónico}} = 0.605 \text{ \AA}$) en el sitio B de la estructura de la perovskita, deformándola [26] [45] [46].

Al hacer un acercamiento a la reflexión 101 de la figura 31, se puede notar un corrimiento mayor en las reflexiones de los polvos del grupo Acetatos, respecto al grupo Nitratos.

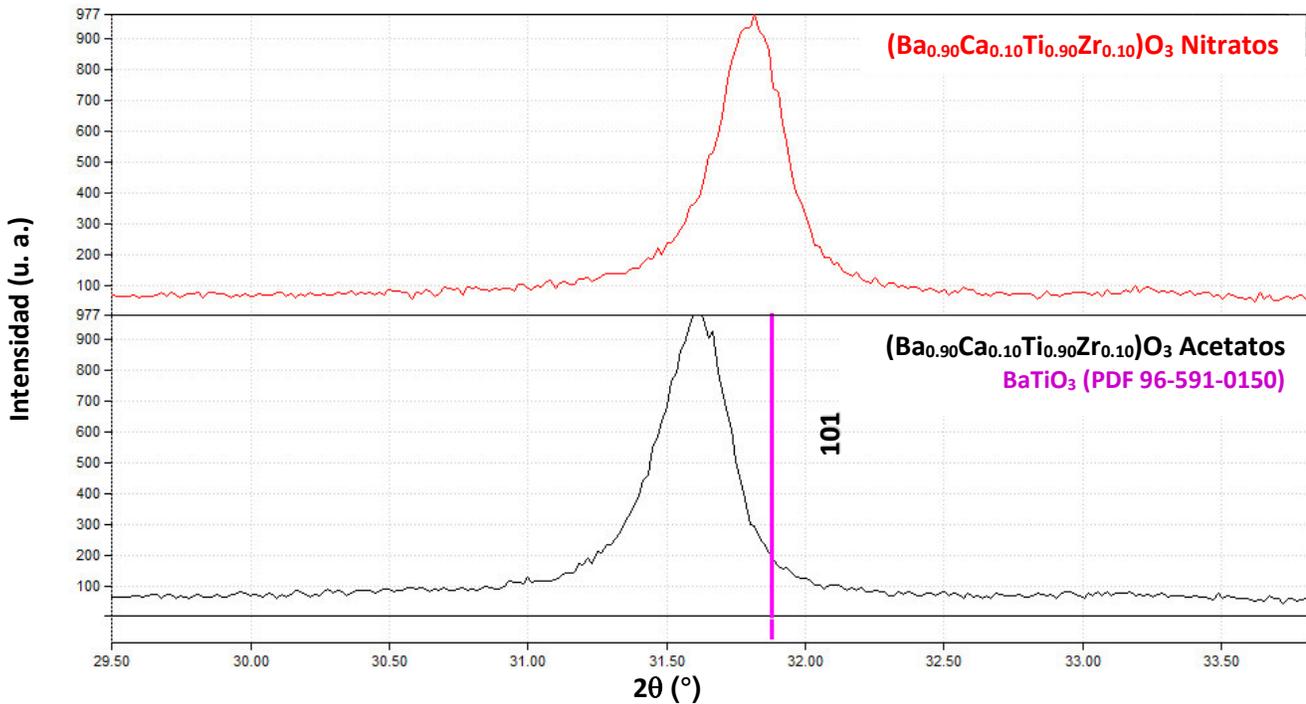


Figura 32. Acercamiento del pico base de los polvos cerámicos del grupo acetatos (color negro) y nitratos (color rojo).

El máximo de difracción que aparece al lado derecho de la reflexión base fue identificada como CaTiO_3 , pero algunos trabajos lo reportan como una fase ortorrómbica del BaTiO_3 que coexiste junto con la fase tetragonal [47] [48] [49] [50]. Y sólo en el caso del grupo acetatos aparece otra pequeña reflexión del lado izquierdo de la reflexión base, la cual fue identificada como $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ (PDF #42-0535) [51]. La aparición de esta fase secundaria es debido a la solubilidad del Ca^{2+} en los sitios del Ba^{2+} en el BaTiO_3 , siendo menor a temperaturas relativamente bajas (220°C, temperatura de síntesis). El $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ desaparece gradualmente al elevar la temperatura por arriba de 1200°C. El límite máximo solubilidad reportado para el Ca^{2+} en sitios A en BaTiO_3 es del 20% a 1300°C [52]. Como resultado, los polvos cerámicos del BCTZ sinterizados por arriba de 1300°C presentan una fase únicamente de perovskita. Además, el Zr^{4+} en los sitios B forma una solución sólida continua [53], por lo que no se encontró alguna fase secundaria que tuviera Zr^{4+} .

El polvo se compactó en forma de pastilla, y se sinterizó a 1250°C, 1300°C y 1350°C.

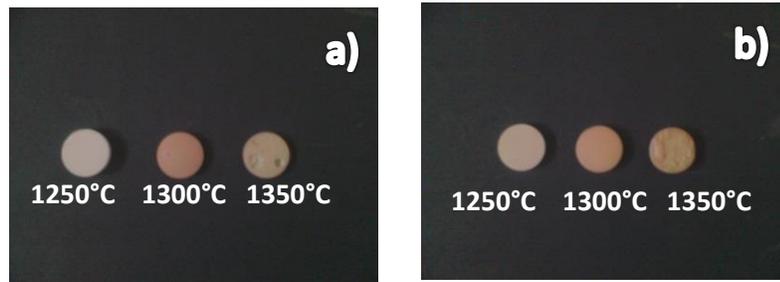


Figura 33. . Fotografías de las pastillas sinterizadas a diferentes temperaturas, a) grupo nitratos y b) grupo acetatos.

La temperatura de sinterización en la que se obtuvieron mejores resultados fue a 1300°C por 4 horas, ya que a 1250°C no había una buena sinterización y a 1350°C la pastilla se deformaba y comenzaba a fundirse.

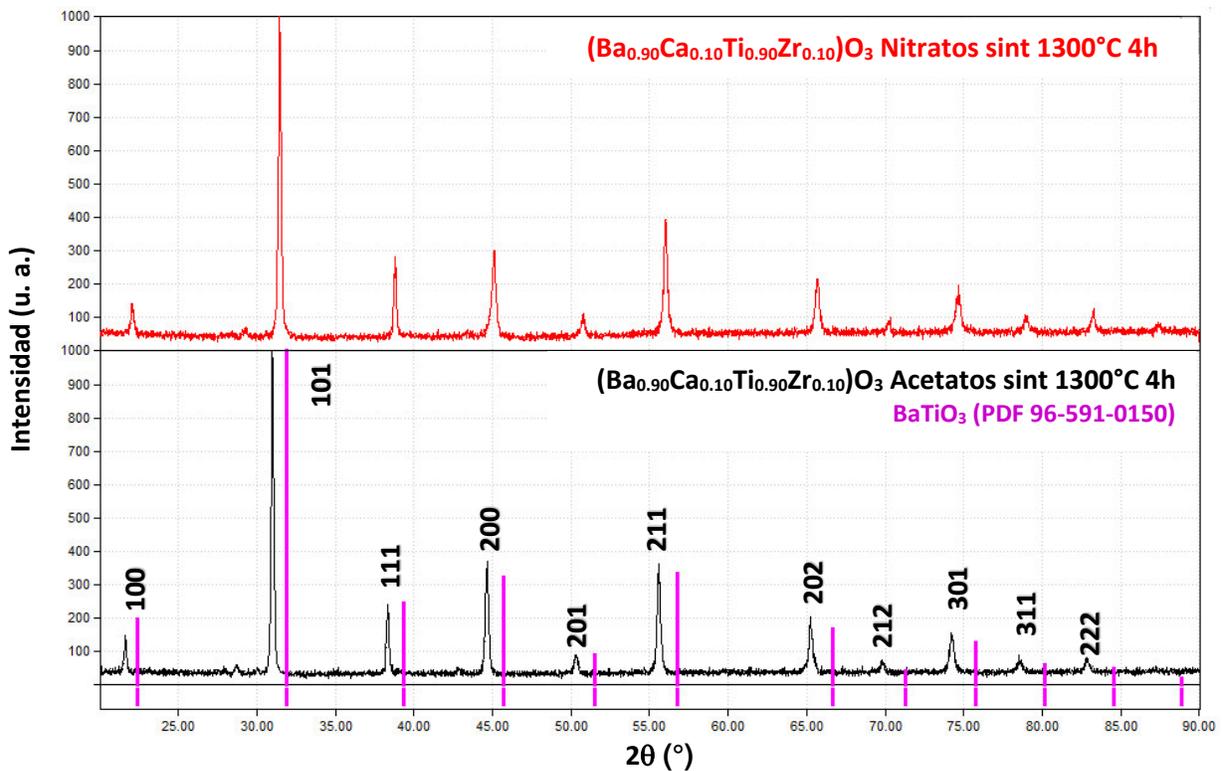


Figura 34. Difractogramas de las patillas sinterizadas a 1300°C por 4 h de los grupos acetatos y nitratos.

En los difractogramas de las pastillas sinterizadas a 1300°C ya no aparece la fase secundaria marcadas en la figura 31. Estas reflexiones también presentan un corrimiento hacia la izquierda

respecto a las del BaTiO_3 , siendo las del grupo acetatos las más desplazadas hacia ángulos bajos, al igual que en los polvos.

Por razones que se discuten en la siguiente sección, se decidió hacer otras dos composiciones, pero sólo del grupo acetatos.

Las nuevas composiciones fueron $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ y $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$.

En sus difractogramas de polvos no se observan ninguna diferencia respecto a la primera composición. También aparecen las fases secundarias CaTiO_3 y $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$, pero como en el primer caso, al sinterizar los polvos, estas reflexiones desaparecen, indicando que las fases se eliminaron.

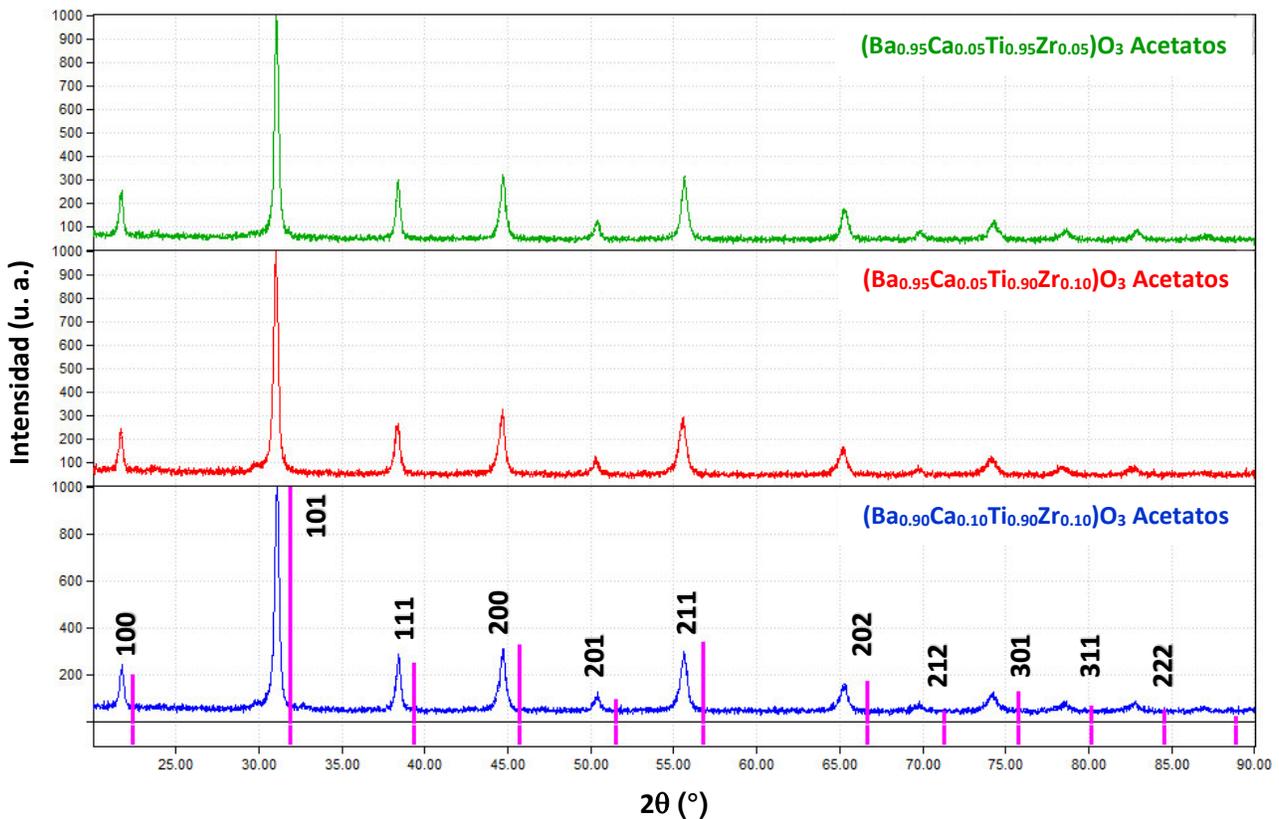


Figura 35. Difractogramas de los polvos de las composiciones $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ en azul; $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ en color rojo y $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ en color verde, todas del grupo acetatos.

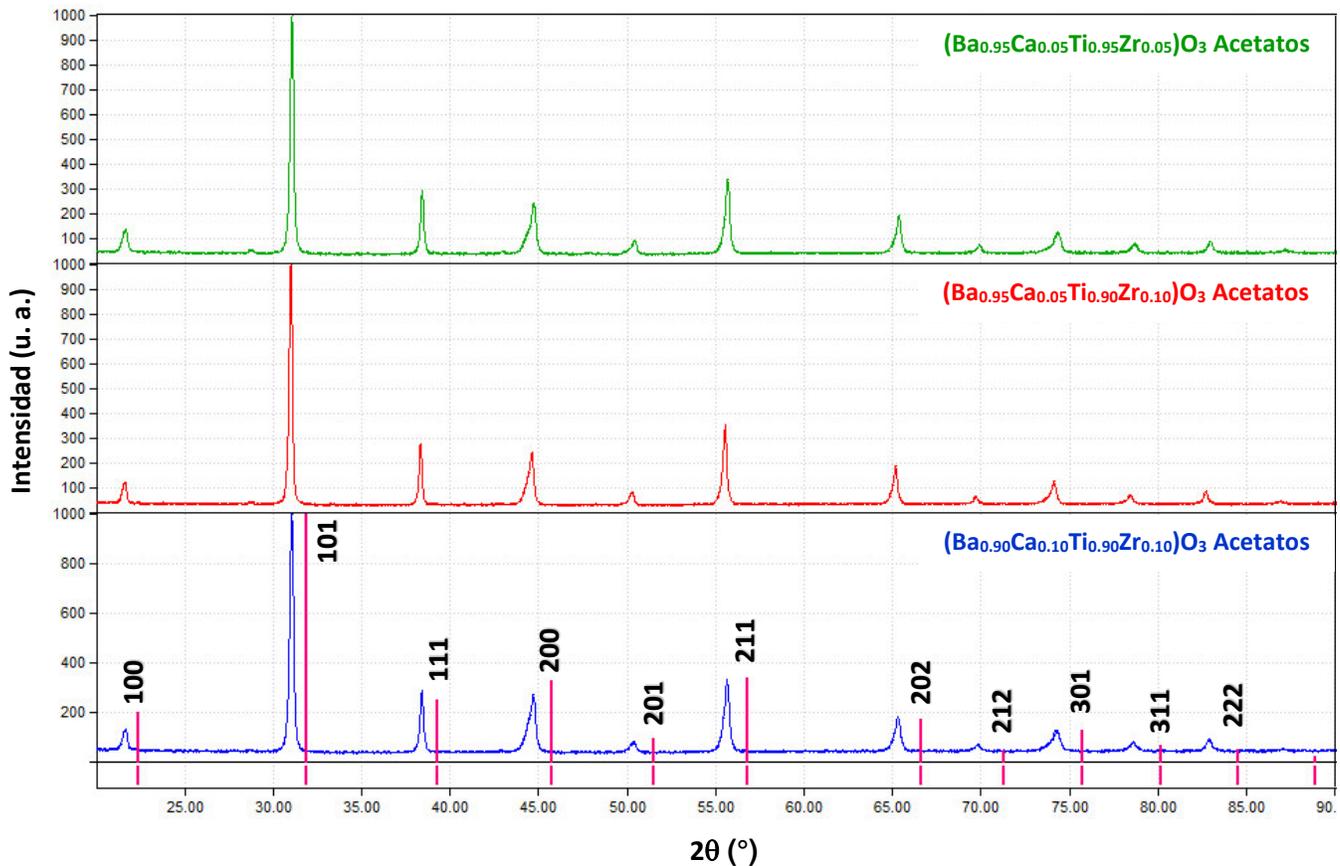


Figura 36. Difractogramas de las pastillas sinterizadas a 1300°C por 4 horas de las composiciones $(Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ en azul; $(Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ en color rojo y $(Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ en color verde, todas del grupo acetatos.

En la figura 37 se muestra un acercamiento de las reflexiones 111 y 200, donde se puede observar ligeros desplazamientos entre las reflexiones de cada composición de $(Ba_xCa_{1-x})(Ti_yZr_{1-y})O_3$ ya que para cada estequiometría los parámetros de la celda se modifican. También se puede notar comienza a aparecer un doblete para la reflexión 200.

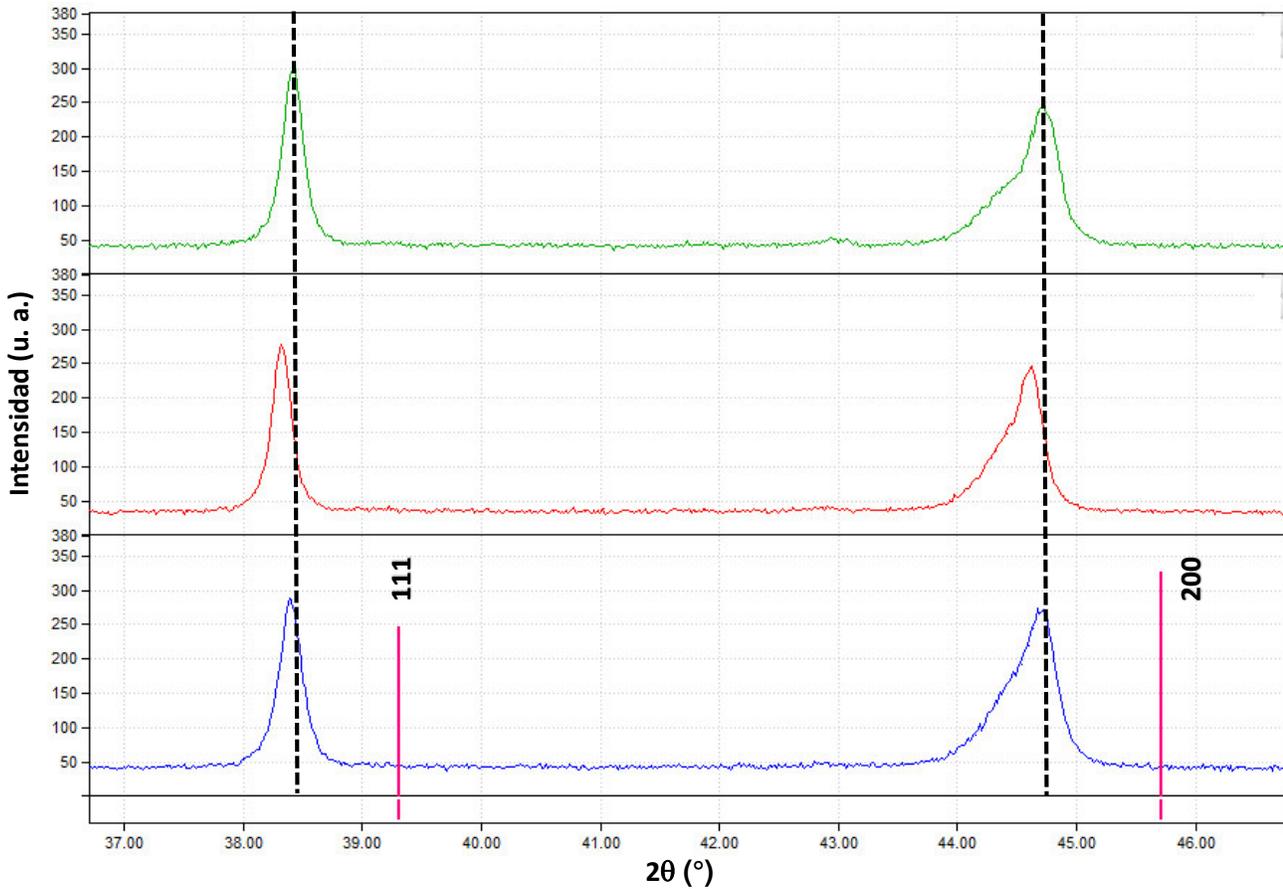


Figura 37. Acercamiento a las reflexiones 111 y 200. Los máximos no coinciden entre las diferentes composiciones debido a los cambios en los parámetros de la red resultado de la estequiometría. También se puede observar como comienza a aparecer un segundo pico al lado izquierdo de la reflexión 200.

Se calcularon los valores de los parámetros de red a y c mediante la fórmula (4.1), para el caso tetragonal [17], y los difractogramas anteriores:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Los valores se muestran en la siguiente tabla

Tabla 3. Valores de los parámetros a y c de las diferentes composiciones.

Composición	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)
BaTiO₃	3.995	4.034
(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃	4.033	4.037
(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃	4.035	4.045
(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃	4.025	4.036

Las distorsiones de la red de cada composición se observan con los cambios en los valores de los parámetros a y c respecto al BaTiO₃.

4.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el caso de los polvos, el análisis por SEM reveló tamaños de partículas nanométricos, como se puede observar en las figuras 38 y 39.

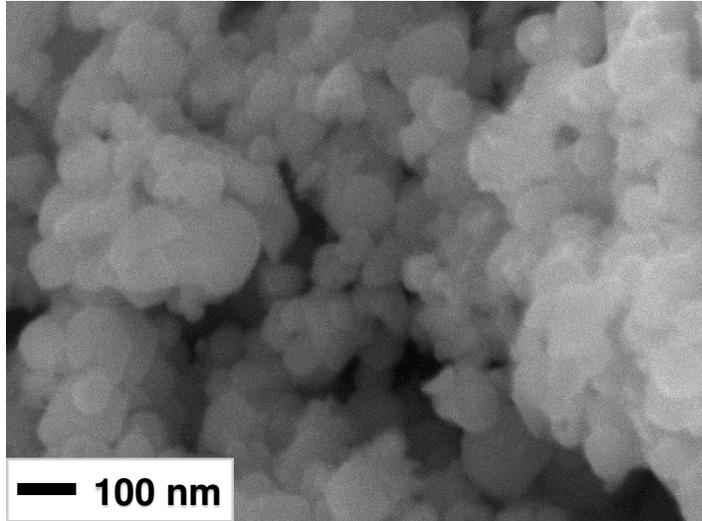


Figura 38. Micrografía de los polvos cerámicos con composición $(Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ del grupo Acetatos. El tamaño de partícula es de aproximadamente 50-100nm.

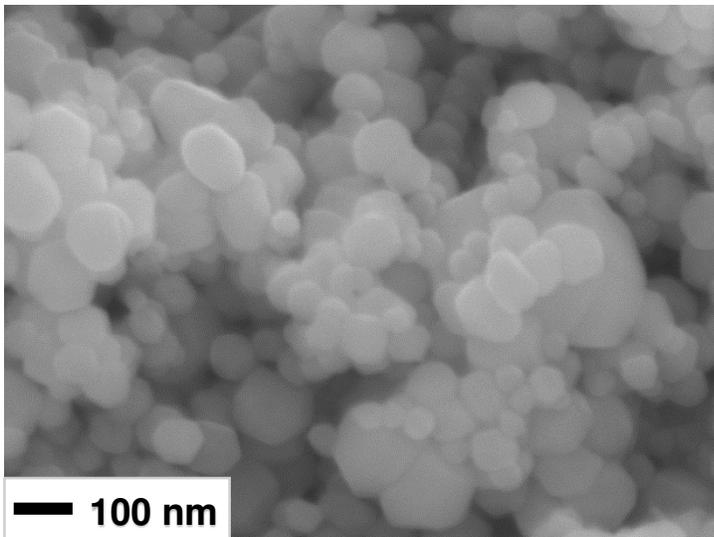


Figura 39. Micrografía de los polvos cerámicos con composición $(Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ del grupo Nitratos. El tamaño de partícula es de aproximadamente 50-100nm.

Generalmente, los compuestos obtenidos por el método hidrotérmico, ya sea convencional o asistido por microondas, producen materiales con tamaño de partícula nanométrico [37] [54] [55] [56]. En este caso el tamaño de partícula es de 50 y 100nm con una morfología esférica.

Las micrografías de las pastillas sinterizadas a 1300°C por 4 horas se muestran en las figuras 40 y 41.

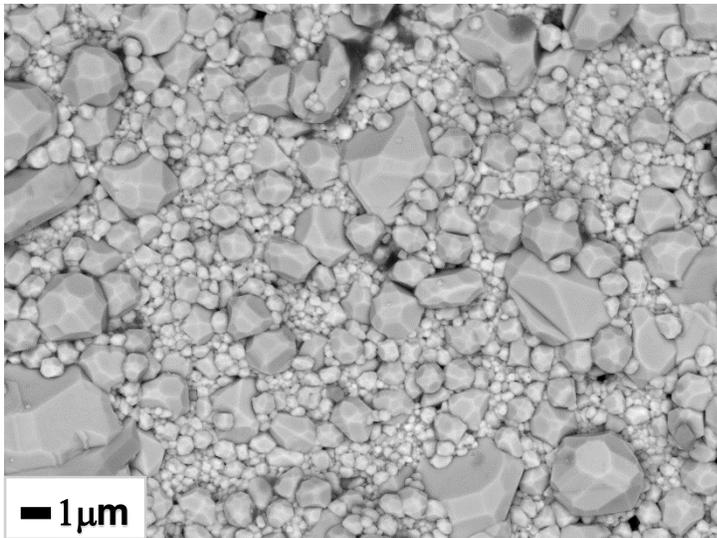


Figura 40. Micrografía de la pastilla sinterizada a 1300°C por 4 horas de la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ del grupo Acetatos.

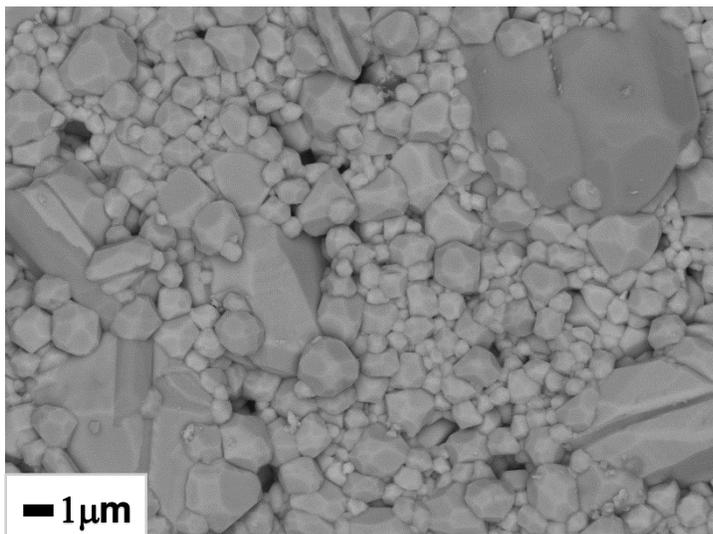


Figura 41. Micrografía de la pastilla sinterizada a 1300°C por 4 horas de la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ del grupo Nitratos.

En las patillas sinterizadas se pueden observar dos tipos de granos, uno pequeño y claro que va de 0.5 a 1 μm y otro grande y oscuro, cuyo tamaño varía de 2 a 10 μm , estos tamaños de grano concuerdan con otros reportados mediante el método hidrotermal [55]. Además su tamaño es menor, comparado con los tamaños obtenidos por estado sólido (15 a 30 μm) [32] [57].

Se realizó un análisis EDS a cada tipo de grano para determinar su composición. Este análisis permite dar una idea de la relación de los elementos presentes en las muestras y verificar, junto con la difracción de rayos X, que se esté formando la solución sólida deseada.

Los datos obtenidos se representan en las tablas 4a y 4b:

En el caso de la pastilla del grupo Acetatos ($\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$), se encontró que la diferencia entre las composiciones de los granos grandes y pequeños era menor comparada con la diferencia en composiciones de los granos grandes y pequeños del grupo Nitratos ($\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$).

Tabla 4. a) Comparación de la composición entre los granos grandes y pequeños de la pastilla del grupo acetatos, b) comparación de la composición entre los granos grandes y pequeños de la pastilla del grupo nitratos.

a) Porcentaje atómico grupo Acetatos				b) Porcentaje atómico grupo Nitratos			
Elemento	Grano Grande	Grano pequeño	$ \Delta $	Elemento	Grano grande	Grano pequeño	$ \Delta $
O	76.49	75.58	0.91	O	67.8	68.69	0.89
Ca	1.15	1.14	0.01	Ca	1.28	1.58	0.3
Ti	10.28	11.31	1.03	Ti	18.33	10.21	8.12
Zr	2.4	2.26	0.14	Zr	1.97	2.93	0.96
Ba	9.68	9.71	0.03	Ba	10.62	16.6	5.98

Debido a que en el grupo Acetatos las composiciones entre los granos grandes y pequeños eran muy parecidas, se decidió descartar al grupo Nitratos y sintetizar dos nuevas composiciones del grupo Acetatos; ($\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$) y ($\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$) cuyos difractogramas se muestran en la sección anterior.

En la siguiente tabla se muestran las solubilidades de los reactivos empleados para la síntesis del BCTZ:

Tabla 5. Solubilidades de los reactivos empleados para la síntesis del cerámico BCTZ

Reactivo	Solubilidad (25°C) [58]
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	79.2 g/100 mL
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	144.0 g/100 mL
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	10.3g /100 mL

El acetato de bario y el nitrato de calcio, al tener mayor solubilidad en agua, tendrán una mejor disociación de sus iones en el sistema. Esto hace que se lleve a cabo una síntesis mucho más homogénea.

Las micrografías de la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ se muestran a continuación:

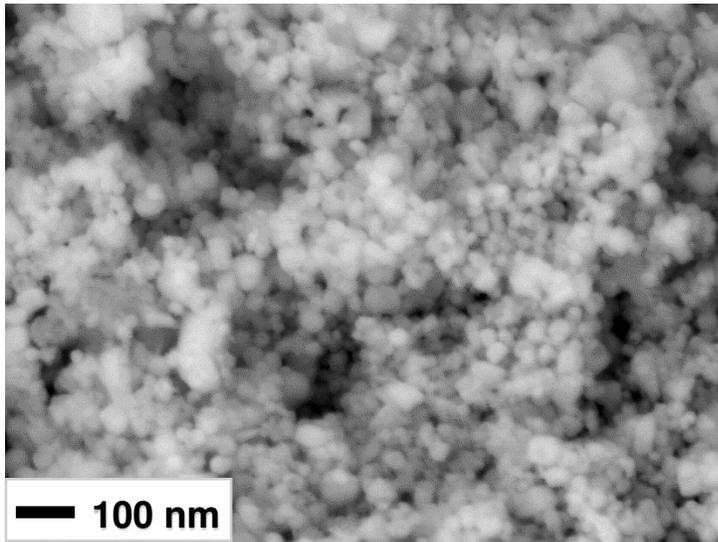


Figura 42. Micrografía de los polvos cerámicos de la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ del grupo Acetatos. El tamaño de partícula es de 50 a 100 nm

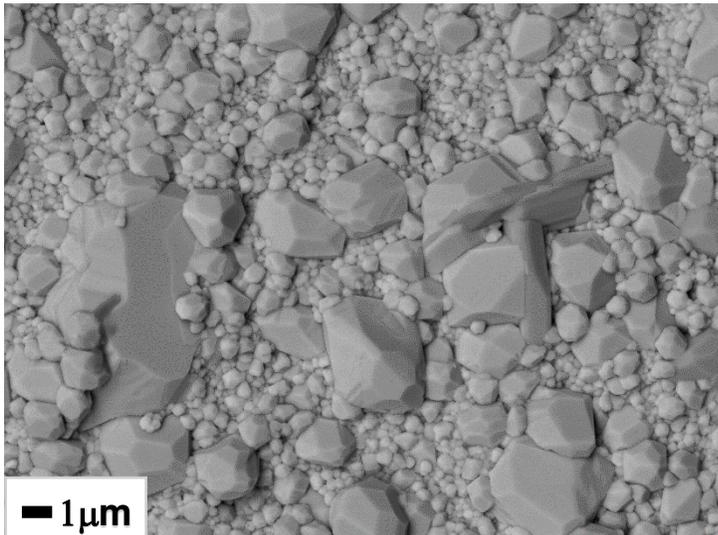


Figura 43. . Micrografía de la pastilla sinterizada a 1300°C por 4 horas de la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ del grupo Acetatos.

Las micrografías de la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ se muestran a continuación:

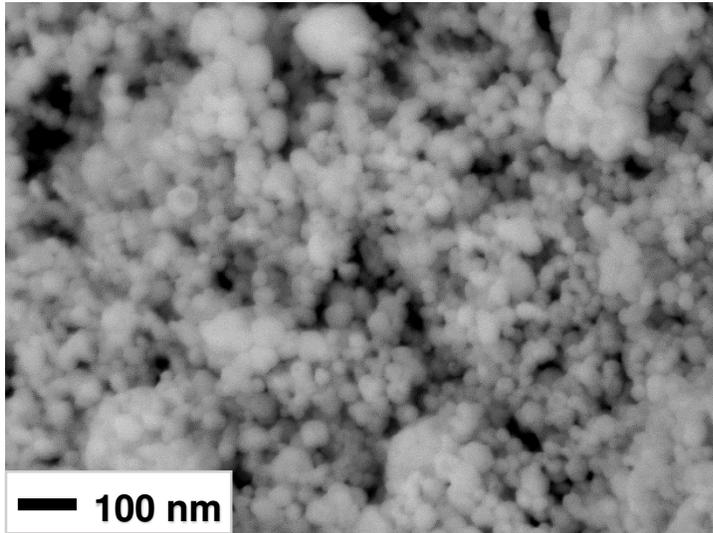


Figura 44. Micrografía de los polvos cerámicos de la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ del grupo Acetatos. El tamaño de partícula es de 50 a 100 nm

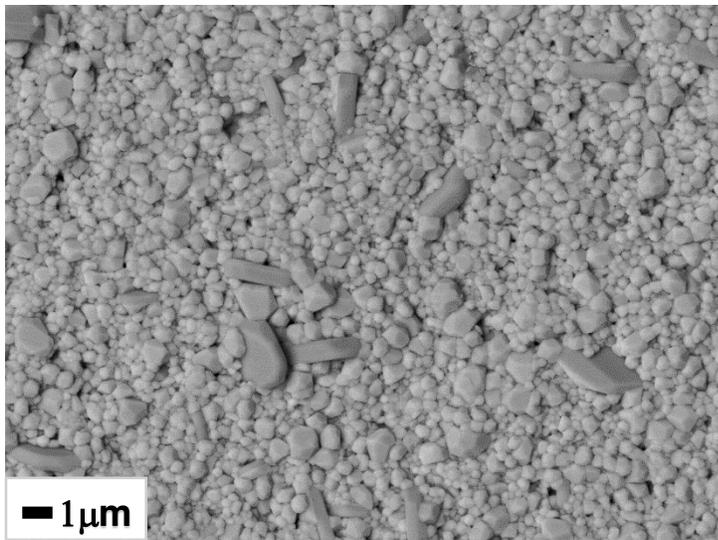


Figura 45. Micrografía de la pastilla sinterizada a 1300°C por 4 horas de la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ del grupo Acetatos.

En esta composición se observa una distribución de granos más homogénea respecto a la composición anterior.

4.3 Densidad

La densidad de las pastillas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes, el cual consiste en pesar la pastilla primero en aire y luego sumergida en un líquido de referencia, en este caso agua desionizada. Los valores de estas medidas se pueden determinar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\rho = \left[\left(\frac{A}{A-B} \right) X(\rho_l - \rho_a) \right] + \rho_a \quad (4.2)$$

Donde:

ρ = densidad de la muestra

ρ_l = densidad del líquido tomado como referencia

ρ_a = densidad del aire

A = Peso de la muestra en aire

B = Peso de la muestra en agua

Las mediciones se realizaron en condiciones normales de presión y a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Densidades de las pastillas sinterizadas a 1300°C por 4 horas.

Pastilla	Densidad experimental (g/cm ³) ± 0.01	Densidad Calculada (g/cm ³)	Porcentaje de densificación
(Ba _{0.90} Ca _{0.10})(Ti _{0.90} Zr _{0.10})O ₃	5.52	5.76	95.8 %
(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.90} Zr _{0.10})O ₃	5.65	5.87	96.3 %
(Ba _{0.95} Ca _{0.05})(Ti _{0.95} Zr _{0.05})O ₃	5.69	5.85	97.3 %

La densidad calculada se obtuvo mediante la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{(PM)(Z)}{(V)(N_A)} \quad (4.3)$$

Donde:

ρ = Densidad del compuesto

PM = Peso molecular del compuesto

Z = unidades fórmula del compuesto dentro de la celda (para el caso del $BaTiO_3$ y BCTZ, $Z = 1$)

V = volumen de la celda

N_A = Número de Avogadro

El volumen de las celdas unitarias de cada compuesto se determinó mediante los parámetros de red a y c calculados con la fórmula (4.1).

4.4 Propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas

4.4.1 Permittividades dieléctricas

A continuación se muestran las permitividades dieléctricas para cada composición:

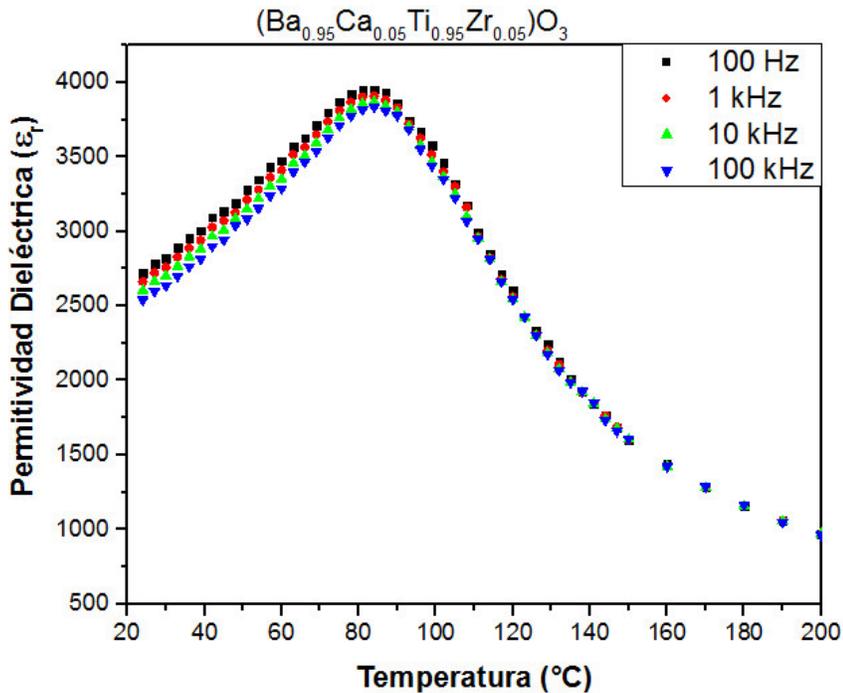


Figura 46. Gráfica de la Permittividad dieléctrica (ϵ_r) vs Temperatura, del cerámico $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ a diferentes frecuencias.

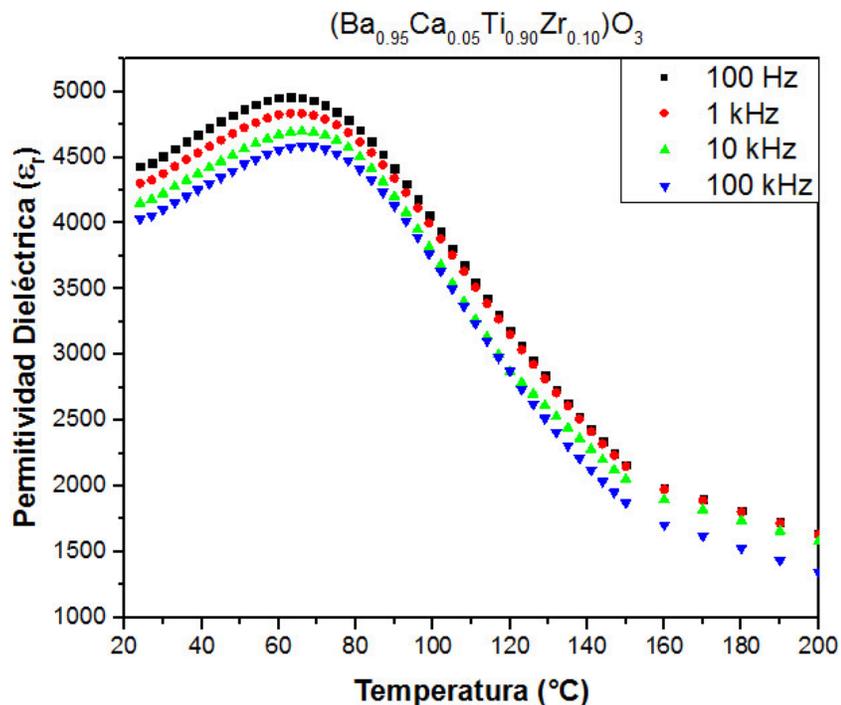


Figura 47. Gráfica de la Permittividad dieléctrica (ϵ_r) vs Temperatura, del cerámico $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ a diferentes frecuencias.

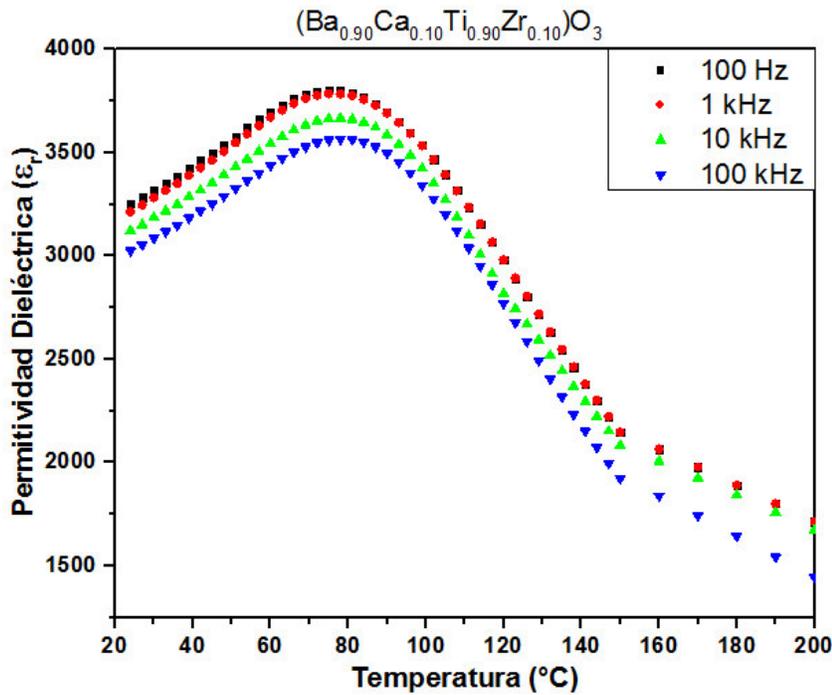


Figura 48. Gráfica de la Permittividad dieléctrica (ϵ_r) vs Temperatura, del cerámico $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})$ a diferentes frecuencias.

En las figuras 46, 47 y 48 se puede observar el efecto que tiene el ion Zr^{4+} en el material. Conforme aumenta la cantidad de este ion, las curvas de permitividad se ensanchan y sus máximos se desplazan hacia mayores temperaturas al variar la frecuencia, además los valores de permitividad disminuyen. Esto se debe principalmente al efecto que tiene el Zr en la red dándole al cerámico un carácter tipo realxor [26] [59] [60] [61].

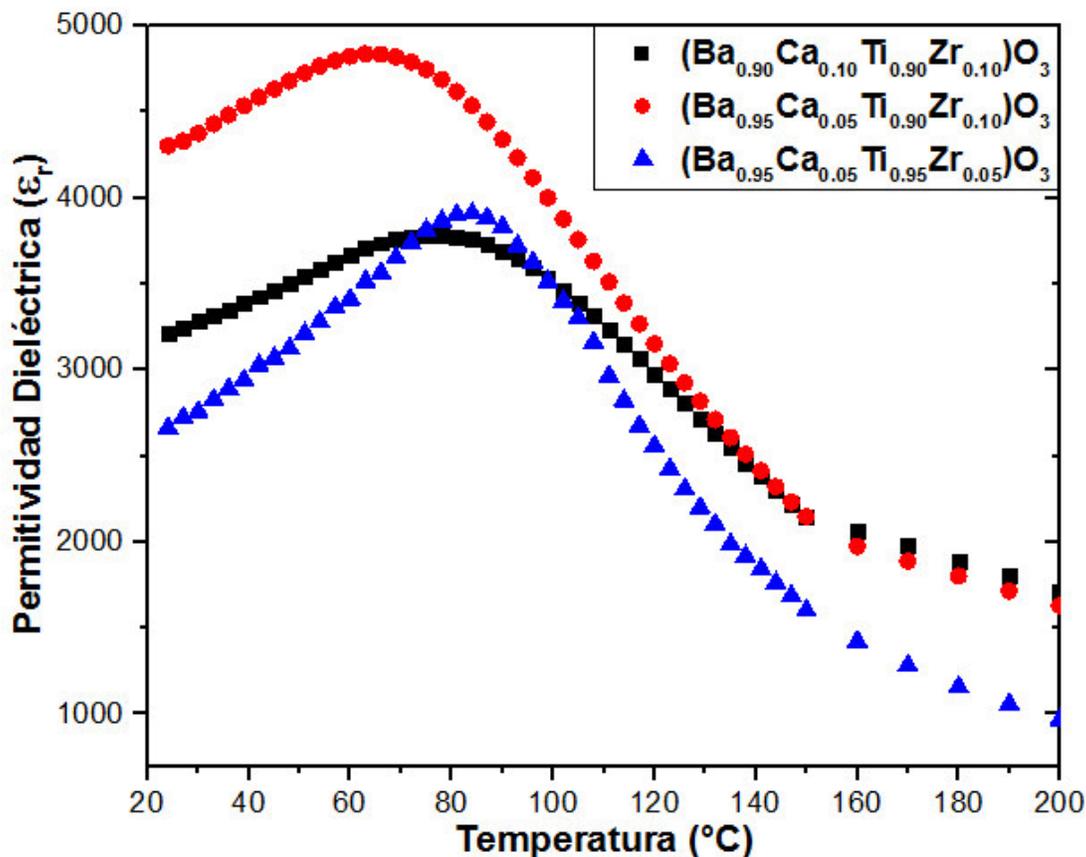


Figura 49. Gráficas de Permittividad dieléctrica (ϵ_r) vs temperatura a 1 kHz de frecuencia: $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ en negro, $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ en rojo y $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ en azul.

En la figura 49 se puede observar el comportamiento de la permitividad dieléctrica y de la temperatura de Curie (T_c) dependiendo de la estequiometría de las pastillas. Para la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$, en azul, el valor de su T_c es $\sim 85^\circ\text{C}$ y el valor de su permitividad dieléctrica es de 3900; luego, si se aumenta la cantidad de Zr^{4+} , composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$, en rojo, el valor de su permitividad dieléctrica aumenta a 4850 pero su T_c disminuye hasta 66°C . Por último, si también se aumenta la cantidad de Ca^{2+} , $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$, en negro, la T_c del material aumenta hasta 78°C pero la permitividad dieléctrica nuevamente disminuye a 3800. En la figura 50 se muestran las gráficas de la figura 49 junto con las gráficas de la permitividad dieléctrica vs temperatura del BaTiO_3 sintetizado por hidrotermal convencional (BaTiO_3 HC) [55] y de BaTiO_3 por estado sólido (BaTiO_3 ES) [62].

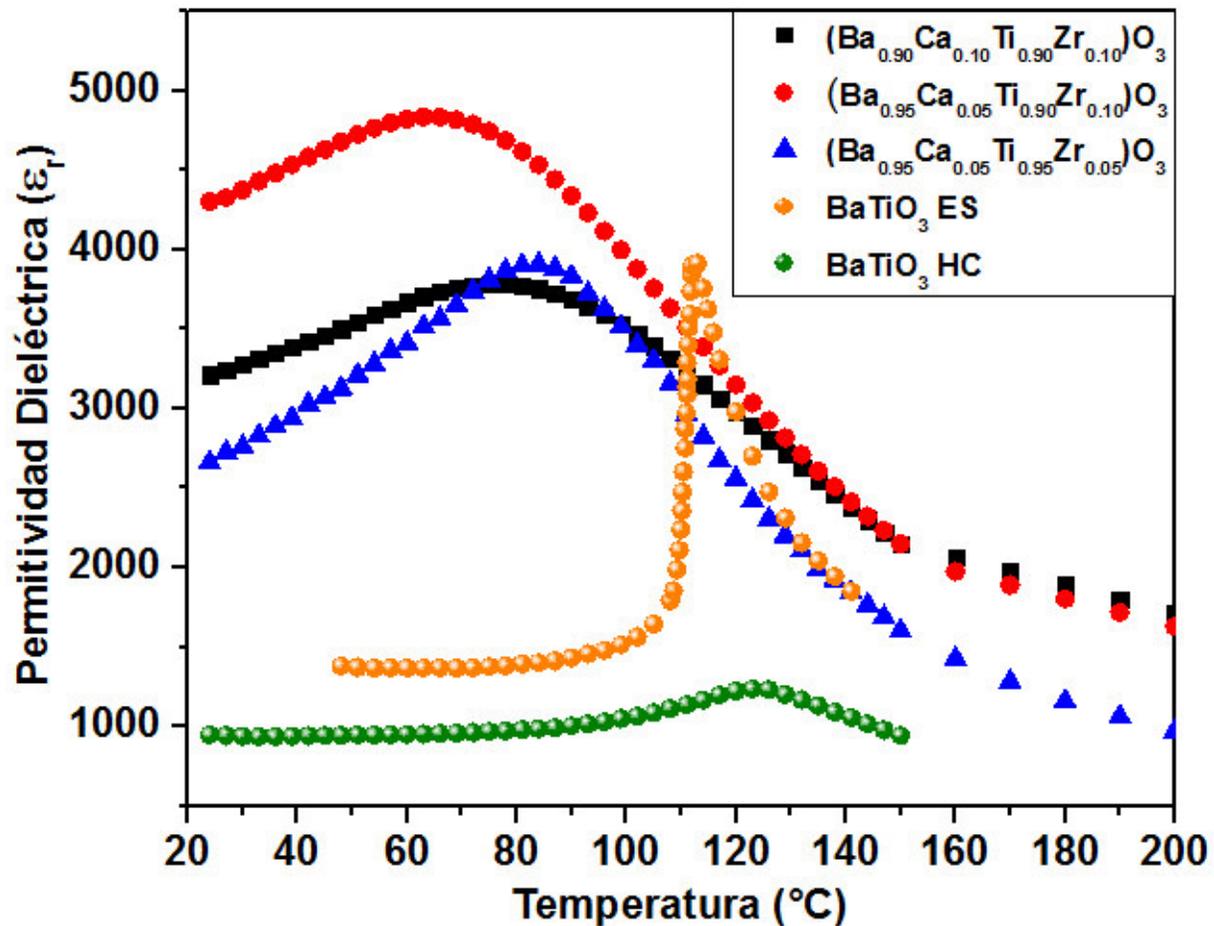


Figura 50. Gráficas de Permittividad dieléctrica (ϵ_r) vs temperatura a 1 kHz de frecuencia: $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ en negro, $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ en rojo y $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ en azul. Permittividad dieléctrica (ϵ_r) vs temperatura a 1 kHz de frecuencia del BaTiO_3 sinterizado a 1300°C por hidrotermal convencional (puntos verdes) [55] y por estado sólido (puntos naranjas) [62].

Los valores obtenidos del cerámico sinterizado en este trabajo se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 7. Valores de la temperatura de Curie y de la permitividad dieléctrica de las diferentes composiciones del material cerámico BCTZ

Composición	T_c	Permittividad dieléctrica (ϵ_r)
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$	85°C	3900
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$	66°C	4850
$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$	78°C	3800
BaTiO₃ ES	111°C	3909
BaTiO₃ HC	123°C	1240

Estos valores son bajos comparados con los valores obtenidos con cerámicos tipo BCTZ sintetizados con el método estado sólido, donde la permitividad dieléctrica alcanza valores de 8000 y la temperatura de Curie es de 110°C [32].

4.4.2 Tangente de pérdida (tanδ)

Las curvas de tangente de pérdidas de las distintas composiciones se muestran en la siguiente figura:

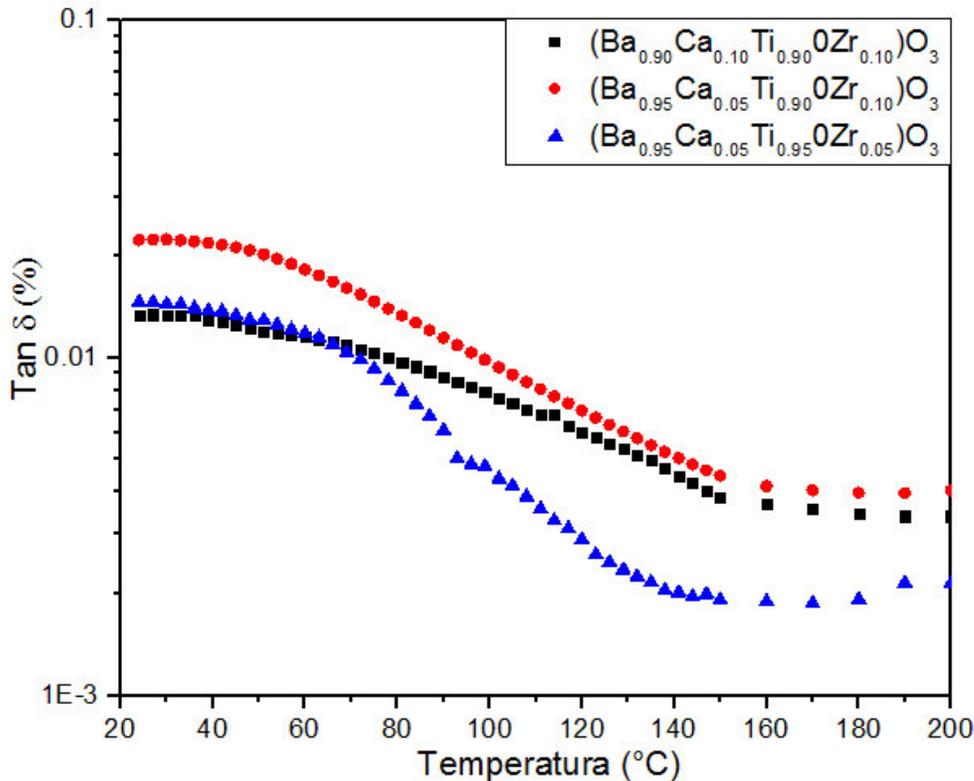
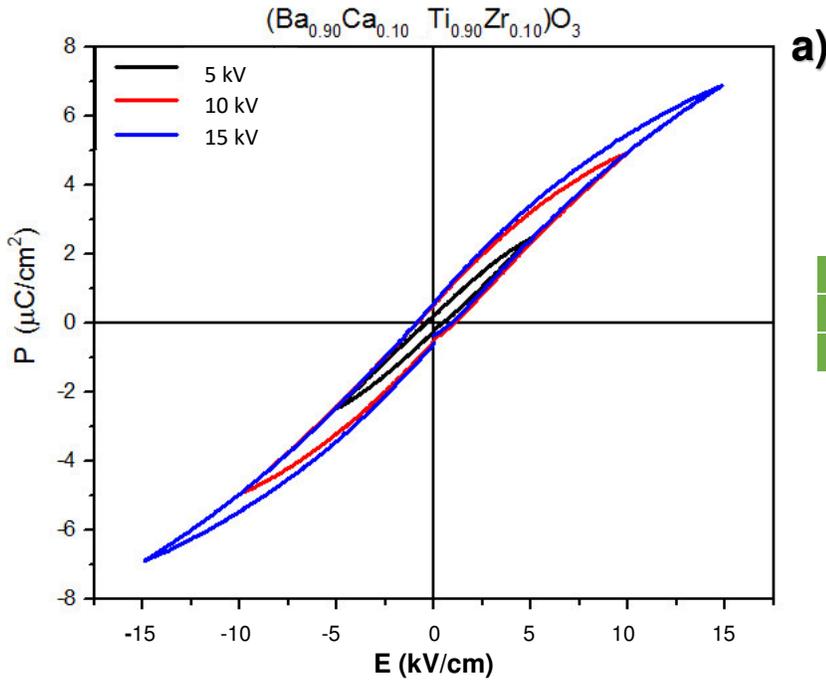


Figura 51. Gráficas de tangente de pérdidas vs temperatura a 1 kHz de frecuencia: $(Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ en negro, $(Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ en rojo y $(Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ en azul.

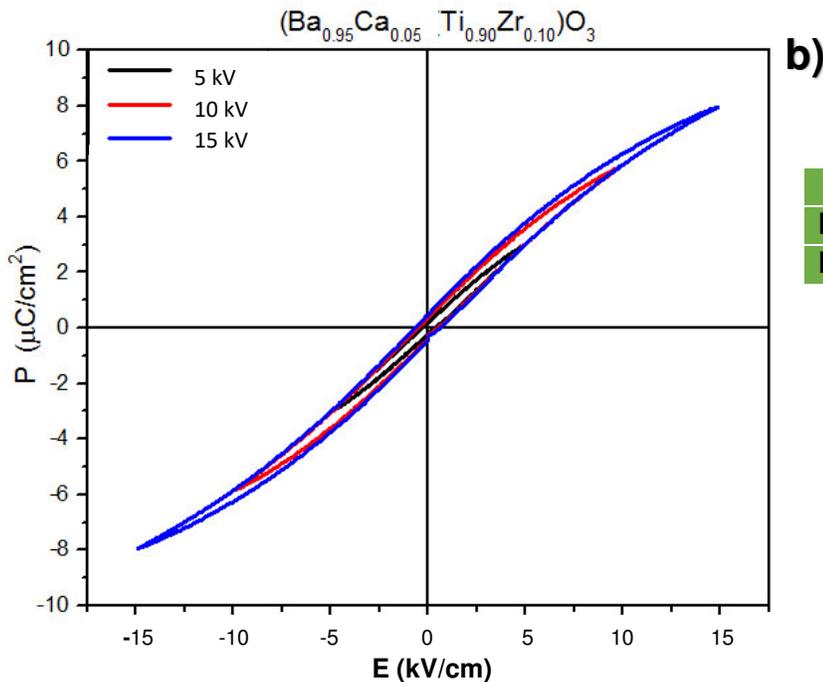
En la figura 51 se grafican las tangentes de pérdida de las tres composiciones, las cuales muestran un comportamiento similar a las permitividades dieléctricas. Las composiciones $(Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ y $(Ba_{0.90}Ca_{0.10}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ tienen valores similares mientras que la composición $(Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ presenta un valor mayor de pérdida dieléctrica. Esto se debe a que el Zr^{4+} tiene un radio iónico mayor que el Ti^{4+} , lo que provoca una deformación en la celda cristalina, aumentando el valor de la permitividad dieléctrica pero disminuyendo la temperatura de Curie. Por el contrario, al añadir Ca^{2+} la permitividad dieléctrica así como los valores de pérdida dieléctrica disminuyen pero la temperatura de Curie aumenta.

4.4.3 Ciclos ferroeléctricos

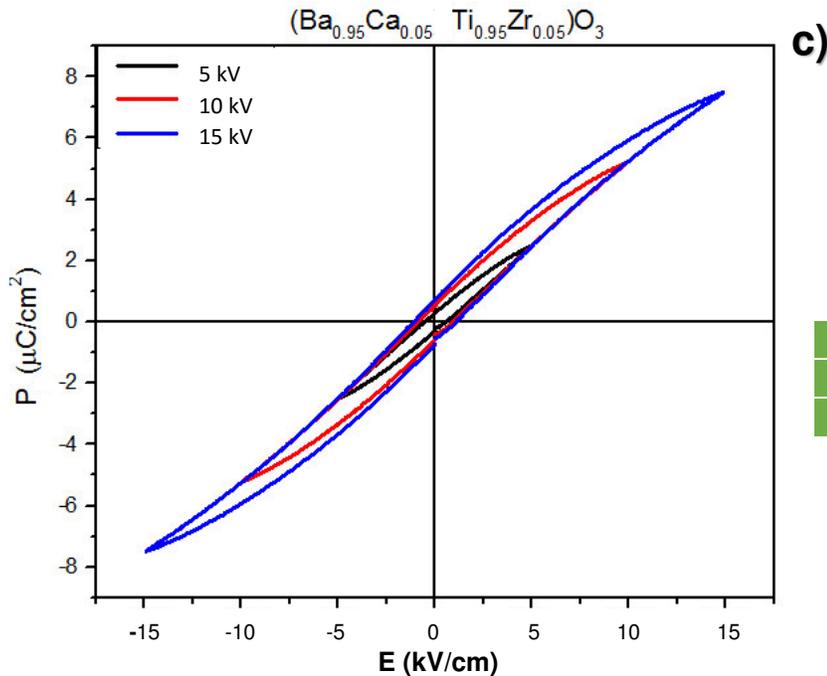
Se presentan los ciclos ferroeléctricos de las pastillas sinterizadas así como sus valores de polarización remanente (P_r) y campo eléctrico coercitivo (E_c) a diferentes valores de voltaje y a una misma temperatura (temperatura ambiente), no se logró observar la polarización de saturación (P_s):



	5 kV	10 kV	15 kV
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0.21	0.54	0.57
E_c (kV/cm)	0.42	1.04	0.91



	500 V	1000 V	1500 V
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0.2	0.36	0.48
E_c (kV/cm)	0.37	0.52	0.62



	500 V	1000 V	1500 V
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0.28	0.53	0.71
Ec (kV/cm)	0.56	0.90	1.09

Figura 52. Ciclos ferroeléctricos de las composiciones a) $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$, b) $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ y c) $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$. Los ciclos ferroeléctricos se determinaron a temperatura ambiente y variando el voltaje del campo eléctrico.

En los tres casos se observan ciclos de histéresis “delgados”, esto se debe a que el material posee una polarización remanente pequeña al igual que su campo eléctrico coercitivo. Al tener granos pequeños el material difícilmente se polariza, es por esta razón que tanto los valores de la permitividad dieléctrica y la temperatura de Curie son bajos así como los valores de los ciclos ferroeléctricos. Sin embargo, estas características le permiten al material cambiar fácilmente de dirección de la polarización. Estos ciclos ferroeléctricos delgados son propios de los materiales ferroeléctricos “suaves” [63].

Los valores de la polarización remanente y campo coercitivo también pueden ser modificados al variar la composición estequiométrica del material, como se muestra en la siguiente figura y tabla.

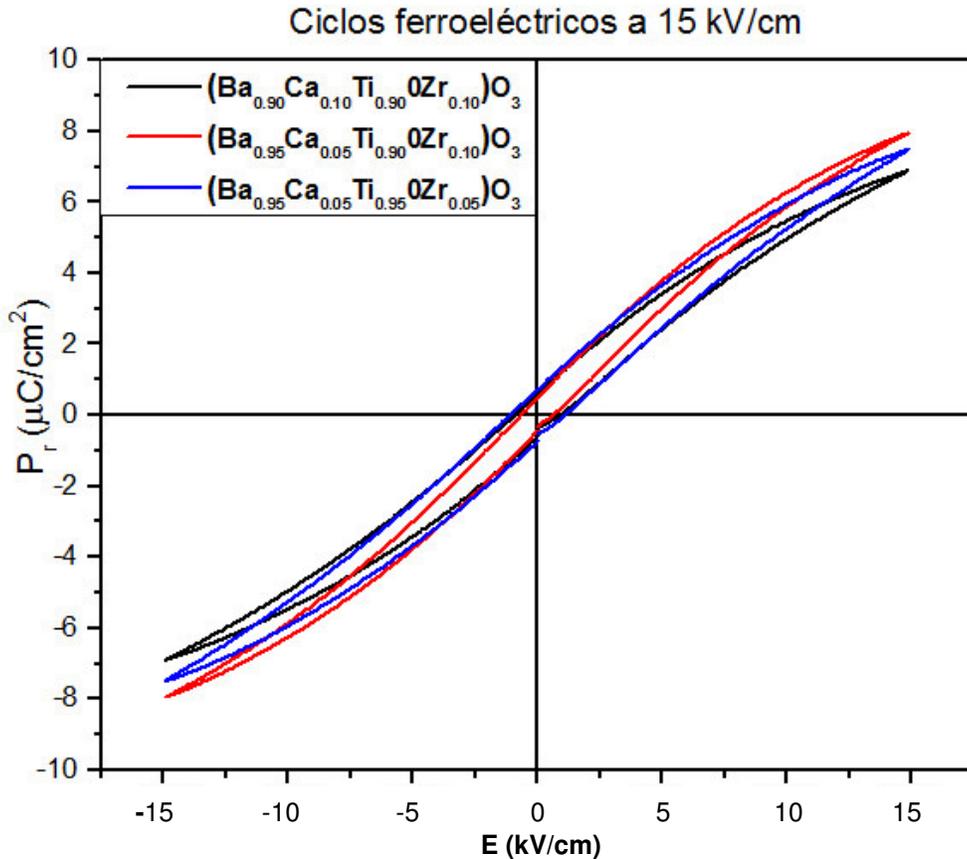


Figura 53. Ciclos ferroeléctricos de las tres diferentes composiciones a 15 kV/cm.

Tabla 8. Valores de la P_s , P_r y E_c de las tres composiciones del material cerámico.

Composición	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$	0.57	0.91
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$	0.48	0.62
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$	0.71	1.09

La pastilla con composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ presentó los valores más altos de P_r y de E_c ($0.71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $1.09 \text{ kV}/\text{cm}$ respectivamente). En la tabla 8 se puede observar el efecto que tiene el catión Zr^{4+} en el material, al aumentar en 5% la cantidad de este ion los valores de P_r y E_c disminuyen ($0.48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $0.62 \text{ kV}/\text{cm}$ respectivamente para la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$). Si se aumenta la cantidad de Ca^{2+} los valores de P_r y E_c se incrementan, $0.57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $0.91 \text{ kV}/\text{cm}$ respectivamente para la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$.

Los valores de Pr , Ec y Tc se ven afectados por la sustitución del ion Zr^{4+} en los sitios del Ti^{4+} dentro de la estructura perovskita. Esta sustitución genera una expansión de los octaedros formados por oxígenos, ya que el radio iónico del Zr^{4+} es de mayor tamaño que el del Ti^{4+} (72 pm y 60.5 pm respectivamente). El ion Zr^{4+} tendrá un desplazamiento menor dentro del octaedro, por lo tanto habrá una menor polarización. Otro efecto es la contracción de los octaedros vecinos con Ti^{4+} en el sitio B, este catión también tendrá un menor desplazamiento [22] [25].

Para el caso de Ca^{2+} , los valores de Pr , Ec y Tc se ven afectados, ya que el Ca^{2+} , de menor radio iónico (134 pm), sustituye al Ba^{2+} (161 pm). Esta sustitución induce a que los octaedros expandidos por el Zr^{4+} , tengan un reacomodo generando un desplazamiento de los cationes del sitio B y en consecuencia se mejora la polarización del material.

4.4.4 Ciclos ferroeléctricos a diferentes temperaturas

A continuación se presentan los ciclos ferroeléctricos a diferentes temperaturas, donde se observan cambios en sus valores de polarización remanente (Pr) y campo eléctrico coercitivo (Ec).

Las imágenes muestran la variación de los ciclos ferroeléctricos conforme el material es sometido a cambios de temperatura. Estos resultados junto con los obtenidos en la permitividad dieléctrica se logra observar cómo es que los materiales sintetizados pierden el efecto ferroeléctrico a medida que el sistema se acerca a la Tc , producto de un cambio de fases hacia una estructura paraeléctrica (cúbica).

También se incluye una gráfica para una mejor visualización de los cambios que tienen los valores de la Pr y Ec conforme aumenta la temperatura. La disminución de estos valores también se debe al cambio de fase de tetragonal a cúbica.

$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$

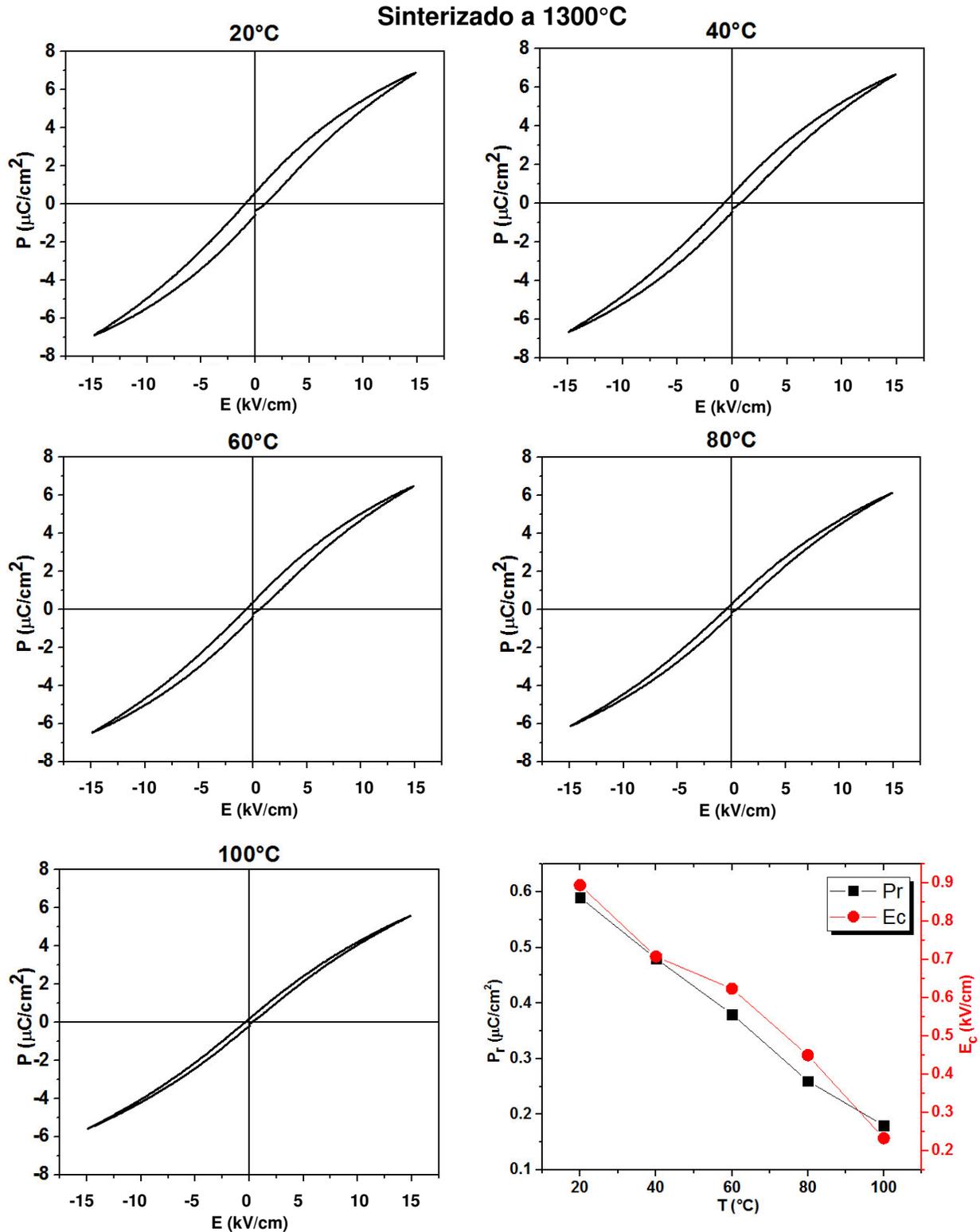


Figura 54. Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas con composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. En todas las mediciones se aplicó un voltaje de 15 kV/cm. En la gráfica P_r y E_c vs T se observa que al elevar la temperatura los valores de los parámetros ferroeléctricos van disminuyendo.

$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$

Sinterizado a 1300°C

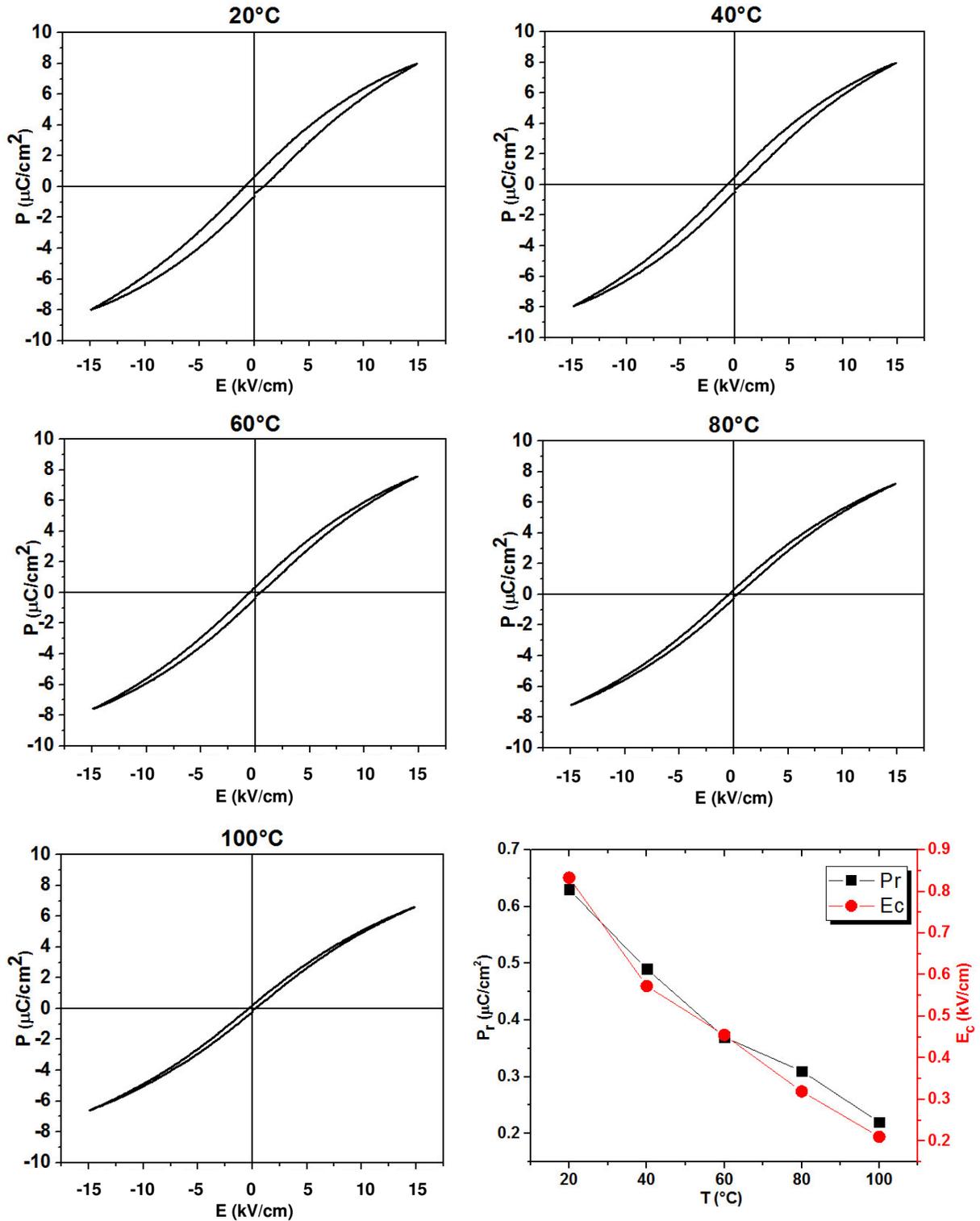


Figura 55. Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas con composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. En todas las mediciones se aplicó un voltaje de 15 kV/cm. En la gráfica P_r y E_c vs T se observa que al elevar la temperatura los valores de los parámetros ferroeléctricos van disminuyendo.

$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$

Sinterizado a 1300°C

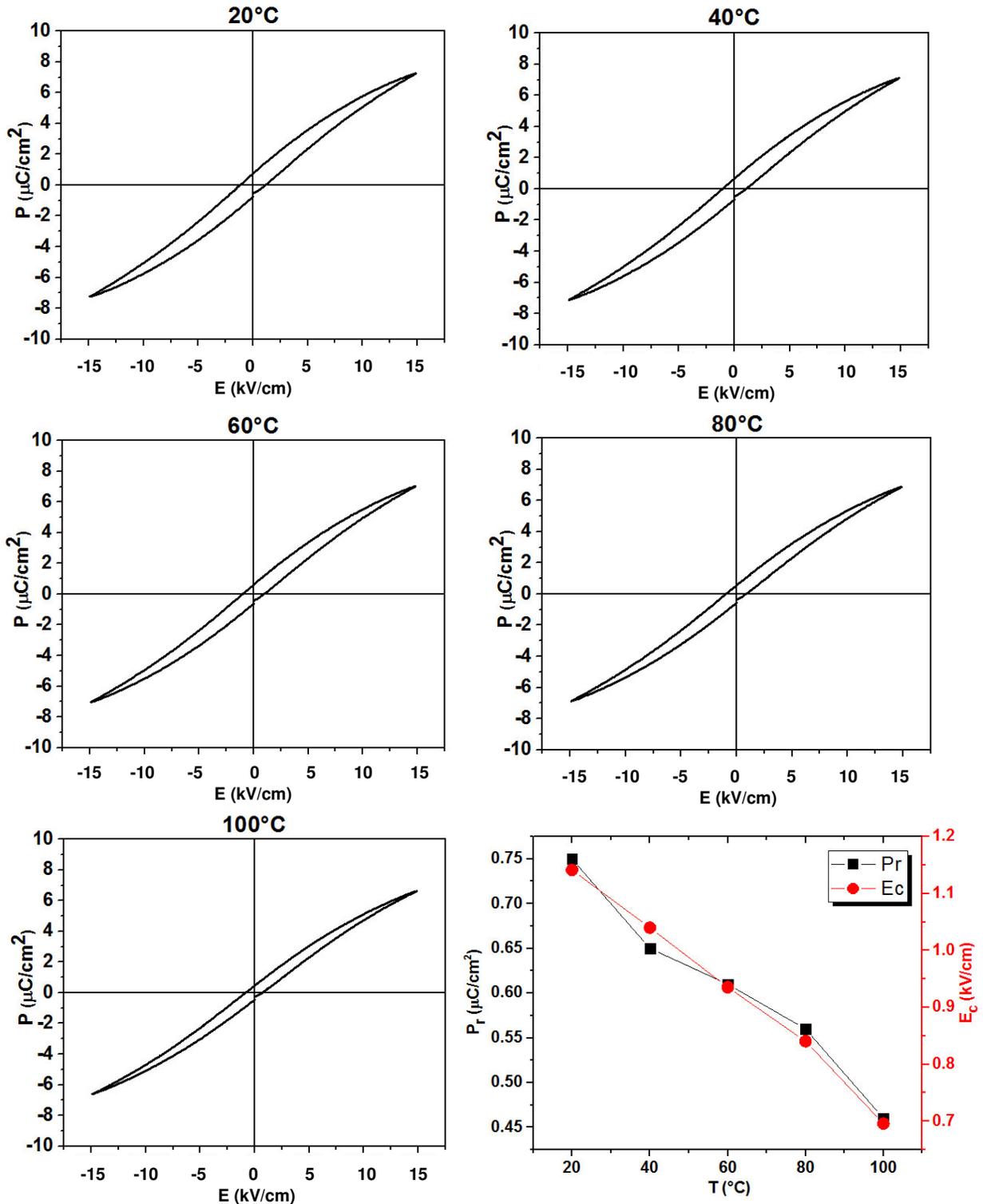


Figura 56. Ciclos ferroeléctricos de las cerámicas con composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. En todas las mediciones se aplicó un voltaje de 15/cm kV. En la gráfica P_r y E_c vs T se observa que al elevar la temperatura los valores de los parámetros ferroeléctricos van disminuyendo.

4.4.5 Parámetros piezoeléctricos

Los parámetros piezoeléctricos que se determinaron se muestran en la siguiente tabla

Tabla 9. Valores de los parámetros piezoeléctricos de las diferentes composiciones.

Composición	d_{33} (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	k_p (%)
$(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$	18	6.5	2.3
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$	15	6.2	2.0
$(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$	18	6.5	2.2

Al igual que en la sección anterior, los parámetros piezoeléctricos de estos materiales cerámicos son bajos. Esto se debe nuevamente al tamaño de grano pequeño, ya que hay mayor cantidad de fronteras de grano lo que provoca la disminución en las propiedades piezoeléctricas en el BCTZ.

En la siguiente tabla se muestran los valores de los parámetros piezoeléctricos de la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ sintetizadas por estado sólido y sinterizada a 1300°C [32].

Tabla 10. Valores de los parámetros piezoeléctricos de la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ sintetizados por el método estado sólido.

Composición	d_{33} (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	k_p
BCTZ 90,10-90,10	175	68	22

En el estado sólido los granos son más grandes y hay menos fronteras de grano, esto provoca que la energía necesaria para polarizar todos los dominios sea menor, generando una mayor polarización dentro del material y elevando los valores de sus constantes piezoeléctricas.

Capítulo 5. Conclusiones

Se sintetizó la composición $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90},\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ mediante el método hidrotermal asistido por microondas a partir de tres grupos de precursores: Acetatos, Nitratos y Cloruros. Se encontró que la mejor síntesis se lleva a cabo con Acetatos. También se sintetizaron a partir de Acetatos las composiciones $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90},\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ y $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95},\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$.

Se determinó que la concentración óptima de mineralizador es de 4M de KOH y que las mejores condiciones de reacción para el modelo MARS 6 son de 30 min a 220°C. Asimismo, las condiciones de sinterización para una mayor densificación del material son 1300°C por 4hrs.

Los análisis de difracción de rayos X muestran las reflexiones características de una perovskita y un desplazamiento hacia ángulos bajos, lo que indica la formación de la solución sólida BCTZ, así como los cambios en los parámetros de la red calculados para cada composición. En las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) se observó que el tamaño de partícula de los polvos es de 50 a 100 nm. En las pastillas sinterizadas se pueden observar dos tipos de granos, uno pequeño y claro que va de 0.5 a 1 μm y otro grande y oscuro, cuyo tamaño varía de 2 a 10 μm , con composiciones similares entre sí.

Se encontró que al modificar la cantidad de Zr^{4+} es posible cambiar los valores tanto de la T_c como de la permitividad dieléctrica, una cantidad mayor de Zr^{4+} aumenta los valores de la permitividad dieléctrica pero disminuye la T_c . Las composiciones $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.90},\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ y $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.95},\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ presentan un valor de permitividad dieléctrica similar (3900 y 3800 respectivamente), sus temperaturas de Curie también presentan valores cercanos entre sí (85°C y 78°C respectivamente), mientras que la composición $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.90},\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ presentó el mayor valor de permitividad dieléctrica ($\epsilon_r = 4850$) y el menor valor de T_c (66°C). También es posible modificar los valores de la polarización remanente (P_r) y campo eléctrico coercitivo (E_c) cambiando la cantidad de Zr^{4+} o Ca^{2+} : P_r y E_c disminuyen al aumentar el contenido de Zr^{4+} pero aumentan cuando se aumenta el contenido de Ca^{2+} .

Los valores de las constantes piezoeléctricas y ferroeléctricas de estos materiales son menores comparados con los obtenidos mediante otros métodos de síntesis, como el método por estado sólido. Estos valores se deben principalmente al tamaño de grano, ya que en los materiales piezoeléctricos a mayor tamaño de grano habrá una mejor polarización de cerámico.

Bibliografía

- [1] D. Hennings y H. Schreinemacher, «Ca-acceptors in Dielectric Ceramics Sintered in Reductive Atmospheres,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15, pp. 795-800, 1995.
- [2] W.-C. Yi y et. al., «Dielectric properties of Mg-doped Ba_{0.96}Ca_{0.04}Ti_{0.84}Zr_{0.16}O₃ thin films fabricated by metalorganic decomposition method,» *Applied Physics Letters*, vol. 78, nº 22, pp. 3517-3519, 2001.
- [3] T. Jain y et. al., «Effect of the A/B ratio on the microstructures and electrical properties of (Ba_{0.95±x}Ca_{0.05})(Ti_{0.82}Zr_{0.18})O₃ for multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 468, p. 370–374, 2009.
- [4] S. Yang y et. al., «Electrical properties tailoring in Ni-particle-dispersed (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.96}Zr_{0.04})O₃ composites,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 126, p. 729–733, 2011.
- [5] Y.-C. Lee y C.-S. Chiang, «High dielectric constant of (Ba_{0.96}Ca_{0.04})(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O₃ multilayer ceramic capacitors with Cu doped Ni electrodes,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, p. 6973–6979, 2011.
- [6] J. Wu y et. al., «Role of room-temperature phase transition in the electrical properties of (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ ceramics,» *Scripta Materialia*, vol. 65, p. 771–774, 2011.
- [7] K.-i. Mimura y et. al., «Synthesis and dielectric properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ thin films using metal-organic precursor solutions,» *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 8408–8413, 2008.
- [8] P. Boch y J.-C. Nièpce, *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*, Londres: ISTE Ltd, 2007, p. 573.
- [9] C. Barry Carter y M. Grant Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, New York: Springer, 2013, p. 766.
- [10] C. Rubio y A. J. Gutiérrez, «El plomo como contaminante alimentario,» *Rev. Toxicol.*, vol. 21, nº 2-3, pp. 72-80, 2004.
- [11] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry*, 2 ed., New York: Springer, 2011, p. 736.
- [12] D. R. Askeland y P. P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 4 ed., México : Thomson, 2004, p. 961.
- [13] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, España: Reverté, 2002.
- [14] R. Riedel y I.-W. Chen, *Ceramics Science and Technology Volume 2: Properties*, Weinheim: Wiley-VCH, 2010, pp. 257-293.

- [15] L. M. Feng y L. Q. Jiang, «Formability of ABO₃ cubic perovskites,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, p. 967–974, 2008.
- [16] H. Tanaka y M. Misono, «Advances in designing perovskite catalysts,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, p. 381–387, 2001.
- [17] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, 2ed. student edition, New Delhi: Wiley, 2014, p. 584.
- [18] C. Li, K. C. Kwan Soh y P. Wu, «Formability of ABO₃ perovskites,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 40-48, 2004.
- [19] W. Heywang, K. Lubitz y W. Wersing, *Piezoelectricity, Evolution and future of a technology*, Berlin: Springer, 2008, p. 580.
- [20] R. D. Shannon, «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,» *Acta Cryst.*, vol. A32, pp. 751-767, 1976.
- [21] D. Linder y D. Linder, «<http://www.knowledgedoor.com>,» [En línea]. Available: http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/shannon-prewitt_effective_ionic_radius.html. [Último acceso: 22 mayo 2015].
- [22] Y. K. Choi, T. Hoshina y et. al., «Effects of Ca and Zr additions and stoichiometry on the electrical properties of barium titanate-based ceramics,» *Journal of Ceramic Society of Japan*, vol. 10, nº 118, pp. 881-886, 2010.
- [23] C.-Y. Chang, H.-I. Ho y et. al., «Effects of extra Ba²⁺ and two-step sintering on the crystal structure, microstructure, and dielectric properties of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃,» *Ceramics International*, vol. 39, p. 8245–8251, 2013.
- [24] L. Chen y et. al., «The study of Ca-doped BCTZ ceramics sintered in reducing atmosphere,» *J. Electroceram*, nº 21, p. 569–572, 2008.
- [25] M.-S. Yoon y et. al., «Effects of A-site Ca and B-site Zr substitution on dielectric properties and microstructure in tin-doped BaTiO₃–CaTiO₃ composites,» *Ceramics International*, nº 34, p. 1941–1948, 2008.
- [26] S. J. Kuang y et. al., «Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of Ba(ZrxTi1-x)O₃ (0 < x < 0.12) ceramics,» nº 61, p. 68–71, 2009.
- [27] S. Katzir, *The beginnings of piezoelectricity a study in mundane physics*, Dordrecht: Springer, 2006.
- [28] G. H. Haertling, «Ferroelectric Ceramics: History and Technology,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, nº 4, p. 797–818, 1999.
- [29] L. Bellaiche, «Piezoelectricity of ferroelectric perovskites from first principles,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, nº 6, pp. 19-25, 2002.

- [30] PI ceramic, «<http://piceramic.com>,» [En línea]. Available: <http://piceramic.com/piezo-technology/fundamentals.html>. [Último acceso: 25 Mayo 2015].
- [31] Murata Manufacturing Co., Ltd., «www.murata.com,» [En línea]. Available: <http://lib.chipdip.ru/250/doc000250624.pdf>. [Último acceso: 26 Mayo 2015].
- [32] A. Reyes Montero, Síntesis y caracterización de materiales electro-cerámicos libres de plomo tipo BCTZ. Tesis (Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales), Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, 2013.
- [33] B. L. Hayes, *Microwaves Synthesis. Chemistry at the speed of light*, CEM Publishing, 2002.
- [34] N. Leadbeater y C. McGowan, *Clean, fast organic chemistry*, CEM Publishing, 2006.
- [35] M. N. Rahaman, *Ceramic processing and sintering*. 2da edición, New York: Marcel Dekker, 2006.
- [36] J. P. Praveen y et. al, «Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT-BCT ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, p. 1785–1798, 2015.
- [37] H. Xu y L. Gao, «Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO₃ powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties,» *Materials Letters*, vol. 58, p. 1582– 1586, 2004.
- [38] Y. Hotta y et. al., «Densification and grain growth in BaTiO₃ ceramics fabricated from nanopowders synthesized by ball-milling assisted hydrothermal reaction,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, p. 599–604, 2008.
- [39] X. Yan y et. al., «Grain growth, densification and electrical properties of lead-free piezoelectric ceramics from nanocrystalline (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃ powder by sol–gel technique,» *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 25, p. 2220–2226, 2014.
- [40] S. Komarneni y H. Katsuki, «Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition,» *Ceramics International*, vol. 36, p. 1165–1169, 2010.
- [41] Y. B. Kholam y et. al., «Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO₃ powders,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 71, p. 304–308, 2001.
- [42] W. Sun y J. Li, «Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate,» *Materials Letters*, vol. 60, p. 1599–1602, 2006.
- [43] C. Alemany, A. M. González y et. al., «Automatic determination of complex constants of piezoelectric lossy materials in the radial mode,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 945-956, 1995.
- [44] A. M. González y C. Alemany, «Determination of the frequency dependence of characteristic constants in lossy piezoelectric materials,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 29, p. 2476–2482, 1996.
- [45] S.-W. Zhang y et. al., «Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, p. 131–135, 2010.

- [46] J. Wu y et. al., «Composition and poling condition-induced electrical behavior of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, p. 891–898, 2012.
- [47] P. M. Sonia y P. Kumar, «Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BZT–BCT system near MPB,» *Ceramics International*, vol. 40, p. 14149–14157, 2014.
- [48] C.-X. Li y et. al., «Effects of sintering temperature and poling conditions on the electrical properties of $\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ diphasic piezoelectric ceramics,» *Ceramics International*, vol. 39, p. 2967–2973, 2013.
- [49] X. Wang y et. al., «Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO_3 – CaTiO_3 ceramics,» *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 86, pp. 1-3, 2005.
- [50] L. Liu y et. al., «Structure and piezoelectric properties of $(1 - 0.5x)\text{BaTiO}_3$ – $0.5x(0.4\text{BaZrO}_3$ – $0.6\text{CaTiO}_3)$ ceramics,» *J. Phys. D: Appl. Phys*, vol. 45, pp. 1-5, 2012.
- [51] S.-W. Zhang y et. al., «Dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12})\text{O}_3$ ceramics sintered in a protective atmosphere,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, p. 3235–3242, 2009.
- [52] H. Hennings y H. Schreinemacher, «Temperature dependence of the segregation of calcium titanate from solid solution of $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ and its effect on the dielectric properties,» *Mat. Res. Bull.*, vol. 12, pp. 1221-1226, 1977.
- [53] N. Nanakorn y et. al., «Dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics,» *Ceram. Int.*, vol. 34, pp. 779-782, 2008.
- [54] W. Sun y et. al., «Effects of chloride ions on hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO_3 by microwave heating and conventional heating,» *Powder Technology*, vol. 166, p. 55–59, 2006.
- [55] H. A. Ávila y et. al., «Hydrothermal synthesis of BaTiO_3 from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size,» *Ceramics International*, vol. 37, p. 2383–2390, 2011.
- [56] W. Wang y et. al., «Low-temperature synthesis of BaTiO_3 powders by the sol–gel-hydrothermal method,» *Ceramics International*, vol. 39, p. 7127–7134, 2013.
- [57] J. Hao y et. al., «Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, nº 6, p. 1998–2006, 2012.
- [58] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <<http://www.hbcnpnetbase.com>>, Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.

- [59] A. Reyes Montero y et. al., «Sub-10 μ m grain size, Ba $_{1-x}$ Ca $_x$ Ti $_{0.9}$ Zr $_{0.1}$ O $_3$ ($x = 0.10$ and $x = 0.15$) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment,» *Smart Materials and Structures*, vol. 24, pp. 1-8, 2015.
- [60] J. Ravez, «Ferroelectricity in solid state chemistry,» *C. R. Acad. Sci. Paris*, vol. 3, p. 267–283, 2000.
- [61] J. Ravez y A. Simon, «Some Solid State Chemistry Aspects of Lead-Free Relaxor Ferroelectrics,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 162, pp. 260-265, 2001.
- [62] J. Nonkumwong y et. al., «Effect of sintering temperature on phase formation, microstructure and dielectric properties of nanogold modified barium titanate ceramics,» *Current Applied Physics*, vol. 14, pp. 1312-1317, 2014.
- [63] R. López Juárez, Síntesis y Caracterización de Materiales Piezoeléctricos Libres de Plomo. Tesis (Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales), México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales, 2011.
- [64] P. Bosch Giral y et. al., Difracción y fluorescencia de rayos x, México: Terracota, 2010.
- [65] J. Renau Piqueras y M. Faura, «Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,» *Sección de Microscopía Electrónica.*, pp. 73-91, 1994.
- [66] J. C. Malgarejo y et. al., «Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera.,» *Boletín de la sociedad geológica mexicana*, vol. 62, nº 1, pp. 1-23, 2010.

Referencias imágenes.

Figura 1. Venus de Vestonice

https://es.wikipedia.org/wiki/Venus_de_Dolní_Věstonice#/media/File:Vestonicka_venuse_edit.jpg [último acceso: 6 agosto 2015].

Figura 2. Vasija del periodo Jomon.

https://es.wikipedia.org/wiki/Período_Jōmon#/media/File:JomonPottery.JPG [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 3. Cerámica tradicional. <http://www.elalmanaque.com/aficiones/images/ceramica.jpg> [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 4. Ejemplos de cerámicas avanzadas.

http://www.ceramtec.es/_img/content/werkstoffe.home.02.jpg [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 5. Cerámicas electrónicas. <http://www.cnjude.com/images/pro01b.gif> [último acceso: 6 agosto 2015].

Figura 6. Prótesis dental hecha de zirconia. http://www.ceramicdentallaboratory.com/photo/pl431886-natural_zirconia_no_allergies_quick_solution_teeth_cosmetic_crowns_and_bridges.jpg [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 8. Estructura de una perovskita con el catión B ocupando el centro del cubo.

http://mrc.iisc.ernet.in/Images/Research_Areas/Original/Image1_Perovskite.jpg [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 9c. Octaedros formando una red tridimensional.

http://spie.org/Images/Graphics/Newsroom/Imported-2014/005375/005375_10_fig1.jpg [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 20. Primer horno de microondas doméstico.

<https://ecmes.files.wordpress.com/2006/05/microondas.jpg> [último acceso: 6 agosto 2015]

Figura 21. Espectro electromagnético.

https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnético#/media/File:Electromagnetic_spectrum-es.svg [[último acceso: 6 agosto 2015]

Anexos. Métodos de caracterización

A. Difracción de rayos X

A1. La radiación de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética cuya longitud de onda es cercana al intervalo del Angström ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm}$). Cubren la porción del espectro electromagnético comprendida entre el ultravioleta y los rayos gamma (ver figura 21) y se producen cuando un haz de electrones, acelerado por un alto voltaje (unas cuantas decenas de kilovolts) incide sobre un blanco metálico. La colisión brusca del haz de electrones con los átomos del metal genera la emisión de rayos X [64]. Son dos los mecanismos primordiales que explican el espectro de rayos X emitidos por un ánodo metálico.

Por un lado, los electrones incidentes, debido a su alta velocidad, pueden desplazar electrones fuertemente retenidos en el átomo, es decir, electrones cercanos al núcleo, por lo que generan la ionización de los átomos del metal. Cuando la capa interna de un átomo se ioniza de este modo, un electrón de una capa exterior puede ocupar el sitio vacante emitiendo radiación X característico del átomo.

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre la placa de metal rebasa cierto valor, la gráfica de la intensidad de los rayos X producidos en función de su longitud de onda es discontinua y de líneas muy agudas. Este espectro se conoce cómo espectro característico, ya que sus picos se encuentran en longitudes de ondas definidas que dependen del material que constituye el blanco; por lo tanto es un espectro característico del ánodo.

Los electrones de alta velocidad logran ionizar los átomos del blanco al sacar un electrón de una de las capas interiores. Otro electrón, de un nivel de energía mayor, se puede mover para llenar el hueco vacante y, dado que el nuevo nivel tiene una energía menor, la diferencia de energía se emite como un fotón X característico, cuya longitud de onda depende de la diferencia de energía entre los dos niveles mencionados. Las líneas características de este tipo de espectro se llaman K, L o M y corresponden a las transiciones de los orbitales de mayor energía hacia los orbitales K, L o M, es decir, a los orbitales de números cuánticos principales $n = 1, 2$ o 3 . Cuando los dos orbitales de la transición son adyacentes, la línea se conoce cómo α , pero si están separados por otra capa la línea se llama β . Por lo tanto, la línea Cu $K\alpha$ se produce, con un blanco de cobre, en el que los átomos perdieron un electrón en el orbital $n = 1$ y la vacante se llenó con un electrón

del orbital $n = 2$. La energía del fotón X es la energía debida a la diferencia entre estos dos niveles de energía. Las líneas $K\alpha$ son las de mayor energía y por ello se las suele escoger para los estudios habituales con difracción de rayos X.

El otro mecanismo de emisión de rayos X consiste en que un electrón rápido puede desacelerarse al pasar a través del intenso campo eléctrico cercano al núcleo de un átomo. La disminución energética del electrón ΔE , que se manifiesta como un fotón de rayos X de frecuencia ν , queda dada por la ecuación de Einstein:

$$\Delta E_{\text{máx}} = h\nu_{\text{máx}} = eV \quad (\text{A.1})$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón y el subíndice “máx” indica que se trata de la energía máxima, e es la carga del electrón y V el potencial acelerador. La radiación X producida de este modo es independiente de la naturaleza de los átomos bombardeados y su intensidad varía continuamente en función de la longitud de onda. En efecto, si se sustituye la frecuencia en términos de la longitud de onda:

$$h\nu_{\text{máx}} = hc/\lambda_{\text{min}} = eV \quad (\text{A.2})$$

y por lo tanto, dado que hc/e se puede calcular y es constante, se obtiene:

$$\lambda_{\text{min}} = hc/eV = 12\,398/V \quad (\text{A.3})$$

Donde el potencial V debe medirse en Volts y la longitud de onda mínima se obtiene en Angströms. Esta ecuación muestra que hay un valor mínimo de la longitud de onda que se puede obtener con este proceso y que dicho valor es función del voltaje acelerador de los electrones. La conversión total de la energía de los electrones en rayos X es un evento muy poco probable. En realidad, la intensidad máxima se encuentra a una longitud de onda que es de aproximadamente 1.5 veces λ_{min} .

A2. Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos que constituyen el sólido oscilan con la misma frecuencia que la radiación incidente. A cada uno de estos electrones se le puede considerar como un oscilador separado; su amplitud es muy débil si se le compara con la onda incidente, pero todas estas fuentes coherentes interfieren entre sí para

dar una onda resultante correspondiente al átomo. El haz difractado en una dirección dada es el que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal.

Si las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, las ondas elementales se anulan por interferencia. Así es como un cristal da origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Al medir la intensidad de los rayos X difractados por un material cristalino, se comprueba que hay ciertas direcciones en las que la intensidad es muy alta. La difracción se produce cuando las reflexiones debidas a planos paralelos interfieren constructivamente.

La longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión, pues la dispersión es elástica. Los planos paralelos son equidistantes e infinitos y la distancia interplanar es d , o bien, si se desea especificar que se trata de la distancia interplanar correspondiente a cierta familia de planos, d (hkl), figura 57. La onda que se difracta en el primer plano cristalino recorre una distancia menor que la que se difracta en el segundo plano, y esa diferencia de trayectoria es igual a $AB + BC$. Para que la interferencia sea constructiva, es decir, para que se observe un pico de difracción en el difractograma, la diferencia de recorrido debe de ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación, es decir, igual a $n\lambda$. Estos requisitos se resumen en la siguiente ecuación:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{donde } n = 1, 2, 3\dots) \quad (\text{A.4})$$

Esta fórmula permite estimar las distancias interplanares a partir del ángulo θ en el que aparece el pico de difracción, ya que la longitud de onda utilizada es conocida:

$$d = n\lambda / 2\sin\theta \quad (\text{A.5})$$

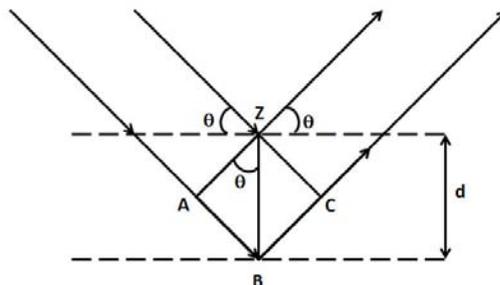


Figura 57. Difracción de los rayos x en dos planos.

En la difracción por polvos se supone que la muestra está formada por un número infinito de cristalitos orientados al azar y que la radiación los baña a todos. La orientación de estos cristalitos debe ser totalmente aleatoria y, por lo tanto, la probabilidad de exposición de las familias de planos cristalográficos a la radiación es la misma.

La muestra se coloca frente al haz de rayos X y se mueve un ángulo θ , mientras el contador se desplaza un ángulo 2θ ; ambos respecto al haz incidente. Así, se está siempre en la condición de Bragg, es decir, en caso de que hubiera un reforzamiento de la intensidad, el contador se encontraría en la posición adecuada.

La intensidad medida gracias al contador transmite la señal a la computadora. Se obtiene entonces una gráfica de intensidades en función del ángulo 2θ , es decir, entre el haz incidente y el haz difractado. La gráfica de las intensidades en función del ángulo 2θ es un difractograma o patrón de difracción. Se debe no sólo a la identidad de los átomos presentes en la muestra, sino a los planos cristalinos que difractan los rayos X, es decir, a la disposición de dichos átomos en el espacio: es una huella digital del compuesto [64].

B. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope) en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM) [65].

El microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El SEM se compone de varios elementos básicos: un cañón de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, portamuestras móvil y con giro universal, sistemas de obtención de la imagen y de análisis [66], figura 58.

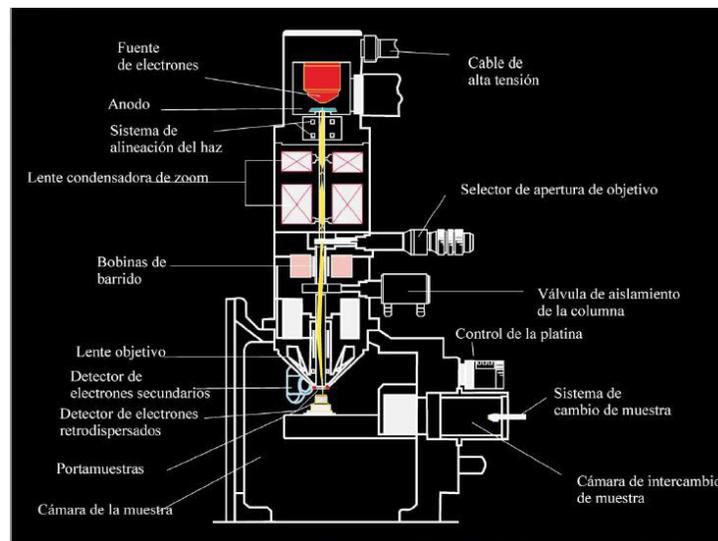


Figura 58. Estructura interna del SEM [66].

El corazón de cualquier microscopio electrónico es la fuente de electrones. De hecho, la fuente de electrones dentro de los microscopios es idéntica a las que operan dentro de las televisiones. Detrás del monitor de la televisión hay un tubo de rayos catódicos, que contiene tres filamentos de tungsteno. Los electrones generados de estos filamentos son acelerados hacia un ánodo que está recubierto con partículas de fósforo, que emite luz de color rojo, verde o azul al ser golpeado con electrones. Esta luz es enfocada sobre los píxeles individuales que conforman el monitor. La imagen que se ve en el monitor es el resultado de las fuentes de electrones siendo escaneadas

secuencialmente de izquierda a derecha en una fracción de segundo, proceso conocido como *rastering*. Este es el modo exacto en el que operan los microscopios electrónicos de barrido, donde el haz de electrones enfocado se le permite barrer a través de regiones seleccionadas en una muestra. Los electrones son generados al pasar grandes corrientes a través de filamentos de tungsteno, resultando en temperaturas del orden de 2,700–2,900 K.

Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, alrededor de 10^{-7} Torr, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire [65]. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito; pueden emplearse también oro o aluminio).

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios (SE), de electrones retrodispersados (BSE) (Figura 59 y 60) y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada en una pantalla de televisión convencional.

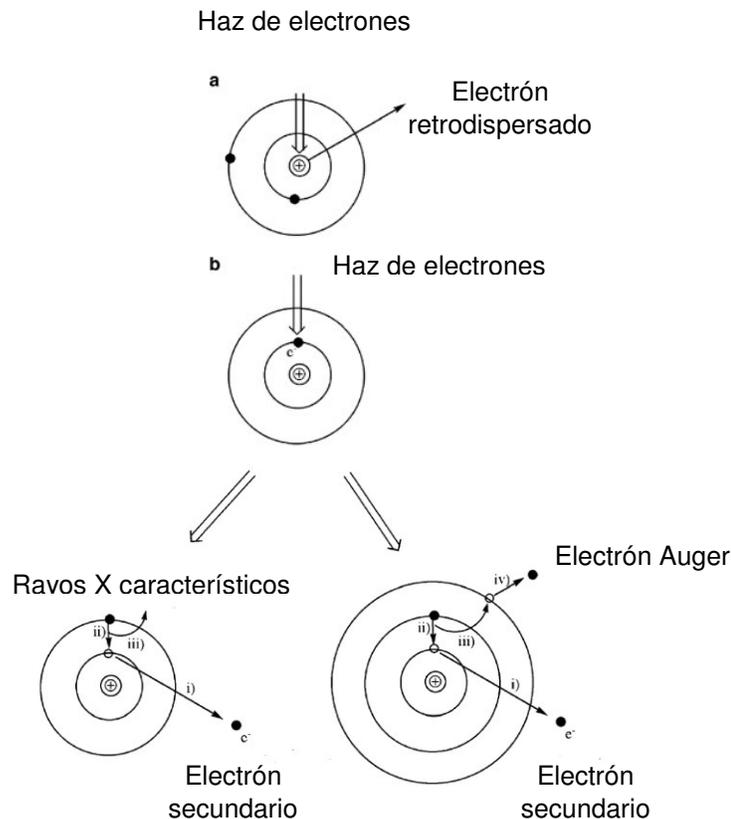


Figura 59. Tipos de las posibles interacciones entre el rayo primario de electrones y a) el núcleo de los átomos de la superficie y b) electrones de los átomos de la superficie que comprende la muestra [11].

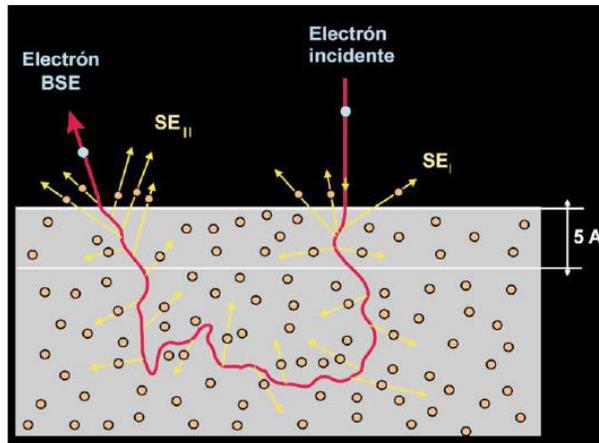


Figura 60. Interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y producción de electrones secundarios. Nótese que sólo pueden escapar los electrones secundarios generados durante la entrada de los electrones incidentes (SE I) o durante su salida (SE II) en los primeros nanómetros por debajo de la superficie, el resto es absorbido por la muestra. Los electrones incidentes tienen una trayectoria de zig-zag dentro de la muestra y pueden acabar siendo reflejados (electrones retrodispersados) o absorbidos [66]

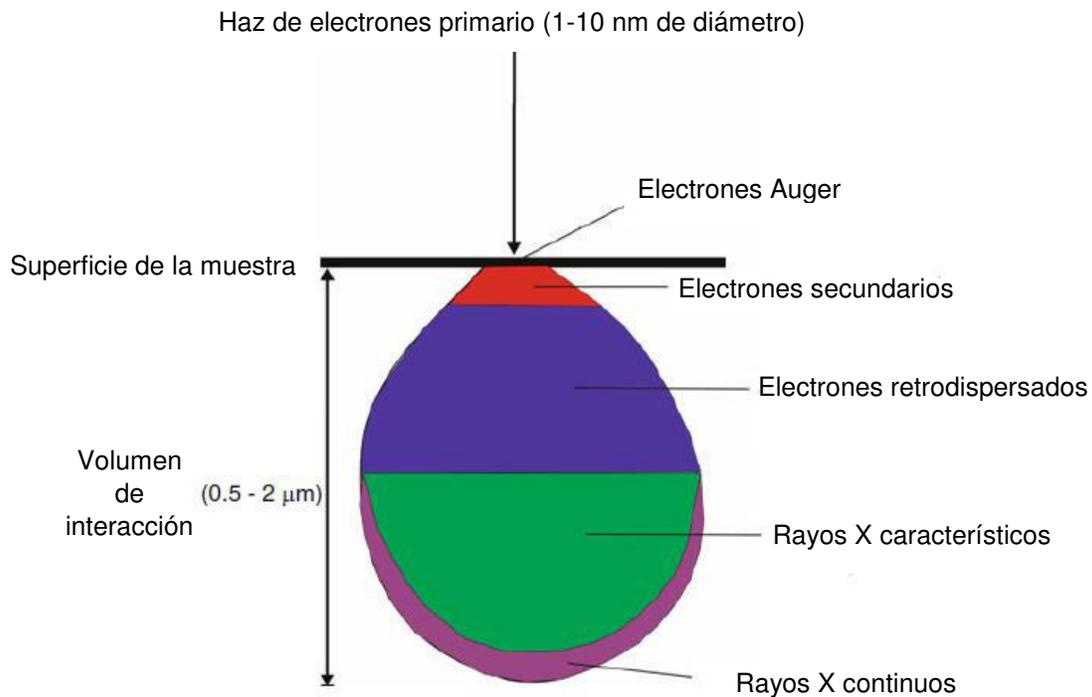


Figura 61. Ilustración de la interacción de volumen de la muestra y las partículas correspondientes emitidas desde las profundidades de la muestra. El volumen exacto dependerá del voltaje de aceleración del haz de electrones y la composición de la muestra [11].

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra se clasifican en: elásticas, inelásticas y emisión de radiación de frenado. Las colisiones elásticas modifican la

trayectoria de los electrones incidentes, mientras que las colisiones inelásticas provocan una pérdida de energía (Figura 62).

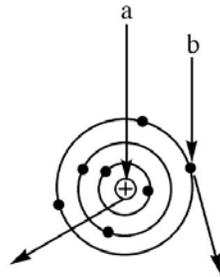


Figura 62. Esquema de interacciones específicas entre el haz de electrones y el átomo de la muestra. Se muestra en (a) electrones dispersados elásticamente y en (b) electrones dispersados inelásticamente [11].

La interacción entre la fuente de electrones y los núcleos atómicos dan lugar a la dispersión elástica, la cual resulta en un ángulo de deflexión grande del haz electrónico con poca o ninguna pérdida de energía. En comparación, interacciones electrón-electrón entre la fuente y la nube electrónica de átomos individuales provocan ángulos de deflexión pequeños con una significativa pérdida de energía, conocida como dispersión inelástica.

Los electrones secundarios (*secondary electrons*, SE) son electrones de la muestra que son emitidos durante las colisiones inelásticas. En cambio, los electrones retrodispersados (*backscattered electrons*, BSE) son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas (figura anterior).

Los electrones secundarios tienen, por convenio, una energía menor de 50 eV. El número de electrones secundarios que se produce durante el bombardeo de la muestra varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, pero, en cambio, el número atómico promedio de los elementos presentes en la muestra tiene poca influencia y el número de electrones retrodispersados aumenta casi linealmente con el número atómico Z (figura 63).

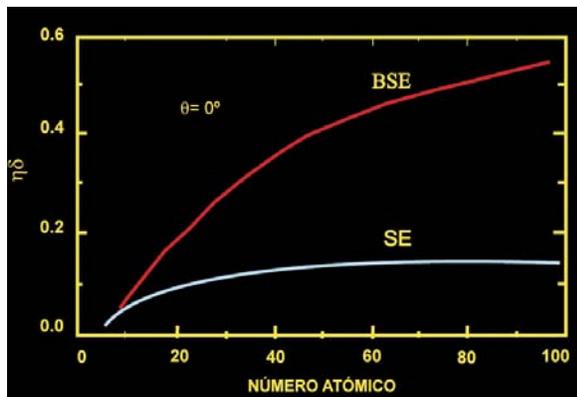


Figura 63. Comparación del número de electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE) producidos en las mismas condiciones experimentales en función del número atómico de la muestra. Nótese el crecimiento casi lineal de los electrones retrodispersados al aumentar el número atómico [66].

Por consiguiente, si la muestra es rugosa, cada sector de la muestra enviará hacia los detectores una diferente cantidad de electrones secundarios dependiendo de la inclinación de cada sector; en la pantalla, se apreciarán unas zonas iluminadas (correspondientes a zonas que producen muchos electrones secundarios), otras zonas de sombra (zonas que producen pocos electrones secundarios) y zonas con diferentes claroscuros (con diversas producciones intermedias de electrones secundarios). Es precisamente esta asociación de zonas iluminadas, oscuras y clarascuras lo que da una sensación de relieve.

Los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de las muestras, alcanzando una resolución que puede ser inferior a 1 nm. Todo ello encuentra aplicación, por ejemplo, en el estudio de detalle de la morfología de granos o de microcristales.

El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados.

Por consiguiente, los minerales pesados emiten más electrones retrodispersados que los ligeros, de modo que los detectores captan mucha más intensidad y, por tanto, transmiten a la pantalla una imagen brillante. Así pues, las áreas donde existan más elementos pesados se ven más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras. Por tanto, los detectores de electrones retrodispersados son muy útiles para obtener imágenes de los cambios composicionales (mapas de contraste de Z), obteniéndose los mejores resultados sobre muestras pulidas. Como aplicaciones de estos principios, por ejemplo, destaca la posibilidad de poner de manifiesto regiones intracristalinas, incluso aquéllas que puedan ser progresivas; también son muy útiles para obtener secuencias de cristalización a microescala.

Por otra parte, durante las colisiones inelásticas, los electrones incidentes pueden arrancar electrones de las capas más profundas de los átomos, siempre y cuando la energía del electrón incidente sea superior al umbral de ionización de la capa atómica en cuestión. Cuando un átomo tiene una vacante en una capa interna, se produce un salto de un electrón de una capa superior para llenar dicha vacante, que dejará otra vacante en la capa superior. Ésta se llenará a su vez mediante un salto electrónico de una capa superior y así sucesivamente. Durante cada salto, el átomo puede emitir rayos X característicos, que se denominan así ya que su energía es “característica” de cada elemento químico (la energía de una onda de rayos X es igual a la

diferencia de energías de los niveles atómicos involucrados). Como resultado del impacto electrónico, el átomo emite una familia de rayos X característicos.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra.

Este espectro se genera en muy pocos segundos y la identificación del elemento que genera cada uno de los picos es inmediata, de modo que el análisis cualitativo de todos los elementos químicos (a partir del berilio) presentes en la muestra por encima del límite de detección del método puede realizarse en escasos segundos. Por tanto, este método es práctico (en tiempo y costo) para realizar análisis cualitativos puntuales. Puesto que el haz de electrones que excita la muestra puede ser muy fino (menos de 1 μm), el uso del EDS en el SEM permite identificar los elementos presentes en volúmenes de muestra inferiores a 1 μm^3 ; además, como se puede trabajar con corrientes de sonda muy bajas, el daño debido a la radiación es bajo y por tanto es un método poco destructivo y puede aplicarse al estudio de minerales lábiles, en particular, algunos minerales hidratados que aparecen como productos de alteración de balsas de residuos y que tienen implicaciones medioambientales.

Por otra parte, la intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad del mismo que haya en la muestra, de modo que el espectro en energía de los rayos X emitidos (intensidad versus energía) contiene dos niveles de información: por una parte, al espectro continuo se le superpone el espectro característico, en el que la posición de cada pico indica la energía de una radiación X característica de un elemento; por otra parte, la intensidad de cada pico (o lo que es lo mismo, la altura del mismo), es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra. Por tanto, puede utilizarse este método para determinar la composición química de un volumen de muestra que, si lo deseamos, puede ser puntual, del orden de 1 μm^3 .