



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y Caracterización de las soluciones sólidas de perovskitas multifuncionales libres de plomo: $(1 - x) (\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 - x\text{BiFeO}_3$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ERIK URIBE VEGA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

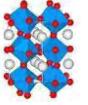


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: María Elena Del Refugio Villafuerte Y Castrejón

VOCAL: Profesora: María De Lourdes Chávez García

SECRETARIO Profesor: José Martin Enrique Carreto Cortes

1er. SUPLENTE: Profesor: Tania Ariadna García Mejía

2° SUPLENTE: Profesor: Alfonso Ramón García Márquez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Laboratorio B002
Química de Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

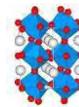
María Elena Del Refugio Villafuerte Y Castrejón

SUPERVISOR TÉCNICO:

Germán López Pacheco

SUSTENTANTE:

Erik Uribe Vega



Agradecimientos

Agradezco al proyecto PAPIIT (DGAPA, UNAM) IN109018. Por el financiamiento económico concedido durante el desarrollo del presente trabajo.

A mi asesora la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón que me abrió las puertas de su laboratorio para poder llevar a cabo este trabajo de Tesis y compartirme su conocimiento, anécdotas académicas, consejos que hacen que mi curiosidad e interés por la investigación crezcan cada día.

Al comité tutor la Dra. María de Lourdes Chávez García y al Dr. José Martín Carreto Cortes por el consejo y guía del proyecto.

Al Maestro en Ciencias German López Pacheco por su asesoramiento Técnico, consejos, paciencia y su inigualable apoyo en este trabajo.

Al Dr. Armando Reyes Montero por su gran apoyo técnico e interpretación en la caracterización eléctrica del trabajo y al Dr. Rodrigo Vivar Ocampo que nos antecedieron con su trabajo con el cual se perfilan nuevos grupos de trabajo.

A las colegas Dayana, Brenda y Liliana del laboratorio de química de materiales cerámicos por sus consejos, tiempo y compañerismo.

A Eristeh Reyes Morales del Laboratorio de Análisis Térmico del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM por las mediciones de TGA realizadas para este trabajo.

Al Dr. Federico González García del departamento de ingeniería de procesos e hidráulica de la UAM Iztapalapa por la sesiones de Difracción de Rayos X para poder llevar a cabo el Refinamiento Rietveld.

Al Dr. Rigoberto López Juárez por las imágenes de MEB realizadas en la unidad Morelia del IIM.

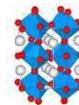
La agradezco a la M.C. Adriana Tejeda del Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo técnico e interpretación de los difractogramas de rayos x.

Al Ing. Carlos Flores Morales del departamento de materiales metálicos y cerámicos del IIM por el apoyo técnico de las imágenes tomadas de Microscopía Electrónica de Barrido.

Al IIM y a la UNAM por la oportunidad de realizar este trabajo en sus instalaciones.

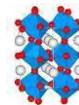
A la Facultad de Química de la UNAM y sus excelentes profesores por formarme como profesionista de la Química y ser mi segunda casa.

“Por mi raza hablará el espíritu”

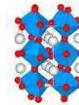


ÍNDICE

Introducción	6
Objetivos.....	7
Objetivo General.....	7
Objetivos Particulares.....	7
Capítulo 1 Antecedentes	1
La ciencia de los materiales	1
Materiales Cerámicos.....	2
Capítulo 2 Marco Teórico	4
Química del Estado solido.....	5
• El Estado Solido.....	5
• Materiales Electrocerámicos	6
• Clasificación de los materiales.....	8
• Mercado.....	9
• Tendencias.....	9
• Estructuras cristalina	10
• Polimorfismo y Alotropía	12
• Redes de Bravais.....	12
• Estructura tipo perovskita	14
• Solución sólida	15
• El polvo cerámico.....	16
• Ferroelectricidad.....	19
• Efecto de la microestructura en las propiedades físicas del material cerámico.	20
• Materiales Dieléctricos y Aislantes.....	21
• Proceso de polarización.....	22
• Medidas de permitividad.....	23
Materiales con pérdidas	23
• Relaxores cerámicos	23
Características.....	23
• Aplicaciones.....	24
• Método de Síntesis	25
Método Pechini	25
• Métodos de caracterización	27
Difracción de Rayos X (XRD) para polvos.	27



Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld	31
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	32
• Molienda y Conformación	34
Capítulo 3. Metodología Experimental.....	38
Metodología Experimental	39
Síntesis mediante el método “Pechini”	39
Molienda.....	41
Sinterización.....	41
Densidad Método de Arquímedes:.....	42
Determinación de la densidad experimental de los polvos obtenidos.	42
Refinamiento estructural de las muestras sintetizadas.....	45
Mediciones eléctricas: permitividad dieléctrica y perdidas eléctricas.	46
Capítulo 4.....	47
Resultados y Discusión	47
• Difracción de Rayos X	48
• Microscopia Electrónica de Barrido.....	53
• Densidad	54
• Análisis Termogravimétrico	57
• Caracterización Eléctrica.....	59
Permitividad dieléctrica	59
Ciclo de Permitividad dieléctrica Muestras Polarizadas.	62
Capítulo 5. Conclusiones.....	65
Bibliografía.....	67
ÍNDICE de TABLAS.....	72
ÍNDICE de Figuras.....	73



INTRODUCCIÓN

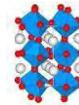
Desde los inicios de la civilización los materiales han tenido una gran importancia en la historia de la humanidad, contribuyendo en el desarrollo desde herramientas en la prehistoria hasta la tecnología actual, de la que hacemos uso. Tal es el caso de los materiales cerámicos. Su historia se remonta hace siglos, teniendo su origen perdido entre el oriente (China) y oriente medio (Turquía). A pesar de que la tecnología en decoración era avanzada para la época, su producción aún era artesanal y usados principalmente para satisfacer necesidades funcionales, como por ejemplo higiene y facilidad de limpieza y, de esa manera, empleado en baños y cocinas. La industria cerámica ha evolucionado con rapidez, desarrollando nuevos materiales que ampliaron considerablemente las opciones. Tal es el caso de los cerámicos avanzados que se han convertido en la base del desarrollo de nuevas tecnologías y en insumos de alto valor estratégico para la microelectrónica, los vehículos espaciales, los nuevos sistemas de producción de energía, las biotecnologías y otros campos. Esta revolución ha llevado, a un mejoramiento en los procesos productivos de los materiales tradicionales. La industria cerámica no fabrica productos finales solamente, sino que producen productos intermedios que sirven de insumos a otras industrias: metalúrgica, eléctrica, electrónica, nuclear, automotriz, etc. Es decir, no hay campo que no se use algún material cerámico incluida la medicina.

Los electrocerámicos son cerámicas avanzadas, constituyen una clase de materiales inorgánicos, no-metálicos, utilizados en la industria de electrónica, aunque su actual espectro de aplicaciones es más amplio. Las propiedades de los electrocerámicos se relacionan con su microestructura cerámica, el tamaño y la forma de los granos, la orientación y los límites o bordes del grano. Estos cerámicos se combinan a menudo con los metales y los polímeros para resolver los requisitos de un amplio espectro de los uso. Sus aplicaciones se resumen en: aislamientos eléctricos, semiconductores, substratos para circuitos integrados, resistencias, varistores, filtros, piezoeléctricos, condensadores, imanes, memorias, diodos láser, diodos emisores de luz, porcelanas translúcidas resistentes al calor, fibras ópticas para comunicaciones, entre otras.

Este tipo de materiales son soluciones sólidas, que se define como una serie de compuestos, formando una única estructura (fase) con estequiometría variable. El electrocerámico que frecuentemente se utiliza es el $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ (PZT), debido a sus altas propiedades Ferro-piezoeléctricas. Sin embargo, se ha optado por sustituirlo por otras opciones amigables con el medio ambiente. Tal es el caso del $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) el cual ha mostrado ser una de las alternativas más viables para su reemplazo, así mismo el $BiFeO_3$ (BFO), es uno de los materiales multiferroico con estructura de perovskita más usados en el mundo, por su gran variedad de aplicaciones al igual que el BNT, por lo que al hacer una solución sólida hecha de ambos materiales, se obtiene un material con mejores propiedades eléctricas.

En el presente trabajo de investigación se desea conocer las propiedades eléctricas de la solución sólida $(1-x) Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3 - xBiFeO_3$ variando la cantidad de dopante.

Por lo general este tipo de compuestos se sintetizan mediante el método cerámico clásico (estado sólido), debido a que los reactivos de los cuales se parte para la preparación son de bajo costo y es muy sencilla su preparación. Pero durante los últimos años se han buscado métodos alternativos de síntesis como lo son: método Sol-Gel, síntesis hidrotermal y el método Pechini para obtener el $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) con diferentes dopantes, con diferentes morfologías y tamaños de grano, dichas características más adelante se verá cómo afectan en las propiedades del material.



El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo la síntesis de las soluciones solidas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$, hacer la caracterización correspondiente mediante diferentes técnicas y por último hacer mediciones (estructura cristalina, parámetros de red, tamaño de grano y densidades) así mismo hacer el análisis de los resultados obtenidos con el fin de adquirir información nueva de relevancia respecto a lo ya publicado anteriormente.

A continuación se presentan los antecedentes, el trabajo experimental seguido para la síntesis y la caracterización de los materiales obtenidos. Así mismo los resultados obtenidos sobre las características tanto morfológicas como eléctricas del material y su análisis.

OBJETIVOS.

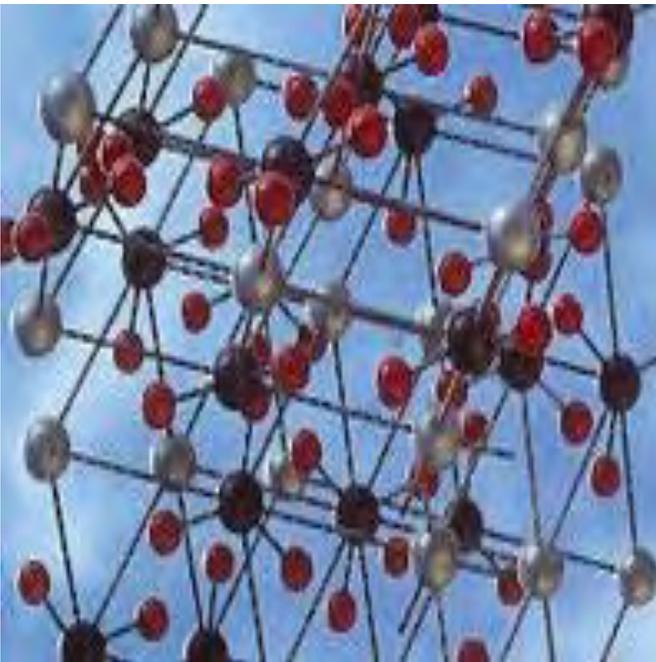
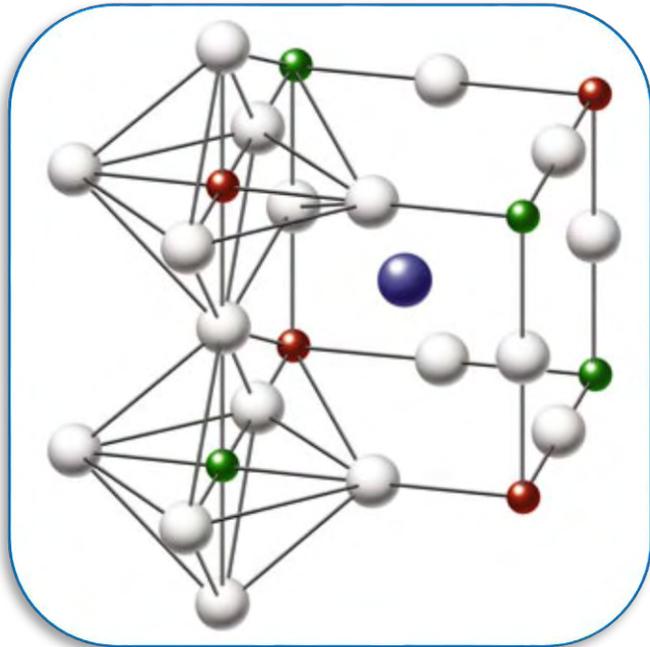
Objetivo General

Sintetizar la solución solida $(1 - x) (\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) \text{TiO}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ (BNT-BFO) con tres composiciones diferentes ($x=0.05, 0.07$ y 0.1), mediante el método de síntesis "Pechini" y realizar su caracterización cristalográfica, morfológica y finalmente determinar sus parámetros eléctricos para comparar los cambios entre cada composición y el $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ puro.

Objetivos Particulares.

Sintetizar los compuestos propuestos por los siguientes métodos:

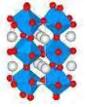
- Encontrar las condiciones óptimas de síntesis en el método "Pechini" para obtener los polvos cerámicos puros.
- Caracterizar por Difracción de Rayos X (**DRX**) y Microscopía Electrónica de Barrido (**MEB**) los polvos cerámicos y las pastillas obtenidas.
- Conformar pastillas densas por medio de tratamiento térmico.
- Calcular experimentalmente parámetros del material (el tamaño de grano, densidad de los polvos y pastillas).
- Determinar las propiedades dieléctricas de cada una de las composiciones.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se hablara acerca de la importancia de los materiales en la vida cotidiana y el mundo, en específico sobre los materiales cerámicos los cuales son muy utilizados día a día como es el caso de las cerámicas tradicionales (tazas, vasijas, etc.) y las cerámicas avanzadas (partes en automóviles, micrófonos, etc.)



La ciencia de los materiales

El hombre, los materiales y la química han evolucionado a través del tiempo y están continuamente haciéndolo. El mundo actual y tiene cambios dinámicos y los materiales no son la excepción. A través de la historia, el progreso ha dependido de las mejoras de los materiales con los que se trabaja. El trabajo del hombre prehistórico estaba limitado por los materiales disponibles en la naturaleza como la piedra, madera, huesos y pieles. Con el transcurso del tiempo, pasaron de la Edad de Piedra a las nuevas edades de cobre (bronce) y de hierro. Debe mencionarse que este adelanto no sucedió de manera uniforme ni simultánea en todas partes. Aun hoy día existe esa limitación respecto a los materiales que se obtienen de la corteza terrestre y la atmósfera. De acuerdo con el diccionario Webster, los materiales son sustancias con las que algo está compuesto o hecho.

Aunque esta definición es amplia, desde una perspectiva de aplicación de la ingeniería, cubre casi todas las situaciones que interesan en este texto.

La producción y elaboración de los materiales hasta convertirlos en productos terminados constituyen una parte importante de la economía actual. Los ingenieros diseñan la mayoría de los productos manufacturados y los sistemas de elaboración necesarios para su producción. Dado que los materiales son necesarios para fabricar productos, los ingenieros deben conocer la estructura interna y las propiedades de los materiales, de tal manera que puedan elegir los más adecuados para cada aplicación y crear los mejores métodos para procesarlos [1].

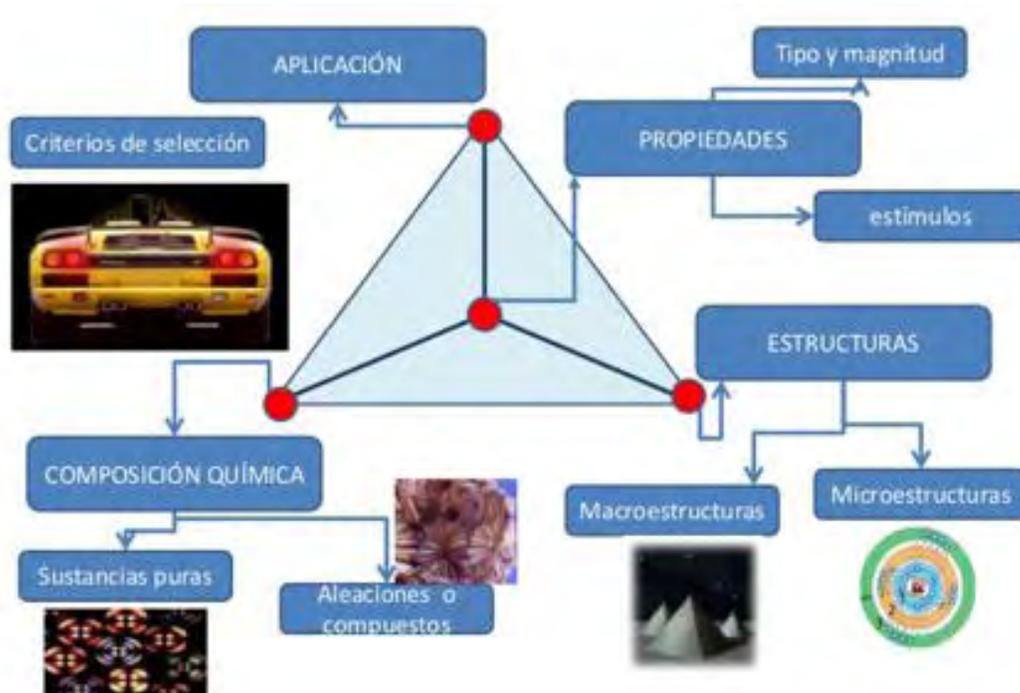
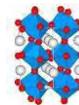


Figura 1. Tetraedro de los Materiales.



Materiales Cerámicos.

Los materiales cerámicos tradicionales están fabricados con materias primas de yacimientos naturales, con o sin proceso de beneficiación para eliminar impurezas al objeto de aumentar su pureza, tales como los materiales arcillosos. El conformado puede ser manual y el proceso de cocción se realiza en hornos tradicionales (horno túnel, hornos ascendentes, etc). En cuanto a la microestructura la mayoría de los materiales cerámicos tradicionales presentan un tamaño de grano grueso y una alta porosidad, visible al microscopio óptico de no muchos aumentos (La microestructura se puede estudiar u observar a niveles de microscopía óptica). La densidad llega únicamente a alcanzar valores del orden del 10 al 20

% menor que la densidad teórica del material. Las cerámicas tradicionales pueden definirse como aquellas que comprenden las industrias que tienen como base a los silicatos, principalmente los materiales arcillosos, los cementos y los vidrios de silicatos. Entre las cerámicas tradicionales pueden citarse: las vasijas de barro cocido, la porcelana, los ladrillos, las tejas, los vidrios, etc. [2]



Figura 2. Clasificación de los materiales cerámicos.

Los materiales cerámicos avanzados o los nuevos materiales cerámicos son aquellos productos de los cuales se espera que, dependiendo de las materias primas y composiciones utilizadas, posean: excelentes propiedades mecánicas bajo condiciones extremas de tensión, altas resistencias al desgaste o excelentes propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas o bien excepcional resistencia altas temperaturas y ambientes corrosivos (altas resistencias al ataque químico), dependiendo el uso que se les quiera dar . Todas esas propiedades acompañadas de una densidad muy inferior a muchos de los productos a los que sustituyen como por ejemplo aceros aleados, hacen que sus campos de aplicación sean innumerables.

Los materiales cerámicos avanzados se han desarrollado en los últimos 60 años y son de gran interés debido a las propiedades únicas que poseen. Así, han sido desarrolladas cerámicas para aplicaciones donde se requiere una gran resistencia a la temperatura (Refractariedad elevada $T_{uso} > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), propiedades mecánicas más elevadas, especiales propiedades eléctricas, mayor resistencia química (Gran estabilidad química), etc. Otras propiedades han sido descubiertas de forma un poco accidental y posteriormente han llegado a tener un importante papel en alguna rama industrial. El hecho es que las cerámicas avanzadas han tenido y tienen actualmente un notable desarrollo, mano a mano con otras industrias, han encontrado un amplio campo de aplicaciones como materiales industriales, debido a la gran variedad y únicas propiedades que pueden tener. Estas propiedades únicas explican el interés actual por las cerámicas avanzadas o finas [2].

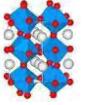


Figura 3. Ejemplos de cerámicas avanzadas.

En resumen, los materiales cerámicos avanzados pueden definirse por las tres características siguientes:

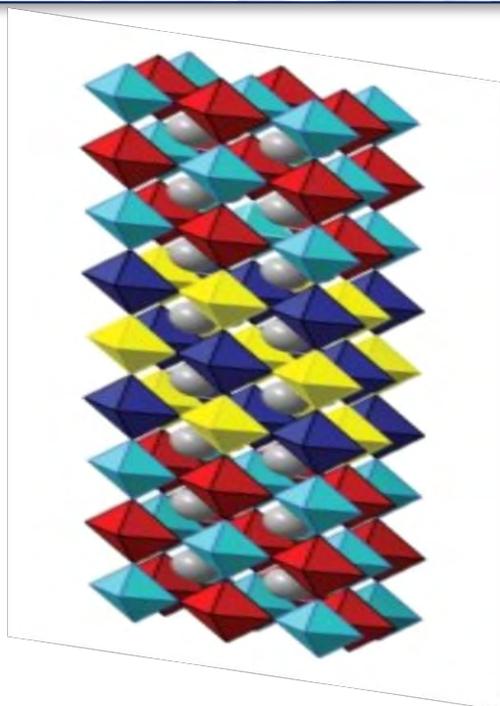
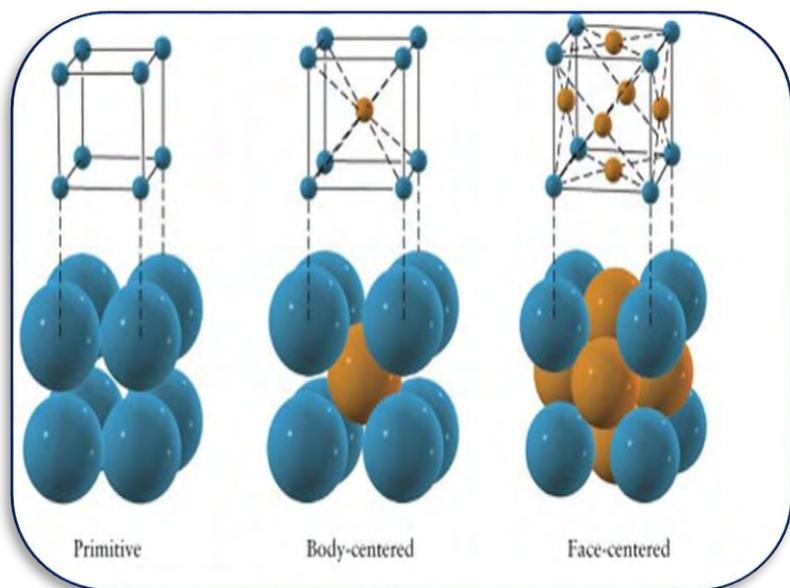
- 1.- Para su fabricación se usan materia primas de alta pureza (99.99 %), con composición química y propiedades morfológicas controladas. Granulometría submicrónica ($< 1 \mu\text{m}$).
- 2.-El procesado está sujeto a un control preciso, tanto en el conformado como en la cocción.
- 3.-Los productos tienen una microestructura bien controlada, que asegura su alta fiabilidad o respuesta a la utilización para la cual ha sido diseñada.

Los materiales cerámicos por sus aplicaciones se pueden dividir en dos grandes grupos:

- 1.- Cerámicas técnicas o estructurales
- 2.- Cerámicas eléctricas o electro cerámicas.

A su vez en las cerámicas técnicas o estructurales se puede efectuar una división en función de las materias primas utilizadas:

- i.- Cerámicas oxídicas (Blancas).
- ii.- Cerámicas no oxídicas (Negras)



.....

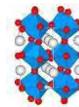
CAPÍTULO 2

MARCO

TEÓRICO

Para realizar esta investigación, se necesita conocer los fundamentos conceptuales como las propiedades de los materiales a sintetizar, la estructura que presentan, el método por el cual se obtuvieron y las técnicas de caracterización empleadas.

.....



Para este trabajo es de suma importancia conocer la química del estado sólido y los fundamentos conceptuales que se emplean. Así como las propiedades de los compuestos estudiados en este trabajo. También se describirá el método utilizado para la obtención del compuesto y las técnicas de caracterización empleadas.

Algunos de los temas que se tocarán son: Principios del Estado Sólido, Métodos de síntesis de materiales cerámicos y técnicas de caracterización más usadas.

Química del Estado sólido

- El Estado Sólido

Es el estudio de los materiales sólidos, sean de base molecular, metálica, cristalinos. La química del estado sólido estudia tanto la síntesis química como la estructura y las propiedades físicas de los sólidos. De esta forma, tiene un solapamiento intenso con la física del estado sólido, la mineralogía, la cristalografía, la cerámica, la metalurgia, la termodinámica, la ciencia de materiales y la electrónica.

Los sólidos cristalinos se caracterizan por tener forma y volumen constantes. Esto se debe a que las partículas que los forman están unidas por unas fuerzas de atracción grandes de modo que ocupan posiciones casi fijas.

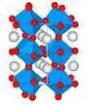
En el estado sólido las partículas solamente pueden moverse vibrando u oscilando alrededor de posiciones fijas, pero no pueden moverse trasladándose libremente a lo largo del sólido. Las partículas en el estado sólido, se disponen de forma ordenada, con una regularidad espacial geométrica, que da lugar a diversas estructuras cristalinas [3].

Un sólido cristalino es aquél que tiene una estructura periódica y ordenada, como consecuencia tienen una forma que no cambia, salvo por la acción de fuerzas externas. Cuando se aumenta la temperatura, los sólidos se funden y cambian al estado líquido. Los iones ya no permanecen en posiciones fijas, aunque las interacciones entre ellas siguen siendo suficientemente grande para que el líquido pueda cambiar de forma sin cambiar apreciablemente de volumen, adaptándose al recipiente que lo contiene.

En química del estado sólido, un cristal es un sólido homogéneo que presenta una estructura interna ordenada de sus partículas reticulares, sean átomos, iones o moléculas.

Los materiales siempre presentan algún tipo de defecto y generalmente estos tienen repercusión en las propiedades del material como los son: la conductividad eléctrica, resistencia mecánica y reactividad química.

Para poder explicar los arreglos cristalinos y la posición de los átomos en los sólidos inorgánicos, que otorgan propiedades al material, se utilizan como las Redes de Bravais y los índices de Miller, los cuales detallan el ordenamiento de los átomos en la celda unitaria, que está a la vez es la mínima unidad que describe a la estructura cristalina completa [4].



- **Materiales Electrocerámicos**

Los materiales electrocerámicos contribuyen pasiva o activamente como componentes en una gran variedad de aplicaciones electrocerámicas, eléctricas o electrónicas. Frecuentemente se definen como materiales cerámicos para electrónica, pero su intervalo de aplicaciones es indudablemente mucho más amplio.

La importancia y variedad de los materiales electrocerámicos en la actualidad es tan grande, que su comprensión resulta un tanto extensa. La siguiente **Figura 4.** Ilustra la importancia que posee el desarrollo de los materiales a lo largo de la historia de la civilización. Cada etapa histórica está definida por los materiales que han contribuido a la tecnología empleada.

El desarrollo viene ligado inicialmente por la mejora en la funcionalidad de los materiales y posteriormente por su simplicidad en la producción. Mientras que las herramientas de piedra permitieron la subsistencia de grupos pequeños, el desarrollo de vasijas a partir de arcilla para contener alimentos favoreció el asentamiento de comunidades organizadas y el desarrollo de herramientas de hierro aportó para el establecimiento de naciones y las conquistas territoriales. La primera revolución industrial, la introducción de la máquina de vapor, está basada principalmente en el hierro. La reciente industria petroquímica posibilitó el suministro de grandes cantidades de plásticos. La producción masiva inunda el mundo y la búsqueda de mejoras en las presentaciones se dirige a salvar las limitaciones de los metales y los plásticos [5].

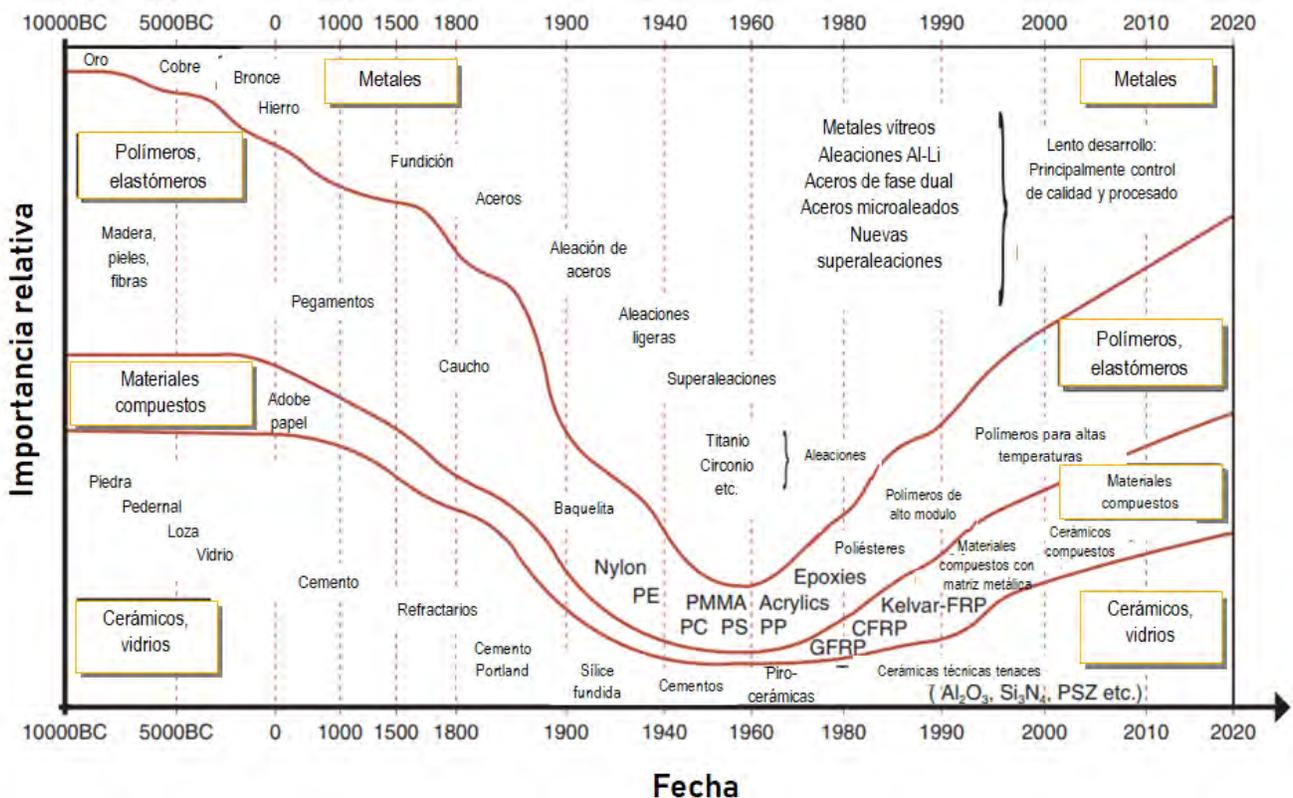


Figura 4. Evolución de los materiales a través de los años.

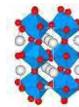
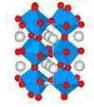


Tabla 1. Contribución de los materiales cerámicos a la calidad de vida [6].

Ejemplos de cómo contribuye la cerámica		
1	Electrificación	Aisladores eléctricos para líneas de potencia, aislantes para aplicaciones industriales y domésticas.
2	Automóvil	Sensores de motor, convertidores catalíticos, bujías, ventanas, componentes del motor, aplicaciones electrónicas.
3	Avión	Componentes para las turbinas, ventanas con vidrios anti niebla y anti congelantes.
4	Suministro y tratamiento de agua	Filtros
5	Electrónica	Substratos para empaquetamiento de circuitos integrados, condensadores, piezoeléctricos, aisladores, imanes.
6	Radio y televisión	Componentes eléctricos, tubos de vidrio y recubrimientos de fosforo.
7	Mecanización de la agricultura	Refractarios para fusión de metales
8	Computadoras	Componentes eléctricos, almacenamiento magnético
9	Telefonía	Componentes eléctricos, fibras ópticas
10	Aire acondicionado y refrigeración	Aislamiento de fibra de vidrio, imanes magnéticos
11	Autopistas	Cemento para rodadura y puentes, micro esferas de vidrio para producir recubrimientos reflectores para señalización
12	Exploración espacial	Azulejos protectores del transbordador espacial, componentes resistentes a altas temperaturas, componentes eléctricos, lentes de telescopio
13	Internet	Componentes eléctricos, almacenamiento magnético
14	Imagen	Transductores piezoeléctricos para diagnosis de ultrasonidos, detección sonar, cartografía del suelo oceánico, lentes de telescopios, monitores de vidrio, recubrimientos de fósforo para pantallas
15	Aplicaciones domesticas	Porcelanas esmaltadas, pavimentos y revestimientos, aislante de hornos y refrigeradores, resistencias espirales
16	Tecnologías de la salud	Implantes óseos, válvulas cardíacas, audición, marcapasos, cerámica dental, transductores para ecografía.
17	Tecnologías del petróleo y gas natural	Catalizadores cerámicos, refractarios para refino, elementos de perforación.
18	Laser y fibra óptica	Fibras de vidrio, fibras amplificadoras, material laser
19	Tecnología Nuclear	Combustible, barras de control, válvulas y asiento de alta fiabilidad, contenedores para minimizar el impacto de los residuos
20	Materiales de altas prestaciones	Los materiales cerámicos se citan por sus propiedades avanzadas en desgaste, resistencia a la corrosión y altas temperaturas, rigidez, ligereza, alto punto de fusión

Por otra parte la ascendiente industria de los semiconductores requiere de nuevas funciones y elementos para introducir a la humanidad en la revolución de las comunicaciones o nombrada sociedad de la información. Los materiales cerámicos de alta tecnología han tenido un lugar destacado durante la década de los setenta, debido a que poseen funciones diferentes de las requeridas para su uso como vasijas y herramientas. Las actuales funciones incluyen funciones eléctricas, magnéticas, ópticas, estructurales, químicas y biológicas, siendo una de las características más notables su gran variedad. De nuevo, la necesidad de incrementar tanto las funciones, como la producción provocaron el empleo de materiales compuestos o “compositos”, generando así una interacción entre los distintos materiales.



- **Clasificación de los materiales**

Lo más frecuente es clasificar por tipos de materiales o por sus aplicaciones. Aquí se establece una clasificación combinada de materiales y sus aplicaciones, para los principales grupos que predominan el mercado de los materiales cerámicos avanzados con aplicaciones eléctricas o electromecánicas.

Estos son los grupos: aisladores, substratos, condensadores, piezoeléctricos, ferritas magnéticas, semiconductores y conductores.

Los materiales aislantes son conocidos como dieléctricos lineales, teniendo una función de aislamiento eléctrico. Los aisladores cerámicos pueden servir desde las líneas de potencia de alto voltaje hasta las líneas de distribución de baja tensión. Algunos de los tipos de materiales empleados como aisladores son la esteatita y la porcelana eléctrica. Para aplicaciones más especiales se emplean también la mullita, cordierita, alúmina, berilio y nitruro de aluminio.

Los substratos cerámicos tienen una función similar a la de los aisladores. Un substrato puede definirse como una pieza plana de material usado para la elaboración de otros dispositivos tales como circuitos integrados, resistores, condensadores, etc. Se pueden usar como láminas simples o en estructura multicapa y han mostrado las mayores aplicaciones en el empaquetamiento de circuitos integrados.

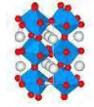
Los condensadores cerámicos se emplean en las aplicaciones de baja capacidad, para electrónica de consumo, ordenadores y periféricos, así como en telecomunicaciones. Los condensadores cerámicos están compuestos principalmente de titanato de bario, BaTiO_3 , mezclado con diferentes dopantes para ajustar tanto el proceso cerámico como las propiedades finales. La incorporación de diversos titanatos a los circuitos integrados en forma de lámina delgada ha abierto el campo de aplicaciones a nuevos materiales.

El efecto piezoeléctrico directo convierte al cerámico en un generador, mientras que el efecto inverso hace del cerámico un motor. Empleando los distintos modos de vibración de las cerámicas piezoeléctricas, se han desarrollado para múltiples aplicaciones diferente clase de transductores electromecánicos y transductores de ultrasónicos, filtros y vibradores. Las cerámicas piezoeléctricas por excelencia están basadas en soluciones sólidas de titanato-zirconato de plomo, (PZT), cuyas propiedades se ajustan mediante distintos dopantes. El efecto relaxor de los niobatos de magnesio y plomo han dado lugar a un número en aumento de diversas aplicaciones [6].

Los diferentes avances en el procesamiento y específicamente en el conformado del material, han dado lugar a una enorme variedad de formas que han ampliado las aplicaciones de las cerámicas piezoeléctricas.

La mezcla de la cerámica con polímeros y metales, formando “compositos”, permite elaborar materiales en base a las propiedades que se buscan, que no se pueden alcanzar con los materiales monofásicos.

Los imanes de ferritas magnéticas se pueden subdividir en duros y blandos. Siendo los imanes blandos los que adquieren sus propiedades magnéticas en respuesta a campos eléctricos, mientras que los imanes duros se encuentran permanentemente magnetizados. Las ferritas blandas se usan como materiales magnéticos en transformadores, inductores, aplicaciones de memoria, motores eléctricos y sensores de temperatura. Las ferritas duras se emplean en una gran variedad de aplicaciones desde utilizarse para un simple juguete hasta la pieza más sofisticada de los motores eléctricos. Uno de los elementos más utilizados en las ferritas es el óxido de hierro, Fe_2O_3 , que en combinación con otros elementos proporciona la estructura cristalina requerida. Aunque también, se desarrolla un número creciente de ferritas que contienen Mn, Cr o Al como su componente principal.



Los semiconductores dejan pasar la corriente eléctrica bajo determinadas condiciones. La corriente eléctrica puede estar integrada por electrones o huecos como acarreadores electrónicos, por iones o ser de tipo mixta. Usualmente la presencia de un gas afecta la conducción en estos materiales, por lo que por esta propiedad se utilizan sensores de gases que se suelen usar en la evaluación y control de procesos medioambientales e industriales. La conductividad iónica se emplea en sensores de oxígeno y celdas electroquímicas para producción de corriente eléctrica.

Por otra parte la conducción está relacionada con la estructura de los bordes de grano y la polarización espontánea, que influyen fuertemente la barrera de potencial existente cerca de la superficie de los granos cristalinos en el material cerámico.

Los conductores cerámicos dan lugar a un mayor número de aplicaciones sustituyendo a los metales en ambiente de alta temperatura, o ambientes fuertemente oxidantes, o como electrodos en baterías de sales fundidas. Los materiales cerámicos que tienen superconductividad a alta temperatura, 110 K basados en Bi-Sr-Ca-Cu-O, muestran algunas aplicaciones que incluyen componentes para microondas y magnetómetros [6].

- **Mercado**

La industria electro cerámica despierta un enorme interés por parte de la comunidad científica, debido a las grandes expectativas de crecimiento de este sector. La creación de empresas en sectores tecnológicos emergente a partir de desarrollos en los laboratorios, es una de las fuentes de negocio más importantes. Aunque, estimar el tamaño de un mercado en expansión y establecer las predicciones de crecimiento no es sencillo, por la ausencia de claridad sobre qué productos se incluyen o excluyen.

Los aislantes tienen el primer lugar en cuanto a cantidad de ventas, y por tanto los materiales basados en alúmina representan el mayor porcentaje del mercado. Los productos relacionados a tecnologías poseen lógicamente un margen de beneficios menor, mientras que los productos más novedosos poseen tasas de crecimiento mucho mayores. Dos buenos ejemplos están constituidos por los materiales piezoeléctricos y las cerámicas dieléctricas [7].

Tabla 2. Volumen de ventas de materiales electro cerámicos [7].

Materiales electrocerámicos	Condensadores	Aislantes	Magnéticos	Varistores	Termistores	Sensores	Piezoeléctricos	Otros	Total
Millones €	2945	4250	1628	275	800	800	859	1168	12725€

- **Tendencias**

El mercado de materiales electro cerámicos está orientado por una gran necesidad de materiales novedosos, productos integrados y métodos de producción más eficientes y baratos. Las prioridades en el desarrollo de materiales han variado de las conocidas en el siglo pasado. Hoy en día el desarrollo de materiales está marcado por las necesidades del mercado a través del diseño, para combinar las novedades científico tecnológicas con la estrategia de negocio de las empresas y un desarrollo sostenible [8]. De este modo, las tendencias en los materiales electro cerámicos son parecidas a las del resto de los materiales.

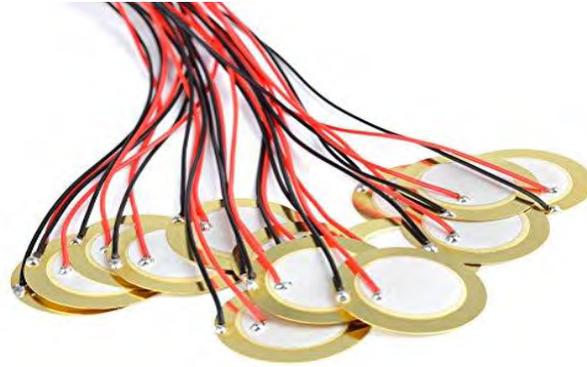
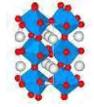


Figura 5. Discos Piezoeléctricos con conductores micrófono.

Frecuentemente el desarrollo de los materiales se basa en una necesidad aparente de sustituir materiales en uso, en especial cuando estos materiales no alcanzan a cubrir todas las especificaciones requeridas. Por otro lado, las necesidades de sustituir materiales son a veces solo aparentes y los trabajos realizados no suelen llevar a un nuevo producto, si solo se persigue una sustitución del material anterior. Como es el caso de este trabajo y de la rama de investigación que se sigue la cual es la sustitución de las cerámicas piezoeléctricas de PZT, por otras que no contengan plomo en su composición. Siendo el argumento medioambiental muy defendible, aunque hasta ahora no se ha logrado obtener un material con las propiedades semejantes a las del PZT. La investigación de piezoeléctricos de alta temperatura implica la obtención de nuevos materiales dado que los basados en PZT despolarizan a temperaturas relativamente bajas, $\geq 150\text{-}250^\circ\text{C}$, y estos requisitos si imponen un desafío para la elaboración de nuevos materiales.

Al lograr conseguir materiales con fenómenos no esperados esto nos logra llevar, por otra forma, a novedosas aplicaciones. De mismo modo la industria de los materiales nanos estructurados, primordialmente de nano partículas en forma de polvo seco y en suspensión, crece rápidamente tanto en número de empresas como en las aplicaciones que se le pueden ocupar. [9]

A partir de la relevancia de estos materiales, existe la necesidad de comprender sus características fundamentales para poder explicar sus propiedades y sus distintas aplicaciones.

Una de estas características que dictan las propiedades que tendrá un material es la estructura cristalina, la cual se abordará a continuación.

- **Estructuras cristalina**

Estado cristalino: Los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo con la regularidad con que los átomos o iones están dispuestos uno con respecto al otro. Un material cristalino es uno en el que los átomos están situados en una matriz repetitiva o periódica a grandes distancias atómicas; es decir, existe un orden de largo alcance, de modo que tras la solidificación, los átomos se posicionarán ellos mismos en un patrón tridimensional repetitivo, en el que cada átomo está unido a sus átomos vecinos más cercanos. Todos los metales, muchos materiales cerámicos y ciertos polímeros forman estructuras cristalinas bajo condiciones normales de solidificación. Para aquellos que no cristalizan, este orden atómico de largo alcance está ausente.

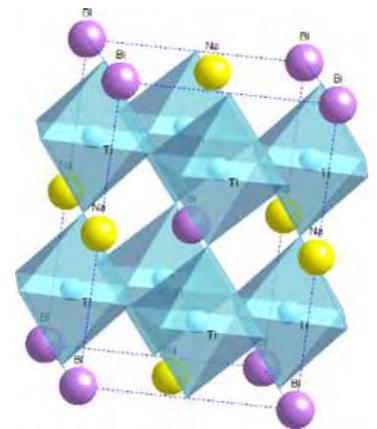
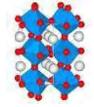


Figura 6. Estructura cúbica perovskita del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.



La estructura cristalina: Algunas de las propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material, la forma en que átomos, iones o moléculas están dispuestos espacialmente.

Hay un número extremadamente grande de diferentes estructuras de cristal, todas con un largo alcance orden atómico; estos varían desde estructuras relativamente simples para metales hasta extremadamente complejos, como se muestran por algunos de los cerámicos y poliméricos materiales.

- **Estado amorfo:** Las partículas componentes del sólido se agrupan al azar. En la tierra se pueden encontrar materiales que no son cristalinos. A estos se les conoce como amorfos. Hoy en día se acepta que estos materiales, no son tan amorfos como en algún momento se pensaba, de acuerdo al significado de la palabra sin forma o en este caso, sin estructura u orden". Se ha descubierto que los materiales amorfos tienen un cierto ordenamiento, pero que sólo se presenta en los vecinos más cercanos de una posición atómica específica. Por otro lado los materiales cristalinos poseen una estructura ordenada y periódica a corto y largo alcance y que cubre el espacio, así también existen materiales que son parcialmente cristalinos y parcialmente amorfos [10].

- **Celdas Unitarias:**

El orden atómico en sólidos cristalinos indica que pequeños grupos de átomos forman un patrón repetitivo. Por lo tanto, al describir las estructuras cristalinas, a menudo es conveniente subdividir la estructura en pequeñas entidades repetitivas llamadas células unitarias. Las celdas unitarias para la mayoría las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas que tienen tres conjuntos de caras paralelas; uno se dibuja dentro del agregado de esferas (**Figura 7**), que en este caso sucede ser un cubo. Se elige una celda unitaria para representar la simetría del cristal estructura, en donde todas las posiciones de los átomos en el cristal pueden ser generadas por las traducciones de las distancias integrales de la celda unitaria a lo largo de cada uno de sus bordes. Por lo tanto, la celda unitaria es la unidad estructural básica o el bloque de construcción de la estructura cristalina y define la estructura cristalina en virtud de su geometría y las posiciones de los átomos en su interior [11].

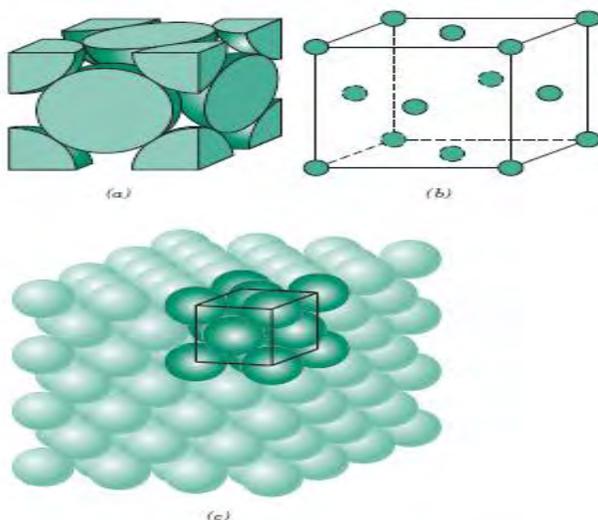
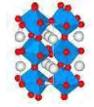


Figura 7. Para la estructura cúbica centrada en las caras, a) representación de celda unitaria de esfera de discos rígidos, b) celda unitaria de esfera reducida, y c) un agregado de muchos átomos [11].



Como ya se mencionó los átomos que pertenecen a un sólido cristalino se logran representar situándolos en una red tridimensional, que se conoce como retículo espacial o cristalino. Según sea el tipo de enlace atómico, los cristales pueden ser de tres tipos [12].

a) Cristales iónicos: punto de fusión elevado, duro y muy frágil, conductividad eléctrica baja y presentan cierta elasticidad. Ej: NaCl (sal común)

b) Cristales covalentes: Gran dureza y elevada temperatura de fusión. Suelen ser transparentes quebradizos y malos conductores de la electricidad. No sufren deformación plástica (es decir, al intentar deformarlos se fracturan). Ej: Diamante

c) Cristales metálicos: Opacos y buenos conductores térmicos y eléctricos. No son tan duros como los anteriores, aunque si maleables y dúctiles. Hierro, estaño, cobre.

• Polimorfismo y Alotropía

Algunos metales, así como los no metales, pueden tener más de una estructura cristalina, un fenómeno conocido como polimorfismo. Cuando se encuentra en sólidos elementales, la condición a menudo se llama alotropía. La estructura cristalina predominante depende tanto de la temperatura y la presión externa. Un ejemplo familiar se encuentra en el carbono:

El grafito es el polimorfo estable en condiciones ambientales, mientras que el diamante se forma a presiones extremadamente altas. Además, el hierro puro tiene una estructura de cristal BCC en la habitación temperatura, que cambia a FCC hierro en 912°C. Muy a menudo una modificación de la densidad y otras propiedades físicas está acompañada de una transformación polimórfica [11].

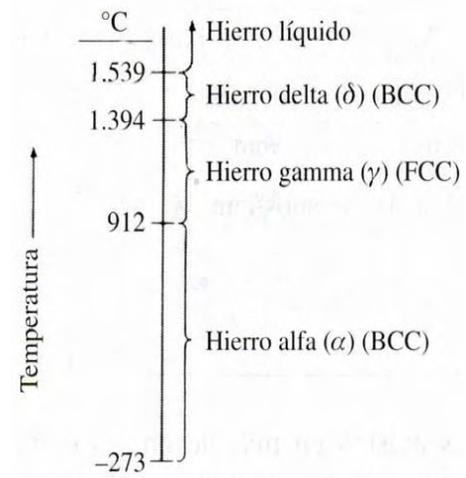
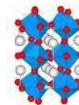


Figura 8. Cambio de la estructura del hierro a diferentes temperaturas.

• Redes de Bravais

Existen siete tipos de celdas, llamadas primitivas, que cumplen las condiciones para definir que un material es cristalino. Algunas de estas celdas tienen subtipos: como son las centradas en el cuerpo, en las caras o en las bases. En estos casos se agregan uno o varios átomos a la celda simple o primitiva en ciertas posiciones especiales, como su nombre lo indica. Todos estos subtipos de celdas forman lo que se conocen como las Redes de Bravais. Son en total 14 subtipos de celdas posibles y todos los materiales cristalinos se pueden clasificar en algún tipo de estos. El francés August Bravais (1811 -1863) publicó en 1850 su trabajo donde demostró que sólo estas 14 redes son posibles [10].



Según sea la posición de los átomos en los vértices de la celda unitaria de la red cristalina existen:

- a) Redes cúbicas sencillas: Los átomos ocupan sólo los vértices de la celda unidad.
- b) Redes cúbicas centradas en el cuerpo (BCC): Los átomos, además de ocupar los vértices, ocupan el centro de la celda. En este caso cristalizan el hierro y el cromo.
- c) Redes cúbicas centradas en las caras (FCC): Los átomos, además de ocupar los vértices, ocupan el centro de cada cara de la celda. Cristalizan en este tipo de redes el oro, cobre, aluminio, plata, etc.
- d) Redes hexagonales compactas (HC): La celda unitaria es un prisma hexagonal con átomos en los vértices y cuyas bases tiene un átomo en el centro. En el centro de la celda hay tres átomos más. En este caso cristalizan metales como cinc, titanio y magnesio.

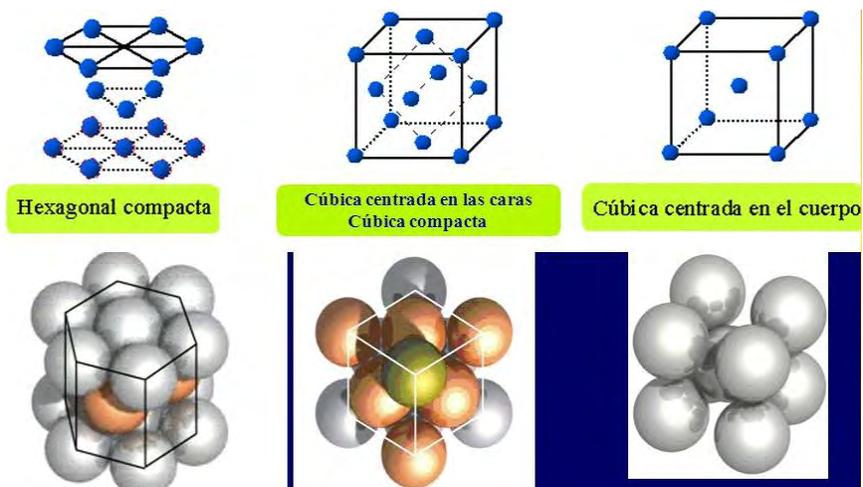


Figura 9. Los tres tipo de estructura cristalina más comunes.

Tabla 3. Se muestran los nombres de las estructuras, los subtipos y las abreviaturas más utilizadas para identificar cada tipo de red [10].

ESTRUCTURA	SUBTIPOS	ABREVIATURA
Cúbica	Simple	cs
	Centrada en el cuerpo	cccu
	Centrada en las caras	cca
Tetragonal	Simple	ts
	Centrada en el cuerpo	tccu
Hexagonal	h
Trigonal	tri
Ortorrómbica	Simple	os
	Centrada en el cuerpo	occu
	Centrada en las bases	occb
	Centrada en las caras	occa
Monoclínica	Simple	ms
	Centrada en las bases	mcb
Triclínica	trikli

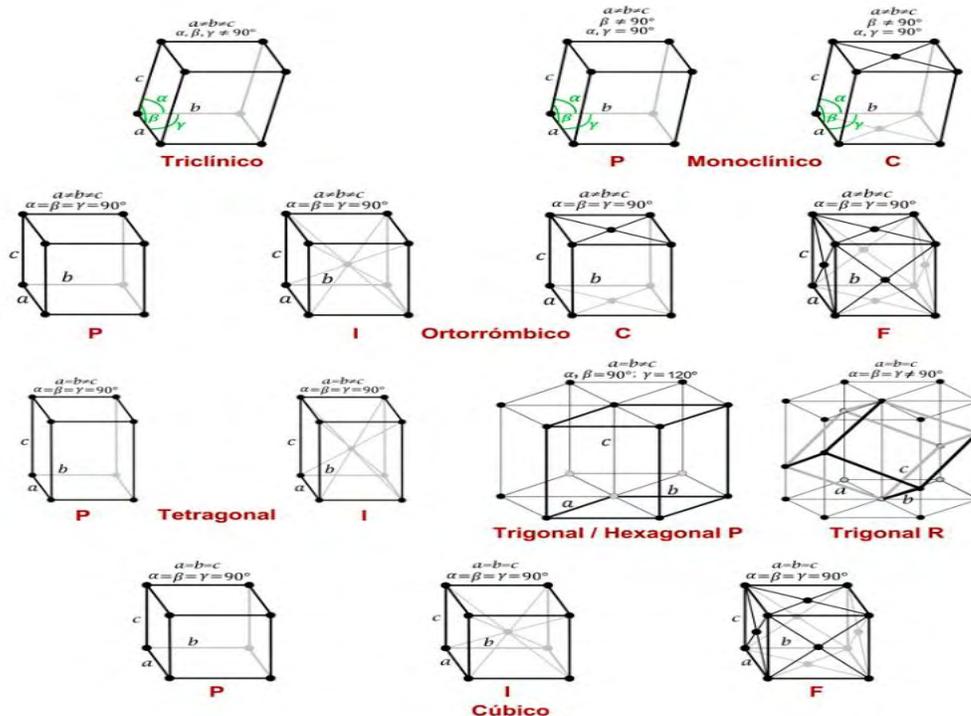
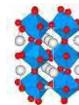


Figura 10. Las 14 Redes de Bravais en los sistemas cristalinos tridimensionales.

- Estructura tipo perovskita

Las perovskitas son cerámicas, que por lo general, forman estructuras cúbicas, presentan comportamiento desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, manganitas y ferroeléctricos [11]. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas. En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes A, B y X presentes en una proporción 1:1:3 y tienen estructura cúbica. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno).

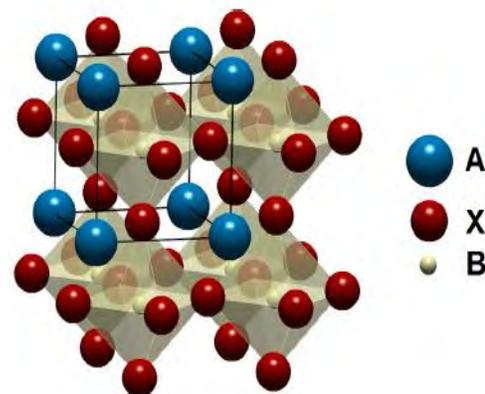
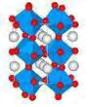


Figura 11. Estructura Perovskita.

Para modificar las perovskitas conocidas actualmente, se combinan elementos como bario, potasio, estroncio, calcio ó en general elementos pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos ó una tierra rara como el Lantano (para ocupar las posiciones (A) y aproximadamente 50 elementos estables de la tabla periódica, correspondientes a los metales de transición, como Fe, Mn, Cr, Mo (para ocupar las posiciones (B)). Las posiciones X pueden ser ocupadas por miembros de la familia de los 15 halógenos como flúor, cloro o bromo; aunque generalmente es ocupada por el oxígeno [11]. Algunas perovskitas difieren de la forma y composición ideal; en ocasiones el catión central A es demasiado pequeño comparado con los cationes B que hay en los vértices, lo que provoca un desplazamiento de las posiciones de equilibrio de los aniones X y los cationes B. Estos movimientos pueden representarse asociando la celda unidad ideal a un cúmulo de poliedros y no a un cubo sencillo [12].



La mayoría de las cerámicas piezoléctricas y ferroeléctricas (PbTiO₃, BaTiO₃, PZT, KNbO₃...) tienen estructura de perovskita. Responden éstas a la fórmula química ABO₃, donde A representa el catión de mayor radio iónico y B el menor catión, puede ser un metal monovalente, divalente o trivalente y B un elemento pentavalente, tetravalente o trivalente.

Debido a que las perovskitas tienen simetría cúbica, sin ejes preferentes, es claro que un ferroeléctrico ni puede presentar dicha estructura salvo en su fase paraeléctrica. Dado que éste es el caso de muchos ferroeléctricos, se incluyen en esta familia no sólo a compuestos que tienen la estructura cúbica de perovskita, sino también a aquellos que pueden derivarse de la estructura ideal sólo por pequeñas distorsiones u omisiones de algunos átomos [13].

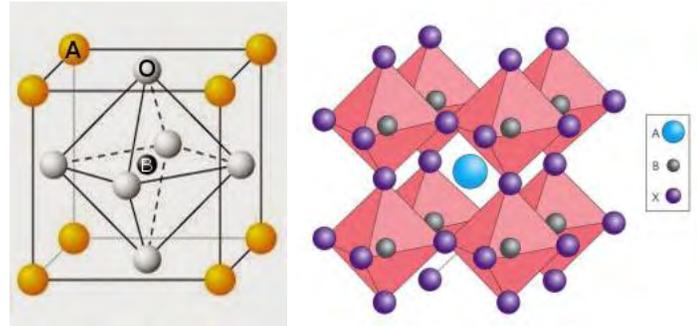


Figura 12. Estructura de la Perovskita. (a) muestra la celda cúbica en el catión B y (b) la composición de octaedros de oxígeno con centro en el catión A.

En perovskitas, la ferroelectricidad refleja un delicado equilibrio entre las fuerzas electrostáticas de largo alcance que favorecen el estado ferroeléctrico, y las repulsiones de corto alcance que favorecen la fase cúbica. [14]

El fenómeno de la ferroelectricidad es extraordinariamente sensible a la estructura, por lo que manifiesta de forma similar en los compuestos de esta familia, entre los que se encuentran algunos de los más estudiados como el BaTiO₃, PbTiO₃ y el PbZrO₃. La simetría de la fase ferro eléctrica de todos ellos se caracteriza por distintas distorsiones de la celda cúbica original [14].

• Solución sólida

Una solución sólida se define como un cristal que consta de dos o más elementos que están atómicamente dispersos, formando una única estructura (fase); este material no tiene una composición única: por ser una solución, existe un intervalo de solubilidad. Un ejemplo común importante es cuando un elemento (impureza) está disuelto en el cristal (matriz) de un segundo elemento (solución binaria: de dos elementos).

Los tipos de soluciones sólidas son: Las soluciones sólidas se clasifican en sustituciones e intersticiales [15].

Soluciones sólidas de sustitución

En las soluciones sólidas de sustitución, los átomos de soluto huésped sustituyen, en términos de posición, a átomos de la matriz (cristal madre o solvente). En este tipo de solubilidad los dos átomos deben ser muy parecidos en radio atómico, estructura cristalina, electro-negatividad y valencia. En las vecindades de un huésped, siempre los átomos próximos del cristal madre serán afectados, y habrá una distorsión local de la red.

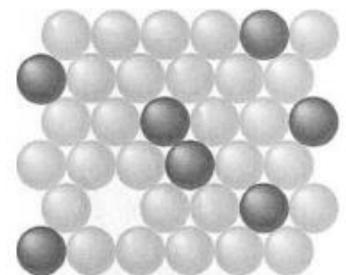
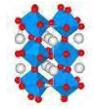


Figura 13 Solución sólida sustitucional.

Si esta distorsión es muy grande, entonces la disolución no podría ser posible. Así también podría ocurrir que se pudiese disolver sólo una cantidad determinada de soluto pues, al superar este nivel, ya la distorsión acumulada



podría ser la incorrecta para el equilibrio del sistema. En ese momento se alcanzaría el límite de solubilidad de la solución y, si se sigue agregando impurezas al sistema podría aparecer, coexistiendo, un segundo cristal, muy diferente de la solución sólida inicial.

La cantidad de átomos de huésped que puede disolverse en un cristal de otro elemento, puede entonces variar desde una fracción de porcentaje atómico hasta el 100%. Las siguientes condiciones favorecen una elevada solubilidad sustitucional de un elemento en otro, en soluciones metálicas: Los diámetros de los átomos de los elementos no deben cambiar en mucho más de un 15 %, aproximadamente. Las estructuras cristalinas de los dos elementos por separado tienen que ser las mismas. (Condición necesaria para que pueda haber una solubilidad total, al 100%). No debe haber diferencias significativas en electronegatividades de los dos elementos, para así poder evitar que se formen compuestos definidos con facilidad. Los dos elementos deben tener la misma valencia [15].

Soluciones sólidas de inserción

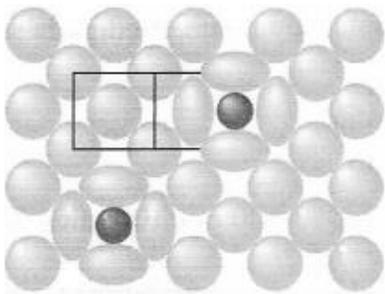


Figura 14. Solución sólida de inserción.

En las soluciones sólidas intersticiales, los átomos de soluto se ubican en los intersticios (espacios) que existen entre los átomos del cristal matriz. Se pueden formar soluciones sólidas intersticiales solo cuando el átomo de la matriz es mucho mayor que el otro, de forma que los intersticios de la matriz sean lo suficientemente grandes para el tamaño del soluto (impureza).

Algunos ejemplos de átomos que, debido a su pequeño tamaño, pueden disolverse intersticialmente en cristales metálicos, son: H, C, N y O. Se puede notar que todos estos elementos de Z pequeño, son no metales. Cuando estos se disuelven en un cristal metálico, frecuentemente lo hacen en una concentración baja, por lo que el material sigue siendo preponderantemente de enlace metálico [15].

- **Microestructura de una cerámica**

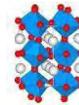
El concepto de cerámica es muy flexible y amplio. El científico William David Kingery consideraba cerámico a todo cuerpo sólido inorgánico, no metálico. Si una cerámica, en base a sus propiedades físico-técnicas, resulta útil para aplicaciones eléctricas, electrónicas o magnéticas, entonces se trata de un electro cerámico. Por lo general las cerámicas son poli cristalinas, aunque esto no es de manera obligada. Los cristales que forman una cerámica pueden ser de muchos tamaños y pueden estar formados por fases diversas, eventualmente dispersas en una matriz amorfa [16].

Las fases que se encuentran presentes en una cerámica son consecuencia de la composición química y la historia de cada una de las muestras. Se pueden tener cristales de elementos puros, compuestos estequiométricos, soluciones sólidas (ordenadas o desordenadas), cuasicristales y otras combinaciones que se puedan obtener.

De forma interior en un cristal, la propiedad se puede ver rota a nivel puntual, lineal o bidimensional.

- **El polvo cerámico**

Los materiales en forma de polvos, han sido ocupados ampliamente a través de la historia de la humanidad. En el tiempo de la edad de piedra el hombre aprendió a moler el maíz y lo logró clasificar de acuerdo a sus diferentes tamaños. Posteriormente, al comenzar la edad de bronce, la humanidad experimentó un marcado avance, esto por el uso del fuego en la producción de metales partiendo de minerales. Después, con polvos cerámicos de material arcilloso, se moldearon objetos con formas determinadas, estas al someterse a la acción del calor se conformaron vasijas útiles para contener agua y comida en general. Esto en conjunto motivó al ser



humano a poder construir máquinas trituradoras para poder obtener material en forma de polvo y así poder desarrollar técnicas de mezclado, prensado y densificación para conformarlo [16].

En la actualidad, muchos de los productos se logran obtener de material en polvo como lo son el: cemento, pigmentos, fertilizantes, detergentes, cremas dentales, etc. Prácticamente en la mayoría de las industrias que tienen una relación con materiales metálicos, cerámicos y poliméricos, se utilizan en forma de polvos en alguna de las etapas de la fabricación de los productos que se elaboran.

Concepto de polvo cerámico

La palabra “cerámico” se suele usar para referirse a objetos inorgánicos; no metálicos, que se pueden obtener mediante la aplicación de tratamientos térmicos y que resisten elevadas temperaturas. El polvo cerámico es un sólido el cual no tiene enlaces materiales entre las piezas individuales o partículas, que lo conforman. Así también como las moléculas en el estado líquido, las partículas finas de un polvo cerámico pueden formar aglomerados dentro de estos cada partícula constitutiva puede moverse ligeramente. Los polvos presentan la capacidad de poder fluir como ocurre con los líquidos y los gases [17].

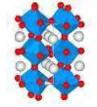
Los polvos cerámicos están formados por partículas primarias o por aglomerados de ellas. Las partículas primarias son por lo general cristales imperfectos que tienen una estructura tipo mosaico constituida por un agregado de pequeños monocristales, conformados a su vez por celdas unitarias. La medida de los monocristales es de 10^{-6} a 10^{-8} cm, tamaño de “cristalito” [18].

Los llamados “cristalitos” se pueden organizar de manera cooperativa y sistemática formando partículas primarias monocristalinas, o simplemente estar dispersos al azar produciendo partículas primarias policristalinas. En base a esto, las partículas primarias pueden ser unidades discretas monocristalinas o unidades policristalinas mono, o multifase, con porosidad elevada o baja [19].

Un aglomerado, o partícula secundaria, se define como un ensamble de partículas primarias que contiene una red de poros interconectados [20]. Si los aglomerados se logran formar durante la síntesis del polvo cerámico, su tamaño y forma son complicados de controlar. El escenario cambia cuando se utilizan procesos de granulación [21].

Las partículas primarias que forman un aglomerado están ligados entre sí por fuerzas superficiales y puentes sólidos [22]. Las fuerzas superficiales pueden ser de tipo electrostático, van der Waals o de capilaridad si hay líquido en el interior de aglomerado. Los puentes sólidos se forman por procesos de sinterización, reacciones químicas, fusión o por el uso de ligantes. En tanto que los aglomerados donde las partículas primarias se mantienen unidas por fuerzas superficiales se pueden desorganizar, aplicando fuerzas externas, los que presentan puentes sólidos logran mantener su identidad bajo diferentes condiciones. Esta diferencia de comportamiento lleva a distinguir entre los aglomerados blandos, partículas primarias unidas por fuerzas superficiales, y aglomerados duros, donde se presentan puentes sólidos entre las partículas. La resistencia de los aglomerados se puede calcular a partir de los datos de compactación de los polvos cerámicos [23]. La resistencia relativa se relaciona con el cambio de pendiente en la curva de compactación que se tiene al graficar el logaritmo de la presión en función del porcentaje de densidad teórica [24].

Los polvos cerámicos presentan algunas características especiales determinadas por su naturaleza y conformación [18].



- 1) En el polvo se encuentran innumerables discontinuidades en la superficie que ocasionan que sus propiedades superficiales sean tan, o más, importantes que las propiedades relacionadas con la estructura interna del sólido.
- 2) Por lo anterior se favorecen fenómenos asociados con la superficie, adsorción y reacción de las partículas.
- 3) Propiedades como tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas tienen gran influencia sobre el empaquetamiento y grado de dispersión que ellas presentan.
- 4) El incremento del número de defectos en la estructura cristalina genera mayor reactividad química de las partículas.
- 5) La fluctuación en las propiedades de las partículas que conforman el polvo cerámico, ocasiona que los fenómenos que en él ocurren sean de naturaleza estadística.

Los polvos cerámicos, comúnmente tienen un valor alto de la relación área superficial por unidad de peso, superficie específica, y de la energía superficial [20,25]. Las características más destacadas de las partículas del polvo cerámico son:

- 1) Composición química: análisis elemental y solubilidad.
- 2) Características físicas generales: tamaño y distribución de tamaño, porosidad, grado de agregación, superficie específica.
- 3) Características físicas especiales: densidad, índice de refracción y en medio líquido el pH del punto isoeléctrico, viscosidad y turbidez.

- **Tamaño de partícula.**

La dimensión que presenta la partícula es una de las características más importantes de un polvo cerámico.

En el área de la cerámica se consideran partículas en las que las dimensiones abarcan desde los coloides, $\sim 0.1 \mu\text{m}$, hasta tamaños de $\sim 1000 \mu\text{m}$. Las partículas más refinadas tienen un tamaño entre $1 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$ y las partículas submicrónicas entre 100 nm y $1 \mu\text{m}$ y las nanopartículas, $< 100 \text{ nm}$ [26].

Como indican Hausner y colaboradores [27], se comete un error al expresar el tamaño de una partícula solamente basándose en su diámetro, ya que esta aproximación solo es válida para partículas esféricas. El tamaño de partícula que se asigna a un polvo cerámico dependerá del criterio y el método utilizado [28].

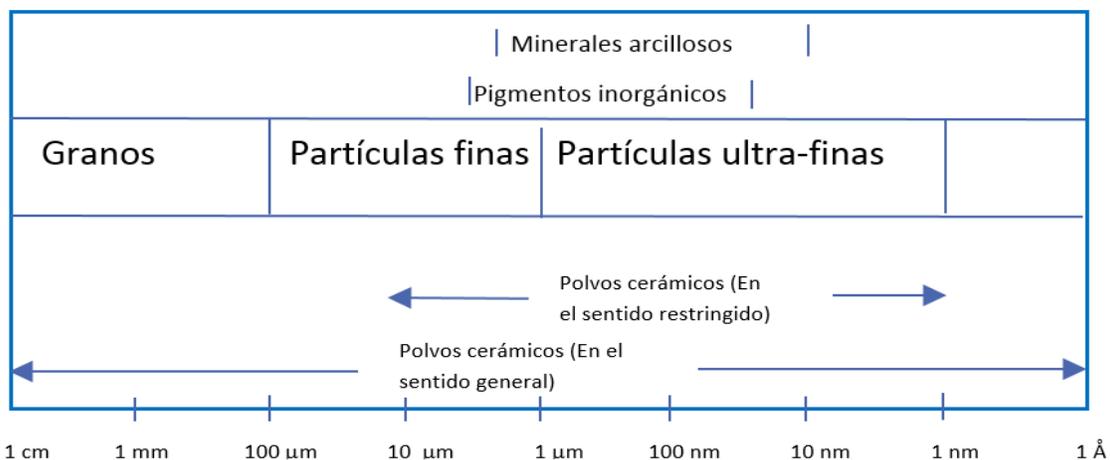
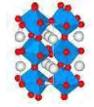


Figura 15. Tamaño de partícula considerado en cerámica. Se indican algunos ejemplos [6].



• Ferroelectricidad

Se conoce como un dieléctrico es aquel material en el que se puede inducir un dipolo mediante la aplicación de un campo eléctrico. Podemos encontrar dieléctricos pertenecientes a 32 grupos puntuales diferentes. En 20 de estas 32 clases cristalográficas el dipolo eléctrico puede ser inducido.

Entre estos últimos, la mitad de los grupos puntuales (10 grupos) tienen un solo eje polar, lo que les proporciona un valor finito y permanente de la polarización en ausencia de campo eléctrico o tensión mecánica, es lo que se conoce como polarización espontánea. A estos materiales se les llama polares.

La existencia de tal polarización espontánea se debe a una simetría inherente en la celda unitaria del cristal. Esta es la que desencadena las fuerzas electrónicas e iónicas que van a crear el dipolo eléctrico. Los fenómenos cooperativos hacen que los momentos dipolares se sumen para dar una polarización permanente [29].

Al introducir variaciones en temperatura, las fuerzas iónicas y electrónicas se ven modificadas y, con ellas, el momento dipolar inducido. Cuando el cambio de temperatura se realiza suficientemente rápido como para que las cargas no lleguen a compensarse, se detecta, fluyendo de los electrodos colocados en las caras opuestas al cristal lo que se llama corriente piroeléctrica.

En varios de estos materiales polares o piroeléctricos, la dirección de la polarización espontánea puede ser variada con un ampo eléctrico aplicado. Estos son los ferroeléctricos, llamados así por su analogía con los ferromagnéticos: Ambos presentan dominios, curvas de histéresis y comportamiento Curi-Weiss cerca de la temperatura de la transición [30].

De entre los materiales polares, son los ferroeléctricos los que más interés han venido despertando desde el punto de vista básico y experimental debido, a que presentan las propiedades piezoeléctricas, térmicas, ópticas y eléctricas más interesantes. Pueden mostrar además un alto grado de no-linealidad en sus propiedades.

Las propiedades ferroeléctricas sin embargo, no son idénticas en todos los puntos del material incluso aunque éste sea un monocristal. Existen regiones homogéneas, llamadas dominios, donde los momentos dipolares de las celdas unitarias se orientan en la misma dirección, pero las direcciones polares difieren de una región a otra, estando estas separadas por paredes de dominio. Estas paredes de dominio pueden separar regiones con direcciones polares opuestas (dominios a 180°), perpendiculares (dominios a 90°), a 109° , según lo permita la simetría del cristal [31].

La formación de dominios se produce por razones energéticas: la aplicación de un campo eléctrico a lo largo de uno de los ejes polares del cristal alinea los dipolos en esa misma dirección, pero estos a su vez crean un campo despolarizante que tiende a reorientar los dipolos en sentido contrario o según otras direcciones permitidas por simetría. Sin embargo, entre dos de estas regiones se almacena energía elástica debido a las tensiones. Esta llega a compensar a la del campo despolarizante e impide que la reversión de dipolos se complete totalmente, quedando el cristal dividido en regiones de dominios [32].

Se supone que el cristal está inicialmente compuesto por un número igual de dominios en sentido positivo y negativo según el eje polar; es decir, la polarización total es cero. Aplicamos entonces un campo eléctrico pequeño en la dirección positiva y encontraremos una relación lineal entre la polarización (P) y el campo aplicado (E) ya que el

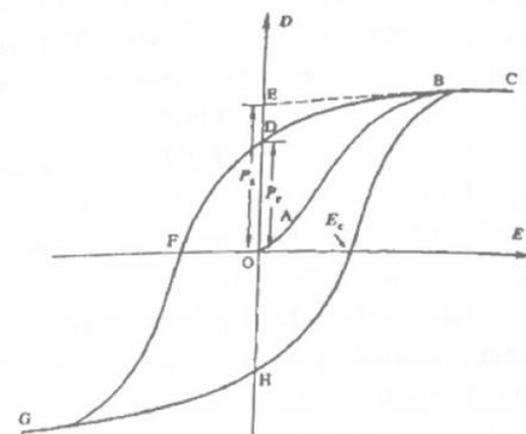
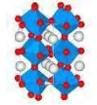


Figura 16. Ciclo de histéresis de un Ferroeléctrico.



campo no es suficientemente grande como para reorientar los dominios de sentido negativo y el material se comporta como un dieléctrico normal. Si aumentamos el campo aplicado podremos conseguir que los dominios negativos se vayan volcando en sentido contrario, abatiéndose un aumento rápido de la polarización (AB) hasta que los dominios se encuentren alineados en la misma dirección y se llegue al estado de saturación donde el cristal es mono dominio (BC). Si disminuimos ahora el campo eléctrico, la polarización disminuye ligeramente (CD) manteniendo todavía cierto valor, polarización remanente, al quitar el campo totalmente. Para disminuir la polarización por debajo de éste valor se debe aplicar un campo de sentido opuesto (DE). El campo que es necesario aplicar para conseguir el estado de polarización cero se llama campo coercitivo. Podemos seguir aumentando la amplitud del campo en sentido negativo hasta que sea suficiente para conseguir de nuevo la saturación (EF). Se puede completar el ciclo cambiando otra vez la dirección del campo (FGC). La relación no lineal entre D y E, representada en la **Figura 16** es típica de un material ferroeléctrico y se conoce como ciclo de histéresis [33].

En un único dominio, a campo cero hay dos valores posibles de polarización, polarización espontánea (P_s y $-P_s$ en la figura anterior), que coincidirá con el valor de saturación; pero en un sistema multi-dominio la polarización a campo cero tiene algún valor entre esos dos y la polarización espontánea se obtiene de la extrapolación a cero del valor de saturación. La polarización a campo cero, polarización remanente (P_r), no coincidirá con P_s si la reversión de dominios comienza antes de la reversión del campo eléctrico como ocurre comúnmente. Esto puede ser debido a la existencia de tensiones o a la presencia de cargas libres que no pueden alcanzar el equilibrio durante la mitad del ciclo. Este efecto puede verse disminuido bajando la frecuencia del campo aplicado [34].

- **Efecto de la microestructura en las propiedades físicas del material cerámico.**

El tamaño de los cristales tiene mucha influencia en las propiedades dieléctricas de las cerámicas. Un tamaño de grano demasiado pequeño puede dar lugar a un “bloqueo” de la polarización, dificultando el alineamiento por un campo eléctrico. Es necesario este presente un tamaño mínimo de grano, que depende de la composición, para la obtención de la respuesta piezo o ferroeléctrica deseada.

Las paredes de dominio en las cerámicas contribuyen en gran medida a la permisividad dieléctrica y a las constantes piezoeléctricas y elásticas por debajo de una frecuencia de relajación que está entre los 200 y 1000MHz.

Las cerámicas tetragonales de grano pequeño, presentan una estructura de dominios laminar que produce grandes tensiones en los granos y en las fronteras de los mismos. Estas tensiones son responsables de los altos valores de la permisividad dieléctrica. Para valores mayores de grano, las tensiones se reducen debido a una configuración de dominios tridimensional [6].

Durante el sinterizado, cada grano cristalino se encuentra rodeado de otros granos. Los granos van creciendo de manera que llenan el espacio sin dejar huecos evitando las tensiones elásticas. Si la expansión térmica es isotrópica, este estado libre de tensiones se mantiene mientras la cerámica se enfría hasta su fase ferroeléctrica. En esta fase cada grano se deformaría espontáneamente como un mono cristal pero al encontrarse anclado por los demás granos debe compensar esa deformación espontánea por medio de tensiones internas. Estas consistirán en una tensión compresora en la dirección en la que el grano

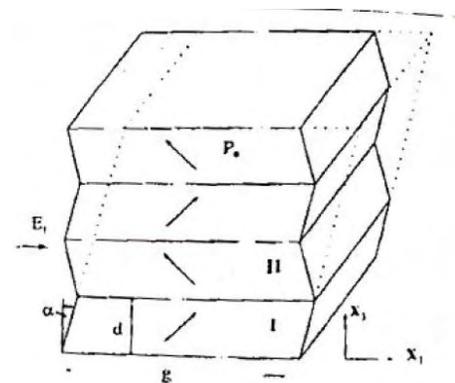
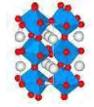


Figura 17. Formación laminar de dominios.



tiende a expandirse y una tensión expansiva en la dirección en la que el grano tienda a comprimirse [6].

La liberación de las tensiones elásticas se hace mediante el desdoblamiento en dominios en el grano de manera que éste se ajuste a los requerimientos de espacio a que le obligan los granos vecinos.

En la siguiente **Figura 17** se representa la formación laminar de dominios de 90° en un grano que era cúbico en la fase paraeléctrica. Después del desdoblamiento, el grano sigue teniendo la misma sección, aunque con crestas en las aristas laterales. En la dirección perpendicular al papel, x_2 , sin embargo no se ha producido ningún cambio. Las líneas punteadas indican la deformación en el caso de un cristal aislado [6].

Se ha disminuido así la tensión elástica a expensas de la energía almacenada en las paredes de dominio.

La anchura de los dominios estará determinada por la minimización de la energía elástica, que será la debida a las tensiones y la almacenada en las paredes de dominio.

- **Materiales Dieléctricos y Aislantes.**

Los materiales cerámicos más utilizados en la fabricación de aisladores eléctricos son la porcelana y el vidrio. Otros materiales cerámicos, con aplicaciones específicas, clasificados como cerámica para electrotecnia incluyen:

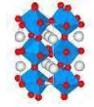
- Proclama silícea, utilizada para aisladores de baja y alta tensión.
- Esteatita, para uso en aplicaciones a alta frecuencia.
- Mullita, utilizada para aisladores refractarios y termopares.
- Titanato de bario y de Magnesio, para condensadores con alta permitividad.
- Cerámica de alta Alúmina, para aisladores de bajas pérdidas, substratos y partes metalizadas; y para aisladores de alta tensión y alta resistencia mecánica.
- Nitruro de Silicio, utilizado en aisladores resistentes al choque térmico.
- Nitruro de Aluminio, utilizado en substratos aislantes.
- Vidrio de Borosilicato, para aisladores de alta tensión.

La función primaria del aislamiento en circuitos eléctricos es la separación física de los conductores entre si y de estos con respecto a la línea de tierra, y la regulación o prevención del flujo de corriente entre ellos. Otras funciones son proveer el soporte mecánico, disipación de calor y protección ambiental a los conductores. La principal ventaja de los aisladores cerámicos consiste en su capacidad para operar a altas temperaturas sin degradarse en sus propiedades químicas, mecánicas, o dieléctricas [35].

Estos aisladores pertenecen a la clase de materiales conocidos como dieléctricos lineales. En estos materiales, el desplazamiento eléctrico, D , aumenta en proporción directa al campo eléctrico en el dieléctrico, E , siendo la constante dieléctrica relativa, K , la constante de proporcionalidad. Esta relación se da como:

$$D = \epsilon_0 E_a = \epsilon_0 K E \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde E_a es el campo aplicado y $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m es la constante dieléctrica del vacío. El desplazamiento eléctrico describe la extensión a la cual el campo eléctrico ha sido alterado por la presencia del dieléctrico. La constante dieléctrica por definición, es una medida de la habilidad del material de almacenar carga relativa al vacío y es una propiedad característica del material [36].



- **Proceso de polarización**

El proceso de polarización es el responsable de la aparición de las propiedades piezoeléctricas en las piezocerámicas. El objetivo de este mecanismo debe ser el de conseguir una ruptura de la isotropía macroscópica por medio de la reorientación de los dominios ferroeléctricos en torno a un eje preferente. Esto se consigue colocando la muestra en el interior de un campo eléctrico externo suficientemente elevado, este valor debe ser superior al del campo coercitivo.

La acción del campo de polarización puede darse en la cerámica ya “terminada”, es decir a temperatura ambiente en fase ferroeléctrica o bien podremos realizar la polarización situando la cerámica bajo la acción de un campo eléctrico en fase paraeléctrica y manteniendo ese campo mientras dejamos que la temperatura baje hasta ambiente con el campo aplicado, de manera que los dominios ferroeléctricos se creen ya con una orientación preferente que quedara “congelada” con el material [6].

La mayor parte de los materiales piezocerámicos presentan pérdidas dieléctricas. En algunos casos estos son pequeños y los métodos estándar tienden a despreciarlas o a calcularlas por métodos indirectos.

La acción del campo de polarización puede darse en la cerámica “terminada”, es decir a temperatura ambiente, en fase ferroeléctrica o bien podremos realizar la polarización situando la cerámica bajo la acción de un campo eléctrico en fase paraeléctrica y manteniendo ese campo mientras dejamos que la temperatura baje hasta ambiente con el campo aplicado, de manera que los dominios ferroeléctricos se creen ya con una orientación preferente que quedará “congelada” en el material [37].

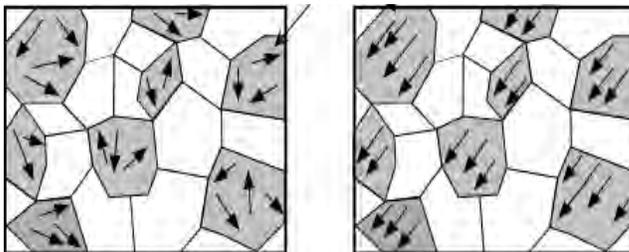
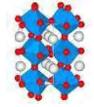


Figura 18. Reorientación de dominios por efecto de un campo externo.

Los dominios presentes originalmente en el material pueden presentar dos tipos de orientación con respecto a la que deseamos en el material polarizado.

- Eje polar cercano a la dirección paralela a la del eje de polarización.
- Eje polar cercano a la dirección perpendicular a la del eje de polarización.

Esto supone dos diferentes mecanismos de polarización. Para el primero de los casos aproximadamente la mitad de los dominios tendrán, a priori, la orientación correcta y para la otra mitad tendremos que provocar una inversión del dipolo permanente del dominio, esto se conseguirá para campos superiores al campo coercitivo. Esta reorientación de 180° del momento dipolar no supone ninguna variación en las dimensiones del dominio. Sin embargo, en los dominios en los que tengamos que rotar 90° el eje polar esta reorientación irá acompañada por un cambio en las dimensiones del dominio, como los cristales que componen una cerámica no tienen por qué ser mono dominio estos cambios en las dimensiones irán acompañados del aumento de las tensiones mecánicas que bien pueden bloquear este tipo de mecanismos impidiendo la rotación, bien pueden llegar a romper el cristal. Evidentemente en cerámicas compactas aparecerán también tensiones intergranulares debidas al proceso de polarización [6].



- **Medidas de permitividad**

La medida de permitividad dieléctrica se recomienda a partir de medidas directas de capacidad. Como típicamente la permitividad tiene un comportamiento muy variable con la frecuencia se realizarán dos tipos de medidas:

- $\epsilon^T \rightarrow$ Permitividad dieléctrica libre, a frecuencias bajas, típicamente $f_{medida} < f_1$, donde f_1 será la frecuencia del primer modo de resonancia de la muestra.
- $\epsilon^S \rightarrow$ Permitividad dieléctrica libre, a frecuencias bajas, típicamente $f_{medida} > f_n$, donde f_n será la frecuencia del último modo de resonancia de la muestra.

Evidentemente como las muestras tendrán más de un modo resonante para cada modo podríamos definir una permitividad libre (antes de su frecuencia de resonancia) que podría corresponder a una bloqueada para otro modo de menor frecuencia y una permitividad bloqueada (tras de esa misma frecuencia) correspondiente una libre de otro modo de frecuencia mayor.

Esto podría permitir el uso de un método iterativo para determinar a la vez las constantes piezoeléctricas pero, en la práctica, es bastante difícil de conseguir ya que al menos una de las medidas de permitividad puede verse perturbada por la existencia de otro modo de resonancia próximo [6].

Para piezocerámicas en forma de discos delgados polarizados en la dirección axial tendremos sólo dos modos de vibración posibles: el modo radial (o planar) y el modo axial (o de espesor).

Materiales con pérdidas

La mayor parte de los materiales piezocerámicos presentan pérdidas dieléctricas, mecánicas, e incluso pérdidas en la transducción electromecánica. En algunos casos éstas son pequeñas y los métodos estándar tienden a despreciarlas o a calcularlas por métodos indirectos.

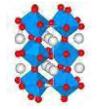
- **Relaxores cerámicos**

Se conoce como relajación o dispersión dieléctrica en un material a la dependencia de sus propiedades dieléctricas con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Las ecuaciones de Debye para la relajación en dieléctricos cuantifican la relajación entre la permitividad compleja del material y la frecuencia en casos simples, con la presencia de un único tiempo de relajación [38].

En los años 1950 y posteriores investigadores soviéticos sintetizaron ciertos materiales ferroeléctricos con estructura perovskita compleja, monocristalinos y cerámicos, con propiedades claramente diferentes a las de los “ferroeléctricos normales”, entre las que destacan la transición de fase difusa y la relajación dieléctrica. Estos materiales se conocen como ferroeléctricos relaxores. A partir de entonces, estudios teóricos y experimentales se realizan para analizar las propiedades particulares de estos materiales con el objeto de aplicarlos tecnológicamente, y también para entender los principios físicos involucrados. Actualmente, las aplicaciones de los ferroeléctricos relaxores se diversifican y constituyen la base de una nueva generación de materiales transductores [6].

Características

Un material ferroeléctrico se define como relaxor si su transición de fase ferro-paraeléctrica tiene un lugar en un rango de temperatura (conocida como “región de Curie”), y si la respuesta dieléctrica presenta dispersión con la frecuencia, esto es, el máximo de constante dieléctrica ϵ'_m . A diferencia de los ferroeléctricos normales, en los relaxores tiene lugar una transición de fase difusa (TFD) [39].



Además, varios de estos materiales se caracterizan por poseer valores elevados de constante dieléctrica, superiores en ciertos casos a 25000.

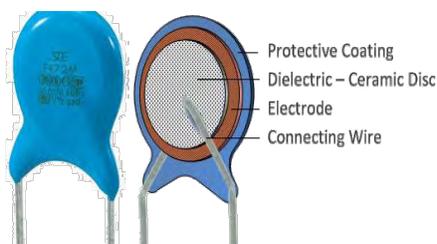
En la siguiente **Tabla 4**. Se resumen las diferencias principales entre las propiedades físicas de un material ferroeléctrico normal, como puede ser el titanato de bario, y de un ferroeléctrico relaxor, como el niobato de magnesio y plomo.

Las composiciones que permiten la ocupación aleatoria de diferentes cationes en posiciones cristalinas equivalentes, favorecen el comportamiento relaxor. Varias perovskitas complejas del tipo $A(Bx'B1-x'')O_3$ presentan propiedades relaxoras, especialmente las composiciones que contienen plomo en las posiciones A [40].

Tabla 4. Comparación entre las propiedades de ferroeléctrico normal y de un ferroeléctrico relaxor [6].

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

Las características relaxoras pueden presentarse tanto en materiales procesados en forma cerámica como en forma de monocristal, lo cual indica que no es un fenómeno originado en la morfología y orientación de grano, aunque los parámetros micro estructurales influyen en las propiedades finales de los materiales. Particularmente en el material cerámico, parecen influir tanto el método de síntesis del material como el procesamiento mismo de las muestras [41].



• Aplicaciones

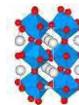
Dos son, los campos tecnológicos de aplicación más importantes de los materiales ferroeléctricos relaxores: condensadores y transductores.

Las aplicaciones como condensadores se basan permitividad elevada. Materiales como el PMN y el PZN han sido utilizados en el diseño de condensadores cerámicos multicapa.

La electrostricción es el fenómeno que permite el empleo de los relaxores cerámicos como piezoeléctricos inducidos. En los materiales electrostrictivos, la deformación con el campo eléctrico aplicado sigue una ley cuadrática que aporta las siguientes ventajas: poseen grandes deformaciones, excelente reproducibilidad por ausencia de histéresis,



Figura 19. Dispositivo piezoeléctrico.



coeficientes de expansión térmica bajos y no requieren polarización previa que elimina el salto inicial de los actuadores piezoeléctricos debido a relajación en la orientación de los dominios [42].

En varias aplicaciones (Por ejemplo, en el diseño de un transductor ultrasónico para aplicaciones médicas), se necesita un material piezoeléctrico con sensibilidad controlable, es decir, con respuesta piezoeléctrica que pueda “encenderse” y “apagarse” externamente. En un ferroeléctrico normal esto no es posible por cuanto, a temperaturas menores que T_c , existe una polarización remanente estable sin campo aplicado. En cambio, las propiedades antes descritas de los ferroeléctricos relaxores otorgan la posibilidad de sintonizar su efecto piezoeléctrico a voluntad encendiendo o apagando el campo.

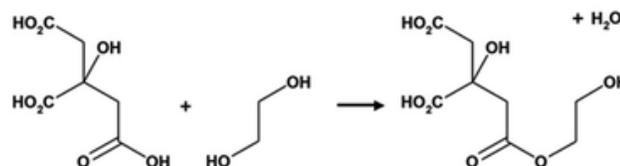
En relaxores, se observa que a las temperaturas en la que la dispersión dieléctrica con la frecuencia es fuerte es difícil polarizar el material aun aplicando campos de intensidad mucho mayor que la del campo coercitivo, porque los dominios ferroeléctricos están relativamente aislados. Sin embargo, es posible obtener respuesta piezoeléctrica al mismo tiempo que se aplica un campo eléctrico constante al material; esto es lo que se conoce como piezoelectricidad inducida. La diferencia $T_m - T_d$ es una medida del rango de temperatura en que la inducción de piezoelectricidad puede ser más eficiente. Si se requiere un dispositivo para ecosonografías, por ejemplo, que actúe a temperaturas entre 20 y 40°C, es necesario que el material piezoeléctrico tenga una T_d en torno a los 20°C, y una T_m alrededor de 40°C y que actúe como piezoeléctrico inducido [43].

- **Método de Síntesis**

Método Pechini

El método Pechini se basa en los principios de la química de sol-gel molecular que involucran ligandos quelantes de molécula pequeña, ya que el paso inicial es formar una solución homogénea de complejos de metal / citrato. Sin embargo, el método de Pechini lleva esto más allá para convertir la mezcla en una red de polímero covalente para atrapar los iones metálicos. El razonamiento del método fue retrasar la descomposición térmica de la matriz orgánica para permitir un mayor control sobre el producto cerámico en crecimiento. La reacción clave utilizada en la síntesis de Pechini es la trans esterificación entre citrato y etilenglicol (**figura 20**). [44].

Figura 20. La reacción de trans esterificación que ocurre entre el ácido cítrico y el etilenglicol en el proceso de Pechini.



En una síntesis típica, una sal metálica se disuelve en agua con ácido cítrico y etilenglicol para formar una solución precursora homogénea que contiene complejos de quelato de metal y citrato. Esta solución se calienta para iniciar la poliesterificación entre el citrato y el etilenglicol, formando una red covalente extendida. La **Fig. 21** muestra un esquema propuesto de este proceso. Después de la formación de la red del polímero, el material se calienta en un horno para quemar la matriz orgánica y formar el producto cerámico. Una de las ventajas más importantes del método de Pechini es la capacidad de formar un precursor polimérico en el que dos o más metales pueden dispersarse homogéneamente por toda la red.

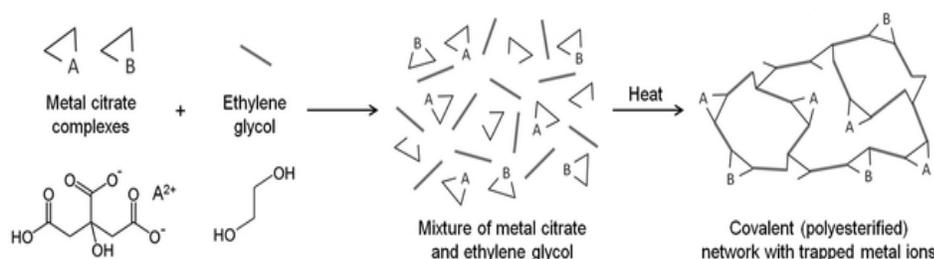
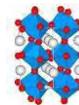


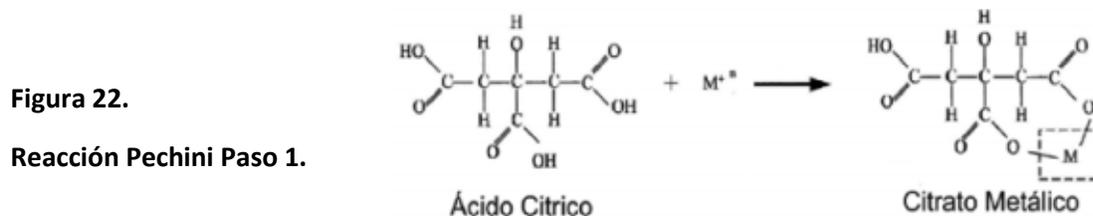
Figura 21.

Esquema del método de Pechini para fabricar geles de metal/ orgánicos.

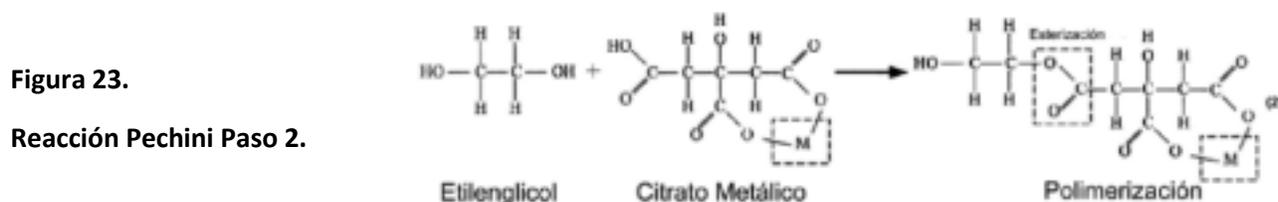


En el método Pechini, la sal que contiene el catión de interés, en el presente caso titanio, se adiciona a una disolución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Esta mezcla, en agitación continua, permite obtener una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, se polimerizan dando origen a una resina viscosa.

Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una disolución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede resumir de la siguiente manera:



Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico conformado, con el etilenglicol, ocurre también por acción de la temperatura y se puede representar así:



En la práctica no se ha determinado si las reacciones (1) y (2) ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la disolución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido a del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurriera de manera completa, se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 350°C (material precalcinado). El método se puede modificar mediante el empleo de otros ácidos orgánicos, como: ácido málico, tartárico, glioxílico, diglicólico, entre muchos otros para la formación de complejos, seguido de una evaporación lenta del disolvente para promover la formación del gel. La **figura 24** muestra un esquema de la formación de la resina durante la polimerización del ácido cítrico y el etilenglicol [45].

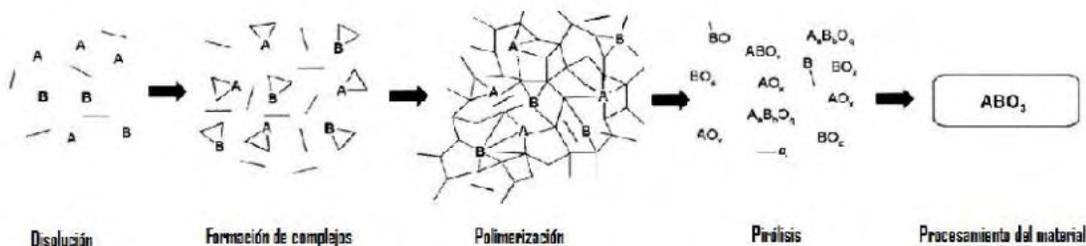
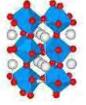


Figura 24. Formación de óxidos mediante el método Pechini.



- **Métodos de caracterización**

Difracción de Rayos X (XRD) para polvos.

La radiación de Rayos X, es una radiación electromagnética que corresponde a niveles energéticos asociados a electrones de capas profundas, y que se encuentra en el intervalo del espectro electromagnético entre la radiación gama y la ultravioleta solapando con ambas. La longitud de onda de los rayos x es expresada usualmente en unidades de angstrom ($\text{\AA} \approx 10^{-8} \text{cm}$).

La difracción es un fenómeno de dispersión de un arreglo periódico. Cuando los rayos x inciden sobre un sólido cristalino se dispersan en todas direcciones al interactuar con los átomos que componen el cristal. Max von Laue fue un físico alemán galardonado con el Premio Nobel de Física en 1914 por sus trabajos en cristalografía de rayos X, explicó las reflexiones de rayos X producidas por cristales utilizando un modelo en el cual cada átomo del cristal, bañado por el haz de los rayos x, representa una fuente secundaria que tiene la misma longitud de onda y fase que los rayos incidentes. Si los átomos del cristal poseen un orden regular tridimensional, estas ondas secundarias interfieren una con la otra originando una interferencia destructiva o constructiva. En las direcciones para las cuales existe una interferencia constructiva las ondas dispersadas se suman coherentemente dando origen a un máximo de intensidad en el haz difractado. Bragg ofreció otra explicación para este fenómeno afirmando que los átomos de un cristal están ordenados en forma regular en el espacio y puede considerarse que yacen en planos paralelos separados por una distancia definida; estos planos producen una reflexión especular del rayo incidente actuando como un espejo para los Rayos X [6].

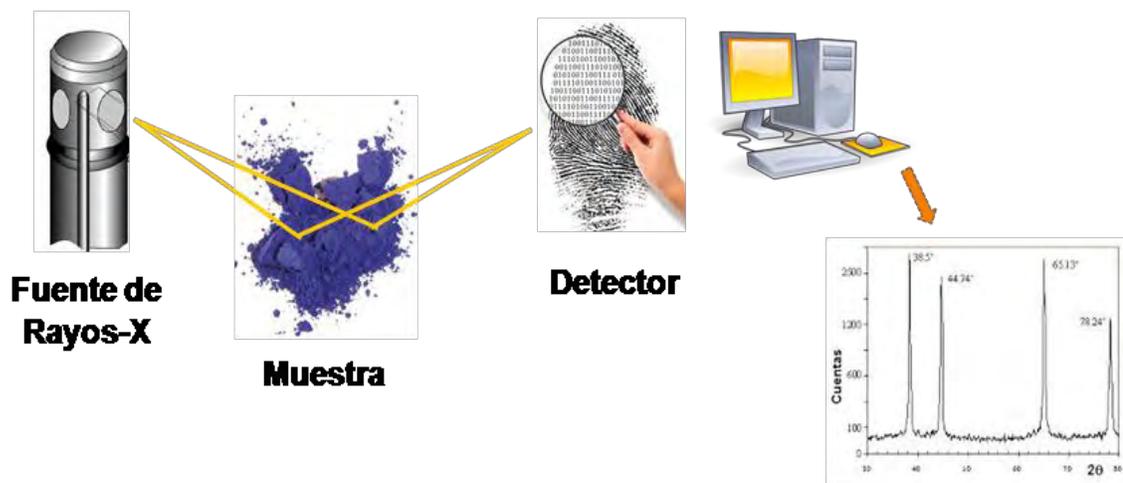


Figura 25. Esquema de función de la difracción de Rayos X.

Una cantidad infinita de grupos de planos paralelos atraviesan los puntos que definen en el espacio la estructura cristalina. Cada grupo de planos paralelos se identifican con un conjunto de tres números enteros (h,k,l) denominados índices de Miller. Si los rayos incidentes son monocromáticos (es decir todos poseen la misma longitud de onda λ), entonces para un ángulo de incidencia arbitrario, θ , los rayos reflejados en planos sucesivos estarán fuera de fase unos con otros, siendo posible observar el fenómeno de interferencia entre ellos. Para ciertos valores característicos de esta diferencia de fase la interferencia podrá ser constructiva, observándose un máximo en la intensidad del haz difractado, o destructiva en cuyo caso no se observa haz difractado [6].

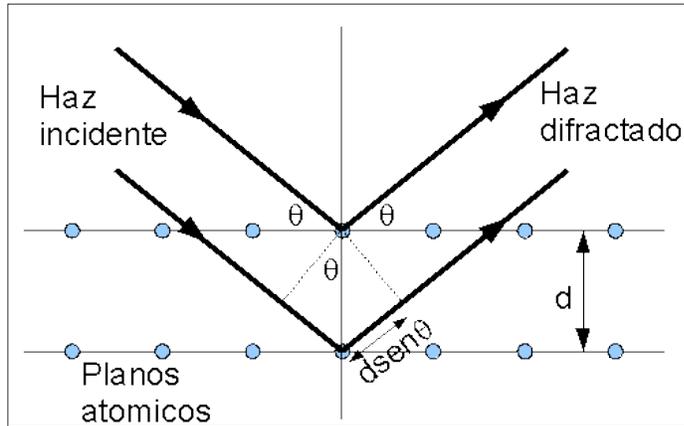
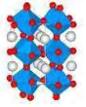


Figura 26. Haz incidente y haz difractado.

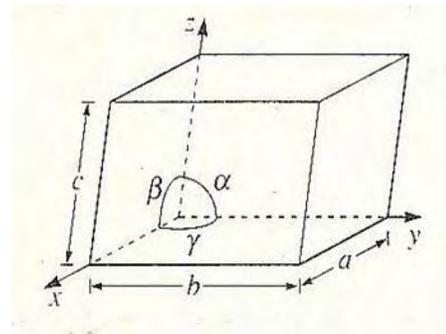
En la **Figura 26**. Se puede observar que cuando los rayos x de longitud de onda λ inciden formando un ángulo θ con la normal a una familia de planos, los cuales están separados por una distancia d , la diferencia de fase entre los rayos reflejados es $2d \text{ Sen } (\theta)$. Cuando la diferencia de fase es igual a un número entero (n) de longitudes de onda se observa interferencia constructiva produciendo una reflexión. Lo antes expuesto se resume en la expresión conocida universalmente como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } (\theta) \quad \text{Ecuación 2.}$$

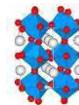
El patrón de difracción de un cristal consiste del conjunto de reflexiones observadas en función de 2θ ó d ; estos patrones pueden obtenerse mediante la utilización de difractómetros. Estos difractómetros nos proveen información equivalente a la obtenida mediante películas usando la cámara de Debye-Scherrer.

Figura 27.

Vectores de red (a,b,c), ángulos (α,β,γ) y fases (A,B,C) en la celda unitaria.



La caracterización de la estructura periódica que presentan los materiales estudiados por difracción de rayos x se realiza, en forma simplificada, mediante la descripción de la celda unitaria. Los parámetros que definen dicha celda son la longitud de sus ejes (a,b,c), los ángulos (α,β,γ), el grupo espacial (simetría del cristal) y posiciones (x,y,z) de los átomos que constituyen la fórmula mínima. La traslación, en todas las direcciones del espacio, de dicha celda permite conocer la estructura periódica completa del material en estudio [6].



Esta técnica, de naturaleza no destructiva, ha mostrado ser una herramienta analítica muy útil para:

- Identificación de fases cristalinas
- Análisis cualitativo y cuantitativos en mezclas
- Determinación de diagramas de fases
- Refinamiento de estructuras cristalinas por el Método de Rietveld
- Determinación Ab initio de estructuras cristalinas utilizando radiación sincrotón y neutrones
- Estudio de reacciones de estado sólido in situ; por ejemplo: estudios en función de la temperatura, la presión, etc.

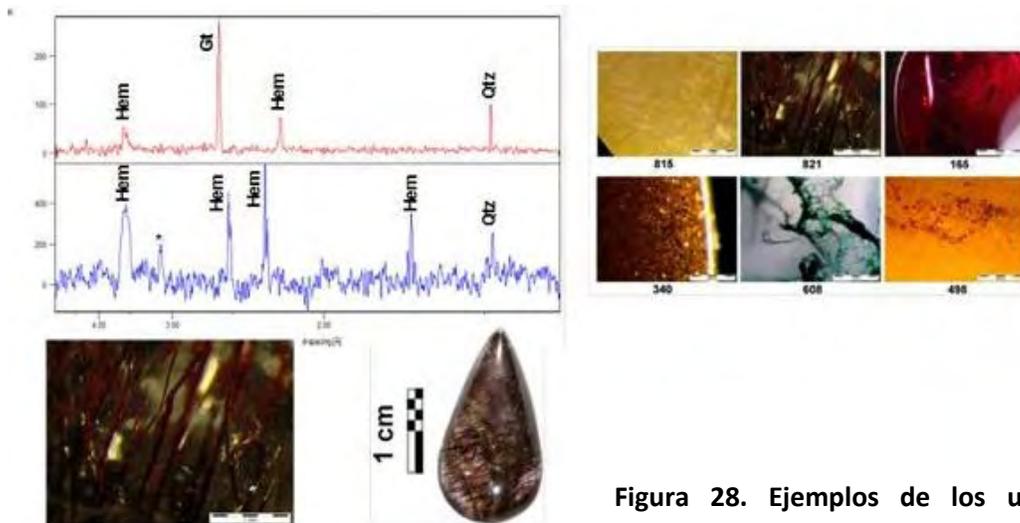
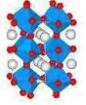


Figura 28. Ejemplos de los usos de la difracción de Rayos X.

El análisis sistemático de los corrimientos de las reflexiones y variaciones en el ancho e intensidad de las mismas, permite extraer información adicional de los materiales bajo estudio; en particular relacionada con tensiones residuales, tamaño de cristal, expansión térmica, orientaciones preferenciales, concentración de impurezas o dopantes, dislocaciones o desorden, etc [46].

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [47].



$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Ecuación de Bragg)}$$

Ecuación 2.

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre planos de la red cristalina y n es un número entero. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición.

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Ecuación 3.

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. La **figura 29** muestra un ejemplo de un ángulo privilegiado de difracción (hacia la derecha con un ángulo de 45°)

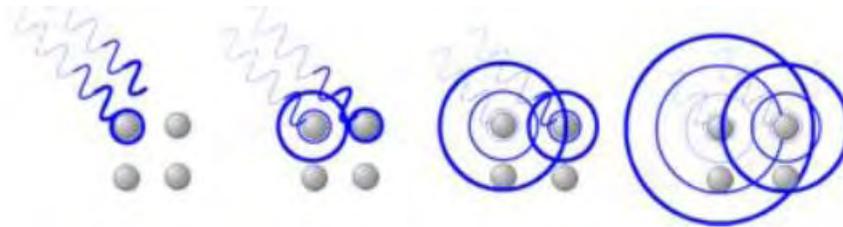


Figura 29. La radiación dispersada por los átomos interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

En este trabajo se utilizó la difracción de rayos X para polvos. La información que se puede obtener directamente de esta técnica es sobre la estructura cristalina de los materiales, sus distancias interplanares, planos de difracción y parámetros de red asociados a su estructura cristalina. Es posible identificar soluciones sólidas en el material estudiado debido a que durante su formación, la adición de átomos dentro de la estructura cristalina principal se ve distorsionada y sus parámetros de red cambian considerablemente, lo que da como resultado un desplazamiento (de igual magnitud 2θ) para todas las señales de difracción, este puede ser evaluado mediante un estudio de refinamiento de estructura cristalina utilizando el método Rietveld, sin embargo ese no es el objetivo de este trabajo de investigación. También es posible obtener información de tamaño de partícula “ τ ” en materiales nanométricos utilizando un factor de forma (shape factor) para correlacionar el tamaño de las partículas submicrométricas a través de la ecuación de Scherrer [48].

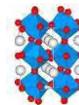
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 4.

K = factor de forma (típicamente 0.9)

λ = longitud de onda de la radiación X

β = Ancho a la mitad de la máxima intensidad del pico de difracción principal



Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld

El método de Rietveld para refinar estructuras cristalinas a partir de difracción de rayos produce información cuantitativa detallada de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración, del tamaño promedio de cristal y de las micro deformaciones en cada fase [49].

Esta información es básica para interpretar las propiedades del material. Por ejemplo, la dureza de un material depende del tamaño del cristal y de la concentración de las fases involucradas [50].

Desde el descubrimiento de la difracción de rayos X para materiales cristalinos por M. von Laue, se aplicó esta técnica para caracterizar las diferentes fases presentes en un material [51]. Lo primero que se observó es que a cada fase cristalina corresponde solo un difractograma de rayos X. Con esto, la cristalografía, ciencia que estudia los arreglos cristalinos en los sólidos, tuvo (y tiene) un gran desarrollo. Con el conocimiento generado sobre la estructura cristalina de las diferentes fases se han desarrollado bases de datos que hoy en día se usan para la identificación de las fases presentes en cualquier material.

Una vez que la estructura cristalina de una fase es conocida, existe el interés de analizar su evolución con el tratamiento térmico o con otros parámetros que la modifiquen. Conocer esta evolución es importante porque de ello dependerá entender muchas de las propiedades de los materiales en donde la fase se encuentra inmersa. Como efecto del tratamiento térmico, los parámetros de red, que definen las dimensiones de la celda unitaria, pueden modificarse ligeramente, o las posiciones de los átomos en la celda unitaria, o la ocupación de los diferentes sitios, generando vacancias. Todos estos pequeños cambios pueden determinarse refinando la estructura cristalina.

Para refinar una estructura cristalina, se obtiene el difractograma de rayos X de la muestra que se está analizando para después identificar todas las fases presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas. Con esta información cristalográfica, que contiene parámetros constantes y parámetros variables (como los parámetros de red y las coordenadas de algunos átomos), y un modelo para el arreglo experimental, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental.

Como se mencionó anteriormente el refinamiento de Rietveld requiere un modelo inicial para una estructura cristalina a partir de la cual se calcula un perfil de XRD que puede ser obtenido. Para un tipo de estructura conocida, esto significa que es posible estimar un número razonable de parámetros que son necesarios refinar. [52]

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), micro estructurales (concentración, tamaño de cristal, micro deformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.).

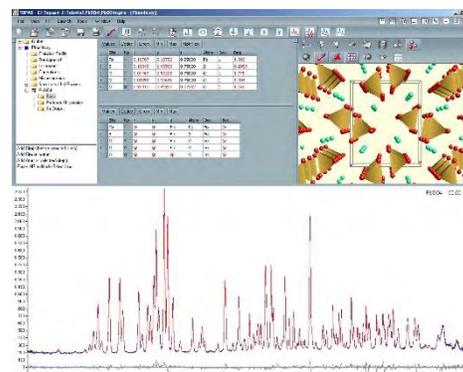
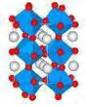


Figura 30. Ejemplo del análisis Rietveld.



Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por dispersión de energía (EDS).



Figura 31. Equipo de Microscopio Electrónico de Barrido. (MEB)

Microscopía Electrónica

La limitación de la longitud de onda de la luz visible en el microscopio óptico hizo que se buscaran nuevas alternativas para incrementar el poder de resolución del microscopio. El desarrollo del microscopio electrónico de transmisión usando una fuente de electrones con una resolución muy superior a los microscopios ópticos existentes, fue concebido inicialmente para poder analizar materiales en forma de polvos y de películas delgadas. Hoy en día, se han extendido esos análisis a diferentes materiales y geometrías. El único requisito para utilizar un microscopio con haz de electrones, es que el material posea propiedades de enlace que permita que los electrones incidentes interactúen con él. Así un vidrio, amorfo y con alta resistividad eléctrica, dificulta que los electrones entren a su volumen y se obtiene como consecuencia que los electrones primarios reboten, en forma similar cuando se refleja la luz que incide en un espejo [54].

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se basa en la interacción de electrones acelerados que inciden sobre una muestra, para liberar electrones secundarios. La energía liberada de cada electrón secundario es una característica de su enlace.

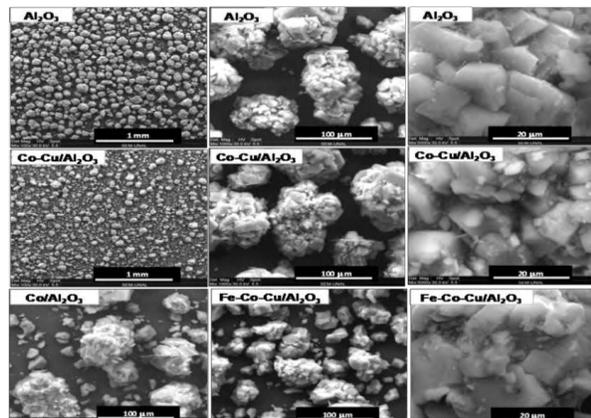
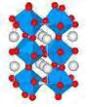


Figura 32. Imágenes de alta resolución que muestran algunos compuestos.

La configuración básica de un MEB, consiste en una columna al vacío en cuya parte superior contiene la fuente de electrones primarios acelerados. Estos electrones son concentrados por lentes magnéticas ubicadas a lo largo de la columna y deflactadas de forma controlada con campos electromagnéticos, para realizar un barrido sobre un área determinada del espécimen. Al chocar contra la muestra, se extraen electrones secundarios con la misma energía y son registrados por un detector, que convierte la señal a un potencial, la amplifica y envía a una pantalla para presentarla como una imagen. La información proveniente del MEB puede asociarse al objeto tridimensional a través de los factores de desviación utilizados en el sistema electromagnético del movimiento de barrido de los electrones. El MEB proporciona una imagen bidimensional en el plano xy , y las alturas corresponde a los potenciales asociados a las energías recolectadas de los electrones secundarios. Estos potenciales se presentan en la imagen con diferentes tonos de grises para simular una variación en la profundidad y por lo tanto, una representación más cercana a una imagen tridimensional [55].



La emisión de electrones secundarios está afectada por: La función trabajo de la superficie analizada, que depende de la composición y de la estructura cristalina; la energía o intensidad del haz incidente de electrones primarios; la densidad de la muestra, su influencia es menor y se reduce cuando hay efectos superficiales debidos a la contaminación; y la geometría de la superficie de la muestra, dependiendo si la superficie es cóncava o convexa.

Espectroscopia de dispersión de electrones (EDS)

Además de los electrones secundarios, es posible también obtener otro tipo de información, dependiendo de la energía incidente de los electrones. Por ejemplo, se pueden detectar electrones retro dispersados (electrones primarios rebotados), corrientes inducidas por defectos del material (EBIC Electron Beam Induced Current) y los rayos x emitidos o absorbidos (EDS, Energy Dispersion Spectroscopy). A continuación se presenta la importancia de esta última técnica cuantitativa implementada en el MEB.

Una de las consecuencias de hacer incidir electrones primarios sobre una superficie, con una energía superior a la necesaria para arrancar electrones secundarios de la muestra, es la de ionizar el átomo. Este proceso de ionización es un evento inelástico en el cual la energía del átomo aumenta. Esta alta energía alcanzada, da lugar a transiciones electrónicas acompañadas por la emisión de rayos x, provenientes de capas internas profundas para alcanzar el estado base del electrón.

La energía necesaria para ocasionar transiciones electrónicas es mayor, mientras mayor sea el número atómico del átomo. La longitud de onda emitida por el espectro característico de rayos x del material, representa una huella digital de los elementos presentes y un método para identificar la composición química y su distribución [56].

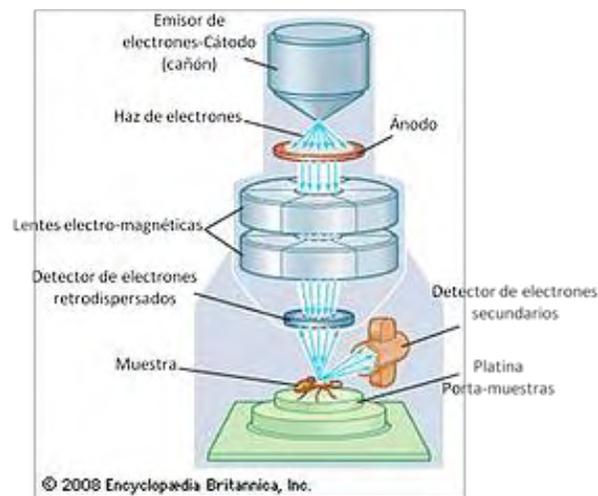
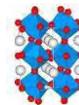


Figura 33.

Esquema que muestra la columna de electrones en un MEB.

Los rayos X emitidos son capturados por un detector de estado sólido (generalmente un cristal semiconductor de silicio) ubicado cerca de la zona de emisión para atrapar la energía del fotón, en forma selectiva, a través de un pulso de corriente. El detector cuenta normalmente con una ventana transparente con la longitud de onda de los rayos x que permite el paso exclusivo de esta radiación. De esta manera, es posible analizar un punto muy particular de la muestra, una línea de barrido o un área de mapeo para mostrar la distribución de los elementos sobre la muestra.

La técnica EDS permite cuantificar la composición de los sólidos a partir del espectro de rayos x obtenido y su cálculo es un proceso iterativo, entre las intensidades características observadas y las señales de fondo. Sin embargo, cuantificar la composición no es tarea fácil ya que es necesario considerar los siguientes aspectos: las



intensidades características obtenidas, los parámetros geométricos como el ángulo de incidencia del haz y el comprendido entre el detector y el voltaje de aceleración del haz de electrones primarios [57].

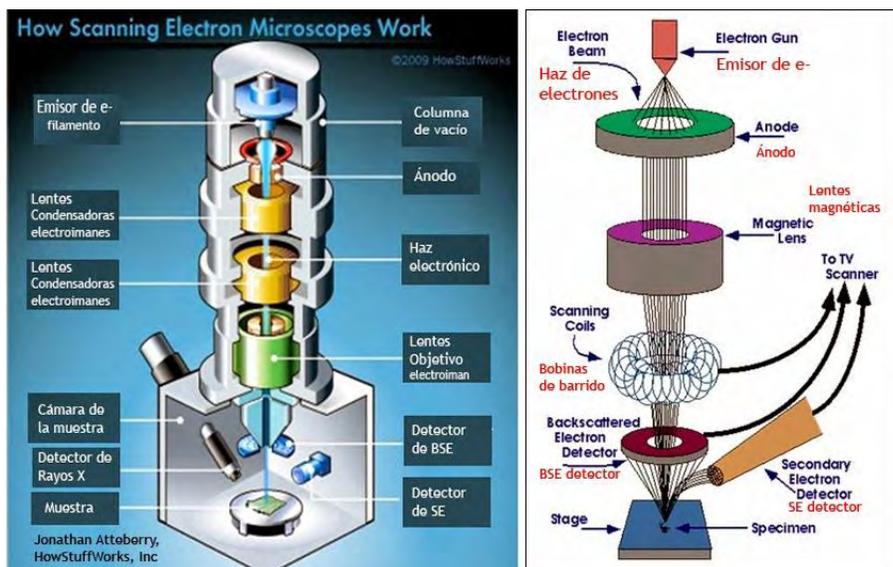


Figura 34. Partes que componen a un Microscopio Electrónico de Barrido.

- **Molienda y Conformación**

Una vez que se obtienen los polvos cerámicos deseados se debe realizar una molienda de estos para que estén homogéneos. Existen distintas formas para moler los polvos desde un mortero de Agatha hasta molinos eléctricos más sofisticados.

El objetivo de moler los polvos cerámicos es para disminuir el tamaño de partícula, deshacer aglomeraciones estas son un ensamble de partículas primarias que contiene una red de poros interconectados. Estas partículas se encuentran unidas entre sí por diferentes fuerzas superficiales (electrostáticas, Van der Waals, capilaridad) y disminuir el grado de porosidad que nuestro material pueda presentar, con ayuda de fuerzas externas (molienda) se pueden llegar a desorganizar los aglomerados haciendo que el tamaño, la distribución y la morfología de las partículas tengan una influencia positiva en la densificación del material cerámicos, esto es muy importante ya que todos estos factores repercutirán después al hacer mediciones de parámetros eléctricos que se quieran conocer en el material [6].

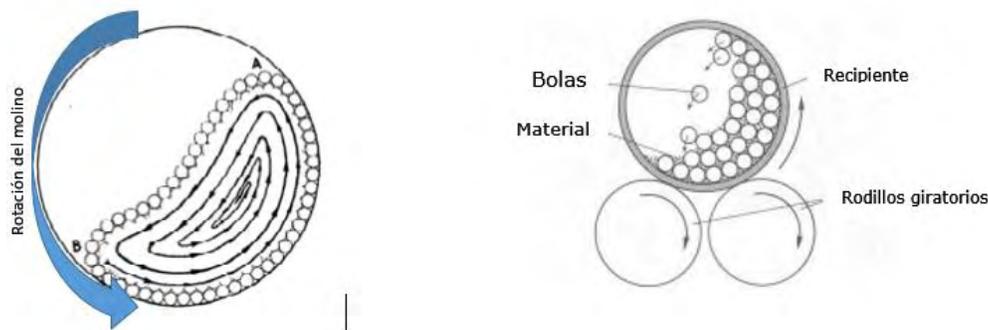
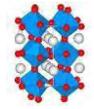


Figura 35. Esquema de molienda del polvo cerámico.



Sinterización

La definición general para el proceso de sinterización es: “Sinterizado es un tratamiento térmico para alcanzar partículas en una estructura coherente predominantemente sólida, a través de fenómenos de transporte de masa que casi siempre ocurren en escala atómica. La unión conduce a mejorar la resistencia y disminuir la energía del sistema”.

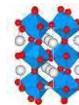
La densificación de un cerámico de partículas compacto es conocida técnicamente como sinterizado, en el proceso de sinterización, las partículas se combinan por difusión a altas temperaturas, pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se va a sinterizar (fundamentos de la ciencia e ingeniería), es esencialmente la remoción de los poros que se encuentran entre las partículas iniciales (esto casi siempre viene acompañado de un encogimiento del componente), combinado con el crecimiento unido a un fuerte enlace entre las partículas adyacentes[58].

Los criterios siguientes deben ser satisfechos para que el sinterizado ocurra:

- Se debe tener presente un mecanismo para el transporte de materia
- Se debe disponer de una fuente de energía que active y sostenga ese transporte de materia

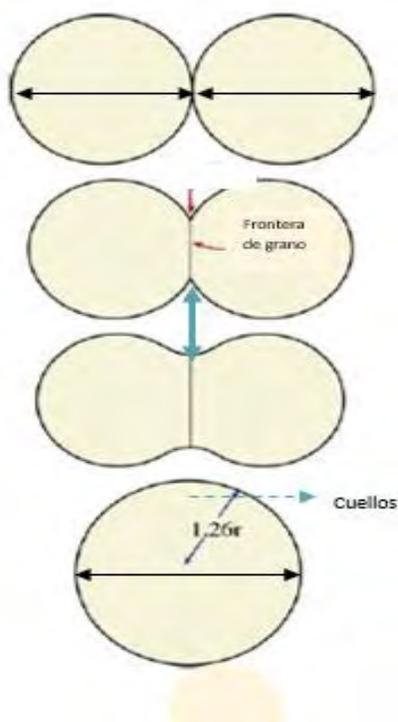
Los mecanismos primarios para el transporte de materia son difusión y flujo viscoso. Siendo el calor la fuente de energía que mantendrá el transporte de materia. Este se da por los gradientes de energía existentes entre las partículas y la diferencia de tensiones superficiales en las mismas. (intro. A los materiales cerámicos Rocha Rangel) El proceso de sinterización es un proceso irreversible en el que participan muchos factores. Los tres fenómenos básicos que ocurren durante este proceso son: la formación de cuellos, la contracción de poros y el crecimiento de granos, los cuales se originan debido a la disminución de la energía libre de las superficies, en las fronteras de grano y en las fases. Se puede dar un seguimiento al proceso por mediciones de densidad, contracción, relación del tamaño de cuello entre granos, entre otros [59].

Las teorías para explicar la sinterización en estado sólido suponen condiciones ideales de tamaño homogéneo de partícula con puntos de contacto que sinterizan isotérmicamente y utilizan un modelo de dos esferas para representar las etapas (**Figura 36**).



Primera etapa, de adhesión: cuando las partículas entran en contacto puntual.

Etapa inicial del sinterizado: consiste en un crecimiento rápido de cuellos entre las partículas y un aumento en la resistencia del cuerpo, durante el calentamiento.



- a) Adhesión: contacto puntual
- b) Etapa inicial: crecimiento de cuello (tiempo breve)
- c) Etapa intermedia: densificación, crecimiento de cuello (tiempo largo)
- d) Etapa final: Total coalescencia de las esferas

Figura 36. Etapas del proceso de sinterización.

Las figuras b y c ilustran los perfiles de un cuello a varios niveles de densificación. En un material cristalino crece una frontera de grano para sustituir la interfase inicial sólido-vapor.

Etapa intermedia: al prolongar el calentamiento, los poros se contraen (disminuye el área superficial) desarrollan una geometría casi cilíndrica e interconectada y forman una estructura abierta. Existe densificación, pues la distancia entre los centros de las partículas disminuye y la contracción se presenta, por la difusión de átomos en el seno de la partícula (o en el volumen) desde las fronteras de grano hasta la superficie del poro.

Etapa final: Este es un proceso lento. Está caracterizada por el crecimiento de grano, el sellado, redondeo, aislamiento y disminución del número de poros. En esta etapa la densificación depende de la velocidad de contracción del poro, por lo que una mayor difusividad de la frontera de grano resulta muy favorable. La mayoría de los materiales se sinterizan a densidades aproximadamente al 92% de la teórica [6].

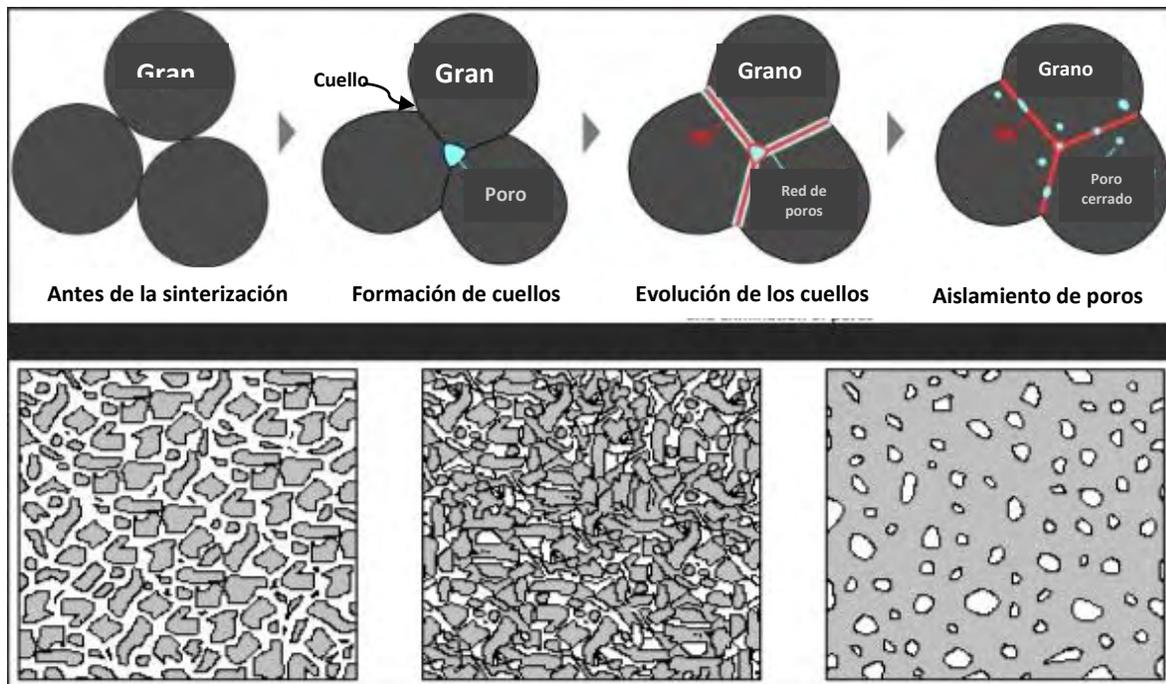
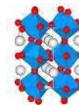


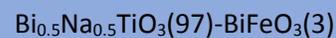
Figura 37. Etapas del proceso de sinterización. Antes del proceso se encuentran los granos independientes con la existencia de un contacto puntual, durante la sinterización inicia la formación de cuellos entre los granos, al prolongar el calentamiento hay una evolución de los cuellos compactándose así los poros. En la etapa final, hay un crecimiento de grano, un aislamiento y disminución del número de poros.

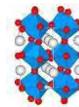


CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá toda la parte experimental desde la parte de síntesis, hasta todo el tratamiento que se le da al polvo cerámico para poder así empaquetarlo en forma de pastilla con ayuda de una prensa uniaxial para que de esta forma nos pueda ser útil para medir las propiedades eléctricas que nos interesa conocer en nuestro material con ayuda de distintos equipos en el laboratorio.

Lo materiales sintetizados son:





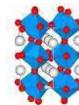
Metodología Experimental.

Síntesis mediante el método “Pechini”

Se sintetizaron polvos de las soluciones sólidas: $(1 - x) (\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}) \text{TiO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.05, 0.07$ y 0.1 mol).

Se usaron como precursores: nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 98+%, PM = 404 g/mol), nitrato de bismuto (III) pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PM = 485.07g/mol, Sigma-Aldrich 98%), ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$, PM = 210.14g/mol) y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Sigma-Aldrich, $\rho = 1.11$ g/mL, PM = 62.07g/mol), Nitrato de Sodio NaNO_3 , PM= 84.999 g/mol, Sigma-Aldrich 99.9%, Isopropóxido de titanio (IV), $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Sigma-Aldrich 97%, PM=284.22 g/mol. Para las síntesis de polvos de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3$ se prepararon disoluciones de la manera siguiente:

1. En un vaso de precipitados de 50 mL se mezcló ácido cítrico y etilenglicol, en una relación molar 1:4:16 (ácido cítrico: etilenglicol).
2. En otro vaso de precipitados de 50 mL se mezcló nitrato de hierro, nitrato de bismuto, nitrato de sodio se disolvieron en agua y etilenglicol hasta formar una disolución homogénea.
3. Cada una de las disoluciones preparadas se colocan en una parrilla de calentamiento, en agitación constante, a una temperatura entre 70° y 80°C , hasta disolver por completo la sal metálica correspondiente y el ácido cítrico, en el volumen requerido de etilenglicol.
4. Las dos disoluciones se mezclaron y se siguió calentando a una temperatura entre 100° y 110°C por 24 h aproximadamente, hasta observar la formación de una resina polimérica (formada a consecuencia de la evaporación del etilenglicol en el seno de la reacción).
5. La resina polimérica formada, se introdujo en una estufa a 300°C , por 2 h, para eliminar el etilenglicol que no reaccionó y también de esta forma hacer una pre calcinación del material donde se hace la pirolisis, finalmente la resina carbonizada se molió en un mortero ágata, y los polvos se colocaron en una charola de alúmina para ser calcinados en una mufla (thermolyne 46100) a 800°C , durante 2 h.
6. Una vez obtenidos los polvos éstos se molieron nuevamente en el molino de bolas, de esta forma se obtuvo un polvo de textura fina.
7. Con los polvos se conformaron pastillas de 11 mm de diámetro por 1 de espesor, utilizando un prensado uniaxial. Para cada temperatura de síntesis fue requerida una presión igual todas alrededor de 5 Ton. Se buscó la temperatura y tiempo óptimos de sinterización. Con tiempo de 1 hora y temperaturas entre 950°C y 1000°C .



a) Mezcla de cationes Bi^{3+} , Na^{+} , Ti^{4+} y Fe^{3+} en agitación.



b) Solución de cationes en agitación y calentamiento.



c) Cambio en la coloración de la solución, indicando la formación de la resina polimérica.



d) Evaporación de los disolventes orgánicos.



e) Resina polimérica después de un tratamiento térmico de 300°C por 1 hora.

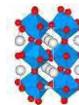


g) Polvos cerámicos.



f) Calcinación de resina a 800°C por 2 horas.

Figura 38. Síntesis por el método Pechini.



Molienda

A cada muestra se le llevó a cabo un tratamiento de molienda, el polvo se mezcló con alcohol y las bolitas de zirconia en un molino Fritsch, modelo pulverisette 6, durante 12 horas a 200 revoluciones por minuto (figura 39). Con el fin de homogenizar el tamaño de grano y deshacer los cúmulos que se pudieran llegar a formar cuando se hace la síntesis.



Figura 39. Molino planetario Fritsch, modelo pulverisette 6.

Sinterización

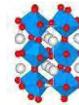
El polvo cerámico que se obtuvo, con una fase, se compacta en forma de pastilla aplicando una presión de 5 toneladas, con ayuda de una prensa Specac (Figura. 40), después se les dio un tratamiento térmico de 1000°C durante 1 hora con una rampa de calentamiento de 7°C/min. Una vez realizado este procedimiento, se midió la densidad de las pastillas mediante el método de Arquímedes y se determinó el porcentaje de densificación de las pastillas. Posteriormente se les hizo un análisis mediante microscopia electrónica de barrido (el modo preparación de la muestra y especificaciones del microscopio empleado se describen a continuación).



Figura 40. Prensa Uniaxial Specac.



Figura 41. Pastillas cerámicas obtenidas después del tratamiento térmico a 1000°C.



Densidad Método de Arquímedes:



La densidad experimentalmente se midió de una pastilla se utiliza el método de Arquímedes, el cual consistió en la medición de la masa de la pastilla en dos medios diferentes bajo condiciones normales de presión y temperatura, primero en aire y después en una sustancia de referencia, en este caso agua desionizada [60].

Ecuación 5.- Cálculo de la densidad experimental.

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

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

Figura 42.

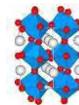
Balanza analítica Mettler Toledo con adaptación para realizar mediciones de densidad de pastillas.

Determinación de la densidad experimental de los polvos obtenidos.

La densidad de los polvos se midió mediante Picnometría [61], se utilizó como líquido de desplazamiento tetracloruro de carbono (CCl₄, grado espectroscópico, con PM = 153.82 g/mol y $d = 1.584$ g/cm³) y una cantidad de polvo cerámico mayor a 1g, para obtener una mayor exactitud. Se usó un picnómetro de 25 mL y cada una de las determinaciones se realizó por triplicado. El promedio de éstas, corresponde a la densidad final del polvo.

A continuación se describe el procedimiento, mediante el cual, se llevaron a cabo cada una de las mediciones.

- 1.- Se pesó el picnómetro limpio, vacío, seco y con tapa, hasta obtener un peso constante.
- 2.- El picnómetro se llenó con tetracloruro de carbono (CCl₄) hasta el esmerilado, se tapó y pesó varias veces hasta obtener un peso constante.



3.- El polvo, previo a las mediciones, se molió en un mortero ágata y se colocó cuidadosamente dentro del picnómetro, éste se tapó, y pesó nuevamente hasta obtener un peso constante.

4.- El picnómetro con el polvo, se llenó con tetracloruro de carbono aproximadamente a la mitad, y se colocó en un desecador al vacío durante de 2 horas para eliminar las burbujas de aire dentro del polvo. El picnómetro fue retirado del desecador hasta cesar el burbujeo.

5.- El picnómetro nuevamente se llenó hasta el esmerilado, se tapó y pesó hasta obtener un peso constante. Finalmente, la densidad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \rho_{CCl_4} \frac{m_s}{(ml + m_s + m_{ps})} \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 6.}$$

Dónde:

ρ_s es la densidad del polvo.

ρ_{CCl_4} es la densidad del tetracloruro de carbono, a la temperatura a la cual se efectuó la medición de densidad.

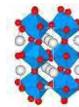
m_s es la masa del sólido.

ml es la masa del líquido obtenido de la calibración del picnómetro.

m_{ps} es la masa de la muestra, después de haberla introducido al desecador.



Figura 43. Picnómetro de vidrio con tapón.



- **Difracción de Rayos-X**



Figura 44. Porta muestra de vidrio para Difracción de de Rayos X.

Los polvos cerámicos se caracterizaron mediante difracción de rayos X de polvos. A cada medición se realizó en un intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, en el cual aparecen las difracciones principales características de la fase cristalina (BNT). Las mediciones se llevaron a cabo en un voltaje de 30kV y 40 mA, a un tamaño de paso 0.0166998° y a una velocidad de rotación de la muestra de 30 rpm. El tiempo de análisis en todos los casos fue de 60 minutos.

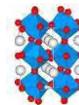
Las pastillas obtenidas de BNT-BFO se caracterizaron mediante difracción de rayos X: difractómetro Bruker D8 con ánodo de Cu (λ_{Cu} , $k\alpha=1.54 \text{ \AA}$) esto se realizó en el departamento de Materiales metálicos y cerámicos, en el área de difracción del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.

- **Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Las pastillas fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido marca (Jeol JCM-6000 PLUS), bajo un voltaje de 5-10 kV y distancia de trabajo entre 6 y 8 mm, para poder observar la morfología del material. Las pastillas fueron colocadas en porta-muestras cilíndricos de latón y adheridas con cinta de grafito. Las señales utilizadas en el análisis fueron electrones secundarios, estos se producen a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos de la muestra. Como son de baja energía ($< 50 \text{ eV}$) logran salir de la muestra los más superficiales. Proporcionan información acerca de la topografía de la superficie.



Figura 45. Equipo SEM Jeol JCM-6000 PLUS.



Refinamiento estructural de las muestras sintetizadas.

La estructura cristalina del BNT se refinó mediante el método de Rietveld, a través de una aproximación de parámetros fundamentales, para calcular el parámetro de red y el tamaño promedio de cristal de todos los compuestos. Para ello se empleó el programa TOPAS versión 4.230.

La contribución instrumental a los picos de difracción se determinó a partir de la medición de un difractograma del material de referencia LaB6-SRM660b, distribuido por el NIST. El perfil de emisión de rayos X Cu K α se modeló como el reportado por G. Hölzer [62]. Los parámetros que se refinaron incluyen términos de un polinomio para modelar el fondo; el parámetro de red; el ancho de un perfil Lorentziano para modelar el tamaño promedio de cristal.

Datos cristalográficos BNT

Grupo Espacial R3c (161)

a = 0.55006 nm

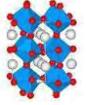
b = 1.34725 nm

Posiciones de los iones

Tabla 5 Datos cristalográficos iniciales

ión	x	y	z
Bi³⁺	0.0	0.0	0.273
Na¹⁺	0.0	0.0	0.273
Ti⁴⁺	0.0	0.0	0.009
O²⁻	0.126	0.332	0.0833

Este método permite refinar forma y anchura de pico, y orientación preferida para derivar los patrones de difracción calculados. Ya que el patrón de difracción derivado sea casi idéntico a los datos de la muestra no identificada, se obtienen varias propiedades pertinentes a esa muestra, incluyendo: información cuantitativa precisa, tamaño del cristalito, y factores de ocupación de sitio. El proceso de refinación de patrón es computacionalmente intenso, y requiere varios minutos para calcular resultados en mezclas multi-componente. A comparación de los métodos convencionales, el análisis Rietveld tiene la ventaja de no requerir estándares para lograr resultados precisos dentro del $\pm 1\%$. Antes de este avance, realizar análisis de fase cuantitativo en materiales complejos sin estándares usando difracción de polvos era casi imposible [63].



Mediciones eléctricas: permitividad dieléctrica y pérdidas eléctricas.

Los materiales cerámicos por si solos son no conductores, para poder lograr la “activación” de las pastillas cerámicas obtenidas es necesario llevar a cabo una polarización de nuestro material. Para poderlo hacer estas se deben de pulir a 1.0 mm, para poder hacer más fácil el uso de campos eléctricos bajos en relación al espesor que tiene la pastilla. Después se recubren las dos caras de la pastilla con pintura de plata y se les da tratamiento térmico de 600°C. Esto con la finalidad de realizar la caracterización eléctrica de las pastillas.



Figura 46. Pastillas cerámicas recubiertas con el electrodo de plata.

La permitividad dieléctrica se midió mediante un analizador de impedancias marca “Agilent 4294-A” (figura 48) con el cual se pasa una corriente eléctrica en la pastilla y se mide la frecuencia a la cual responde la cerámica. Se utilizó en conjunto, una mufla THERMOLINE esta nos permitió someter la muestra a temperaturas en un intervalo de 24° hasta 500°C y así poder determinar la permitividad dieléctrica, pérdidas dieléctricas y la Temperatura de Curie del material.

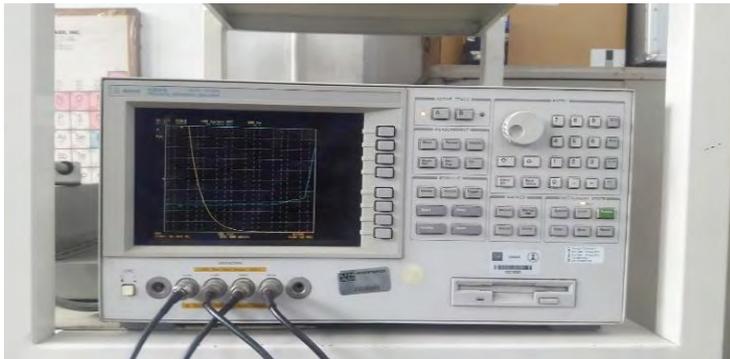


Figura 48. Analizador de impedancias marca “Agilent 4294-A”.

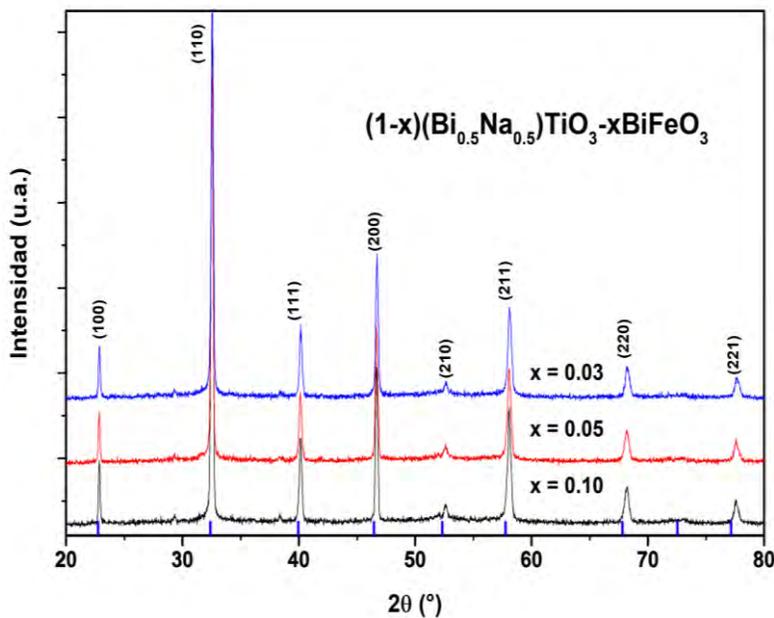


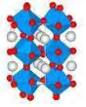
Figura 47. Mufla THERMOLINE acoplada al analizador de impedancias.

A continuación se muestran los resultados y el análisis de los datos obtenidos. (Permitividad dieléctrica y pérdidas dieléctricas).

Capítulo 4. Resultados y Discusión

En este capítulo se describen los resultados de la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos para este trabajo. Se encuentra dividido en varias secciones: síntesis y obtención de compuesto puro y soluciones sólidas, resultados del análisis por difracción de rayos X e identificación del compuesto (parámetro de red, corrimiento de máximos de difracción, etc.), imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (medición de los tamaño de grano), además del estudio de los medidas de densidad de los compuestos obtenidos (comparación entre el cálculo teórico y experimental) y por ultimo las medidas de Permitividad dieléctrica y Perdidas dieléctricas.





- Difracción de Rayos X

En este apartado se muestran los difractogramas obtenidos de los polvos policristalinos del sistema BNT y de la solución sólida BNT-BFO. La resina pre-calcinada (de una muestra representativa) que se obtuvo como producto de este método de síntesis se usó para dar seguimiento a la reacción química que estabiliza la formación de la fase tipo perovskita que se busca obtener. **La figura 49** muestra los patrones de difracción de rayos X de la resina calcinada, por dos horas a diferentes temperaturas; $t = 300^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ en intervalos de 100°C .

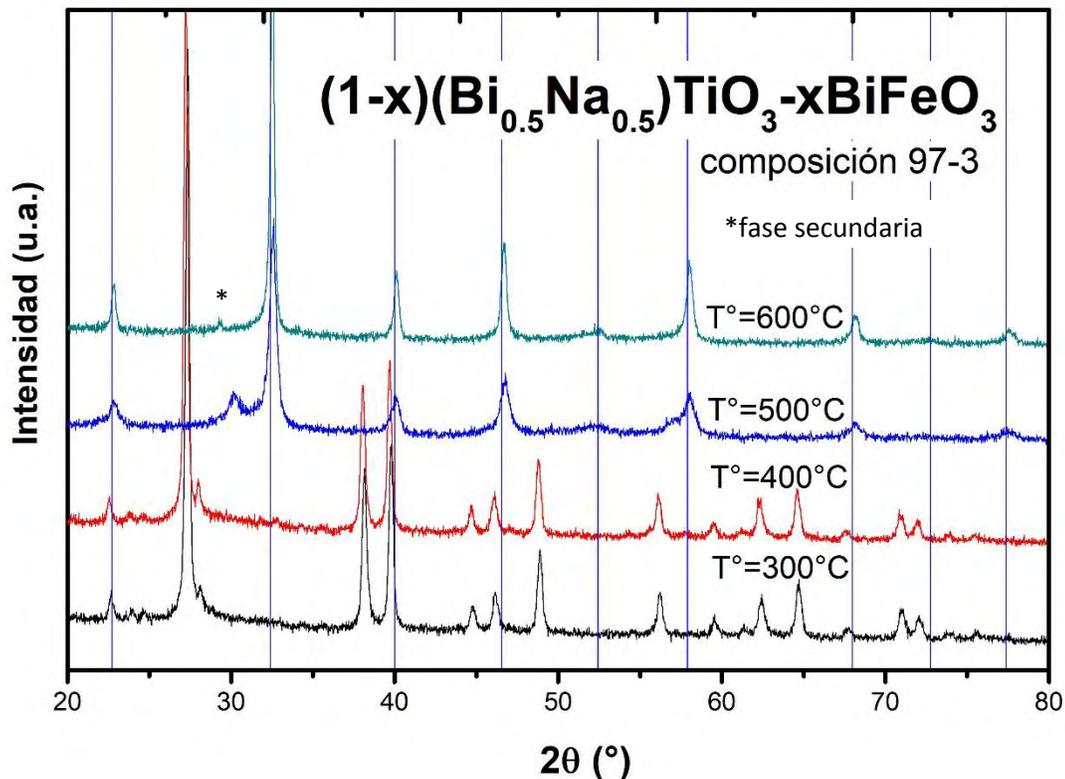


Figura 49. Difractograma del avance de reacción a diferentes Temperaturas de calcinación.

Se observó a 300°C la muestra aún no se forma el compuesto deseado BNT-BFO, conforme se fue elevando la temperatura de calcinación de los polvos se nota que los máximos de difracción cambian siendo estrechos, como se puede a notar a 500°C , al incrementar la temperatura 100°C ya se han obtenido los máximos de difracción característicos del material, observando presencia de fase secundaria en menor proporción. Al incrementar la temperatura de calcinación 800°C , se observó que la presencia de la fase secundaria se volvía prácticamente trazas en DRX, lo cual es esencial para poder medir las propiedades eléctricas de interés.

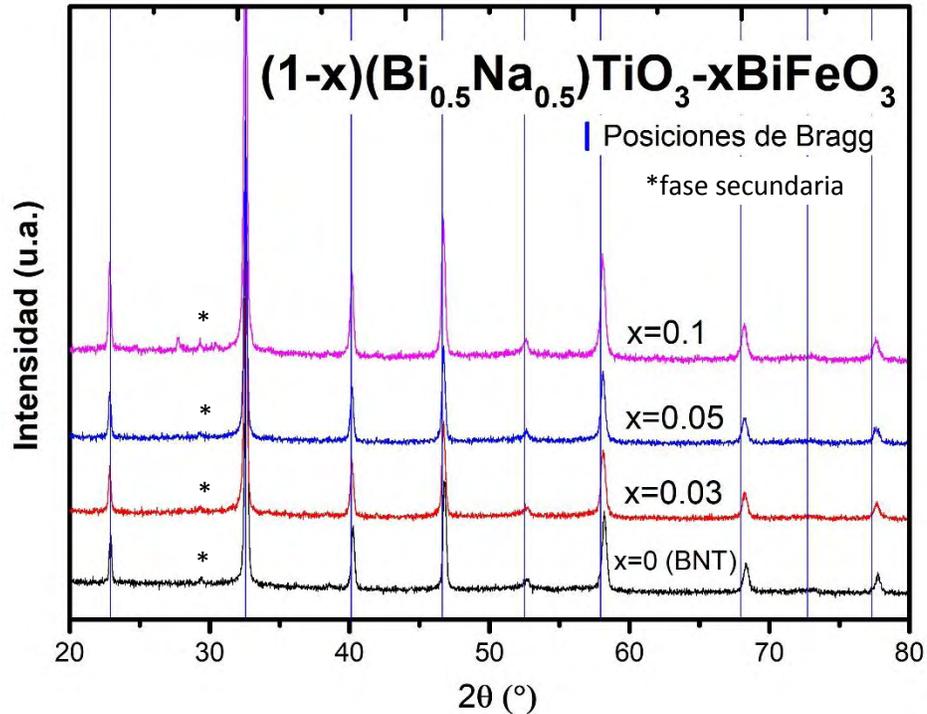
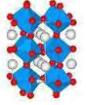


Figura 50. Difractograma de las soluciones sólidas en polvo sintetizadas por el método Pechini. Se observa que hay una fase tipo perovskita.

En la **figura 50** se muestra el difractograma correspondiente a los patrones de DRX de los polvos policristalinos del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - x\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.0, 0.03, 0.05$ y 0.10) (referidos en adelante solo como “BNT-BFO”). Se observó que las muestras presentan una estructura tipo perovskita, los máximos de difracción se compararon con las correspondientes posiciones de Bragg de la estructura tipo del BNT con simetría romboédrica, publicada en el PDF 01-089-3109. Se tomó como base la estructura del BNT y al no presentarse los máximos de difracción característicos del BFO, se identifica que los iones que lo conforman ingresan en la red del BNT.

- **Sinterización de BNT-BFO a 1000°C**

Una vez obtenidos los polvos deseados de BNT-BFO se hicieron pastillas de cada una de las composiciones, con ayuda de una prensa uniaxial. Las pastillas comprimidas se les dieron una sinterización en un horno de microondas.

Con este proceso el tamaño de grano crece, desapareciendo las porosidades de la muestra, obteniendo un material denso. Las propiedades de los electrocerámicos tienen una fuerte dependencia con el tamaño de grano, pues dentro de sus propiedades la frontera de grano y la porosidad principalmente son las responsables de pérdidas eléctricas [64].

Conociendo el radio de los cationes en nuestro sistema, se puede observar que tienen un radio iónico de los cationes similar lo cual permite que se intercambien los cationes en la estructura para formar la solución sólida deseada.

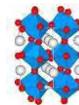


Tabla 6 Radio iónico de los cationes en la solución sólida.

Átomo	Estado de Oxidación	Número de coordinación	Radio Iónico
Bismuto	+3	8	132 pm
Sodio	+1	8	135 pm
Titanio	+4	6	60.5 pm
Hierro	+3	6	64.5 pm

En la tabla 7. Se muestran las posiciones atómicas de la solución sólida formada.

Tabla 7 Posiciones del BNT.

Átomo	x	y	z	SOF factor
Bi	0.0	0.0	0.273	0.5
Na	0.0	0.0	0.273	0.5
Ti	0.0	0.0	0.009	1.0
O	0.126	0.332	0.0833	1.0

Una vez obtenidas las pastillas se analizaron por DRX, para corroborar que las pastillas tuvieran la fase deseada.

En la figura 51-b) se muestran los patrones de DRX de las pastillas del sistema BNT-BFO sinterizadas en aire a 1000°C por 1 hora. Se observó la eliminación de la fase secundaria presente en los polvos policristalinos calcinados a 800°C por 2 h, además de que la forma (intensidad y ancho) de cada uno de los máximos de difracción presentan una mayor intensidad y a su vez son delgados, lo cual lo cual se asocia con un crecimiento en el tamaño de grano de cada una de las muestras.

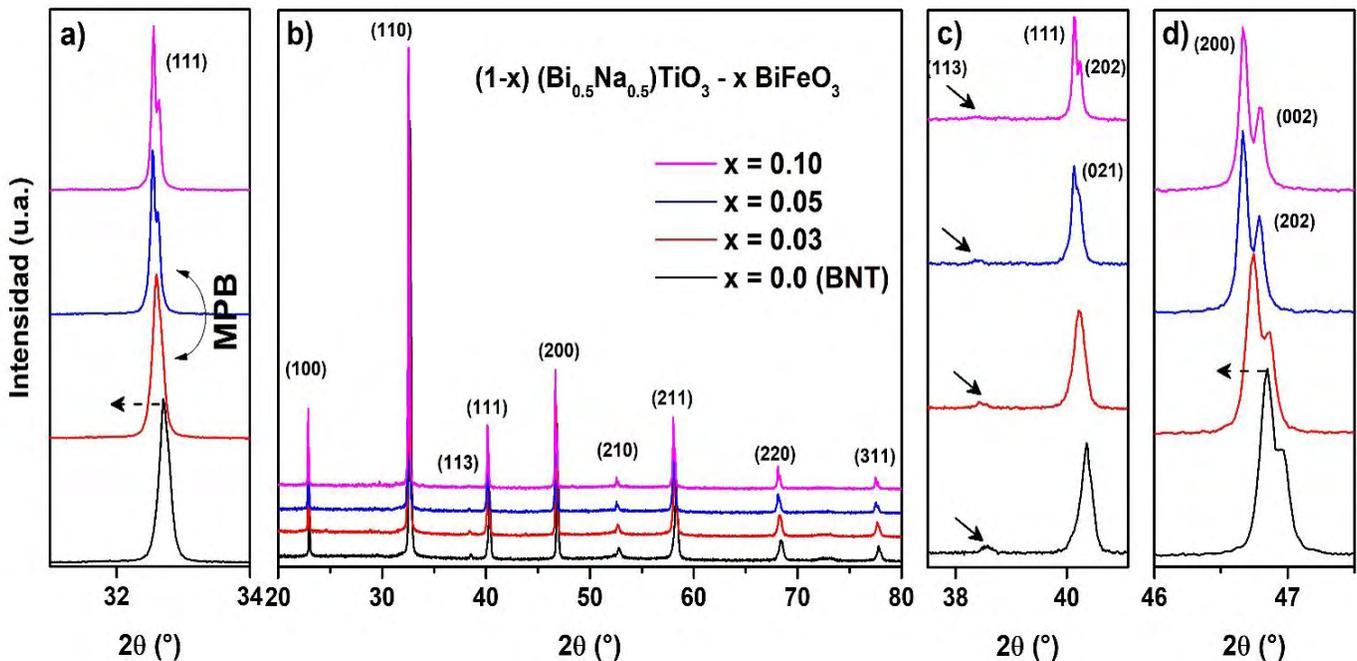
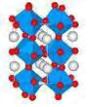
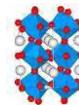


Figura 51. Difractograma de las soluciones sólidas en Pastillas obtenidas a 1000°C.

La figura 51-a) muestra un acercamiento al máximo de mayor intensidad en el intervalo $31^\circ - 34^\circ$ en la escala 2θ , se observó un corrimiento a ángulo menor lo cual se asocia con el aumento en el tamaño promedio del parámetro de red de la celda cristalina del BNT. En la figura 51-c) se realiza un acercamiento al intervalo $38^\circ - 41^\circ$ de 2θ , la presencia del máximo asociado con el plano (113) permite establecer que la fase romboédrica del BNT puro se mantuvo para casi todas las muestras cerámicas sinterizadas a 1000°C por 1 hora. En el caso de la composición $x = 0.10$ no se observa la presencia de este último máximo de difracción, por lo que esto se asoció a un cambio de fase en la estructural cristalina del BNT, el cambio propuesto es de romboédrica a tetragonal [66]. En la figura 51-c) se puede observar una tendencia similar, en la figura 51-a), lo cual nos reitera el aumento en el parámetro de red conforme aumenta la cantidad de BFO en la solución sólida, aunque para el caso de la muestras con $x = 1.0$ este máximo se asoció a otro plano. Estos resultados son comparables con los publicados en la ref. [65] lo cual permite establecer que la fase se mantiene en las tres muestras. En la última muestra se observó un cambio de fase asociado con la composición de la solución sólida.

Para obtener cierta información cuantitativa sobre el efecto de las características estructurales del material en función de la composición química, como los parámetros de red y el tamaño promedio de los cristales, se refinaron los patrones de DRX de todas las muestras mediante el método de Rietveld. La celda unitaria de las muestras que presentan una estructura romboédrica se modeló con la simetría descrita por el grupo espacial $R3c$ (No. 161), la cual presentó cierta proporción de una fase tetragonal se modeló con la simetría descrita por el grupo puntual $P4bm$ (No. 100).



Para tener una idea del ajuste entre los datos experimentales y los calculados, en la figura 52 a) y b) se muestran un par de ejemplos del perfil obtenido a partir del refinamiento para dos muestras representativas, a) $x = 0.03$ y b) $x = 0.10$.

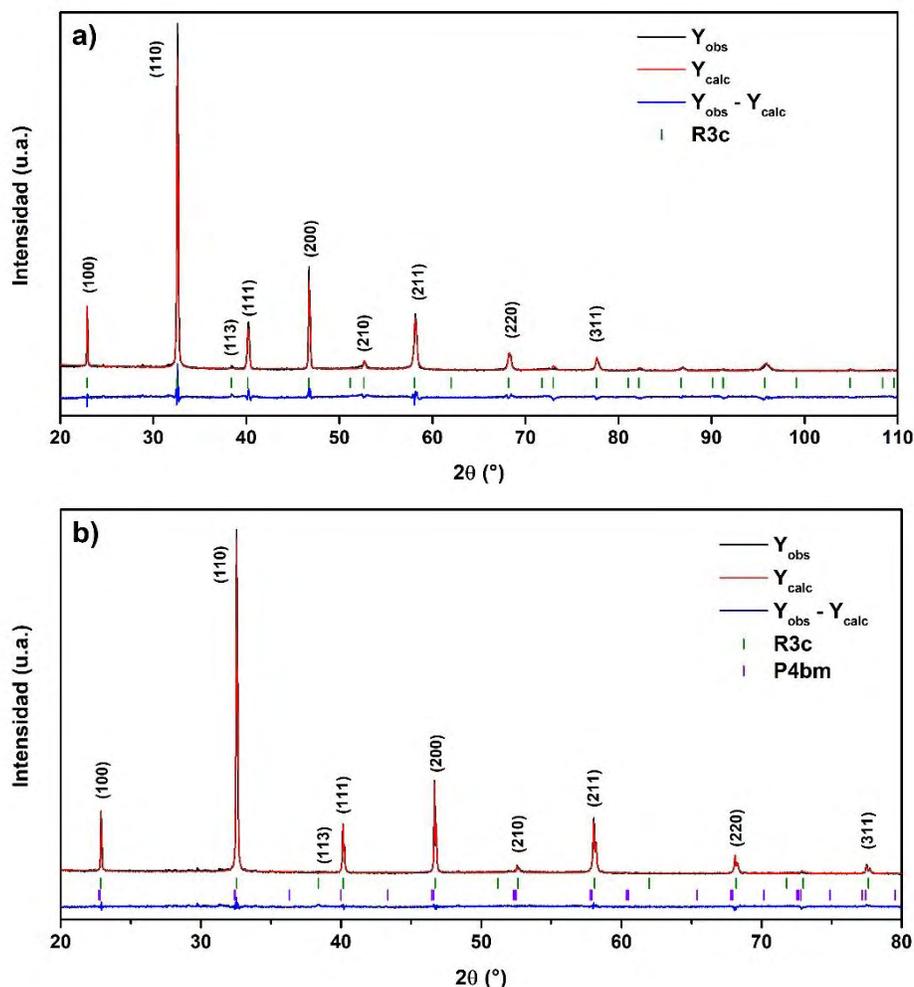
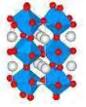


Figura 52. Perfil obtenido a partir del refinamiento para dos muestras representativas, a) $x = 0.03$ y b) $x = 0.10$.

A continuación, se presentan una tabla con los valores calculados del parámetro de red y tamaño promedio de cristalito (TPC en la tabla) a partir de los patrones de DRX de todas las pastillas sinterizadas del sistema BNT-BFO.

Tabla 8 Parámetros de red a partir del refinamiento Rietveld [52] para pastillas del BNT-BFO.

Muestra	a_{rom} (Å)	c_{rom} (Å)	TPC (μm)	R_{WP}	% Fases
BNT	5.493(2)	13.455(5)	1.004(4)	13.526	
BNT-BFO, $x = 0.03$	5.496(2)	13.474(2)	1.111(4)	11.470	
BNT-BFO, $x = 0.05$	5.505(1)	13.478(1)	1.301(1)	12.163	79.46% R3c
BNT-BFO, $x = 0.10$	5.507(1)	13.484(3)	1.393(3)	10.290	20.54% P4bm
	a_{tetr} (Å)	c_{tetr} (Å)			
	5.524(4)	13.894(1)	167(8)		



Los resultados indican que los parámetros de red a y c crecen conforme aumenta la cantidad de BFO en la solución sólida, lo cual es consistente con lo observado en los patrones de difracción en la Figura 51.

Las desviaciones estándar mostradas en el paréntesis en el texto se refieren a la variación del último dígito del valor reportado. En el caso de un parámetro refinado, los valores corresponden a los mínimos errores posibles con base en una distribución normal. Los valores de RWP se consideran apropiados para los alcances de esta investigación.

- **Microscopia Electrónica de Barrido**

La siguiente micrografía (figura 53) muestra la forma de los granos de las soluciones sólidas de $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BiFeO}_3$, para $(x=0.03, 0.05 \text{ y } 0.1)$. Las imágenes fueron tomadas con los electrones secundarios muestran el tamaño de grano cambia en función de x en la solución sólida, se puede observar que entre más cantidad de BiFeO_3 como el tamaño de grano aumenta ligeramente.

Micrografías de las cerámicas sinterizadas por el Método Pechini.

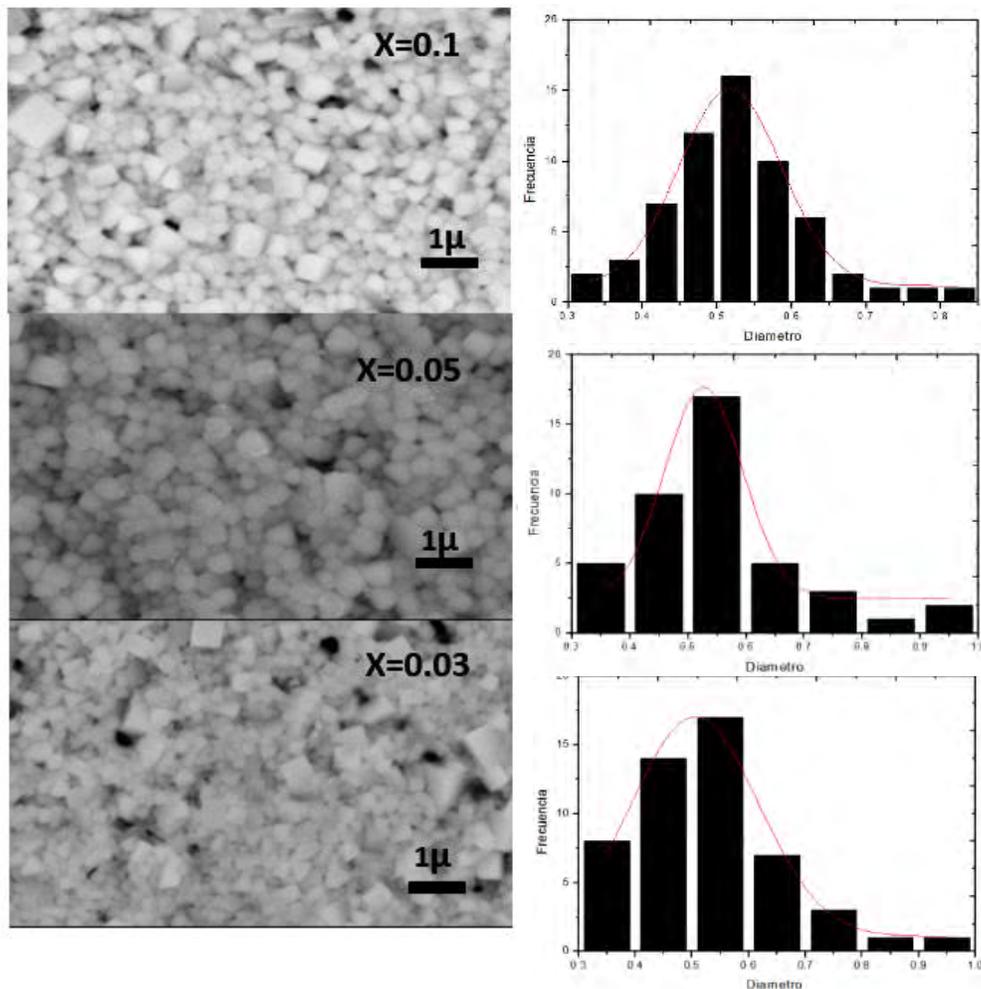
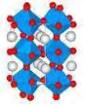


Figura 53. Micrografías de las pastillas sinterizadas a 1000°C por 2 horas. A) $x=0.1$, b) $x=0.05$ y c) $x=0.03$



En las micrografías se puede observar el tamaño de grano que en promedio es de 0.5 μm aproximadamente, sin presencia de fases secundarias. Las porosidades del material son mínimas, es decir, son materiales con una densificación alta, lo que concuerda con las medidas de densidad.

La **Tabla 9**. Muestra los porcentajes de densificación.

En cuanto al tamaño de grano son menores a una micra, esto provoca que haya más fronteras de grano, por lo que podría llegar a repercutir en las propiedades eléctricas del material.

Tabla 9. Densidad relativa y tamaño de grano de los materiales obtenidos.

Composición	% de densidad relativa	Tamaño de grano (micras)	Densidad Teórica
BNT9-BFO1	92.217%	0.5764	6.0391
BNT95-BFO5	94.421%	0.5554	6.0744
BNT97-BFO3	93.546%	0.5163	6.1645

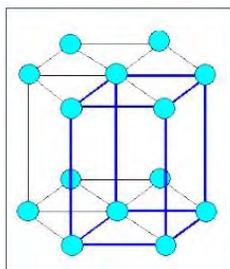
- **Densidad**

Con la finalidad de obtener el porcentaje de densificación de las pastillas analizadas. La densidad del material se calculó tanto teórica como experimentalmente. Para el cálculo de la densidad teórica se utilizó la Ecuación 7, a partir de sus parámetros de red y los pesos atómicos de cada espécimen en la solución sólida.

$$\rho_{teo} = \frac{zPM}{V_{celda}NA} \quad \text{Ecuación 7. Cálculo de la densidad teórica}$$

Dónde: se tiene que para la celda $z=6$, PM =Las masas molares del compuesto; V_c =volumen de la celda unitaria; NA =número de Avogadro (6.022×10^{23} iones por mol).

El volumen de la celda se calculó utilizando la fórmula de una estructura hexagonal:

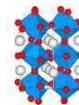


Hexagonal

Figura 54. Celda unitaria hexagonal.

$$\text{Ecuación 8. Volumen de la celda } V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Los cristales de celdilla romboédrica pueden ser descritos alternativamente mediante una celdilla hexagonal con un tipo de centrado particular (si el segundo nivel está desplazado 1/3 de celdilla hacia atrás, surge el tipo de centrado especial de la hexagonal que se describe como romboédrica).



- **Densidad de los polvos cerámicos**

La determinación de la densidad del material se realizó para los polvos obtenidos después de calcinar. Las densidades para cada polvo cerámico, fueron realizadas por el método picnométrico, es decir, se utilizó un picnómetro de Gay Lussac para tal efecto y con los datos obtenidos (densidad experimental ρ_m) se hizo la comparación con los datos de la densidad calculada (densidad teórica ρ_x).

Para el cálculo de la densidad experimental se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Ecuación 9: } \rho_{\text{muestra}} = \left(\frac{P_m - P_v}{P_{Tt} + (P_m - P_v) - P_{mTt}} \right) \rho_{Tt}$$

Donde:

ρ_{Tt} (densidad del CCl_4) = 1.548 g/cm³

P_v = peso del picnómetro vacío

P_m = peso del picnómetro con la muestra

P_{Tt} = peso del picnómetro con CCl_4 , que se empleó como líquido de desplazamiento. (CCl_4 J.T. Baker "PHOTEX" reagent for spectrophotometry)

P_{mTt} = peso del picnómetro contenido la muestra y el CCl_4 .

Los resultados obtenidos de las mediciones realizadas se muestran en la siguiente tabla:

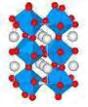
Tabla 10. Densidad experimental de los polvos cerámicos obtenidos.

Composición de la muestra	Densidad Experimental	Densidad Teórica
BNT9-BFO1	5.445(6)	6.0391
BNT95-BFO5	5.518(7)	6.0744
BNT97-BFO3	5.626(8)	6.1645

La diferencia en los valores de densidad experimental obtenidos se atribuye principalmente a que al realizar las mediciones el CCl_4 se evapora rápidamente, lo cual complica realizar las mediciones de manera óptima.



Figura 55. Esquema densidad experimental de polvos.



- **Densidad de pastillas (Método de Arquímedes)**

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



Ecuación 10.- Cálculo de la densidad experimental.

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

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

En la siguiente Tabla 11 se compara la densidad teórica calculada a partir de los índices de Miller de los difractogramas con la densidad experimental al utilizar el método de Arquímedes. Las mediciones se hicieron para las tres composiciones.

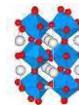
Figura 56.

Balanza analítica con acoplamiento para método de Arquímedes.

Tabla 11. Densidad de las pastillas obtenidas.

Solución Solida	Densidad Teórica (g/cm ³)	Densidad Experimental (g/cm ³)	% de densidad relativa
BNT9-BFO1	6.0391	5.569(4)	92.217
BNT95-BFO5	6.0744	5.840(4)	94.421
BNT97-BFO3	6.1645	5.764(5)	93.546
BNT	5.987	5.696(3)	95.1444

Las pastillas obtenidas mostraron un alto % de densificación >90%, lo cual es de suma importancia para poder medir las propiedades eléctricas que se quieren conocer en nuestro material. Así como también para el proceso de polarización de las pastillas cerámicas.



- **Análisis Termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método que permite obtener información sobre la masa de la muestra, en este método la masa de una muestra se mide a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura. Esta medición proporciona información sobre fenómenos físicos, como transiciones de fase, absorción y desorción; así como fenómenos químicos que incluyen quimio restricciones, descomposición térmica y reacciones químicas (por ejemplo, oxidación o reducción) [66].

Se realizó un análisis termogravimétrico a una de las muestras BNT95-BFO5 de la resina sintetizada por el método Pechini.

En la **figura 57** se observa el intervalo de temperaturas a la que se realizó la calcinación de la resina polimérica, desde la temperatura ambiente hasta llegar a 800°C, que es la temperatura de calcinación de los polvos cerámicos. La curva a) nos indicó el cambio en el peso de la muestra con respecto al aumento de temperatura, la pérdida de masa observada a 535°C se atribuye a el desprendimiento de CO₂ y H₂O. La curva b) se refiere al flujo de calor conforme aumenta la temperatura, de 500 a 560°C se observó que hay un flujo de calor de la muestra hacia el medio ya que las reacciones de combustión son exotérmicas, este intervalo coincidió con la pérdida de peso, durante la calcinación de la resina, después de esta temperatura, disminuyó hasta llegar a un punto estable después de 600°C. Después de este punto en las dos líneas la muestra está en el equilibrio, es decir, se ha logrado la calcinación de la parte orgánica de la resina, obteniendo los polvos sintetizados.

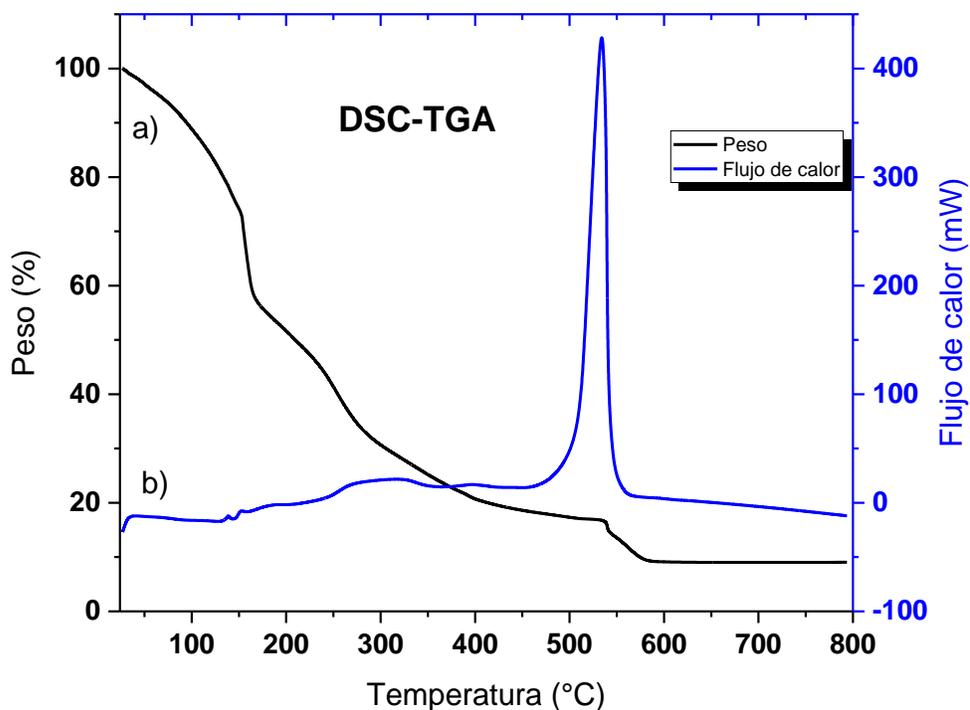
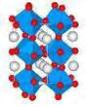


Figura 57. Análisis termogravimétrico de la resina del compuesto BNT97-BFO3 sintetizados por el método Pechini.



Medición simultánea DSC/TGA

DSC, es una técnica termo analítica en la cual la diferencia en la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura, de una muestra y referencia se mide como una función de la temperatura. Tanto la muestra como la referencia se mantienen a la misma temperatura durante todo el experimento. En general, el programa de temperatura para un análisis de DSC está diseñado de manera que la temperatura del porta muestras aumente linealmente en función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad de calor bien definida en el intervalo de temperaturas a analizar [67].

El siguiente termograma de la composición BNT9-BFO1 se observó que aproximadamente a 260°C un aparente cambio de fase en el material la cual se atribuye de la transición romboédrica a tetragonal.

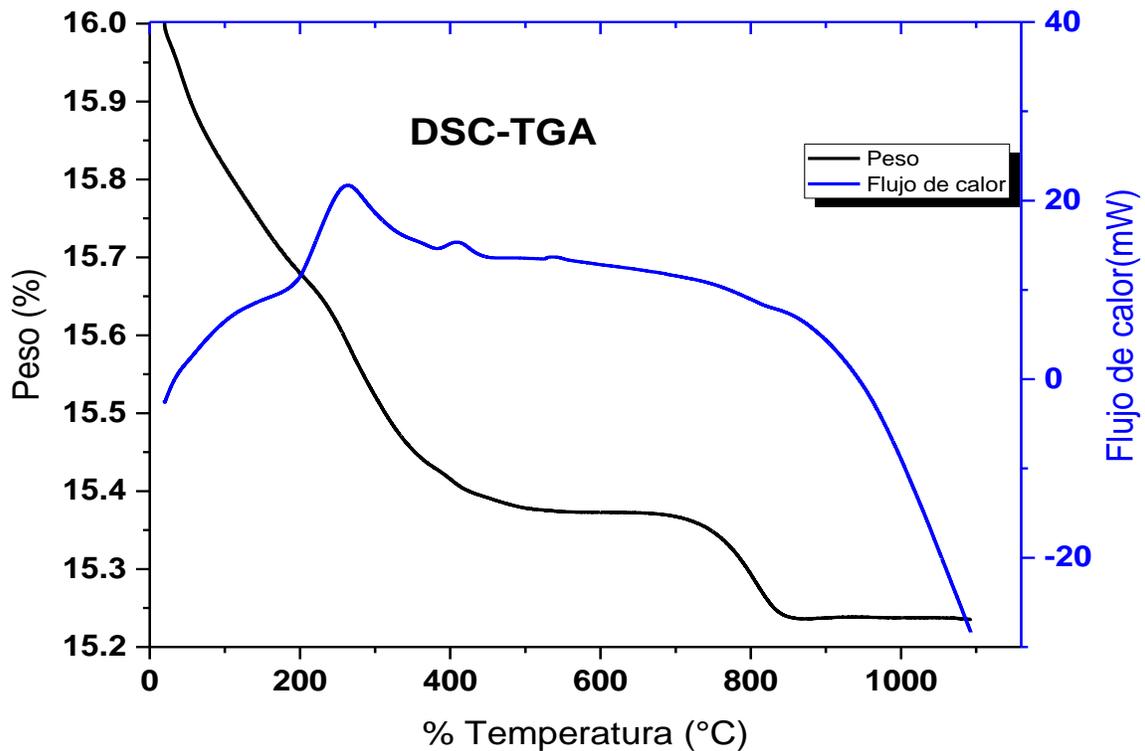
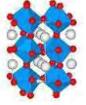


Figura 58. Análisis DSC/TGA para polvo BNT9-BFO1.



• Caracterización Eléctrica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización dieléctrica y espectroscopia de impedancia de las cerámicas BNT-BFO. Así mismo, se analiza el efecto que tiene el proceso de polarización en las propiedades finales del material. Mediante el estudio de las variables de la composición química, la frecuencia y la temperatura a la que se hicieron las mediciones.

Permitividad dieléctrica

La permitividad dieléctrica de los materiales electrocerámicos varía con respecto a diferentes características: estructura cristalina, frecuencia, temperatura, humedad y composición. La siguiente **figura 59** presenta la permitividad dieléctrica para las cerámicas (1-X) BNT-xBFO modificando la cantidad agregada de BiFeO₃ en la solución sólida. (x=0.03, 0.05 y 0.1).

Las frecuencias a las que se realizaron las mediciones van desde 1kHz hasta 1 MHz y la temperatura de análisis va desde los 24°C hasta los 500°C

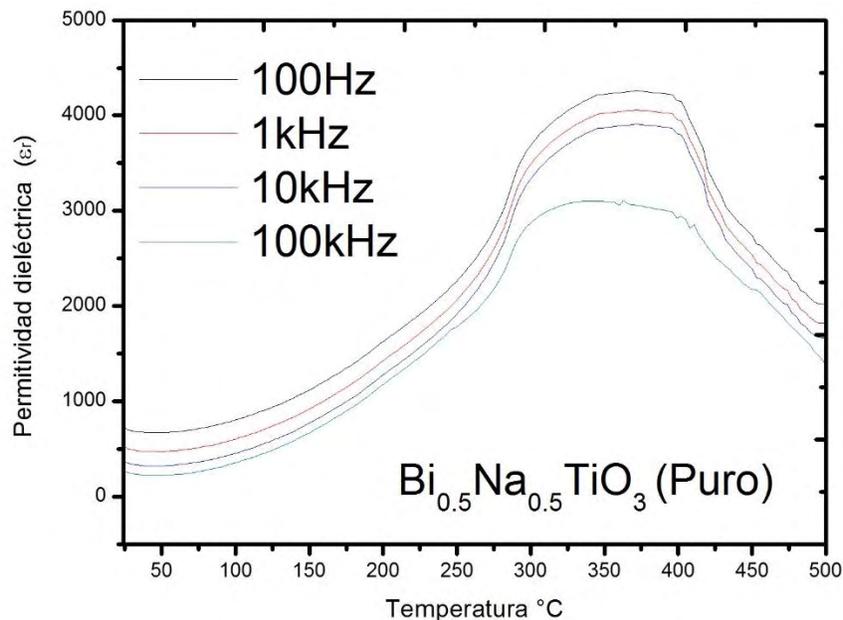
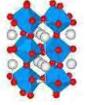


Figura 59. Permitividad del BNT puro

La permitividad dieléctrica del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, se midió también una pastilla de BNT puro bajo las mismas condiciones de síntesis de las cerámicas obtenidas, para así poder comparar más claramente las diferencias al agregar las cantidades de BiFeO₃.

En cuanto a las pastillas obtenidas de la solución sólida, el valor máximo de permitividad se refiere a la transición de fase de ferroeléctrico a paraeléctrico y se obtiene por el máximo de permitividad en función de la temperatura, llamada temperatura de Curie (T_c).

Los valores de permitividad dieléctrica fueron mayores a menores frecuencias, y disminuyó la permitividad a mayores frecuencias. Las curvas definen un cambio de fase de forma gradual. Esto se debe a que las contribuciones de cada uno de los granos son diferente, y al observar la contribución del sistema completo la vemos como una transición difusa.



En cuanto al máximo también se puede percibir que dependiendo a la frecuencia se irá desplazando. Teniendo no solo una transición difusa, sino una transición en función de las frecuencias. En todas las curvas se observa que existe una dependencia de la frecuencia con la temperatura lo cual se atribuye a un probable comportamiento relaxor.

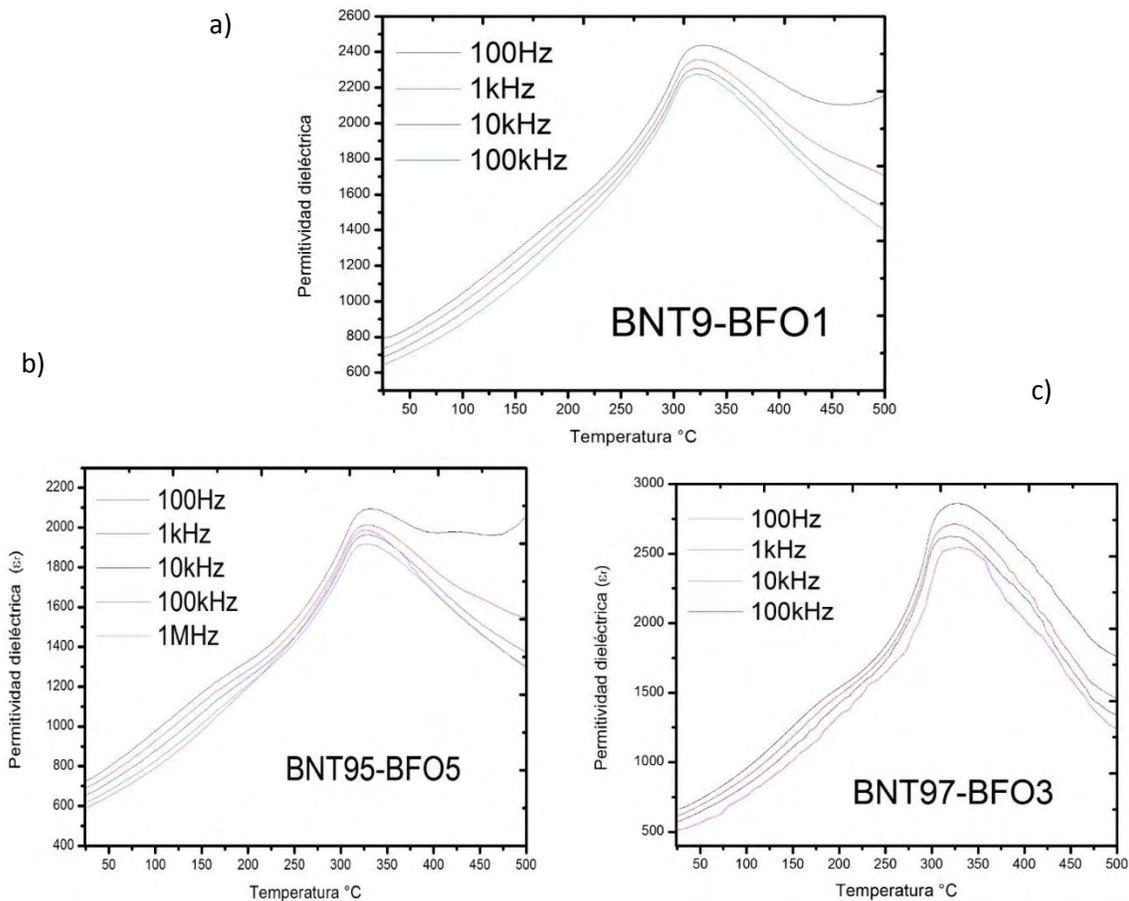


Figura 60. Curvas de permitividad dieléctrica en función de la Temperatura a) $x=0.1$ b) $x=0.05$ y c) $x=0.03$

El valor máximo de permitividad dieléctrica en $x= 0.03$, mostro un aumento, además se observaron dos transiciones de fase, esto concuerda con la bibliografía consultada [68].

A una mayor cantidad agregada de dopante BiFeO₃ se observó que la transición de fase mencionada ya no se logra percibir claramente.

La **figura 61** describe el comportamiento de la permitividad dieléctrica a 1Khz en cada una de las composiciones, los datos experimentales T_{R-T} y T_c permitieron establecer el efecto de la temperatura y la estructura de la muestra con respecto a la incorporación de BiFeO₃ en la red. Este mismo efecto ya ha sido observado en cerámicas del tipo BNT-BFO [69], estos presentan fenómenos muy parecidos. La amplitud del máximo de permitividad se relaciona a un probable efecto relaxor en las cerámicas.

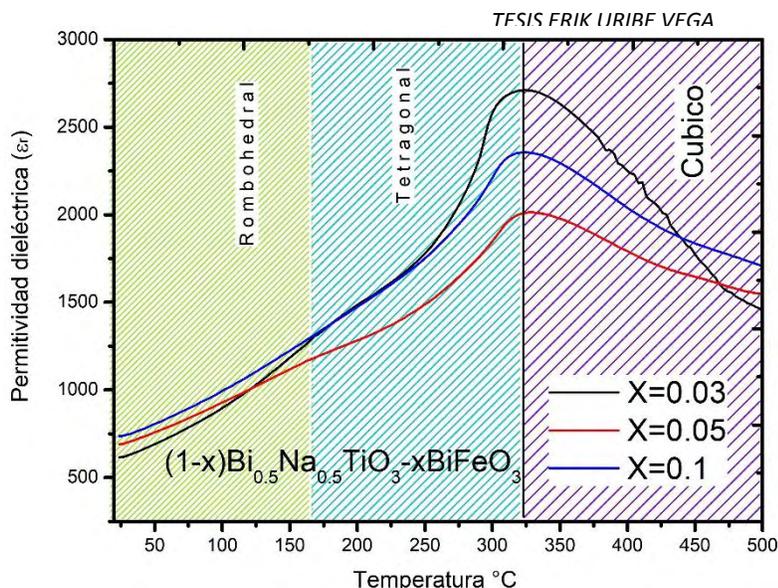
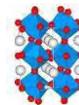


Figura 61. Permittividad de las tres composiciones a una frecuencia

En la **figura 62** se muestra la tangente de pérdidas del material, esta representa la relación que existe entre la corriente de conducción y su desplazamiento, a través del material, estas se mantuvieron, por debajo del 0.1% hasta antes del máximo de permitividad. La pendiente de la tangente de pérdidas disminuyó conforme avanzó la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (máximo de permitividad) y aumentó, con la temperatura del material.

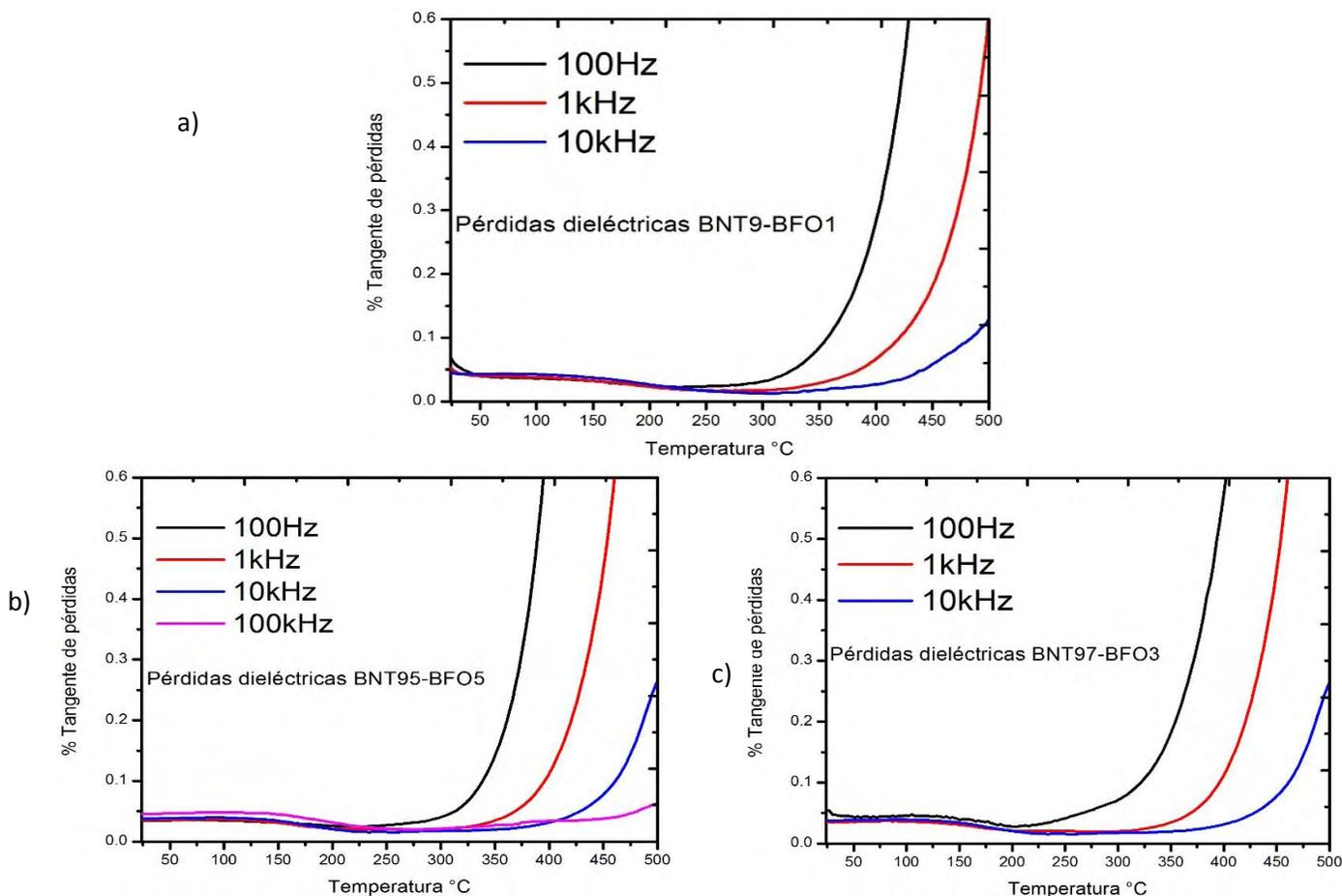
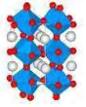


Figura 62. Pérdidas dieléctricas del material. a) $x=0.1$, b) $x=0.05$ y c) $x=0.03$



Ciclo de Permitividad dieléctrica Muestras Polarizadas.

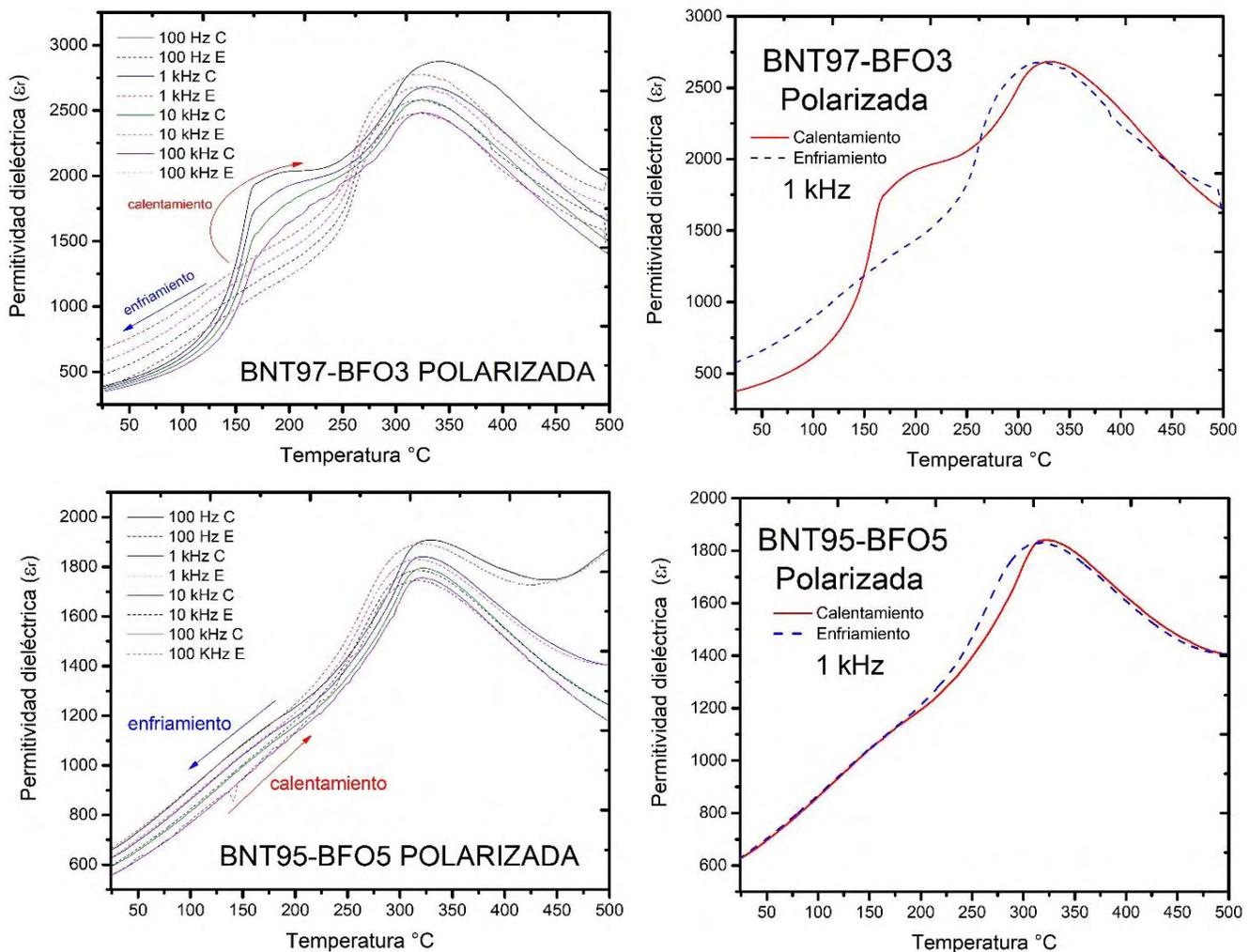
Una vez que se había medido la permitividad dieléctrica de las tres muestras obtenidas, se aplicó un campo eléctrico de 4 kV durante media hora para analizar la influencia que este tenía sobre las cerámicas.

La **figura 63** muestra la permitividad dieléctrica de las cerámicas polarizadas en calentamiento y enfriamiento.

Se analizó el efecto de la polarización en la permitividad dieléctrica en función de la temperatura. La polarización en la muestra provoca una mayor capacidad al momento de alinear los dipolos. El máximo de permitividad disminuye alrededor de 500 unidades y se desplaza alrededor de 20°C.

En el caso de la composición $x=0.03$ se muestra que el proceso de polarización favorece el alineamiento de una estructura ferroeléctrica (en este caso la fase tetragonal).

Muchas veces al aplicar un campo eléctrico se puede inducir una transición de fase en el material.



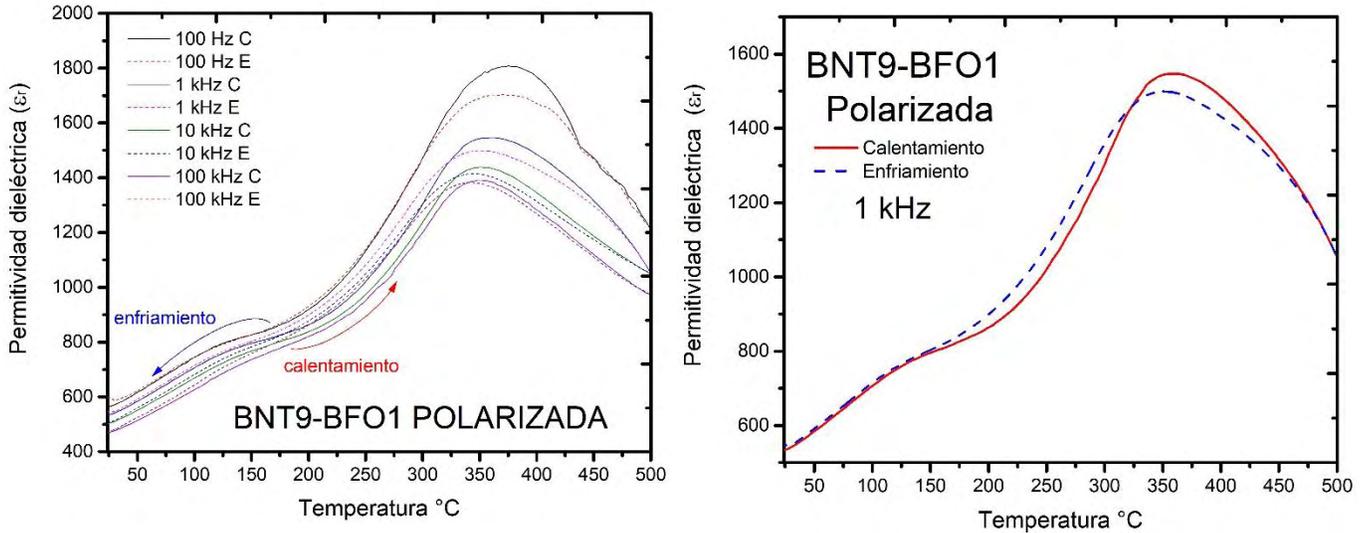
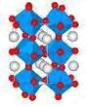


Figura 63. Ciclos de permitividad dieléctrica de las muestras polarizadas a 4 kV.

Rebasando la temperatura de Curie, el comportamiento de la permitividad dieléctrica está descrito por la ley de Curie-Weiss. La permitividad nos puede hablar del carácter ferroeléctrico del material, un ferroeléctrico normal se describe con la ley de Curie Weiss [70].

Ecuación 12. Ley de Curie-Weiss.
$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T_0}{C} (T > T_c)$$

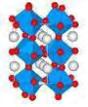
Donde T_0 es la temperatura de Curie y C la constante de Curie-Weiss, respectivamente.

Para saber si nuestro material es un ferroeléctrico normal se puede Modificar la Ecuación 12. Para observar la transición difusa mediante el coeficiente γ . Ecuación 13

Ecuación 13: Ley de Curie-Weiss modificada
$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)\gamma}{C}$$

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

La **ecuación 13** da información acerca del carácter de la transición de fase: si $\gamma=1$ el material muestra una transición de fase normal, sin embargo, si $\gamma=2$ el comportamiento muestra una transición difusa, característica de un compuesto con propiedades relaxoras. El cual se obtiene graficando el inverso de la permitividad para determinar T_m y ϵ_m posteriormente el logaritmo de la **ecuación 13**.



La **Figura 64**. Muestra El cálculo del factor γ , donde el valor obtenido para todas las composiciones fue mayor a 1, por lo tanto, se puede afirmar que las soluciones sólidas tienen comportamiento relaxor.

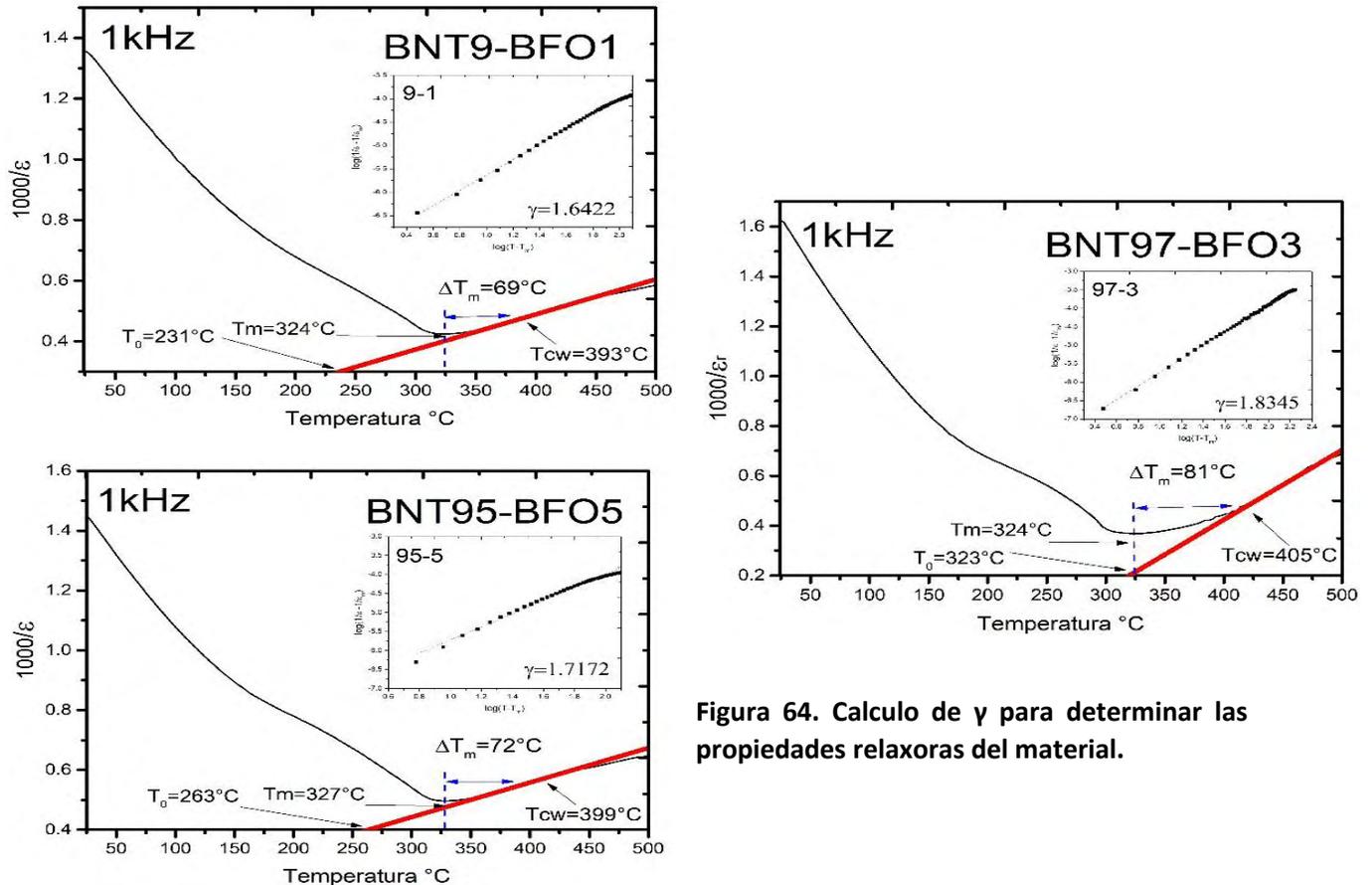


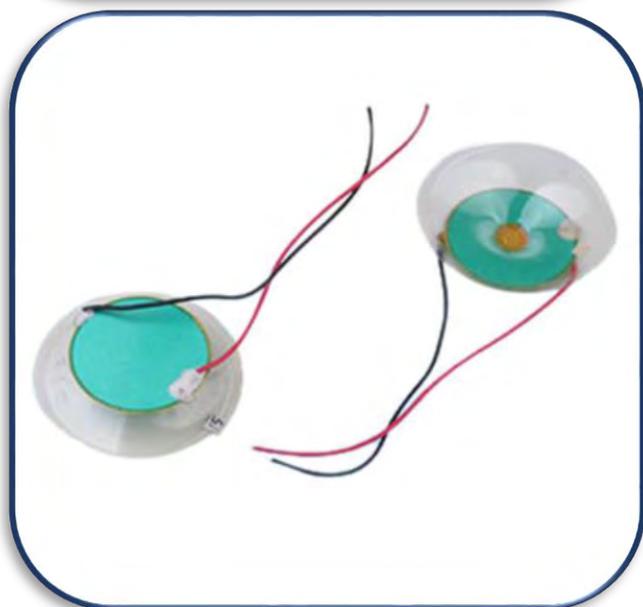
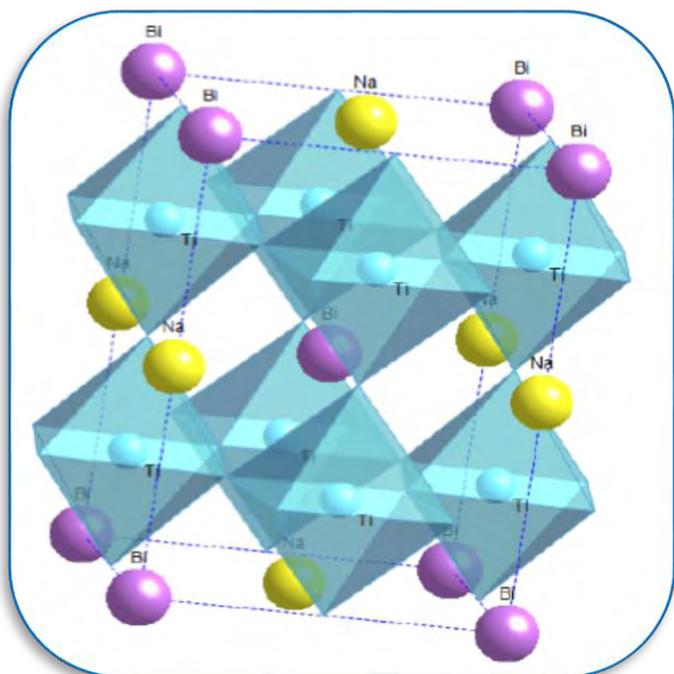
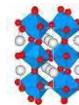
Figura 64. Cálculo de γ para determinar las propiedades relaxoras del material.

La tabla 12 muestra el resumen de las propiedades eléctricas medidas de cada una de las soluciones sólidas y la temperatura aproximada a la cual ocurre la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica.

Los compuestos de BNT se utilizan frecuentemente en capacitores y resonadores dieléctricos por su alta permitividad dieléctrica, además de dispositivos térmicos para formación de imagen.

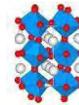
Tabla 12. Propiedades eléctricas de las soluciones sólidas BNT-BFO.

Composición	Tan δ	ϵ_r	T _c (°C)
BNT(9)-BFO(1)	0.04	2440	324°C
BNT(95)-BFO(5)	0.03	2094	327°C
BNT(97)-BFO(3)	0.03	2860	324°C



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este último capítulo se hablara acerca de las ideas finales del trabajo, así como las conclusiones de la investigación realizada. Y las propuestas a abordar en una futura investigación más amplia.



Las soluciones sólidas de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ ($x= 0.05, 0.10$ y 1) se sintetizaron, por el método de química suave de tipo sol-gel “Pechini”, se obtuvieron compuestos con tamaños de grano en la escala de micras. En el método por Pechini la clave es la formación del quelato con el ácido cítrico y la posterior esterificación con el etilenglicol lo cual permite que la estequiometría sea homogénea. La caracterización por difracción de rayos X de los polvos cerámicos permitió identificar una fase tipo perovskita sin la presencia de fases secundarias

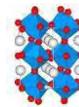
Se observó una mínima presencia de fase secundaria en las tres muestras, y con el tratamiento térmico en la sinterización se eliminó la presencia de fase secundaria, lo cual se corroboró con DRX.

Las micrografías de las pastillas cerámicas mostraron fases puras y tamaños de grano homogéneo, que aumentaban ligeramente de tamaño con la cantidad de dopante agregado en cada espécimen de la solución sólida. Se observó un porcentaje alto de densificación ya que la presencia de poros es mínima, lo cual es muy importante para la caracterización de las propiedades eléctricas de las pastillas.

Las propiedades eléctricas por medio del análisis de permitividad dieléctrica mostró que cuando se utilizan frecuencias bajas (100Hz-1kHz) la permitividad aumenta y a medida que se aumenta la frecuencia (10kHz-MHz) la permitividad disminuye, esto permitió conocer la temperatura de Curie del material (324°C). Por otra parte el material posee propiedades relaxoras, mediante el cálculo del coeficiente γ .

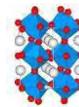
Como un trabajo posterior se propone realizar:

- Un análisis más amplio en cuanto a las propiedades eléctricas del material como lo son ferroelectricidad y la medición de la respuesta piezoeléctrica.
- Sintetizar el material por otros dos métodos como los son método hidrotermal asistido por microondas y el método cerámico en este se podría lograr obtener un tamaño de grano más grande.
- En cuanto a las composiciones sería pertinente estudiar un intervalo más amplio para observar la tendencia de las propiedades eléctricas conforme aumenta la cantidad del BiFeO_3 como dopante.
- Utilizar diferentes temperaturas de síntesis y de sinterización para así observar la influencia que pudiera tener sobre las propiedades de las soluciones sólidas.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Smith, W. F., & Hashemi, J. (1998). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales* (pp. 123-124). New York: McGraw-Hill.
- [2] Stupenengo, F. (2011). *Materiales y materias primas. Materiales y materias primas*. Buenos aires: sn.
- [3] Chang, Raymond *Química*, 6ª ed McGraw-Hill, México, 1999.
- [4] Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. Editorial McGraw-Hill. Tercera Edición. México.
- [5] H. Yanagida and *Cultural revolution through High-Tech Ceramics*, *Adv. Ceram.*, 31-38(1987).
- [6] José Francisco Fernández, José de Frutos Vaquerizo. (2003). *Introducción a la electrocerámica*. Editorial, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones. Madrid
- [7] K.M. Nutter, *World markets and prospects for advanced technical ceramics*. *Ind. Ceramics*. 24-28 (1999).
- [8] M.F. Ashby, *Drivers for Material development in the 21th century*, *Prog. Mater. Sci.*, 191-99 (2001).
- [9] M. Rittner, *Nanostructured materials: a technical-market analysis*. *Ind. Ceramics*. 20,3(2000).
- [10] Vázquez Briseño, L., & de la Torre, I. (2002). *Índices de Miller*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Materiales.
- [11] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2011). *Materials Science and Engineering* (Vol. 5, pp. 344-348). NY: John Wiley & Sons.
- [12] Housecroft, C. E., Sharpe, A. G., & Ruiz, G. (2006). *Química Inorgánica* (No. 546.076 H6QU5 2006).
- [13] Jaffe, B., & Cook Jr, W. R. H. *jaffe, Piezoelectric Ceramics*. (1971).
- [14] Wersing, W. (1993). *Ferroelectric Devices, Ferroelectric Ceramics*, Monte Verita.



[15] Ma. Concepción Merino Casals. (2012). REDUCA (Recursos Educativos) Serie química de materiales. 4 (3):99-102, ISSN:1989-5003.

[16] West, A. R. (2014). *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons.

[17] Kingery, W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1976). *Introduction to ceramics* (Vol. 183). New York: Wiley.

[18] Arai, Y. (2012). *Chemistry of powder production* (Vol. 6). Springer Science & Business Media.

[19] Takahashi, M., & Suzuki, S. (1990). *Compaction behaviour and mechanical characteristics of ceramic powders*. *Handbook of Ceramics and Composites*, 1, 65-97.

[20] Onoda, G. Y., & Hench, L. L. (1978). *Physical characterization terminology*. *Ceramic Processing Before Firing*, 35.

[21] Ganguli, D., & Chatterjee, M. (1997). *Ceramic powder preparation: a handbook* (Vol. 59). Boston: Kluwer Academic Publishers.

[22] Rumpf, H., & Schubert, H. (1978). *Adhesion forces in agglomeration processes*. *Ceramic Processing before firing*, 357-376.

[23] Niesz, D. E., SNYDER, M., & BENNETT, R. (1972). *Strength characterization of powder aggregates*. *American Ceramic Society Bulletin*, 51(9), 674-677.

[24] Roosen, A., & Hausner, H. (1988). *Techniques for agglomeration control during wet-chemical powder synthesis*. *Advanced Ceramic Materials; (USA)*, 3(2).

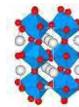
[25] Hausner, H. H. (1967). *Friction conditions in a mass of metal powder*. *Polytechnic Inst. of Brooklyn. Univ. of California, Los Angeles*.

[26] R. Freer, *Nanoceramics*, *British ceramic proceedings No 51, The institute of materials*, 1993.

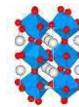
[27] Grey, R. O., & Beddow, J. K. (1969). *On the Hausner ratio and its relationship to some properties of metal powders*. *Powder Technology*, 2(6), 323-326.

[28] G. J. I. Igwe, *Powder technology and multiphase systems*, *Ellis Horwood Limited*, 1991.

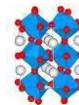
[29] Burfoot, J. C., & Taylor, G. W. (1979). *Polar dielectrics and their applications*. *Univ of California Press*.



- [30] Lang, S. B. (1974). *Sourcebook of pyroelectricity (Vol. 2)*. CRC Press.
- [31] Lines, M. E., & Glass, A. M. (1977). *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford university press.
- [32] Buchanan, R. C. (1986). *Ceramic materials for electronics: processing, properties, and applications*. Marcel Dekker, Inc.
- [33] Strukov, B. A. E., & Levanyuk, A. P. (1988). *Principios de ferroelectricidad*. Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid.
- [34] J.A. Gonzalo, R-Ramirez, G. Lifante y M. Koralewski. *Ferroelectric Lett.* 15, 9(1993)
- [35] Buchanan, R. C. (1986). *Ceramic materials for electronics: processing, properties, and applications*. Marcel Dekker, Inc.
- [36] Grimshaw, R. W., & Searle, A. B. (1971). *The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials*.
- [37] Rosen C. Z., Hiremath B. V., R. Newnham (Ed.) *Piezoelectricity (Key Papers in Physics)*. AIP Press (1992).
- [38] Albella, J. M., & Duart, J. M. (1984). *Física de dieléctricos*. Marcombo.
- [39] Smolenskii, G. A., & Agranovskaya, A. I. (1960). Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Soviet Physics-Solid State*, 1(10), 1429-1437.
- [40] Haertling, G. H. (1999). *Ferroelectric ceramics: history and technology*. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797-818.
- [41] Thomas, N. W. (1990). A new framework for understanding relaxor ferroelectrics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(12), 1419-1431.
- [42] Bonneau, P., Husson, E., & Morell, A. (1989). *Structural studies of PMN ceramics*. *Euro-Ceramics*, 2, 2.
- [43] Chen, I. W., Ping, L., & Ying, W. (1996). *Structural origin of relaxor perovskites*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(10), 1525-1536.
- [44] Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91-112.



- [45] Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., & Páez, J. R. (2009). *Síntesis TiO₂, fase Anatasa, por el método Pechini. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S*, 1(3), 931-937.
- [46] Edwards, A. J. (1975). *HP Klug and LE Alexander, x-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials: Wiley-Interscience, New York, 2nd edn., 1974, xxv+ 966 pp. price£ 18.55.*
- [47] Jenkins, R., & Snyder, R. L. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry (Volume 138). NY, John Wiley & Sons.*
- [48] Luca V. *Comparison of size-dependent structural and electronic properties of anatase and rutile nanoparticles. J. Phys. Chem. C.* 2009. 6367-6383.
- [49] *Centro de investigación en energía, Universidad Nacional Autónoma México, Introducción al método Rietveld, Ma. Luisa Ramón García. Septiembre 2007.*
- [50] R.A. Young. *The Rietveld Method. Oxford University Press. (1995)*
- [51] Friedrich, W., Knipping, P., & Laue, M. V. (1913). *Interference appearances in X-rays. Annalen der Physik–Berlin, 41, 971-988.*
- [52] Xim Bokhimi, “*Refinamiento de estructuras cristalinas por el método Rietveld*”, México, 1997.
- [53] García, M. L. R. (2007). *Introducción al método rietveld. Cdle Energía., Editor, 12.*
- [54] Brandon, D., & Kaplan, W. D. (2013). *Microstructural characterization of materials. John Wiley & Sons*
- [55] Lyman, C. E., Newbury, D. E., Goldstein, J., Williams, D. B., Romig Jr, A. D., Armstrong, J., ... & Peters, K. R. (2012). *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook. Springer Science & Business Media.*
- [56] Flewitt, P. E., & Wild, R. K. (2017). *Physical methods for materials characterization. CRC Press.*
- [57] Watt, I. M. (1997). *The principles and practice of electron microscopy. Cambridge University Press.*
- [58] Alford, N. M. (1998). *Growth and Processing of Electronic Materials. Maney Pub.*



[59] Alford, N. M., & Penn, S. J. (1996). Sintered alumina with low dielectric loss. *Journal of applied physics*, 80(10), 5895-5898.

[60] Tippens, Paul E. (2011), *FISICA conceptos y aplicaciones*, Editorial: MCGRAW HILL, edición 7.

[61] del Carmen, Q. A., León, P., Hernández, B., Pérez, A. L., Bravo, M., León, C. P., & Jaramillo, A. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE DISOLUCIONES Y SÓLIDOS.

[62] Deutsch, M., Hölzer, G., Härtwig, J., Wolf, J., Fritsch, M., & Förster, E. (1995). $K\alpha$ and $K\beta$ x-ray emission spectra of copper. *Physical Review A*, 51(1), 283.

[63] McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), 36-50.

[64] Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons.

[65] Dorcet, V., Marchet, P., & Trolliard, G. (2007). Structural and dielectric studies of the $\text{NaO} \cdot 5\text{BiO} \cdot 5\text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15), 4371-4374.

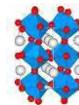
[66] Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.

[67] Fessas, D., Signorelli, M., Schiraldi, A., Kennedy, C. J., Wess, T. J., Hassel, B., & Nielsen, K. (2006). Thermal analysis on parchments I: DSC and TGA combined approach for heat damage assessment. *Thermochimica Acta*, 447(1), 30-35.

[68] Dorcet, V., Marchet, P., Pena, O., & Trolliard, G. (2009). Properties of the solid solution $(1-x) \text{NaO} \cdot 5\text{BiO} \cdot 5\text{TiO}_3\text{-(x) BiFeO}_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(11), 1762-1766.

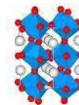
[69] Fujii, I., Ito, Y., Suzuki, T., & Wada, T. (2016). Ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi} \frac{1}{2} \text{Na} \frac{1}{2}) \text{TiO}_3\text{-BiFeO}_3$ ceramics. *Journal of Materials Research*, 31(1), 28-35.

[70] Hao, J., Bai, W., Li, W., & Zhai, J. (2012). Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance $(\text{Ba} \ 0.85 \ \text{Ca} \ 0.15)(\text{Zr} \ 0.1 \ \text{Ti} \ 0.9) \ \text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(6), 1998-2006.



ÍNDICE de TABLAS

Tabla 1. Contribución de los materiales cerámicos a la calidad de vida [6].	7
Tabla 2. Volumen de ventas de materiales electro cerámicos [7].	9
Tabla 3. Se muestran los nombres de las estructuras, los subtipos y las abreviaturas más utilizadas para identificar cada tipo de red [10].	13
Tabla 4. Comparación entre las propiedades de ferroeléctrico normal y de un ferroeléctrico relaxor [6].	24
Tabla 5 Datos cristalográficos iniciales.....	45
Tabla 6 Radio iónico de los cationes en la solución sólida.	50
Tabla 7 Posiciones del BNT.....	50
Tabla 8 Parámetros de red a partir del refinamiento Rietveld [52] para pastillas del BNT-BFO.	52
Tabla 9. Densidad relativa y tamaño de grano de los materiales obtenidos.	54
Tabla 10. Densidad experimental de los polvos cerámicos obtenidos.	55
Tabla 11. Densidad de las pastillas obtenidas.....	56
Tabla 12. Propiedades eléctricas de las soluciones sólidas BNT-BFO.	64



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tetraedro de los Materiales.	1
Figura 2. Clasificación de los materiales cerámicos.	2
Figura 3. Ejemplos de cerámicas avanzadas.	3
Figura 4. Evolución de los materiales a través de los años.	6
Figura 5. Discos Piezoeléctricos con conductores micrófono.	10
Figura 6. Estructura cúbica perovskita del $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$	10
Figura 7. Para la estructura cúbica centrada en las caras, a) representación de celda unitaria de esfera de discos rígidos, b) celda unitaria de esfera reducida, y c) un agregado de muchos átomos [11].	11
Figura 8. Cambio de la estructura del hierro a diferentes temperaturas.	12
Figura 9. Los tres tipo de estructura cristalina más comunes.	13
Figura 10. Las 14 Redes de Bravais en los sistemas cristalinos tridimensionales.	14
Figura 11. Estructura Perovskita.	14
Figura 12. Estructura de la Perovskita. (a) muestra la celda cúbica en el catión B y (b) la composición de octaedros de oxígeno con centro en el catión A.	15
Figura 13 Solución sólida sustitucional.	15
Figura 14. Solución sólida de inserción.	16
Figura 15. Tamaño de partícula considerado en cerámica. Se indican algunos ejemplos [6].	18
Figura 16. Ciclo de histéresis de un Ferroeeléctrico.	19
Figura 17. Formación laminar de dominios.	20
Figura 18. Reorientación de dominios por efecto de un campo externo.	22
Figura 19. Dispositivo piezoeléctrico.	24
Figura 20. La reacción de trans esterificación que ocurre entre el ácido cítrico y el etilenglicol en el proceso de Pechini.	25
Figura 21.	25
Figura 22.	26
Figura 23.	26
Figura 24. Formación de óxidos mediante el método Pechini.	26
Figura 25. Esquema de función de la difracción de Rayos X.	27
Figura 26. Haz incidente y haz difractado.	28
Figura 27.	28
Figura 28. Ejemplos de los usos de la difracción de Rayos X.	29
Figura 29. La radiación dispersada por los átomos interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.	30
Figura 30. Ejemplo del análisis Rietveld.	31
Figura 31. Equipo de Microscopio Electrónico de Barrido. (MEB)	32
Figura 32. Imágenes de alta resolución que muestran algunos compuestos.	32
Figura 33.	33
Figura 34. Partes que componen a un Microscopio Electrónico de Barrido.	34
Figura 35. Esquema de molienda del polvo cerámico.	34
Figura 36. Etapas del proceso de sinterización.	36

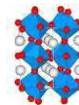


Figura 37. Etapas del proceso de sinterización. Antes del proceso se encuentran los granos independientes con la existencia de un contacto puntual, durante la sinterización inicia la formación de cuellos entre los granos, al prolongar el calentamiento hay una evolución de los cuellos compactándose así los poros. En la etapa final, hay un crecimiento de grano, un aislamiento y disminución del número de poros..... 37

Figura 38. Síntesis por el método Pechini. 40

Figura 39. Molino planetario Fritsch, modelo pulverisette 6..... 41

Figura 40. Prensa Uniaxial Specac. 41

Figura 41. Pastillas cerámicas obtenidas después del tratamiento térmico a 1000°C. 41

Figura 42..... 42

Figura 43. Picnómetro de vidrio con tapón..... 43

Figura 44. Porta muestra de vidrio para Difracción de de Rayos X..... 44

Figura 45. Equipo SEM Jeol JCM-6000 PLUS. 44

Figura 46. Pastillas cerámicas recubiertas con el electrodo de plata. 46

Figura 47. Mufla THERMOLINE acoplada al analizador de impedancias. 46

Figura 48. Analizador de impedancias marca “Agilent 4294-A”. 46

Figura 49. Difractograma del avance de reacción a diferentes Temperaturas de calcinación. 48

Figura 50. Difractograma de las soluciones sólidas en polvo sintetizadas por el método Pechini. Se observa que hay una fase tipo perovskita. 49

Figura 51. Difractograma de las soluciones sólidas en Pastillas obtenidas a 1000°C. 51

Figura 52. Perfil obtenido a partir del refinamiento para dos muestras representativas, a) $x = 0.03$ y b) $x = 0.10$ 52

Figura 53. Micrografías de las pastillas sinterizadas a 1000°C por 2 horas. A) $x=0.1$, b) $x=0.05$ y c) $x=0.03$ 53

Figura 54. Celda unitaria hexagonal..... 54

Figura 55. Esquema densidad experimental de polvos..... 55

Figura 56..... 56

Figura 57. Análisis termogravimétrico de la resina del compuesto BNT97-BFO3 sintetizados por el método Pechini. 57

Figura 58. Análisis DSC/TGA para polvo BNT9-BFO1. 58

Figura 59. Permitividad del BNT puro 59

Figura 60. Curvas de permitividad dieléctrica en función de la Temperatura a) $x=0.1$ b) $x=0.05$ y c) $x=0.03$ 60

Figura 61. Permitividad de las tres composiciones a una frecuencia de 1 kHz..... 61

Figura 62. Perdidas dieléctricas del material. a) $x=0.1$, b) $x=0.05$ y c) $x=0.03$ 61

Figura 63. Ciclos de permitividad dieléctrica de las muestras polarizadas a 4 kV. 63

Figura 64. Calculo de γ para determinar las propiedades relaxoras del material..... 64