

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“Estudio de Cerámicos Piezoeléctricos Multifuncionales del Sistema
Ternario BKT-BNT-BT”**

Tesis que presenta

I.Q.M. Marco Antonio Rivera Gil

Para obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias en la Especialidad de Materiales

Directores de la Tesis:

Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2014

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CQ 00240
ADQUIS.. CQ-255-351
FECHA: 08 - Septiembre - 2015
PROCED.. Don: 2015
\$ _____

ID: 223889-1001

Agradecimientos:



Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por el apoyo económico brindado y sobre todo por la confianza depositada en éste proyecto de Maestría.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional por la oportunidad, las facilidades institucionales y en especial a la Unidad Querétaro y a todas las personas que realizando su labor facilitan y apoyan el desarrollo de proyectos.

Agradezco a todas aquellas personas a las cuáles mediante sus contribuciones hacen posible que yo, al igual que muchos compañeros y colegas, pueda realizar estudios de posgrado siendo a través del CONACyT que depositan su confianza en nosotros.

Agradezco infinitamente a mis padres, Antonio Rivera Benítez y Ester Felisa Gil Damián así como a mi hermana, Miriam Lizeth Rivera Gil por todo el apoyo, cariño y comprensión brindados incansable e incuestionablemente

durante todos estos años, ya que sin ellos no podría haber logrado éste objetivo.

Agradezco a mi asesor Dr.-Ing. Juan Muñoz Saldaña por su apoyo, paciencia, consejo, confianza y guía durante la realización del trabajo de maestría tanto dentro como fuera de aulas y laboratorios.

Agradezco al Dr. José Antonio Eiras y al equipo de trabajo del departamento de Cerâmicas Ferroelétricas de la Universidade Federal de São Carlos por la disponibilidad de sus instalaciones y su colaboración para la realización de este trabajo.

Agradezco a Alma Mora, Erika Herrera, Haideé Ruiz, Aixa Gutiérrez, Bárbara Franco, David Guzmán, Miguel Badillo, Pedro "Peter" Reséndiz y Dr. Michael S. Boldrick y Adriana Gallegos por todo el soporte, la ayuda brindada, por todas las bromas, los consejos las pláticas serias y las no tan serias, el trabajo arduo y sobre todo por su gran amistad.

Agradezco al grupo de cerámicos multifuncionales Erika Herrera, Aixa Gutiérrez, David Fernández, Froylan Martínez, Adriana Gallegos, Yareli García por su enorme colaboración e interés en el laboratorio y en el aula.

Agradezco a todos aquellos amigos que me he encontrado durante todo este camino que sin importar las fronteras, que aquí y allá me han extendido su

apoyo, consejo y enseñanzas que de una u otra forma son parte integral de este trabajo. Flavia Estrada, Diego Viana, William Nascimento, Washington Santa Rosa, Rafael Paranhos, Francisco Picon, Juan Romero, Alfredo García, Diego Espinosa, Astrid Giraldo, Germán Clavijo y a Laura Fuentes que aún estando lejos, más allá de la distancia, forma parte importante de este desarrollo.

Agradezco y dedico este trabajo a un gran ejemplo del quehacer científico y humano que se nos ha adelantado en el camino, no sin antes dejar ejemplos latentes de vida y de trabajo Dr. Francisco Espinoza Beltrán.

A todos, mil gracias.

CONTENIDO

Índice de figuras	IV
Índice de ecuaciones	XI
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
Capítulo 1. Introducción y objetivos	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1 General	4
1.2.2 Específicos	4
Capítulo 2. Antecedentes	6
2.1. Naturaleza de la ferroelectricidad	11
2.2. Origen de la polarización espontanea.	13
2.3. Titanato-zirconato de plomo, PZT.....	21
2.4. Alternativas para el PZT	22
Capítulo 3. Técnicas Experimentales	26
3.1. Molienda mecánica de alta energía	26
3.2. Molinos de movimiento vibracional.	27
3.3. Molino de atricionamiento.	28
3.4. Molino planetario.....	28
3.5. Reacción de estado sólido.....	31
3.6. Sinterización	34

3.7. Sinterización asistida por chispa de plasma pulsado (SPS o <i>Spark Plasma Sintering</i>)	35
Capítulo 4. Desarrollo Experimental.	38
4.1. Molienda de alta energía	38
4.2. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	39
4.3. Calcinación	39
4.4. Difracción de Rayos-x.....	39
4.5. Preparación de muestras.....	40
4.6. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	40
4.7. Prensado.....	41
4.8. Sinterización	41
4.9. Análisis dilatométricos	41
4.10. Composición química semi-cuantitativa (EDS)	41
4.11. Caracterización eléctrica	42
Capítulo 5. Resultados y discusiones.	43
5.1. Resultados de la síntesis de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$	43
5.1.1. Determinación de la mezcla estequiométrica de los reactivos.....	43
5.1.2. Determinación del tiempo de molienda primaria	44
5.1.3. Determinación de la temperatura de calcinación.....	49
5.1.4. Caracterización.....	55
5.1.5. Microscopía de piezorrespuesta (PFM).....	60

5.2.	Resultados del sistema ternario BNT-BKT-BT.	67
5.2.1.	Determinación de la mezcla estequiométrica de los reactivos.....	67
5.2.2.	Dilatometría	70
5.2.3.	Rayos-X.....	75
5.2.4.	Espectroscopía Raman	88
5.2.5.	Densidad.....	95
5.2.6.	Microscopía electrónica y tamaño de grano.....	97
5.2.7.	Análisis de rayos-x de energía dispersiva EDX.....	101
5.2.8.	Curvas de histéresis ferroeléctrica.	104
5.2.9.	Resistividad.	107
Capítulo 6.	Conclusiones y perspectivas.	115
Referencias	117

Índice de figuras

<i>Figura 1. Representación esquemática de las estructuras tipo perovskita ABO_3 y de las superredes formadas para el titanato de plomo mostrando las posiciones ocupadas por los diferentes iones de la celda</i> [10].	10
<i>Figura 2. Representación esquemática de la polarización electrónica debido a la presencia de campo eléctrico externo (E) [11].</i>	12
<i>Figura 3. Representación esquemática de la reorientación de dipolos debido a la presencia de campo eléctrico externo (E) [11].</i>	12
<i>Figura 4. Posibles distorsiones de red de los materiales con estructura tipo perovskita, con el posible desplazamiento de los cationes para simetría cúbica simple y simetrías elongadas [12].</i>	14
<i>Figura 5. Curvas características energía-polarización para materiales no-ferroeléctricos, “malos” ferroeléctricos y ferroeléctricos [10].</i>	15
<i>Figura 6. Límite de la región morfotrópica (izquierda) y el comportamiento de la constante dieléctrica y el factor de acoplamiento electromecánico (derecha) en función de la composición del sistema $(1-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$ [16].</i>	23
<i>Figura 7. Curva que muestra un máximo en las propiedades ferroeléctricas, coeficiente piezoeléctrico, d_{33} y acoplamiento electromecánico k_p [8].</i>	24
<i>Figura 8. Diagrama de valores propuestos y reportados en la literatura para los sistemas ternarios para las composiciones de los límites de la región morfotrópica</i> [8]	25
<i>Figura 9. Esquema del arreglo común de un molino planetario y indicando los movimientos posibles de la base y de los viales [23].</i>	30
<i>Figura 10 .Esquema superior de los posibles movimientos de las bolas dentro de los viales debidas a el parámetro k durante el procesamiento los movimientos posibles de la base y de los viales [23].</i>	31
<i>Figura 11. Diagrama de flujo del procesamiento de materiales cerámicos mediante reacción de estado sólido asistido por molienda de alta energía [24].</i>	32
<i>Figura 12 .Flujo de los pulsos de corriente a través de las partículas en el proceso de SPS</i>	36

<i>Figura 13 .Diagrama del proceso de spark plasma sintering [27].</i>	37
<i>Figura 14 .Gráficas de TGA para las muestras procesadas con diferentes tiempos de molienda.</i>	46
<i>Figura 15 .Gráfica comparativa de la primera derivada de las curvas TGA para los diferentes tiempos de molienda primaria mostrando las diferentes zonas donde ocurren cambios atribuidos a los diversos fenómenos térmicos.</i>	47
<i>Figura 16 .Gráfica comparativa de DSC para los diferentes tiempos de molienda primaria de las muestras analizadas.</i>	48
<i>Figura 17. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 650 °C durante a)2 horas y b) 24 horas.</i>	50
<i>Figura 18. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 675 °C durante a)2 horas y b) 24 horas.</i>	51
<i>Figura 19. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 700 °C durante a)2 horas y b) 24 horas.</i>	52
<i>Figura 20. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 750 °C durante a)2 horas y b) 24 horas.</i>	52
<i>Figura 21. Comparativo de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas durante 2 horas a las diferentes temperaturas.</i>	53
<i>Figura 22. Comparativo de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas durante 24 horas a las diferentes temperaturas.</i>	54
<i>Figura 23. Comparativo de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas a partir de polvos completamente calcinados (675 °C, 24 h) y polvos de reacción incompleta (700 °C 2 h).</i>	56
<i>Figura 24. Curvas de histéresis ferroeléctrica y micrografías de SEM para las muestras sinterizadas a partir de polvos calcinados a 675 °C durante 24 horas y prensados durante a)5 min, b) 10 min y c) 15 min.</i>	58

<i>Figura 25. Curvas de histéresis ferroeléctrica y micrografías de SEM para las muestras sinterizadas a partir de polvos calcinados a 700 °C durante 2 horas y prensados durante a) 5 min, b) 10 min y c) 15 min.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 26. Comparativo de curvas de histéresis ferroeléctrica y micrografías de SEM para las muestras sinterizadas de acuerdo con el proceso de calcinación y variando el tiempo de prensado..</i>	<i>60</i>
<i>Figura 27. Imágenes de topografía, fase y amplitud en ausencia de campo eléctrico para la muestra de polvos calcinados a 675 °C, 24 horas. Prensado 15 minutos a diferentes escalas.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 28. Imágenes de topografía, fase y amplitud de la muestra de polvos calcinados a 675 °C, 24 horas. a) con $\Delta V=0$, b) con $\Delta V=10$ V.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 29. Imágenes de topografía, fase y amplitud en ausencia de campo eléctrico para la muestra de polvos calcinados a 700 °C, 2 horas. Prensado 5 minutos a diferentes escalas.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 30. Imágenes de topografía, fase y amplitud en ausencia de campo eléctrico para la muestra de polvos calcinados a 700 °C, 2 horas. Prensado 5 minutos a diferentes escalas.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 31. Representación esquemática de la preparación de muestras para análisis de dilatometría.</i>	<i>70</i>
<i>Figura 32. Curvas de dilatometría y sus primeras derivadas para las diferentes composiciones del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 33. Ajuste lineal de la temperatura de máxima densificación obtenida a partir de las curvas de dilatometría de las muestras del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 34. Ajuste lineal de la temperatura de máxima densificación obtenida a partir de las curvas de dilatometría de las muestras del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 35. Difractogramas de los polvos calcinados del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$</i>	<i>76</i>
<i>Figura 36. Difractogramas de los polvos calcinados indicando la presencia de fases espurias del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$</i>	<i>77</i>

<i>Figura 37. Difractogramas de los polvos calcinados indicando la presencia de la fase BaTiO₃ en el sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$</i>	78
<i>Figura 38. Acercamiento de los difractogramas de los polvos calcinados indicando la presencia de la fase BaTiO₃ en el sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$</i>	79
<i>Figura 39. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ indicando la posición de las fases $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$, $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ y BaTiO₃ de acuerdo con las cartas PDF</i>	80
<i>Figura 40. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ indicando la posición de la fase BaTiO₃ de acuerdo con la carta PDF</i>	81
<i>Figura 41. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ indicando la posición de la fase $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ de acuerdo con la carta PDF</i>	82
<i>Figura 42. Deconvolución de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ indicando el progreso de los picos de los planos tetragonales (111), (002) y (220) y de la fase romboédrica (003), (021) y (202).</i>	83
<i>Figura 43. Deconvolución de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ indicando el progreso de los picos de los planos tetragonales (111), (002) y (220) y de la fase romboédrica (003), (021) y (202).</i>	85
<i>Figura 44. Gráfica del comportamiento del parámetro de red "a" y "c" calculada a partir de los planos tetragonales (111) (200) y (002).</i>	87
<i>Figura 45. Espectros Raman obtenidos para las diferentes muestras estudiadas mostrando la composición para la cual se presentan singularidades en los comportamientos de las señales.</i>	89
<i>Figura 46. Deconvolución de espectros Raman obtenidos para las diferentes muestras estudiadas mostrando un acercamiento entre 700 y 850 cm⁻¹.</i>	90

<i>Figura 47. Gráfica del cambio de posición de los picos de las señales obtenidas a partir de las deconvoluciones de los espectros Raman.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 48. Gráfica de los valores de densidad relativa en función del aumento de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 49. Micrografías de microscopía electrónica de barrido para las diferentes composiciones estudiadas mostrando la variación del tamaño de grano en función del contenido de BKT.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 50. Micrografías de microscopía electrónica de barrido para las diferentes composiciones estudiadas mostrando la variación del tamaño de grano en función del contenido de BKT.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 51. Gráfica del tamaño de grano y de densidad relativa como función del contenido de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 52. Gráficas del análisis semi-cuantitativo de composición química mediante EDX mostrando la variación del contenido en porcentaje atómico de bismuto y potasio comparando las muestras calcinadas con las sinterizadas.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 53. Curvas de histéresis ferroeléctrica P-E para las muestras de las diferentes composiciones estudiadas del sistema.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 54. Gráficas de polarización remanente, P_r, y campo coercitivo, E_c, de las muestras determinadas a partir de las curvas de histéresis ferroeléctrica.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 55. Forma general de la curva I-V para las curvas de conductancia eléctrica.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 56. Curvas de conductancia eléctrica para la serie de muestras de las diferentes composiciones del sistema $\text{Y}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + \text{X}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$ estudiadas.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 57. Comparativo de los valores de resistividad calculados a partir de las curvas de conductancia de las diferentes composiciones del sistema $\text{Y}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + \text{X}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$ estudiadas.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 58. Comparativo de los valores de resistividad calculados a partir de las curvas de conductancia de las diferentes composiciones del sistema $\text{Y}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + \text{X}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$ estudiadas.</i>	<i>112</i>

Figura 59. Curvas de histéresis ferroeléctrica de las diferentes composiciones del sistema ternario

mostrando la forma de la curva los valores correspondientes de densidad y de resistividad..... 114

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Clasificación cristalográfica de acuerdo a la centro-simetría y polaridad [11].</i>	15
<i>Tabla 2. Relación estequiométrica de la cantidad de reactivos necesarios para la formación de 100 g de $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$.</i>	44
<i>Tabla 3. Valores de densidad relativa obtenidos para las muestras procesadas por ambas rutas en función del tiempo de prensado.</i>	57
<i>Tabla 4. Parámetros de molienda definidos para el BKT a partir de los resultados experimentales.</i>	64
<i>Tabla 5. Parámetros de procesamiento definidos para el BKT a partir de los resultados experimentales.</i>	67
<i>Tabla 6. Relación estequiométrica de la cantidad de reactivos necesarios para la formación de 100 g de $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$.</i>	69
<i>Tabla 7. Relación molar de las diferentes muestras del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$.</i>	69
<i>Tabla 8. Relación molar indicando la densidad calculada, la densidad medida y la densidad relativa de las muestras estudiadas.</i>	96
<i>Tabla 9. Contenido elemental determinado mediante análisis de rayos-x de energía dispersiva para las muestras mostrando los valores teóricos, de cerámicos calcinados y de las muestras sinterizadas.</i>	104

Índice de ecuaciones

<i>Ecuación 1. Relación de radios iónicos en las estructuras tipo perovskita.</i>	9
<i>Ecuación 2. Factor de tolerancia t para las estructuras tipo perovskita.</i>	10
<i>Ecuación 3. Relación del vector de polarización con el campo eléctrico.</i>	18
<i>Ecuación 4. Relación de la densidad de carga y el campo eléctrico.</i>	18
<i>Ecuación 5. Relación entre el esfuerzo mecánico aplicado y el resultante.</i>	18
<i>Ecuación 6. Relación del esfuerzo mecánico con el coeficiente de rigidez elástica.</i>	19
<i>Ecuación 7. Relación entre el esfuerzo lineal y la carga resultante.</i>	19
<i>Ecuación 8. Relación entre la variación de dimensiones con el campo eléctrico.</i>	19
<i>Ecuación 9. Relación k, entre velocidad rotacional y la velocidad de giro de la base.</i>	29
<i>Ecuación 10. Reacción química para la formación del titanato de bario.</i>	33
<i>Ecuación 11. Ecuación de la reacción química para la obtención de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ a partir de los polvos precursores.</i>	43
<i>Ecuación 12. Ecuación de la reacción química para la obtención de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ a partir de los polvos precursores.</i>	68
<i>Ecuación 13. Ecuación de la reacción química global para la obtención del sistema ternario BNT-BKT-BT a partir de los polvos precursores.</i>	68
<i>Ecuación 14. Fórmula química de la relación molar parcial de los contenidos de las fases BNT, BKT y BT presentes en el sistema ternario.</i>	68
<i>Ecuación 15. Determinación de la densidad por el método de Arquímedes.</i>	95
<i>Ecuación 16. Determinación teórica de la densidad de las muestras mediante propiedades molares parciales.</i>	95
<i>Ecuación 17. Relación para la determinación de la resistencia eléctrica.</i>	107
<i>Ecuación 18. Relación de la resistencia y la resistividad eléctrica.</i>	107
<i>Ecuación 19. Relación para la determinación de la resistividad.</i>	107
<i>Ecuación 20. Relación para la determinación de la conductancia.</i>	108

Ecuación 21 Relación entre la resistencia eléctrica y la conductancia..... 108

Ecuación 22 Relación para la determinación de la resistividad a partir de las curvas I-V..... 108

RESUMEN

Los materiales piezoeléctricos se han convertido en una línea de investigación sobresaliente debido a la creciente necesidad de evitar el uso de plomo en aplicaciones industriales donde materiales como el titanato-zirconato de plomo (PZT) es ampliamente utilizado. Los materiales libres de plomo candidatos a sustituir dicho material son principalmente aquellos que presentan una estructura tipo perovskita donde ésta puede ser obtenida mediante la iso-composición de bismuto y un catión monovalente. El titanato de bismuto-potasio ($(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, BKT), el titanato de bario (BaTiO_3 , BT) y el titanato de bismuto-sodio ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BNT) pertenecen a esta familia. Se han realizado estudios de los sistemas binarios BNT-BT y BNT-BKT y del sistema ternario BNT-BKT-BT en búsqueda de los límites de la región morfotrópica (MPB, por sus siglas en inglés) dentro de las cuales, se da la coexistencia de fases romboédrica y tetragonal, siendo dentro de esta región donde las propiedades ferroeléctricas presentan sus valores máximos. Los valores reportados del MPB para diferentes composiciones de sistemas basados en BNT, BKT y BT varían ampliamente en la literatura reportando valores entre 5 % hasta 30 % mol de la fase tetragonal. Por otro lado el estudio del sistema BKT puro no es reportado con tanta regularidad debido a las dificultades de procesamiento producto a reactividad del potasio que forma fases espurias y la pérdida de elementos durante el procesamiento. En el presente trabajo se establece la ruta de procesamiento del titanato de bismuto-potasio $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ mediante la ruta de mezcla de óxidos asistida por molienda de alta energía. Se realizaron análisis térmicos (DSC y TGA) de polvos precursores molidos y se variaron los parámetros de procesamiento para la obtención de la fase. Posteriormente a partir de ésta ruta se procesaron materiales cerámicos del sistema ternario BNT-BKT-BT variando el contenido de BKT a lo largo de los valores reportados como los límites de la región morfotrópica en la bibliografía. Se estudió el proceso de densificación mediante análisis dilatométricos para determinar la temperatura de sinterización. Las muestras fueron estudiadas mediante XRD, microscopía Raman y microscopía electrónica de barrido. La densidad relativa promedio obtenida para las diferentes composiciones es de 94 %. Las medidas eléctricas muestran resistividades del orden de 10^{11} ohm*cm. A partir de los datos de espectroscopia Raman, XRD e histéresis se establece la posible existencia de la región morfotrópica alrededor de 24.3% de BKT. Así mismo se plantea la necesidad de realizar refinamientos de difracción de rayos-x y el análisis térmico del proceso de densificación.

ABSTRACT

Lead-free piezoceramics have become an outstanding research line due to the increasing necessity to avoid the use of lead in piezoceramic material applications due to international regulations regarding the restrictions of lead usage in applications were lead zirconate-titanate (PZT) is the mostly used material. Candidates for high performance lead-free ceramics are being studied, mainly those based on perovskite-like materials, where the structure is obtained by iso-composition of bismuth and a monovalent cation. Bismuth-potassium titanate ((Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃, BKT), bismuth-sodium titanate (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃, BNT) and barium titanate (BaTiO₃, BT) belong to this family. Binary BNT-BT, BNT-BKT systems have been studied in order to find the compositional limits of the morphotropic phase boundary (MPB) where it is reported to be a coexistence of both rhombohedral and tetragonal phases and furthermore being within this region where highest values of ferroelectric properties have been reported. In the literature different morphotropic phase boundary (MPB) composition ranges have been reported for binary ceramics as well as for the BNT-BKT-BT ternary system. Nevertheless the compositional range of such boundaries in both the BNT-BKT and BNT-BKT-BT systems is still under debate since there is a wide range of the BKT content where the MPB is said to be found. On the other hand, BKT as pure system has not been so extensively studied. One reason for it is the difficulties encountered with potassium and bismuth processing due to their instability at work temperatures that leads to a fully reacted system and avoids compositional variation and precursor loss. In this contribution, ceramics of the BKT system are studied in order to establish a processing route by solid-state reaction by varying calcination time and temperature and further microstructural and ferroelectric characterization. Once the BKT processing route was established, BNT-BKT-BT ternary system ceramics with BKT and BNT contents along the reported values of the MBP were obtained by solid state reaction. Dilatometric analyses were carried out to determine sintering temperature. Dense ceramics were studied putting special efforts on x-ray and Raman spectroscopy analysis. SEM microscopy was used to study microstructure and density measurements showed a mean relative density of 94 %. Electric measures showed resistivity is around 10¹¹ ohm*cm for the processed samples. From XRD, Raman and ferroelectric hysteresis it is proposed the existence of the MPB around 24.3 % mol BKT. The need for a XRD signals refinement is established in order to determine the contribution of different phases on the ceramics.

Capítulo 1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción

El estudio de materiales ferroeléctricos multifuncionales es uno de los campos de estudio de mayor importancia dentro de los materiales cerámicos. Esto se debe principalmente a su amplio uso dentro de la industria de los actuadores, sensores, transductores y otras aplicaciones electrónicas. El material más ampliamente usado en estos campos es el PZT o titanato-zirconato de plomo $Pb(ZrO_3)_x-Pb(TiO_3)_{(1-x)}$ el cual presenta una mezcla de fases cristalinas tetragonal y romboédrica respectivamente, ambas con una estructura tipo perovskita de fórmula general ABO_3 . La *variación en contenido de las fases $Pb(ZrO_3)$ y $Pb(TiO_3)$ en el PZT modifica las propiedades microestructurales, ferroeléctricas y piezoeléctricas de los materiales.* Así como en los cerámicos piezoeléctricos de base plomo, existen otros materiales que presentan el fenómeno de ferroelectricidad tales como niobato de sodio-potasio, titanato de bario, titanato de bismuto-sodio y titanato de bismuto-potasio compartiendo todos ellos la estructura tipo perovskita de fórmula general ABO_3 o fórmula compleja $A'ABO_3$ en el caso del $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ y $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$. La definición moderna de un material ferroeléctrico indica que los materiales ferroeléctricos son sólidos caracterizados por una polarización susceptible de reorientación mediante la aplicación de campos eléctricos externos. En un material ferroeléctrico el valor de la polarización es generalmente diferente de cero en el equilibrio debido a que presentan una polarización espontánea, y la aplicación de un campo eléctrico externo con una magnitud suficiente y característica de cada material invierte el valor de dicha polarización entre, al menos, dos estados orientacionales estables. Estos materiales son sujetos de un cambio espontáneo de simetría y presentan estados de equilibrio multiestables. En la mayoría de los materiales ferroeléctricos cristalinos, los valores permitidos de polarización P , son iguales en magnitud a lo largo de direcciones de

simetría equivalentes. En un experimento típico el campo eléctrico aplicado invierte la polarización de P a $-P$, la cantidad medida que es accesible durante el experimento es $\Delta P=2|P|$.

Un material común de esta clase sufre, conforme se varía a la temperatura, una o más transiciones de fase. A altas temperaturas, superiores a la temperatura de Curie o temperatura de transición de fase, la multiestabilidad desaparece y el material se convierte en antiferroeléctrico o no-ferroeléctrico adquiriendo una estructura cúbica con $P=0$. Esto es conocido comúnmente como el estado paraeléctrico y se trata a grandes rasgos de una estructura cubica simple donde el catión "A" se encuentra en los vértices del cubo, mientras el catión "B" se encuentra en el centro y los átomos de oxígeno se posicionan en el centro de las caras formando un patrón octaédrico; conforme se reduce la temperatura el material pasa a una primera transición ferroeléctrica en una simetría "rota", típicamente tetragonal con polarización a lo largo del plano (001). En materiales tales como el PZT esta es la única transición observada mientras que en otros óxidos, el decremento de la temperatura más allá de este primer punto induce una serie de transiciones a estructuras de diferentes simetrías. Las transiciones son acompañadas por una ligera distorsión de celda que adquiere una simetría menor delimitada por las posiciones de los iones mediante el acoplamiento piezoeléctrico del vector de polarización en el esfuerzo macroscópico [1].

Los materiales polares presentan un momento dipolar eléctrico efectivo aun en la ausencia de un campo eléctrico externo. En general, los dipolos individuales están orientados aleatoriamente en el espacio. La simetría cristalina requiere que todos los materiales ferroeléctricos sean piroeléctricos y que los materiales piroeléctricos sean piezoeléctricos. Hoy en día la mayoría de los materiales piezoeléctricos en uso práctico, con la excepción importante del cuarzo, son ferroeléctricos.

Los materiales ferroeléctricos libres de plomo candidatos a sustituir cerámicos como (PZT) son principalmente aquellos que presentan una

estructura tipo perovskita donde ésta puede ser obtenida mediante la isocomposición de bismuto y un catión monovalente. La fórmula más común de las perovskitas es la fórmula estructural ABX_3 . Genéricamente las estructuras perovskita de mayor interés son del tipo ABO_3 . Los óxidos con estructura tipo perovskita enmarcan grandes familias entre los compuestos óxidos y algunas estructuras relacionadas también son estudiadas como las de los óxidos de metales alcalinos y los de tierras raras. Los grupos de óxidos que consisten en dos o más cationes diferentes ocupando las posiciones A son llamados óxidos complejos u óxidos mixtos y se conoce un gran número tales compuestos. La forma más típica de estas estructuras consiste en cationes de gran tamaño (radio iónico) con un número de coordinación 12 en las posiciones A y un catión con menor radio iónico y con número de coordinación 6 en la posición B. La estructura con simetría ideal de las perovskita es una estructura cúbica. Aunque muy pocos compuestos de mezcla de óxidos presentan dicha estructura a temperatura ambiente, gran parte de ellos presentan una estructura ligeramente distorsionada con menor geometría tales como la estructura tetragonal y la romboédrica. Las distorsiones que se alejan de la idealidad, es decir de la estructura cúbica, están íntimamente relacionadas con sus propiedades tales como las ferromagnéticas y ferroeléctricas. El origen de su comportamiento ferroeléctrico no está de todo claro, y no hay un entendimiento contundente del por qué compuestos que presentan una estructura similar, de la familia de tipo perovskita, pero que presentan diferencias químicas en su estructura presentan comportamientos ferroeléctricos muy diferentes unos de otros. Existe gran sensibilidad de los materiales ferroeléctricos a cambios químicos, defectos, condiciones eléctricas y de presión o incluso de procesamiento, esto se debe al balance de las fuerzas colómbicas que favorecen el comportamiento ferroeléctrico y las repulsiones electrostáticas de corto alcance que favorecen la geometría cúbica no ferroeléctrica.

El titanato de bismuto-potasio ($(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, BKT), el titanato de bario (BaTiO_3 , BT) y el titanato de bismuto-sodio ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BNT) pertenecen a la familia de compuestos con estructura tipo perovskita. En los últimos años se han realizado estudios de los sistemas binarios BNT-BT y BNT-BKT y del sistema ternario BNT-BKT-BT en búsqueda de los límites de la región morfotrópica (MPB, por sus siglas en inglés) dentro de las cuales, análogamente al PZT, se da la coexistencia de fases romboédrica y tetragonal, siendo dentro de esta región donde las propiedades ferroeléctricas presentan sus valores máximos. Los valores reportados de los límites de la región morfotrópica para diferentes composiciones de sistemas basados en BNT, BKT y BT varían ampliamente en la literatura reportando valores entre 5 % hasta 30 % mol de la fase tetragonal [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8]. Por otro lado el estudio del sistema BKT puro no es reportado con tanta regularidad debido a las dificultades de procesamiento producto a reactividad del potasio que forma fases espurias y la pérdida de elementos durante el procesamiento y por lo tanto la obtención de fases puras es complicada.

1.2. Objetivos

1.2.1 General

Estudio de Cerámicos Piezoelectricos Multifuncionales del Sistema Ternario BKT-BNT-BT en la región morfotrópica (MPB).

1.2.2 Específicos

- Estudio de la ruta de procesamiento de polvos cerámicos del sistema $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ puro mediante reacción en estado sólido.

- Estudio de la ruta de procesamiento polvos cerámicos del sistema ternario $(0.975-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.025\text{BaTiO}_3$ mediante reacción en estado sólido.
- Obtención de cerámicos densos del sistema ternario $(0.975-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.025\text{BaTiO}_3$
- Caracterización estructural, microestructural y ferroeléctrica de cerámicos densos del sistema ternario $(0.975-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.025\text{BaTiO}_3$
- Determinación de los límites de la región morfotrópica (MPB) del sistema ternario $(0.975-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.025\text{BaTiO}_3$.

Capítulo 2. Antecedentes

Los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos son ampliamente utilizados en muchas áreas de la tecnología y la ciencia. Los sensores basados en el efecto piezoeléctrico transforman las señales mecánicas en señales eléctricas y son utilizados como acelerómetros, así como medidores de vibración y de presión. Los actuadores piezoeléctricos transforman las señales eléctricas en señales mecánicas y se utilizan para la fabricación actuadores de desplazamiento y generadores de fuerza.

Los materiales ferroeléctricos son utilizados en diversos dispositivos como dieléctricos de alta permisividad, sensores piroeléctricos, dispositivos piezoeléctricos y dispositivos electroópticos. Sin embargo los dispositivos ferroeléctricos comúnmente encuentran dificultades para su comercialización en las áreas donde materiales con mejores propiedades se encuentran disponibles a precios más competitivos. Un ejemplo de ello son los sensores de luz, los cuales son producidos a partir de materiales semiconductores los cuales son superiores a los materiales ferroeléctricos en lo que respecta a la velocidad y sensibilidad. Dispositivos magnéticos son mucho más populares en aplicaciones de almacenamiento de datos así como en dispositivos de pantallas de cristal líquido. Una razón para ello es la falta de estudio y análisis de los materiales ferroeléctricos alternativos al PZT.

La definición moderna de un material ferroeléctrico indica que los materiales ferroeléctricos son sólidos aislantes caracterizados por una polarización susceptible de reorientación mediante la aplicación de campos eléctricos externos. En un material ferroeléctrico el valor de la polarización es generalmente diferente de cero en el equilibrio debido a que presentan una polarización espontánea, y la aplicación de un campo eléctrico externo con una magnitud suficiente invierte el valor de dicha polarización entre, al menos, dos estados orientacionales estables. Estos materiales son sujetos de un cambio espontáneo de simetría y presentan estados de equilibrio

multiestables. En la mayoría de los materiales ferroeléctricos cristalinos, los valores permitidos de polarización P , son iguales en magnitud a lo largo de direcciones de simetría equivalentes. En un experimento típico el campo eléctrico aplicado invierte la polarización de P a $-P$, la cantidad medida que es accesible durante el experimento es $\Delta P=2|P|$.

Los grupos de óxidos que consisten en dos o más cationes diferentes son llamados óxidos complejos u óxidos mixtos y se conoce un gran número de tales óxidos. En algunos casos especiales, óxidos que consisten en un solo catión pero que presenta diferentes números de oxidación como el Eu_3O_4 donde se encuentra el Eu(III) y el Eu(II) . Sin embargo la estructura más típica de mezcla de óxidos consiste de dos o más diferentes cationes con diferentes estados oxidación entre ellos, diferente radio iónico y número de coordinación. Esta diversidad, que surge a partir de la complejidad de las estructuras resulta en diferentes propiedades comparadas con aquellas que corresponden a los óxidos simples. Uno de los óxidos complejos mejor conocidos y mayormente estudiados es la estructura espinela AB_2O_4 que muestra importantes propiedades magnéticas. Otra estructura ampliamente estudiada entre los compuestos conocidos como mezcla de óxidos son las estructuras tipo perovskita que son bien conocidas por presentar una multitud de sub-estructuras y propiedades particulares.

Existen diferentes materiales conocidos y estudiados, de los cuales la *inmensa mayoría son óxidos con estructura tipo perovskita, siendo estos los que mediante estudios teóricos se han indicados como ferroeléctricos relevantes en aplicaciones industriales.*

Los materiales tipo perovskita presentan la formula general ABO_3 donde "A" es un catión divalente o monovalente y B es pentavalente o tetravalente de la serie de metales de transición, ejemplos paradigmáticos son el KNbO_3 y el BaTiO_3 . Los aspectos más relevantes de los materiales ferroeléctricos tipo perovskita son ampliamente reportados. Un material común de esta clase

sufre, conforme se varía a la temperatura, una o más transiciones de fase. A altas temperaturas, superiores a la temperatura de Curie o temperatura de transición de fase, la multiestabilidad desaparece y el material se convierte en antiferroeléctrico o no-ferroeléctrico adquiriendo una estructura cúbica con $P=0$. Esto es conocido comúnmente como el estado paraeléctrico y se trata básicamente de una estructura cubica simple donde el metal "a" se encuentra en los vértices del cubo, el catión "B" se encuentra en el centro del cubo y los átomos de oxígeno se posicionan en el centro de las caras formando un patrón octaédrico; conforme se reduce la temperatura el material pasa a una primera transición ferroeléctrica en una simetría "rota", típicamente tetragonal con polarización a lo largo del plano (001). En materiales tales como el PZT esta es la única transición observada mientras que en otros óxidos, el decremento de la temperatura más allá de este primer punto induce una serie de transiciones a estructuras de diferentes simetrías. El caso más típico es el KNbO_3 y el BaTiO_3 los cuales, primeramente se transforman a una estructura tetragonal y posteriormente pasan a una estructura ortorrómbica con polarización a lo largo del plano (110) y finalmente a una estructura romboédrica con P en (111). En estas transiciones el octaedro de oxígeno se deforma ligeramente, mientras que los átomos metálicos se desplazan del centro con respecto a ellos. El desplazamiento más notable es que el catión de transición central "B" se torna inestable o de forma más precisa, presenta más de un estado de estabilidad. *Las transiciones son acompañadas por una ligera distorsión de celda que adquiere una simetría menor delimitada por las posiciones de los iones mediante el acoplamiento piezoeléctrico del vector de polarización en el esfuerzo macroscópico [1].*

La formula más común de las perovskitas es la fórmula estructural ABX_3 que debe su nombre al titanato de calcio, CaTiO_3 . Genéricamente las estructuras perovskita de mayor interés son del tipo ABO_3 , donde A y B denotan dos diferentes cationes. Los óxidos con estructura tipo perovskita enmarcan

grandes familias entre los compuestos óxidos y algunas estructuras relacionadas también son estudiadas.

La forma más típica de estas estructuras consiste en cationes de gran tamaño (radio iónico) con un número de coordinación 12 en las posiciones A y un catión con menor radio iónico y con número de coordinación 6 en la posición B. Algunos haluros y sulfuros así como otros óxidos compuestos presentan estructura perovskita. Existen compuestos tipo perovskita conocidos como complejos, en los cuales se dan diferentes combinaciones de cationes en las posiciones A y B y pueden ser identificados análogamente como $A'ABO_3$ o $ABB'O_3$ diferenciando las diferentes especies que ocupan los sitios A y B en la estructura respectivamente. Adicionalmente algunas estructuras del tipo ABO_3 cristalizan en estructuras polimórficas que presentan distorsiones de la mayoría de las formas simétricas de las estructuras perovskita.

La estructura ideal de las perovskita, la cual se ilustra en la figura Figura 1. Representación esquemática de las estructuras tipo perovskita ABO_3 y de las superredes formadas para el titanato de plomo mostrando las posiciones ocupadas por los diferentes iones de la celda [10], es una estructura cúbica. Aunque muy pocos compuestos de mezcla de óxidos presentan dicha estructura a temperatura ambiente, gran parte de ellos presentan una estructura ligeramente distorsionada con menor geometría tales como la estructura tetragonal y la romboédrica. Las distorsiones que se alejan de la idealidad están íntimamente relacionadas con sus propiedades tales como las ferromagnéticas y ferroeléctricas. Para entender las desviaciones que se presentan entre la estructura real y la cúbica estos compuestos ABO_3 son considerados como cristales puramente iónicos. En el caso de la estructura ideal la siguiente relación entre las diferencias de radios iónicos de A, B y O^{2-} se representa como:

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

Ecuación 1. Relación de radios iónicos en las estructuras tipo perovskita.

Por lo tanto, una variación en la estructura de los óxidos perovskita puede expresarse a través de un factor de tolerancia t

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

Ecuación 2. Factor de tolerancia t para las estructuras tipo perovskita.

En las perovskitas el valor típico de t cae entre 0.80 y 1.10. Los compuestos con menor valor que 0.80 cristaliza en estructuras tipo ilmenita, que es un polimorfo de las estructuras perovskita. De acuerdo con la tabla periódica existe una infinidad de combinaciones posibles que pueden formar las estructuras ABO_3 sin embargo, la relación de los números de valencia y por lo tanto de los radios iónicos delimitan la extensión real de estructuras que pueden ser sintetizadas.

La formación de superestructuras de cuando el catión central B es progresivamente sustituido por un dopante con una diferencia significativa de los radios iónicos es la responsable de la formación de dichas superestructuras en vez de los arreglos aleatorios de ambos iones [9].

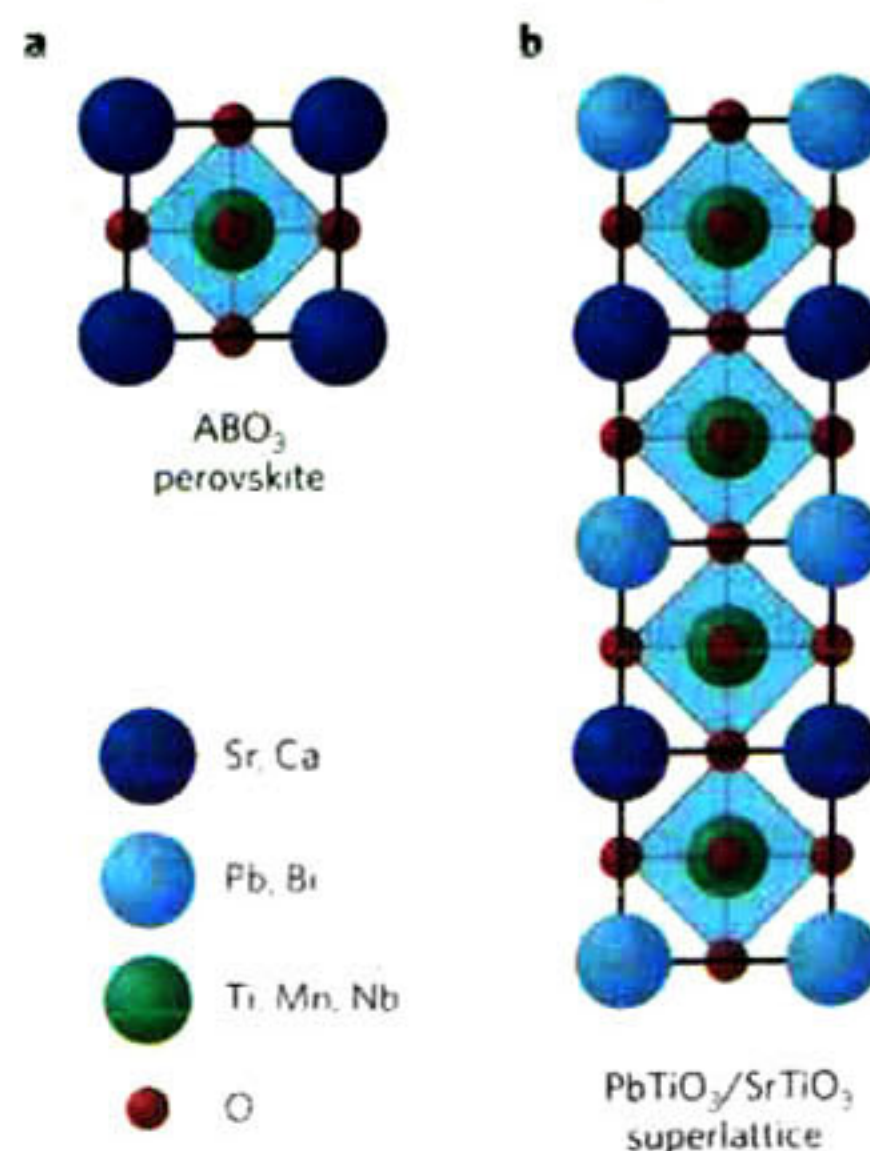


Figura 1. Representación esquemática de las estructuras tipo perovskita ABO_3 y de las superredes formadas para el titanato de plomo mostrando las posiciones ocupadas por los diferentes iones de la celda[10].

2.1. Naturaleza de la ferroelectricidad

Los materiales polares presentan un momento dipolar eléctrico efectivo aun en la ausencia de un campo eléctrico externo. En general, los dipolos individuales están orientados aleatoriamente en el espacio. En los denominados *materiales piroeléctricos*, todos los dipolos son orientados en la misma dirección creando una carga superficial que se puede medir macroscópicamente como polarización espontánea P_s . Los materiales ferroeléctricos son una clase especial de materiales polares donde la polarización espontánea posee por lo menos dos estados de equilibrio. La simetría cristalina requiere que todos los materiales ferroeléctricos sean piroeléctricos y que los materiales piroeléctricos sean piezoeléctricos. Hoy en día la mayoría de los materiales piezoeléctricos en uso práctico, con la excepción importante del cuarzo, son ferroeléctricos.

Dentro de los materiales denominados dieléctricos, los átomos constituyentes de la estructura son considerados como iones cargados eléctricamente por lo cual al conjunto de átomos se les denomina cristales iónicos, en los cuales al ser sometidos a un campo eléctrico externo los cationes son atraídos al cátodo y consecuentemente los aniones hacia el ánodo debido a la interacción electrostática. Durante este proceso la nube electrónica es deformada generando dipolos eléctricos y la polarización puede ser expresada cuantitativamente como la suma de los dipolos eléctricos por unidad de área (C/m^2 o con mayor frecuencia $\mu C/cm^2$).

Existen tres contribuciones de la polarización eléctrica: la contribución de la polarización electrónica, la contribución debida a la polarización iónica y la correspondiente a la reorientación de dipolos eléctricos. El grado en que contribuye cada uno de los mecanismos sobre la polarización global del material depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado siendo, para la polarización eléctrica frecuencias del orden de terahertz (THz) o

superiores mientras que la polarización iónica responde a frecuencias de gigahertz (GHz) hasta THz, situándose en la región de las microondas.



Figura 2. Representación esquemática de la polarización electrónica debido a la presencia de campo eléctrico externo (E) [11].

Es por ello que la relación entre permisividad ϵ y el índice de refracción n

$$\epsilon = n^2$$

aplica únicamente cuando el campo eléctrico presenta una frecuencia del orden de terahertz o mayores. La reorientación permanente de los dipolos se puede conseguir con frecuencias a partir del orden de los megahertz y es por ello que los materiales ferroeléctricos con dipolos permanentes no pueden ser usados para materiales dieléctricos de microondas; sus permisividades son típicamente altas a bajas frecuencias (kHz) pero disminuyen significativamente al aumentar la frecuencia del campo eléctrico.

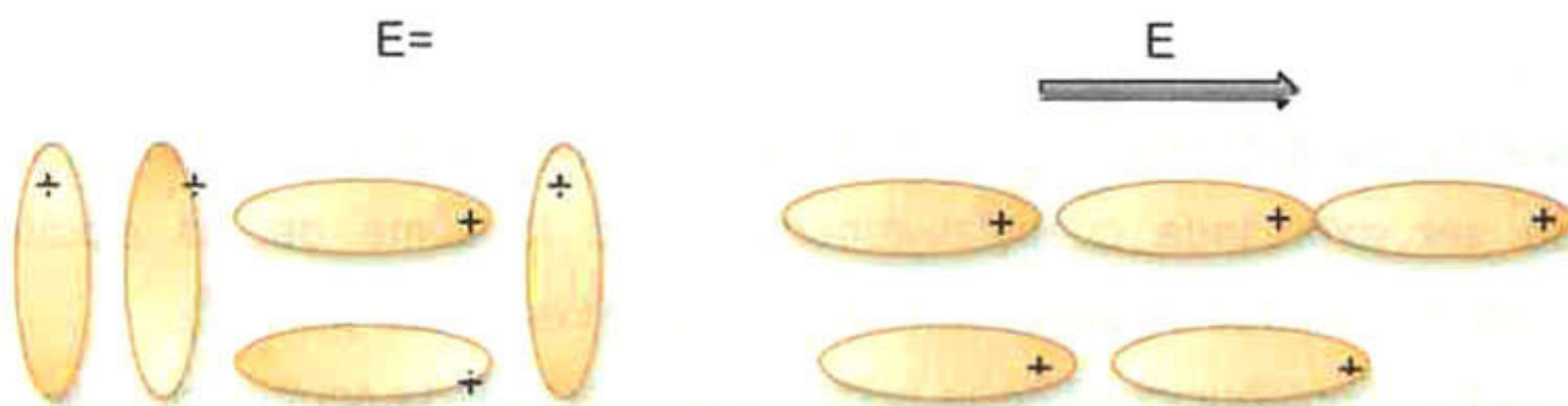


Figura 3. Representación esquemática de la reorientación de dipolos debido a la presencia de campo eléctrico externo (E) [11].

Dependiendo de la estructura cristalina, los centros geométricos de las cargas positivas y negativas pueden no coincidir entre sí aún en ausencia de campo eléctrico externo. Dichos materiales son denominados como no-

centrosimétricos y presentan una polarización espontánea. Cuando la polarización espontánea del material dieléctrico puede ser revertida con la aplicación de un campo eléctrico externo se dice que el material presenta el fenómeno de ferroelectricidad.

Los materiales cristalinos pueden clasificarse en los 32 grupos puntuales de acuerdo con su simetría, estos grupos puntuales pueden dividirse en dos clases, una con un centro de simetría y en aquellos que no presentan centro de simetría. Existen 21 grupos puntuales que pertenecen a la segunda clase. Los cristales que pertenecen a 20 de éstos grupos puntuales, las cargas positivas y negativas son generadas en la superficie del cristal cuando se aplica un esfuerzo mecánico. Estos materiales se denominan piezoeléctricos.

La piroelectricidad es el fenómeno mediante el cual, debido a la dependencia de temperatura de la polarización espontánea, al cambiar la temperatura del cristal, cargas eléctricas correspondientes al cambio en la polarización se presentan en la superficie del cristal. Entre los cristales piroeléctricos, aquellos cuya polarización espontánea puede revertirse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo se denominan ferroeléctricos.

2.2. Origen de la polarización espontánea.

Se debe establecer el por qué es que los cristales que, desde una consideración de su energía elástica, deberían ser estables siendo no polares y aún así experimentan cambio en los aniones y cationes y presentan polarización espontánea. Por simplicidad asumiremos que los momentos dipolares resultan del desplazamiento de un tipo de ion (A) con carga eléctrica q , relativo a la red cristalina. Consideremos el caso en el cual la polarización es causada por todos los iones (A) que se desplazan de igual forma en la red.

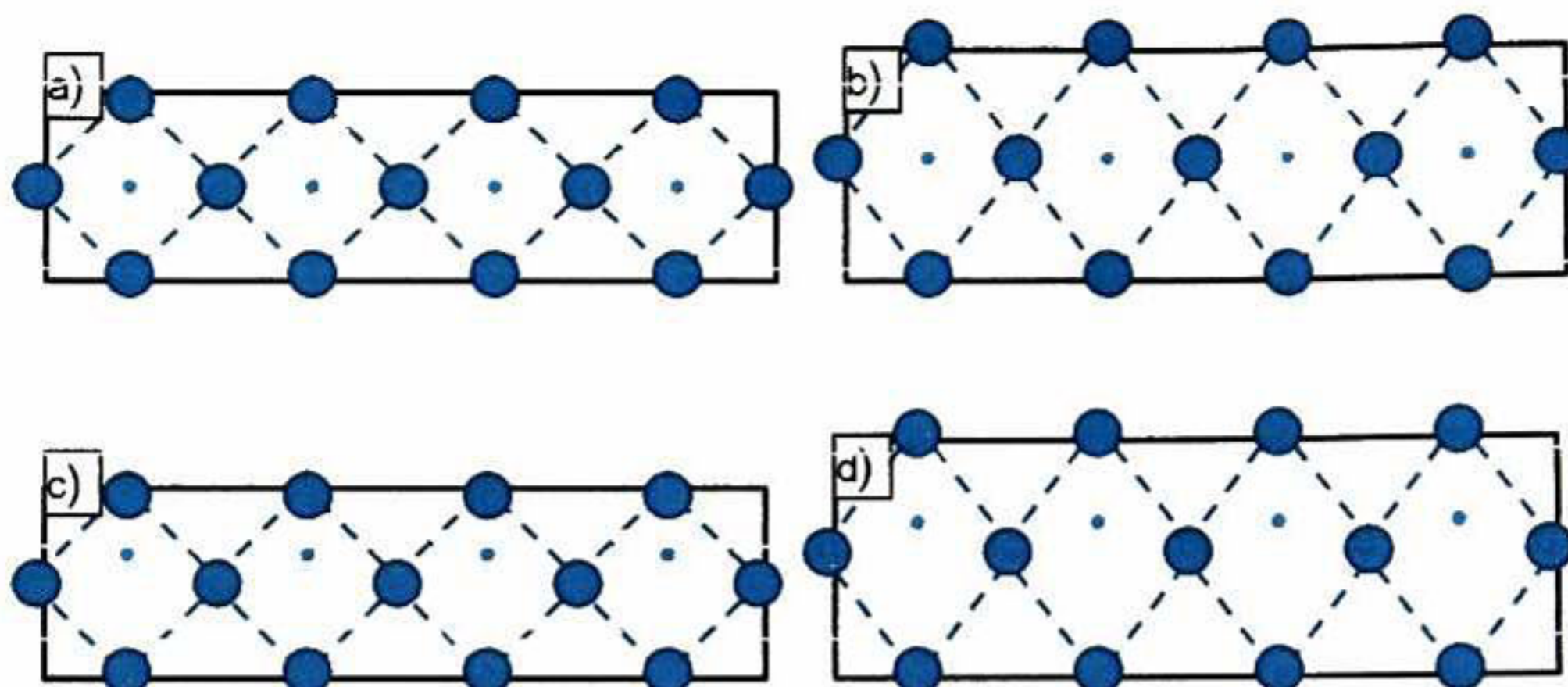


Figura 4. Posibles distorsiones de red de los materiales con estructura tipo perovskita, con el posible desplazamiento de los cationes para simetría cúbica simple y simetrías elongadas [12].

Este tipo de desplazamiento iónico puede expresarse mediante las vibraciones a una temperatura finita. En la Figura 4 se muestran algunas eigen-vibraciones de la red en un cristal tipo perovskita. a) muestra la estructura simétrica cúbica ideal. b) muestra una estructura elongada simétricamente. c) muestra un desplazamiento coherente de los cationes de la estructura y d) muestra un desplazamiento anti-polarizado, no coherente de los cationes. Si alguna de estas vibraciones minimizarla, los iones cambiarán y estabilizarán la estructura cristalina a fin de minimizar dicha energía. Partiendo de la estructura cristalina cúbica, si la estructura es elongada simétricamente b.) es estable, únicamente el octaedro formado por iones de oxígeno se distorsiona sin generar momentos dipolares (modo acústico). Por otro lado si las estructuras c.) o d.) son las más estables, se generan momentos dipolares (modo óptico). Los estados estables finales c.) y d.) corresponden estados ferroeléctrico y antiferroeléctrico respectivamente. Si este modo particular se estabiliza con el descenso de la temperatura, la frecuencia del modo de vibración disminuye (modo fonónico suave), y finalmente en una cierta temperatura de transición de fase a ésta frecuencia es cero.

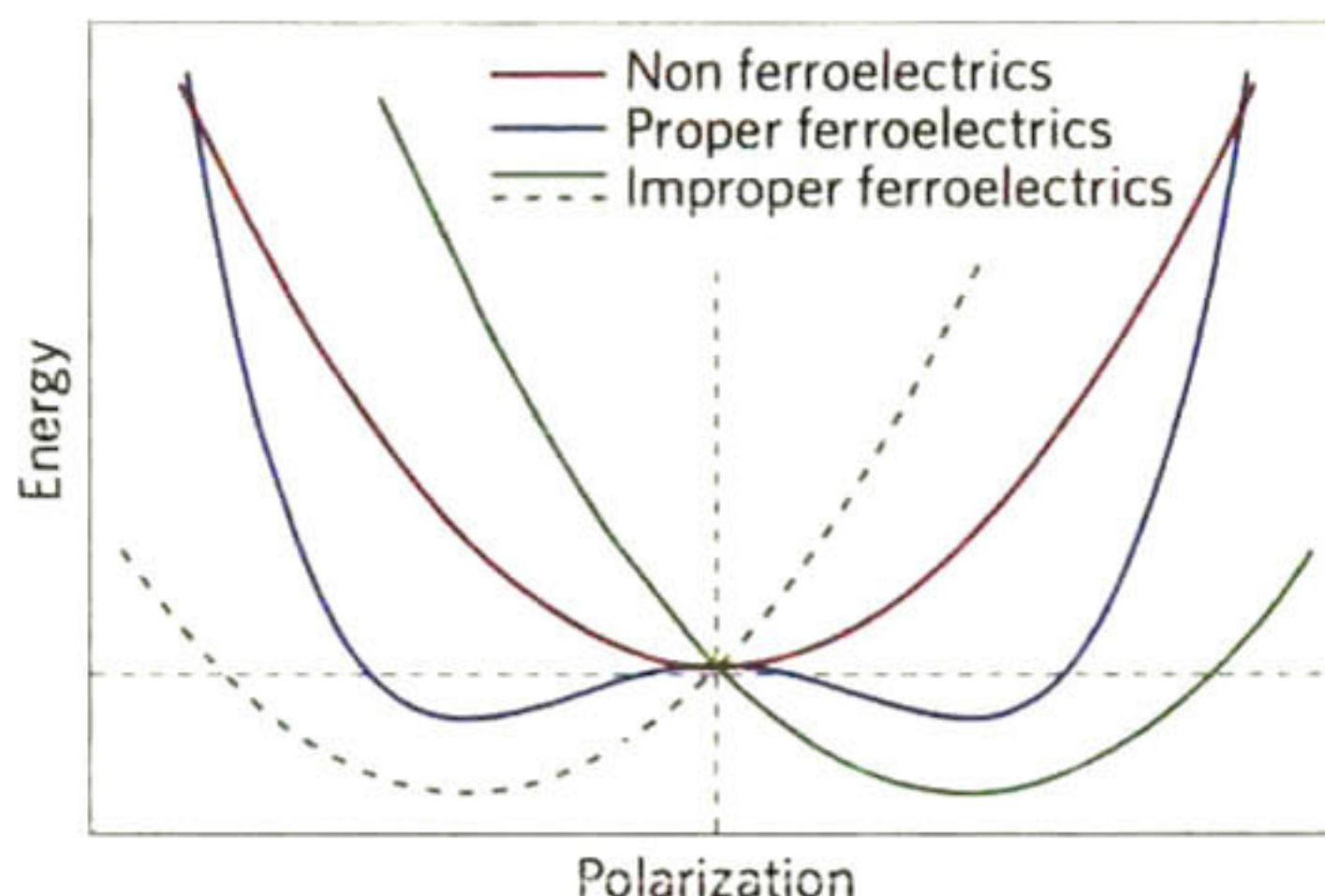


Figura 5. Curvas características energía-polarización para materiales no-ferroeléctricos, "malos" ferroeléctricos y ferroeléctricos [10].

Por lo tanto en cualquier sitio iónico "A" existe un campo local debido a la polarización **P** circundante, aún cuando no exista campo eléctrico externo. El concepto de campo local

Polaridad	Simetría	Sistema cristalino										
		Cúbico		Hexagonal		Tetragonal		Romboédrico		Ortorrómico	Monoclínico	Triclínico
No polar (22)	Centro-simétrica (11)	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	2/m	
	No-centro-simétrica (21)	482	23	622	$\bar{6}$	442	$\bar{4}$	32	222			
Polar (10)		$\bar{4}3m$		$\bar{6}m2$	6	$\bar{4}2m$	4	3m	3	mm2	2m	1

Tabla 1. Clasificación cristalográfica de acuerdo a la centro-simetría y polaridad [11].

Así pues, los materiales ferroeléctricos son una subdivisión de los materiales piezoeléctricos, los cuales presentan de forma general, una respuesta piezoeléctrica considerable. Dejando de lado las aplicaciones piezoeléctricas, las propiedades ópticas, térmicas y eléctricas de estos materiales son aprovechadas en una vasta lista de aplicaciones y componentes incluyendo capacitores y memorias no volátiles en las cuales el voltaje eléctrico es utilizado para desplazar la carga eléctrica en una dirección deseada. Exceptuando las aplicaciones de memoria ferroeléctrica que se basan en la posibilidad de invertir sus vectores de polarización y el comportamiento de histéresis de las relaciones polarización- campo eléctrico, la histéresis no es deseada en sensores de alta precisión actuadores y capacitores. Aun así, con excepciones muy contadas, los materiales ferroeléctricos con las mayores propiedades piezoeléctricas son aquellas con las mayores propiedades de histéresis ferroeléctrica y electromecánica. El control, descripción y entendimiento de las histéresis electromecánica (piezoelectricidad) e histéresis ferroeléctrica presenta una dificultad en su estudio desde puntos de vista tanto teóricos como prácticos. Existen diferentes perspectivas acerca de cómo estudiar la histéresis en los dispositivos piezoeléctricos, en cualquiera de ellos, el control del proceso de síntesis y el análisis de las propiedades se puede simplificar en cierta medida si se conocen los orígenes que generan dichos fenómenos. Desde el punto de vista fundamental, el interés en la histéresis piezoeléctrica incluye el hecho de que sucede entre una combinación de variables como el campo eléctrico, el esfuerzo mecánico, presión aplicada y carga eléctrica. Este acoplamiento electromecánico es responsable de algunos fenómenos de histéresis inusuales, que no se presentan en variables que son puramente eléctricas. Los mecanismos de la histéresis piezoeléctrica son complejos y se manifiestan en formas cualitativamente diferentes. El estudio de los fenómenos histéricos puede aportar información valiosa en su estudio tales

como la polarización de dominios, defectos de ordenamiento y la naturaleza de defectos.

La gran mayoría de los estudios de materiales ferroeléctricos, las investigaciones de las histéresis piezo y ferroeléctrica se llevan a cabo mediante la aplicación de una señal periódica con amplitud constante, por tanto, el punto de vista más comúnmente utilizado es en la descripción de la histéresis en los materiales ferroeléctricos en términos de las curvas y la fase y no en términos de derivación. Este punto de vista puede proveer de información importante en diferentes procesos histéricos. Primero, algunos de los procesos más interesantes en los materiales ferroeléctricos se manifiestan mediante la fase angular dependiente de la frecuencia entre el campo motriz y la respuesta lineal del material. En segundo término, en casos de fenómenos no lineales los cuales son dependientes del campo, su aproximación puede ser descrita como una tasa independiente acompañados de una pequeña dependencia de la frecuencia de los parámetros de histéresis así que la descripción de los fenómenos de histéresis en términos de los ángulos de fase se hacen conveniente. La ocurrencia simultánea de los procesos internos asociados con los comportamientos de histéresis de los materiales hace que su estudio se convierta en un área compleja y muy interesante.

En el estudio de las propiedades dieléctricas, elásticas piezoeléctricas y ferroeléctricas de los materiales puede ser expresado y entendido mediante el estudio de tensores, *sin embargo el estudio de estos fenómenos mediante una aproximación escalar es suficiente para el estudio de la mayoría de los casos [13]*

La aplicación de un campo eléctrico E en un material dieléctrico lo polariza separando las cargas positivas de las cargas negativas. La manifestación medible a nivel macroscópico de dicha separación de cargas es el cambio

en la superficie descrito por el vector de polarización P_i . El campo eléctrico y la polarización están relacionados mediante la expresión:

$$\vec{P}_i = \chi_{ij} \vec{E}_j$$

Ecuación 3. Relación del vector de polarización con el campo eléctrico.

Donde χ_{ij} son componentes de χ , tensor de susceptibilidad dieléctrica. El total de la densidad de carga superficial que es inducida al material mediante la aplicación del campo eléctrico está dada por el desplazamiento del vector D_i el cual incluye ambas cargas asociadas con la polarización del material P_i y las cargas creadas por la polarización del espacio libre $\epsilon_0 E_i$

$$D_i = \epsilon_0 \vec{E}_i + \vec{P}_i = \epsilon_0 \vec{E}_i + \chi_{ij} \vec{E}_j = \epsilon_0 \delta_{ij} \vec{E}_j + \chi_{ij} \vec{E}_j = (\epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}) \vec{E}_j = \epsilon_{ij} \vec{E}_j$$

Ecuación 4. Relación de la densidad de carga y el campo eléctrico.

Dónde $\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}$ es la permitividad del material y δ_{ij} es el símbolo Kronecker donde $\delta_{ij} = 1$ si $i=j$ y $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$. El valor escalar de $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m se conoce como la permisividad dieléctrica del vacío. Siendo para la mayoría de los materiales ferroeléctricos $\epsilon_0 \delta_{ij} \ll \chi_{ij}$ y $\epsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$.

En la práctica la permisividad dieléctrica relativa $k_{ij} = \epsilon_{ij} / \epsilon_0$, la cual se conoce como la constante dieléctrica del material y que es comúnmente más utilizada que la permitividad dieléctrica. Los valores típicos de k en materiales piezoeléctricos se encuentran entre 10 y 10,000. Estos valores son solo validos en el tratamiento lineal.

La relación que existe entre el esfuerzo Π (N/m²) aplicado sobre un material elástico y el esfuerzo resultante x_{mn} esta dado, en la aproximación lineal por la ley de Hook

$$x_m = s_{mn} \Pi_n$$

Ecuación 5. Relación entre el esfuerzo mecánico aplicado y el resultante.

Donde $m, n = 1, 2, \dots, 6$ y s_{mn} es la complianza elástica.

La relación inversa

$$\Pi_n = c_{mn} x_m$$

Ecuación 6. Relación del esfuerzo mecánico con el coeficiente de rigidez elástica.

Define el tensor de la rigidez elástica c_{mn} . En la mayoría de los materiales ferroeléctricos los valores de s están en el orden de $10-100 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$

Los materiales piezoeléctricos son una clase de materiales de baja simetría que pueden ser polarizados, en adición del campo eléctrico, también por la aplicación de un esfuerzo mecánico. La relación lineal entre el esfuerzo Π_m aplicado en el piezoeléctrico y su densidad de carga resultante D_i son conocidas como el efecto piezoeléctrico directo que se expresa de la siguiente forma

$$D_i = d_{im} \Pi_m$$

Ecuación 7. Relación entre el esfuerzo lineal y la carga resultante.

Donde d_{im} son coeficientes piezoeléctricos siendo d es un tensor de tercer orden. Este efecto se utiliza, por ejemplo, en acelerómetros para sensores de tensión de cinturones de seguridad y sensores de presión.

Los materiales piezoeléctricos presentan otro fenómeno de interés, pueden cambiar sus dimensiones, ya sea contracción o expansión, cuando se les aplica un campo eléctrico E esto se conoce como el efecto piezoeléctrico inverso y describe el esfuerzo que se genera en el material debida a la aplicación del campo eléctrico

$$x_m = d_{km} \vec{E}_k = d_{mk}^t \vec{E}_k$$

Ecuación 8. Relación entre la variación de dimensiones con el campo eléctrico.

Donde t indica la matriz transpuesta. Las unidades del fenómeno piezoeléctrico inverso son m/V . Este efecto es la base de los actuadores de desplazamiento utilizados en los sistemas de escaneo de los microscopios

electrónicos y las válvulas de inyección de combustible en los vehículos de combustión interna.

Los coeficientes piezoeléctricos d para los efectos directo e inverso son termodinámicamente estables, es decir $d_{directo}=d_{inverso}$.

Hay que indicar que el signo de la carga eléctrica D_i y el esfuerzo piezoeléctrico x_m dependen de la dirección de los esfuerzos mecánicos y/o del campo eléctrico aplicado. Es común nombrar a un coeficiente piezoeléctrico, medido en la dirección del campo aplicado, el coeficiente longitudinal y el medido en la dirección perpendicular al campo del coeficiente transversal tal como el d_{33} conocido genéricamente como coeficiente piezoeléctrico.

Existen una serie de condiciones de simetría que aplican para los coeficientes ϵ , s y d dados por la simetría de los tensores de esfuerzos, estabilidad termodinámica y simetría de la celda. Estas condiciones limitan el número de coeficientes independientes que pueden ser diferentes de cero. Un ejemplo claro de ello es que la ferroelectricidad no puede presentarse para materiales que no son no-centrosimétricos[14].

Adicionalmente de los materiales ferroeléctricos que se caracterizan por presentar una polarización macroscópica que puede ser invertida, los de mayor interés son precisamente óxidos con estructuras tipo perovskita.

El origen de su comportamiento ferroeléctrico no está de todo claro, y no hay un entendimiento contundente del por qué compuestos que presentan una estructura similar, de la familia de tipo perovskita pero que presentan diferencias químicas en su estructura presentan comportamientos ferroeléctricos muy diferentes unos de otros. Existe gran sensibilidad de los materiales ferroeléctricos a cambios químicos, defectos, condiciones eléctricas y de presión, esto se debe al balance de las fuerzas colómbicas que favorecen el comportamiento ferroeléctrico y las repulsiones electrostáticas de corto alcance que favorecen la geometría cúbica no ferroeléctrica [15]

Como ya se mencionó, el estudio de materiales ferroeléctricos multifuncionales es uno de los campos de estudio de mayor importancia dentro de los materiales cerámicos. Esto se debe principalmente a su amplio uso dentro de la industria de los actuadores, sensores, transductores y otras aplicaciones electrónicas. El material más ampliamente usado en estos campos es el PZT o titanato-zirconato de plomo $\text{Pb}(\text{ZrO}_3)_x\text{-Pb}(\text{TiO}_3)_{(1-x)}$ el cual posee una mezcla de fases cristalinas tetragonal y romboédrica respectivamente ambas con una estructura tipo perovskita de fórmula general ABO_3 , la variación en contenido de las fases $\text{Pb}(\text{ZrO}_3)$ y $\text{Pb}(\text{TiO}_3)$ en el PZT modifica las propiedades microestructurales, ferroeléctricas y piezoeléctricas de los materiales. Así como en los materiales piezoeléctricos de base plomo, existen otros materiales que presentan el fenómeno de ferroelectricidad tales como niobato de sodio-potasio, titanato de bario, titanato de bismuto-sodio y titanato de bismuto-potasio compartiendo todos ellos la estructura tipo perovskita de fórmula general ABO_3 o fórmula compleja $\text{A}'\text{ABO}_3$ en el caso del $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$.

2.3. Titanato-zirconato de plomo, PZT

El zirconato-titanato de plomo [$(1-x)\text{PbZrO}_3$ $-x\text{PbTiO}_3$ o PZT] ha sido el material piezoeléctrico más utilizado por más de 40 años y por lo tanto juega un papel fundamental en la industria de los actuadores y sensores piezoeléctricos. No obstante, en respuesta a los cambios en la legislación ambiental que tiene como objetivo la reducción del uso de metales pesados en el ambiente se hace necesario el estudio de materiales limpios, y por lo tanto la investigación de los materiales piezoeléctricos libres de plomo se ha incrementado en los últimos años. En la mayoría de las aplicaciones de PZT, el desempeño óptimo se puede encontrar en el límite entre las regiones tetragonal y romboédrica de las fases tipo perovskita correspondientes al PbTiO_3 y PbZrO_3 respectivamente, estos límites se conocen como límites de la región morfotrópica (MPB por sus siglas en inglés de *Morphotropic Phase Boundary*). Es conocido que en las composiciones cercanas al MPB los

coeficientes piezoeléctricos se maximizan como respuesta al pico de los valores de polarización espontánea, a la cual el coeficiente es proporcional y es en esta zona donde se presenta cierto grado de degeneración de los estados tetragonal y romboédrico que a su vez permite la reorientación de los dominios mediante la aplicación de campos eléctricos o esfuerzos externos maximizando así las contribuciones piezoeléctricas extrínsecas. Consecuentemente gran parte de los estudios realizados y el desarrollo de materiales PZT se ha enfocado en la manipulación de la movilidad de los límites de dominio a través del control de los defectos. Debido a que las excelentes propiedades piezoeléctricas del PZT se observan en composiciones dentro de los límites de la región morfotrópica la investigación y desarrollo de nuevos materiales se basan en sistemas que presentan el mismo principio de región morfotrópica.

2.4. Alternativas para el PZT

Investigaciones en el desarrollo de materiales cerámicos piezoeléctricos libres de plomo han reportado valores ferroeléctricos comparables con los sistemas $[(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3, \text{PZT}]$ los cuales presentan estructura tipo perovskita.

El campo de aplicaciones en los cuales el PZT ha demostrado ser el material más efectivo, tales como los actuadores, sensores y transductores ultrasónicos, han sido la fuerza motriz que impulsa el desarrollo y la investigación de cerámicos piezoeléctricos, sin embargo dicha fuerza motriz se ha ido transformando al punto que ahora las regulaciones ambientales son las que impulsan las investigaciones de estos materiales buscando la disminución del uso de dispositivos en base plomo y por lo tanto el desarrollo de la investigación de materiales ferroeléctricos libres de dicho elemento [16] [17].

Los PZT's y los materiales con estructura tipo perovskita en estado del arte han sido estudiadas para su uso en actuadores y transductores de alto desempeño debiendo su importancia a sus elevados coeficientes de acoplamiento electromecánico, dieléctricos y piezoeléctricos. En términos de la composición, los cerámicos PZT de mayor relevancia caen como ya se mencionó, dentro del denominado límite de la región morfotrópica (MPB) que separa las regiones tetragonal y romboédrica, mientras que dentro de ella se dice que hay una coexistencia de ambas fases siendo el valor $x \approx 0.48$ para $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$. Las composiciones de la MPB presentan propiedades dieléctricas y piezoeléctricas comparativamente más altas que el resto del rango composicional, esto se atribuye al acoplamiento entre dos estados energéticos equivalentes correspondientes a las fases tetragonal y romboédrica, permitiendo una óptima reorientación de dominios durante el proceso de polarización. Modificaciones de la estructura utilizando dopantes aceptores o donadores dan como resultado una amplia variedad de composiciones piezoeléctricas con las que se cuenta hoy en día.

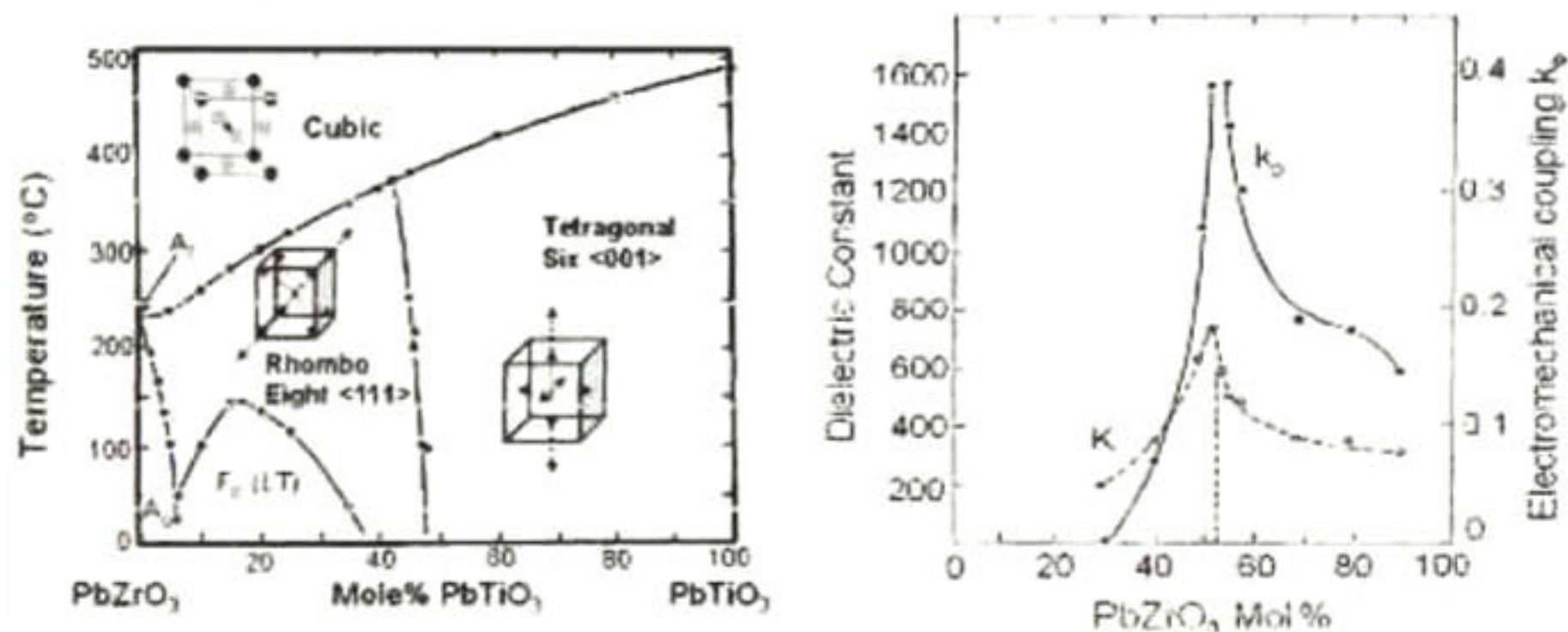


Figura 6. Límite de la región morfotrópica (izquierda) y el comportamiento de la constante dieléctrica y el factor de acoplamiento electromecánico (derecha) en función de la composición del sistema $(1-x)\text{PbZrO}_3 - x\text{PbTiO}_3$ [16].

El uso éstos dopantes aceptores o donadores tales como el manganeso, dan como resultado una amplia variedad de composiciones piezoeléctricas con las que se cuenta hoy en día.

Recientemente, cerámicos libres de plomo han sido reportados con propiedades comparables con los que presentan los PZT, haciéndolos candidatos viables para diversas aplicaciones.

El titanato de bismuto-potasio ($(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, BKT) el cual cristaliza con una estructura tipo tetragonal, el titanato de bario (BaTiO_3 , BT) que al igual que el BKT se presenta con una simetría tetragonal y el titanato de bismuto-sodio ($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BNT) pertenecen a la familia de compuestos con estructura tipo perovskita presentando el BNT puro comportamiento tipo relaxor [18] con estructura romboédrica [19]. En los últimos años se han realizado estudios de los sistemas binarios BNT-BT y BNT-BKT [20] y del sistema ternario BNT-BKT-BT en búsqueda de los límites de la región morfotrópica (MPB, por sus siglas en inglés) dentro de las cuales, análogamente al PZT, se da la coexistencia de fases romboédrica y tetragonal, siendo dentro de esta región donde las propiedades ferroeléctricas presentan sus valores máximos.

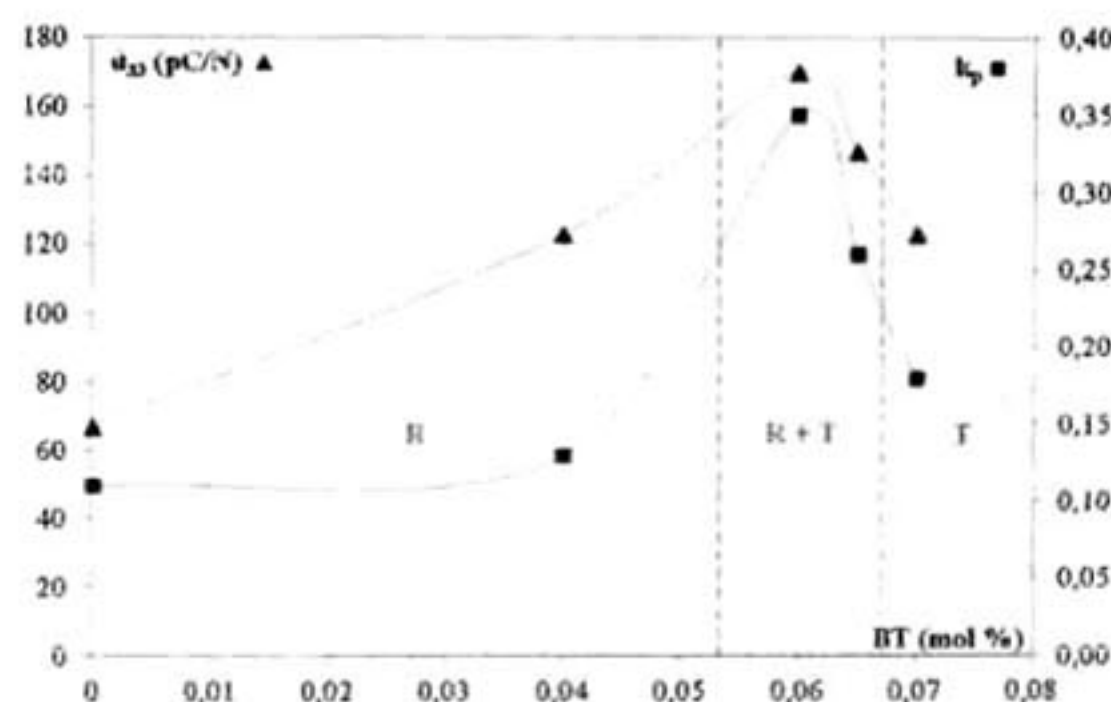


Figura 7. Curva que muestra un máximo en las propiedades ferroeléctricas, coeficiente piezoeléctrico, d_{33} y acoplamiento electromecánico k_p [8].

Los valores reportados de los límites de la región morfotrópica para diferentes composiciones de sistemas basados en BNT, BKT y BT varían

ampliamente en la literatura reportando valores entre 5 % hasta 30 % mol de la fase tetragonal [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8].

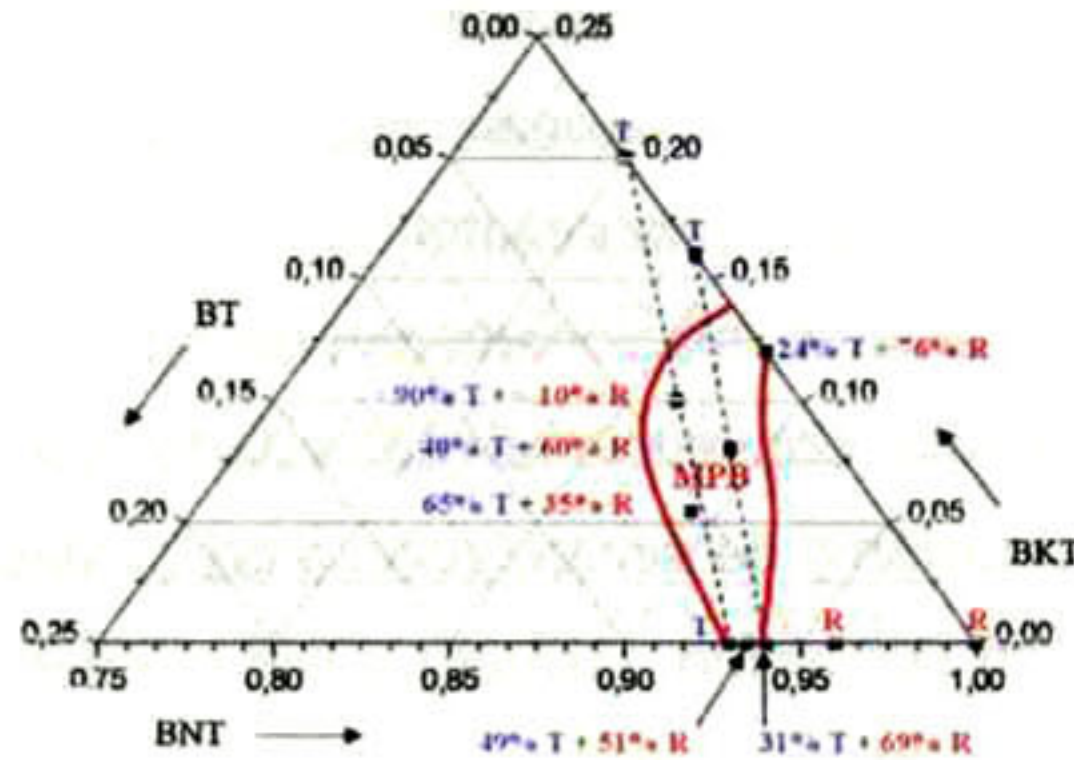


Figura 8. Diagrama de valores propuestos y reportados en la literatura para los sistemas ternarios para las composiciones de los límites de la región morfotrópica[8]

Por otro lado el estudio del sistema BKT puro no es reportado con tanta regularidad debido a las dificultades de procesamiento producto a reactividad del potasio que forma fases espurias y la pérdida de elementos durante el procesamiento y por lo tanto la obtención de fases puras es complicada [21].

Capítulo 3. Técnicas Experimentales

Los materiales piezoeléctricos y particularmente los materiales ferroeléctricos, los cuales son de gran importancia en la industria de las aplicaciones electrónicas, son materiales susceptibles de ser preparados mediante diversas rutas de procesamiento. El desempeño de estos materiales está estrechamente relacionado con las rutas mediante las cuales son procesados. La ruta convencional de estado sólido requiere altas temperaturas de calcinación y de sinterización a las cuales los componentes principales que pueden ser plomo, bismuto o litio pueden generar fases no deseadas y pérdida de éstos elementos debido a la volatilidad de estos compuestos, este efecto causa un detrimento de la calidad y de las propiedades de los cerámicos finales. Aunque se han desarrollado rutas alternativas tales como las denominadas rutas húmedas, las técnicas de síntesis mediante calcinación y sinterización prevalecen ampliamente entre las opciones de procesamiento. Una de las razones para ello es que mediante la ruta de molienda mecano-química de alta energía es que los cerámicos pueden ser obtenidos directamente a partir de sus óxidos y carbonatos y en algunos casos el proceso de calcinación puede ser evitado, lo que hace a estos procesamientos simples y de bajo costo en comparación con métodos alternativos. Materiales ferroeléctricos como el titanato de bario (BaTiO_3 o BT) que no pueden ser sintetizados de forma directa, es decir en ausencia de un proceso de calcinación a partir de su mezcla estequiométrica de óxidos y carbonatos pueden ser formados a temperaturas relativamente bajas una vez que sus precursores han sido activados mediante molienda de alta energía.

3.1. Molienda mecánica de alta energía

Existen en la literatura diferentes reportes acerca de la aplicación de los procesos de molienda de alta energía en diversos materiales. La descripción

breve de los principales procesos permite conocer algunas de las técnicas disponibles para el procesamiento de cerámicos. En dichos procesamientos se hace uso de diferentes equipos que presentan diferencias en eficiencias y capacidades. La productividad de los molinos de alta energía puede ir desde algunos gramos hasta los kilogramos. Entre los molinos de alta energía más conocidos y utilizados con objeto de investigación se encuentran los molinos vibracionales SPEX, los molinos atricionadores y los molinos planetarios. Otros equipamientos incluyen los molinos de multianillo. Como viales y medios de molienda existen de igual forma una diversidad de materiales entre los que se encuentran el acero inoxidable, carburo de tungsteno, zafiro, zirconia y alúmina cuyo uso depende del fin específico de los materiales a sintetizar [22].

3.2. Molinos de movimiento vibracional.

Los molinos de movimiento vibracional, SPEX son equipos utilizados ampliamente en estudios de mecanosíntesis. La variedad más común de molinos SPEX tiene capacidad para un vial que contiene las muestras y las bolas de molienda que se aseguran mediante el uso de una pinza y que son sometidos a vibración en oscilaciones periódicas a altas frecuencias. El movimiento es combinado con movimientos en los extremos del vial, debido a estos movimientos se dice que el vial sigue una trayectoria en forma de "8" mientras es procesado. Cada movimiento del vial hace que las bolas impacten las partículas de la muestra en los extremos del vial, cumpliendo así las funciones de reducción de tamaño de partícula y de mezcla homogénea de las mismas. Debido a la amplitud (≈ 5 mm) y la velocidad (≈ 1200 rpm) la velocidad de las bolas es bastante alta, cercana a 5 m/s y consecuentemente la fuerza causada por las bolas durante el impacto es muy alta también y es debido a ello que se considera a este proceso como molienda de alta energía. Una de las desventajas atribuidas a este proceso es el bajo rendimiento, este problema se puede compensar de manera parcial mediante el arreglo de dos viales en el equipamiento. Otro tipo de

molino por vibración es el molino Fritsch Pulverizette; ambos equipos han sido utilizados para el procesamiento de polvos ferroeléctricos nanométricos.

3.3. Molino de atricionamiento.

El principio de funcionamiento de un molino de atricionamiento difiere de los molinos vibratorios y de los molinos planetarios principalmente en que los polvos son colocados en un vial o contenedor estacionario junto con el medio de molienda y las bolas. Durante el procesamiento la mezcla es agitada mediante la acción de flechas que giran causando esfuerzos cortantes y fuerzas de impacto sobre las muestras.

El procesamiento de cerámicos en molinos de atricionamiento no ha sido reportado con tanta frecuencia como el procesamiento con molinos vibratorios o planetarios sin embargo es una alternativa para el procesamiento de materiales ferroeléctricos. Este tipo de molino consiste en un vial vertical con una serie de agitadores dentro de él. Los agitadores son colocados progresivamente en ángulos positivos entre sí. Estos agitadores o impulsores transfieren la energía a las bolas causando la reducción del tamaño del polvo como producto de los impactos de las bolas con el polvo, las paredes, las flechas de los impulsores y los impulsores. El movimiento de los impulsores se da mediante el arreglo de flechas o ejes con los impulsores y un motor. Una ventaja de estos molinos es su capacidad de procesamiento pudiendo moler desde 0.5 hasta 40 kg.

3.4. Molino planetario

Los molinos planetarios tienen en general mayor capacidad de procesamiento que los viales SPEX y similares. En un molino planetario convencional el vial es llenado aproximadamente a la mitad, dependiendo del material que se pretende sintetizar, en conjunto con bolas cerámicas o metálicas y un medio de molienda, el cual comúnmente es etanol o agua, las cantidades de estos presentan relaciones fijas de polvo:bolas y polvo:medio de molienda. Los viales son sujetos sobre discos de soporte que giran

sobre su propio eje al mismo tiempo que estos discos se encuentran sobre un soporte que gira simultáneamente. La fuerza centrífuga producida por esta combinación de movimiento de los viales sobre su propio eje y del soporte actúa sobre el contenido de los viales.

A medida que se da el movimiento de rotación las bolas impactan las paredes del vial y a las partículas que podrían encontrarse en ellas, posteriormente las bolas se deslizan por dichas paredes hasta impactar el fondo del vial donde se concentran la mayoría de las partículas impactándolas y reduciendo su tamaño. Existen adicionalmente colisiones entre las partículas que, si bien es en menor medida, contribuyen a la disminución del tamaño de los poivos.

A medida que el vial gira, las bolas caen golpeando a la muestra, por lo tanto al aumentar la velocidad de giro aumenta de igual forma el grado de molienda, sin embargo cuando las velocidades son muy altas la fuerza centrífuga actuando sobre las bolas libres excede la fuerza de gravedad y las bolas se quedan fijas sobre las paredes del vial y como resultado el efecto de molienda se detiene. Por ello es de suma importancia tener un control sobre la velocidad de giro del molino [22]. La relación entre la velocidad del disco de soporte y la velocidad de giro de los viales está definida por la proporción K de la velocidad rotacional n_P de los viales y la velocidad de revoluciones de la base n_R

$$k = \frac{n_P}{n_R}$$

Ecuación 9. Relación k , entre velocidad rotacional y la velocidad de giro de la base

El valor de k puede ser positivo o negativo dependiendo del giro de los viales. Un arreglo común de las posibles direcciones de giro en un molino planetario se muestra en la figura [23].

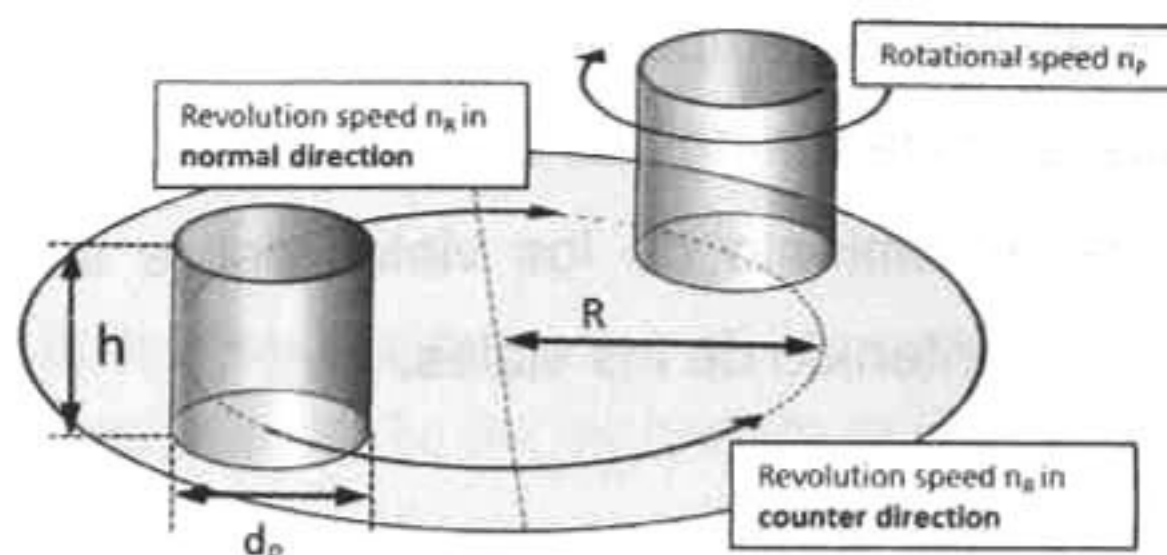


Figura 9. Esquema del arreglo común de un molino planetario y indicando los movimientos posibles de la base y de los viales [23].

El uso de un molino planetario en combinación con un vial de alta densidad como acero inoxidable, o cerámicos como el carburo de tungsteno mejora la eficiencia del proceso. Durante el la molienda existen parámetros de gran importancia que deben de ser controlados. Entre estos parámetros se encuentran el medio de molienda, el cual aporta la fluidez de la mezcla para el desplazamiento de las partículas dentro del vial. El medio de molienda varía dependiendo de material que se quiere sintetizar tomando en cuenta la naturaleza química con la finalidad de prevenir reacciones químicas derivadas de la interacción del medio de molienda y los polvos precursores. Como ya se mencionó la velocidad de giro es un parámetro primordial durante el procesamiento, en los molinos donde los viales y el soporte giran en sentido contrario se favorece el desplazamiento de las bolas al interior de los viales. Las interacciones que se presentan hacen que las colisiones sean inelásticas contribuyendo a la transferencia de energía a la carga de polvos. Dependiendo de la velocidad las bolas pueden moverse en movimiento periódico suave deslizándose sobre ellas mismas en un régimen semiestática como se observa Figura 9 a.) o al aumentar la velocidad se llega a un movimiento en forma de cascada fig. b), en el cual las bolas se trasladan diametralmente de un extremo al otro del vial con una energía cinética superior y que se transfiere en el extremo contrario del vial. Estos

impactos son energéticamente mayores y las interacciones entre bolas se disminuyen optimizando el proceso de reducción de tamaño de partícula. Al aumentar la velocidad las bolas se fijan a las paredes del vial por efecto de la fuerza centrífuga fig c) hasta que el desplazamiento de las bolas, y por tanto el efecto de molienda, es casi nula.

En la figura se muestran los posibles movimientos de las bolas dentro del vial en una configuración de un molino planetario convencional.

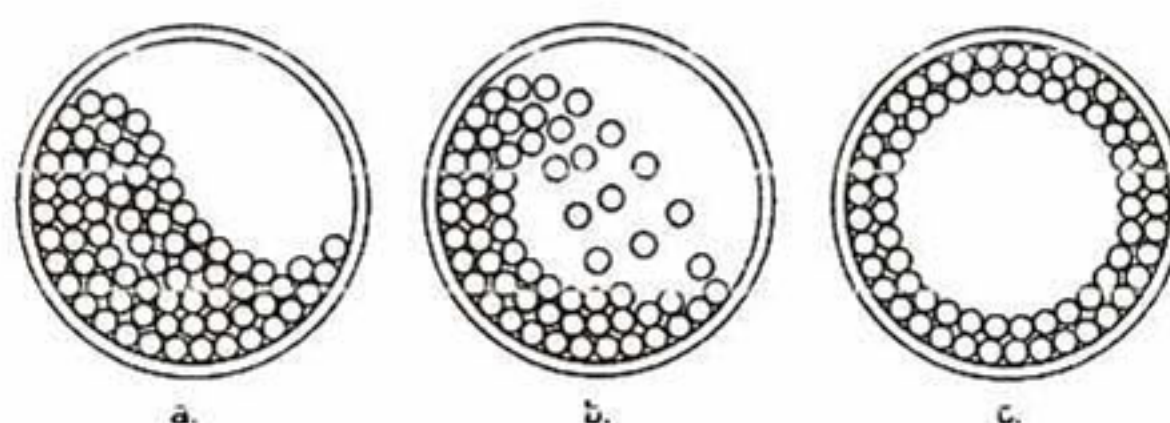


Figura 10 .Esquema superior de los posibles movimientos de las bolas dentro de los viales debidas a el parámetro k durante el procesamiento los movimientos posibles de la base y de los viales [23].

Además de la velocidad de giro, y del medio de molienda, la relación de polvos:bolas y el tiempo de procesamiento son muy importantes. Es importante recalcar que mediante este proceso se busca por un lado homogeneizar el tamaño de partícula al mismo tiempo que se activa el área superficial de los precursores mediante la transferencia de energía, por lo que tiempos de procesamiento cortos podría significar que se requieren tiempos de calcinación mayores, mientras que tiempos muy grandes puede propiciar la formación de fases intermedias o espurias a bajas temperaturas.

3.5. Reacción de estado sólido.

El procesamiento de materiales cerámicos ferroeléctricos han sido convencionalmente sintetizados mediante reacción de estado sólido haciendo uso de óxidos y carbonatos como precursores. Aunque existen técnicas alternativas de procesamiento tales como procesos sol-gel, síntesis

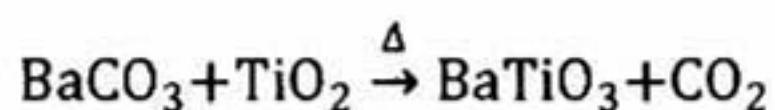
hidrotérmica, microemulsiones, pirolisis térmica entre otros, la técnica de reacción en estado sólido sigue siendo la ruta más utilizada.

La ruta de procesamiento elegida depende en gran medida del costo, pero sobre todo es importante la aplicación final. Materiales cerámicos utilizados para dispositivos electroópticos requieren alta pureza y de mayor homogeneidad que los cerámicos para aplicaciones piezoeléctricas, esto se debe a que las inhomogeneidades pueden ser detectadas con mayor facilidad mediante señales ópticas que mediante señales eléctricas. De forma general se puede representar esquemáticamente el procesamiento mediante reacción de estado sólido, también conocido como mezcla de óxidos, que engloba los pasos intermedios de la ruta de procesamiento [24].



Figura 11. Diagrama de flujo del procesamiento de materiales cerámicos mediante reacción de estado sólido asistido por molienda de alta energía [24].

A partir de la reacción química de los precursores se realiza la terminación de la mezcla estequiométrica de los reactivos que dan como producto el cerámico a sintetizar. Usualmente para el método de reacción en estado sólido se parte de óxidos y carbonatos. La ecuación muestra la relación estequiométrica para la formación del titanato de bario



Ecuación 10. Reacción química para la formación del titanato de bario.

La molienda de alta energía se hace necesaria para producir aumentar el área superficial al mismo tiempo que se homogeniza el tamaño de partícula y se hace una mezcla uniforme siendo los parámetros de molienda muy importantes debido a que una molienda insuficiente no produce la homogeneidad necesaria y una molienda excesiva aumenta el riesgo de la formación de contaminación en la muestra[24]. La muestra molida y activada mediante la molienda de alta energía es sometida al procesamiento de reacción en estado sólido propiamente dicha, que consiste en someter la mezcla a un tratamiento térmico que propicia la reacción química. Las temperaturas de calcinación de los materiales cerámicos se encuentran típicamente entre los 800 y 900 °C [24]. La molienda secundaria, que sigue al proceso de calcinación, es necesaria para producir homogeneidad de los polvos. Esto es crítico debido a que una molienda insuficiente así como un exceso de la misma incrementa el riesgo de contaminación e inhomogeneidad. Los tiempos de molienda comúnmente varían entre 2 y 16 h [24]. Entre los procesos de molienda, tanto el primario como el secundario, se hace necesario un secado posterior para eliminar el medio de arrastre que como se mencionó depende de la naturaleza química de las muestras y por lo tanto las temperaturas de secado son ligeramente mayores a la temperatura de ebullición de los líquidos y varían para etanol, agua etc.

Una vez que los polvos han sido molidos después de la calcinación se procede al proceso de formado o compactación de las muestras. Una de las

técnicas más ampliamente utilizadas es el prensado uniaxial en frío. Si bien existen diferentes técnicas disponibles tales como extrusión, moldeo por inyección, conformado por cinta, compactación por rodillo, entre otros el prensado uniaxial o hidrostático en frío además de ser muy económico es altamente efectivo en el procesamiento de materiales ferroeléctricos y por ello es uno de los métodos reportados con mayor frecuencia [24].

3.6. Sinterización

La etapa final del procesamiento, la cual confiere a los materiales sus propiedades finales es la densificación o sinterización. En esta etapa se busca la obtención de un material denso y libre de poros sin embargo los procesos de densificación convencional presentan problemas para alcanzar densificaciones altas, siendo mediante esta técnica muy difícil obtener densidades cercanas o mayores al 96 % de su densidad relativa con respecto al valor teórico a menos que se haga uso de técnicas adicionales que asistan el proceso de densificación durante el sinterizado. Entre los métodos alternativos a la sinterización convencional utilizados en el procesamiento de materiales ferroeléctricos se encuentran el prensado isostático en caliente, sinterización en vacío y sinterización asistida por chispa de plasma pulsado.

De forma general se dice que la temperatura de densificación convencional se encuentra ligeramente arriba de dos tercios de la temperatura de fusión del material siendo dicho proceso de densificación considerado como termodinámicamente irreversible ya que se relaciona con la disminución de la energía superficial de los granos, de los poros abiertos y de los poros cerrados

De forma general se establece el proceso de sinterización en tres etapas.

La formación de una zona de conexión entre los granos que se conoce como formación de cuellos. Este fenómeno es activado por mecanismos difusivos,

fenómenos de evaporación-condensación y deformación plástica entre otros y culmina cuando los cuellos alcanzan un radio cercano al 50 % del radio del grano. En ésta etapa se alcanza un grado de incremento de la densificación cercano al 15 %. La segunda etapa consiste en la eliminación de las cavidades residuales o poros cuyo tamaño está directamente relacionado con la energía superficial. Durante esta etapa los poros interconectados disminuyen eliminando la porosidad continua hasta alcanzar densidades alrededor del 90%. Algunas cavidades permanecen en la muestra aisladas formando poros que no están interconectados entre sí.

La etapa final de densificación corresponde a la eliminación de los poros residuales dando lugar a la densificación final del material. En esta etapa además de la reducción de la porosidad se presenta el crecimiento de grano y la generación del material denso. La densidad final depende de la calidad de los polvos iniciales y de los parámetros de tiempo y temperatura utilizados durante las diferentes etapas del proceso[25].

3.7. Sinterización asistida por chispa de plasma pulsado (SPS o Spark Plasma Sintering)

El desempeño de los materiales cerámicos, en especial los materiales ferroeléctricos está íntimamente ligado a su procesamiento ya que éstos se relacionan con su microestructura. Con el fin de obtener materiales de alta calidad y propiedades es deseable que los piezoeléctricos presenten una microestructura homogénea y tamaño de grano controlado[26]. Aún cuando se hace uso de polvos cerámicos de tamaños reducidos, mediante la sinterización convencional no es posible la obtención de cerámicos densos con tamaños de grano pequeños. Por ello para la obtención de tamaños de grano menores se hace necesaria la reducción de los tiempos de procesamiento que active el transporte de masa. Por ello un control específico del procesamiento es necesario más aun en la síntesis de cerámicos que contienen elementos alcalinos debido a que largos tiempos de sinterización causan la volatilización de estos elementos. Es por ello que se investigan métodos alternativos de procesamiento que permitan disminuir

el tiempo de tratamiento térmico de consolidación y por lo tanto reducir el riesgo de cambios estequiométricos así como el tamaño de grano[25].

Un método alternativo que permite un control más estricto y la activación superficial es la aplicación de corriente eléctrica a través de la muestra durante su calentamiento que permite la rápida densificación de los cerámicos a temperaturas relativamente bajas. La sinterización asistida por chispa de plasma pulsado permite obtener cerámicos densos con tamaños de grano en el orden nanométrico (≈ 100 nm) mediante la aplicación simultánea de presión y corriente eléctrica.

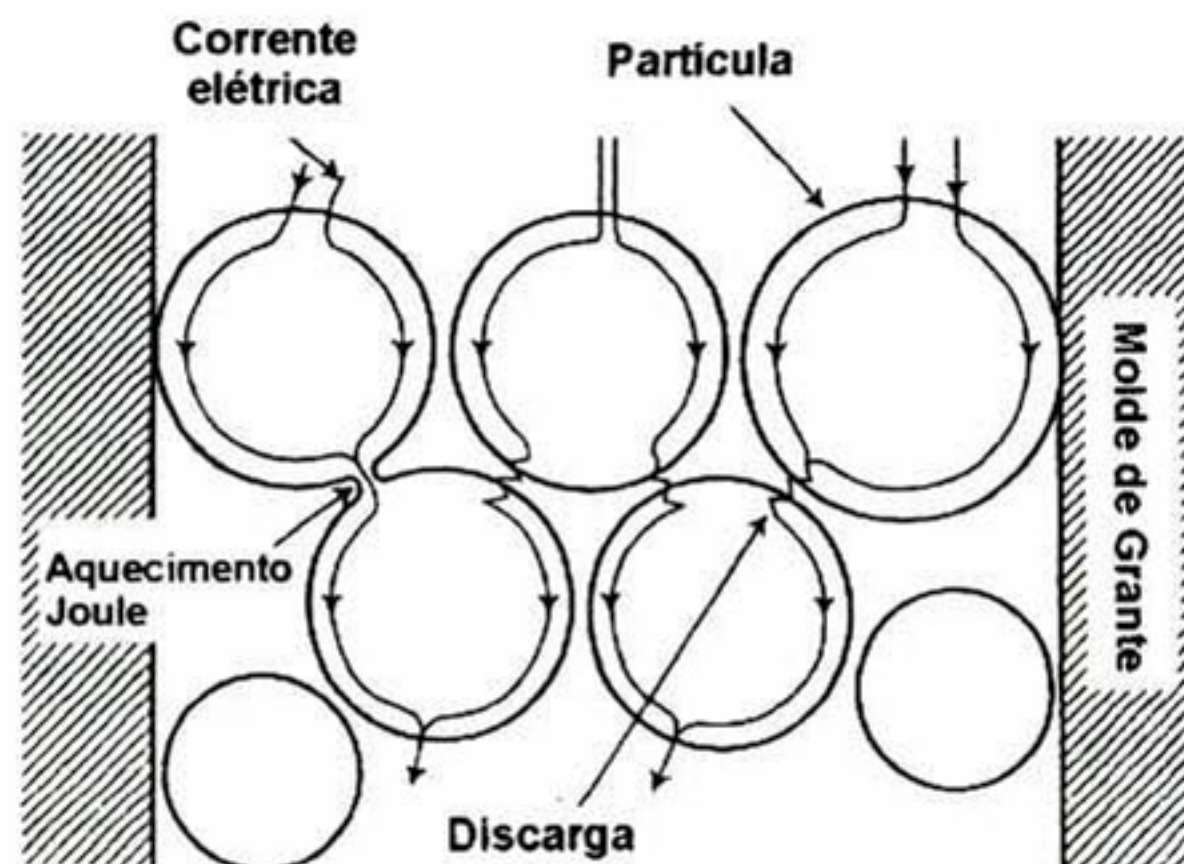


Figura 12 .Flujo de los pulsos de corriente a través de las partículas en el proceso de SPS

La técnica de SPS combina la aplicación de presión uniaxial con corriente eléctrica directamente sobre la muestra, la cual a través de mecanismos que involucran el efecto Joule aportando rápidas tasa de calentamiento permitiendo la obtención de cerámicos densos bajo condiciones uniformes de calentamiento a temperaturas relativamente bajas durante tiempos de procesamiento cortos (típicamente entre 5 y 15 minutos). El arreglo general de un equipo de SPS se muestra en la Figura 13.

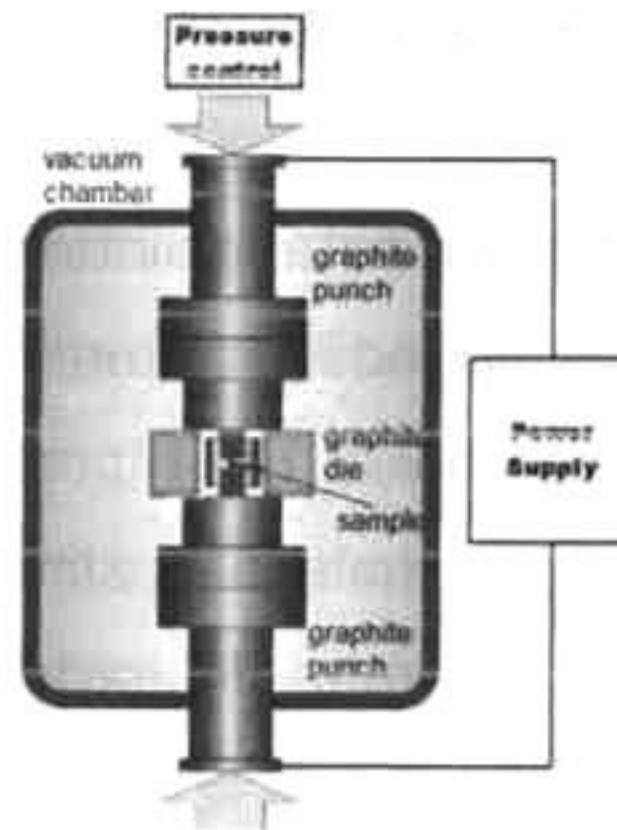


Figura 13 .Diagrama del proceso de spark plasma sintering [27]

Capítulo 4. Desarrollo Experimental.

La ruta de procesamiento utilizada para la síntesis y obtención de cerámicos en polvo y cerámicos densos ha mostrado tener una gran influencia en las propiedades finales de los materiales. En el presente trabajo se parte de la experiencia previa de síntesis de materiales similares así como de estudios específicos para establecer la ruta de procesamiento y su posterior caracterización.

4.1. Molienda de alta energía

Durante el presente trabajo para el procesamiento de los polvos precursores se realiza molienda de alta energía en un molino planetario RETSCH PM400 haciendo uso de viales cerámicos de alúmina con 500 cm³ de volumen. Así mismo el líquido de molienda es metanol de alta pureza (>99%) de la marca Fermont. La relación masa:volumen de las bolas respecto a la cantidad de líquido de arrastre es 1:2 respectivamente. Adicionalmente como medio de molienda se utilizan bolas de zirconia estabilizada con ytria al 7%. El diámetro de las bolas es de 10 mm y la relación constante utilizada en masa polvos:bolas es de 1:10. La velocidad del molino es establecida en 250 rpm de acuerdo a estudios previos realizados en el grupo.

Los polvos obtenidos son retirados de los viales y secados en platos calientes con ayuda de agitación magnética a una temperatura de 90 °C. El tiempo de secado varía dependiendo de la cantidad de metanol adicional utilizada para retirar los polvos del vial y las bolas.

En las primeras etapas de la experimentación se analizan tres diferentes tiempos de molienda primaria siendo éstos 0.5, 2 y 4 horas para la síntesis de BKT. Las cuales posteriormente son analizadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA) para la determinación del tiempo más apropiado de molienda del sistema. Una vez

determinado el tiempo de molienda se establece el tiempo para el resto de las muestras incluyendo las diferentes composiciones del sistema ternario.

4.2. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Para la determinación de la temperatura de calcinación se realiza una primera aproximación de las temperaturas de cambios de fases y cambios de masa que se generan durante los procesos térmicos de los polvos precursores. Esto se lleva a cabo mediante el análisis de cambio en masa en función de temperatura (TGA) y a su vez se analiza en conjunto con las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para tener una idea, en base a conocimientos previos, de la temperatura a la cual comienzan las reacciones químicas que dan como resultado la formación de los cerámicos buscados. Dichos análisis se realizan en un equipo de análisis termogravimétrico Metler-Toledo disponible en CINVESTAV Querétaro con un flujo de aire de 5 L/min y una tasa de calentamiento de 10 K/min[28].

4.3. Calcinación

Los precursores molidos son posteriormente calcinados en una mufla Felisa. Para la determinación de la temperatura y tiempo de calcinación se realizan estudios de estabilidad térmica del titanato de bismuto-potasio. Las variaciones de tiempo abarcan el rango entre 2 y 24 horas y la temperatura entre 600 y 750 °C. La calidad de las fases es determinada mediante difracción de rayos-x. Una vez establecido el tiempo y la temperatura de calcinación del sistema BKT, este proceso se extiende para el procesamiento de las muestras del sistema ternario.

4.4. Difracción de Rayos-x

Los análisis de difracción de rayos-x de los polvos calcinados se realizan en el rango de 20 a 80 ° en 2 theta en un difractómetro Rigaku Dmax-2100 con

radiación $\text{Cu}(K_{\alpha 1}=1.5418 \text{ \AA})$. El equipo cuenta con un goniómetro vertical (185 mm), filtro de Ni y un contador de centelleo. Las condiciones de diferencia de potencial y corriente son 30 kV y 20 mA respectivamente. Las muestras sinterizadas sin analizadas en un equipo Rigaku modelo Rotaflex RU200B con radiación $\text{Cu } K_{\alpha}$ y 40 kV y 80 mA disponible en la universidad de Sao Paulo en Brasil.

4.5. Preparación de muestras

La preparación de las muestras varía dependiendo del análisis a realizar. De manera general todas las muestras densas son desbastadas con papel de carburo de silicio 400 seguidos de un lijado en una maquina de tratamiento paralelo con SiC 800 y finalmente 1200. Para las mediadas de Raman y rayos-x las muestras no requieren tratamiento posterior.

Para las medidas eléctricas las muestras son primeramente cortadas en especímenes de 1x2x2 mm aproximadamente con una cortadora de precisión con disco de diamante IISOMET 1000, posteriormente son recubiertas con contactos de platino, los cuales son depositados en un equipo de evaporación de la marca Edwards y finalmente son lijadas en los bordes para evitar la conducción entre caras.

4.6. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Para la determinación de la microestructura y el tamaño de grano se hace uso de un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM disponible en la unidad Querétaro para las muestras del sistema BKT así como de un equipo JEOL JSM 5800 LV disponible en la Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil para las muestras del sistema ternario.

Posterior a la calcinación se realiza una molienda secundaria con el fin de homogeneizar el tamaño de partícula, esto se realiza bajo las mismas

condiciones que la molienda primaria variando únicamente la velocidad la cual se establece en 150 rpm.

4.7. Prensado

Las muestras en polvo del sistema BKT son prensadas en verde en una prensa uniaxial marca truper de 5 ton bajo una presión de 14.7 MPa. Las muestras del sistema ternario son prensados en un dado de 10 mm de diámetro uniaxialmente y posteriormente son compactadas en una prensa isostática de 20 Ton de fabricación en el laboratorio de la UFSCar.

4.8. Sinterización

Una vez prensadas las muestras son sinterizadas en una mufla Felisa a 900 °C durante 2 horas para las muestras de BKT. Para las muestras del sistema ternario las muestras fueron procesadas en un horno de caja cerrada LINDBERG 51333 durante 5 horas realizando análisis térmicos mediante difracción de rayos-x entre 1000 y 1100 °C para la determinación de la temperatura de trabajo.

4.9. Análisis dilatométricos

En el caso de las muestras del sistema ternario previo a la sinterización se realizan análisis dilatométrico en un dilatómetro NETZSCH modelo 402 EP para establecer el rango de temperaturas de estudio. El análisis se completa en el rango de los 30 a los 1100 °C con una tasa de calentamiento de 5 °C/min

4.10. Composición química semi-cuantitativa (EDS)

Para la determinación semi-cuantitativa de los elementos presentes en las diferentes muestras a lo largo de las diferentes etapas de procesamiento se realiza un análisis mediante análisis de espectroscopía de rayos-x de

energía dispersiva (EDS) con un equipo SHIMADZU Ray Ny EDS-800HS con capacidad de detección de elementos con $Z > 11$.

4.11. Caracterización eléctrica

Las caracterizaciones eléctricas se realizan en un electrómetro programable KEITHELY modelo 617. Para las medidas de histéresis se hace uso de un generador de ondas Agilent 33120 acoplado a un osciloscopio HP 54645^a y a una fuente externa TREK 610D. Para las medidas de permitividad dieléctrica un analizador de impedancia HP modelo 4194A acoplado a un horno de caja de 650 °C. Las medidas de dilatometría y mediciones eléctricas fueron realizadas en el Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas de la Universidad Federal de Sao Carlos, Brasil.

Los análisis de microscopía Raman fueron realizados en un espectrómetro HORIBA XploRA ONE con un láser verde de 532 nm en las instalaciones de la University of Houston, USA.

Capítulo 5. Resultados y discusiones.

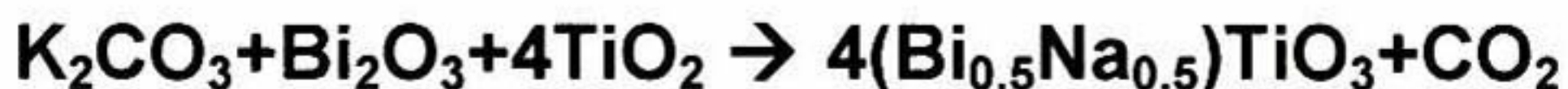
En los capítulos anteriores se ha descrito la técnica experimental de procesamiento y caracterización de la serie de muestras del sistema BKT y del sistema ternario BNT-BKT-BT para los precursores, polvos calcinados y muestras densas haciendo referencia a los parámetros y equipos utilizados para la obtención y caracterización de las mismas. En éste capítulo se muestran los resultados obtenidos al mismo tiempo que se profundiza con mayor detalle acerca del procedimiento experimental ya que, al tratarse de sistemas complejos en los cuales algunos de los resultados así como el establecimiento de parámetros para procesos posteriores dependen de los resultados obtenidos y la discusión de los mismos para la siguiente etapa del procesamiento el establecimiento de dichos parámetros es parte de los resultados propiamente dichos. Así en primer término se muestran los resultados obtenidos para el sistema titanato de bismuto-potasio y posteriormente se muestran los resultados del estudio del sistema ternario BNT-BKT-BT.

5.1. Resultados de la síntesis de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$

5.1.1. Determinación de la mezcla estequiométrica de los reactivos

Partiendo de la reacción global para la obtención de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ a partir de los reactivos

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 y Bi_2O_3 se determinan las cantidades necesarias para la formación de la fase buscada. De los cálculos realizados tomando en consideración la pureza de precursores se establecen las relaciones necesarias para la formación de 100 g de BKT



Ecuación 11. Ecuación de la reacción química para la obtención de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ a partir de los polvos precursores.

Compuesto	Peso Molecular (g/g-mol)	Pureza (%)	Cantidad (g/100 g de BKT)
$K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$	165.2265	99.9	18.78
TiO_2	79.878	99.0	36.32
Bi_2O_3	465.957	99.9	52.96

Tabla 2. Relación estequiométrica de la cantidad de reactivos necesarios para la formación de 100 g de $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$.

Una vez determinada la mezcla estequiométrica se procede al análisis del sistema en las diferentes etapas del proceso.

5.1.2. Determinación del tiempo de molienda primaria

Para la determinación del tiempo de la molienda primaria se realizaron 3 mezclas estequiométricas de polvos, las cuales fueron sometidas a 1, 2 y 4 horas de procesamiento respectivamente. La velocidad del molino fue fijada a 250 rpm para las tres muestras con la finalidad de reducir las variables del proceso y en base a la experiencia previa establecida experimentalmente en el grupo de trabajo para el procesamiento de materiales de la misma familia de cerámicos tales como BNT y BNT-BT [29], [30].

Los polvos molidos fueron estudiados mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados de los análisis de las diferentes muestras se muestran a continuación.

A partir de las curvas de termogravimetría se puede observar que existe una variación en el comportamiento de las gráficas cuando se da una variación del tiempo de molienda. Específicamente en la muestra que fue sometida a

mayor tiempo de procesamiento (4 h) se observa que a partir de 100 °C se da una pérdida en peso de la cual si bien su tasa de pérdida es constante, se presenta una variación sostenida a partir de la evaporación de las moléculas de agua, esto podría ser indico de que el material no es térmicamente estable lo que propiciaría la formación de compuestos inestables y posteriormente la presencia de fases intermedias adicionales incrementando la complejidad de la formación del BKT.

Por otro lado si se comparan los gráficos de las tres muestras se puede apreciar que la temperatura a la cual se presentan los cambios de pendiente más marcados se dan a temperaturas más altas en la muestra molida 4 horas respecto al resto de muestras procesadas durante tiempos menores.

Si ahora se comparan únicamente las muestras molidas durante 0.5 y 2 horas se pueden establecer cuatro zonas en las curvas que dan pauta para la determinación tanto del tiempo de molienda como de la temperatura de calcinación y que en forma general puede extenderse a la muestra restante considerando las variaciones en los valores donde suceden los cambios.

La primera zona, identificada como "A" se encuentra entre 30 y 120 °C es donde se da el primer cambio de pendiente, lo cual corresponde conforme a lo esperado a la evaporación de las moléculas de agua presentes debidos a la humedad que pudiera haber sido absorbida del medio ambiente. Posteriormente en la zona "B" se observa que no existe una variación en la masa de la muestra entre 120 y 280 °C lo cual sugiere que no hay cambios físicos o químicos en la muestra en este rango de temperatura siendo a partir de 280 °C donde se presenta un cambio en el peso de la muestra. Este cambio es atribuido al desprendimiento de las moléculas de la esfera de hidratación del reactivo hidratado ($K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$).

Posterior a la pérdida de las moléculas de agua existe una constante en la masa de la muestra, indicando nuevamente la muestra es térmicamente estable entre los valores de temperatura 280 y 600 °C aproximadamente. Es

a partir de ésta temperatura que se observa un marcado cambio en el peso de la muestra. Debido a las limitaciones experimentales inherentes al equipo la medición no pudo ser llevada a temperaturas por encima de los 700 °C, sin embargo esta variación se atribuye a la reacción de calcinación propiamente dicha donde la pérdida en peso se debe principalmente al desprendimiento de dióxido de carbono. Es importante mencionar que la muestra que presento menor variación en peso es la que fue molida durante 2 horas.

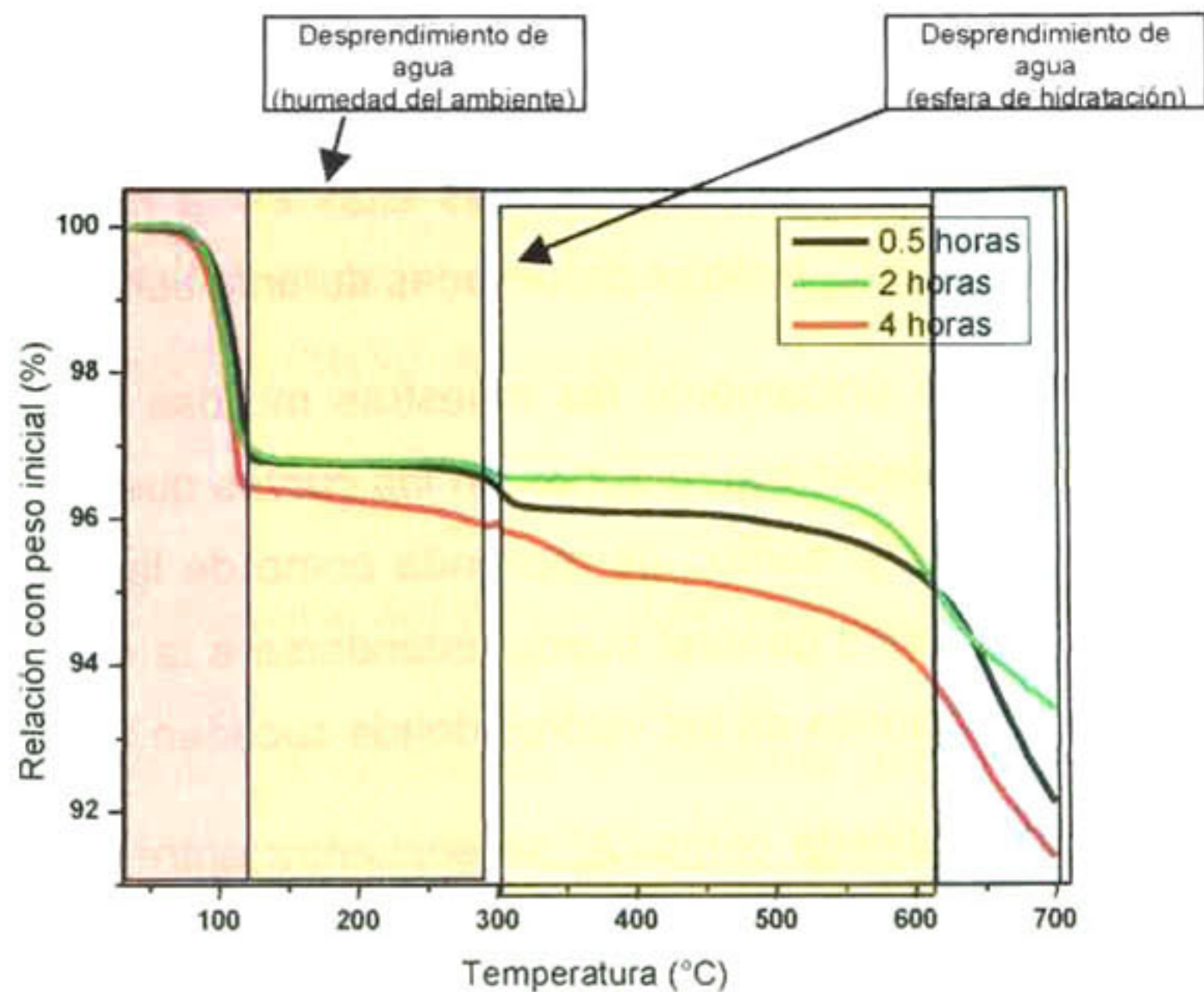


Figura 14. Gráficas de TGA para las muestras procesadas con diferentes tiempos de molienda.

Cuando se obtiene la curva de la derivada de la variación en peso se hacen evidentes las temperaturas para las cuales se dan los cambios de la tasa de variación en peso. La diferencia en las intensidades de los máximos en las curvas es debida a la cantidad de agua desprendida, es decir el agua absorbida del medio ambiente es mayor que la que se encuentra fija al carbonato de potasio. Respecto al desprendimiento de CO_2 que comienza

alrededor de los 610 °C únicamente se puede visualizar el inicio debido a las mencionadas limitantes del equipo.

A partir de estas curvas es posible confirmar que las temperaturas a las cuales se presentan los fenómenos de pérdida de masa se observan a menores temperaturas para la muestra molida durante dos horas y así mismo, la temperatura de inicio de la pérdida de gases, lo cual corresponde con el inicio de la calcinación, es más clara para dicha muestra.

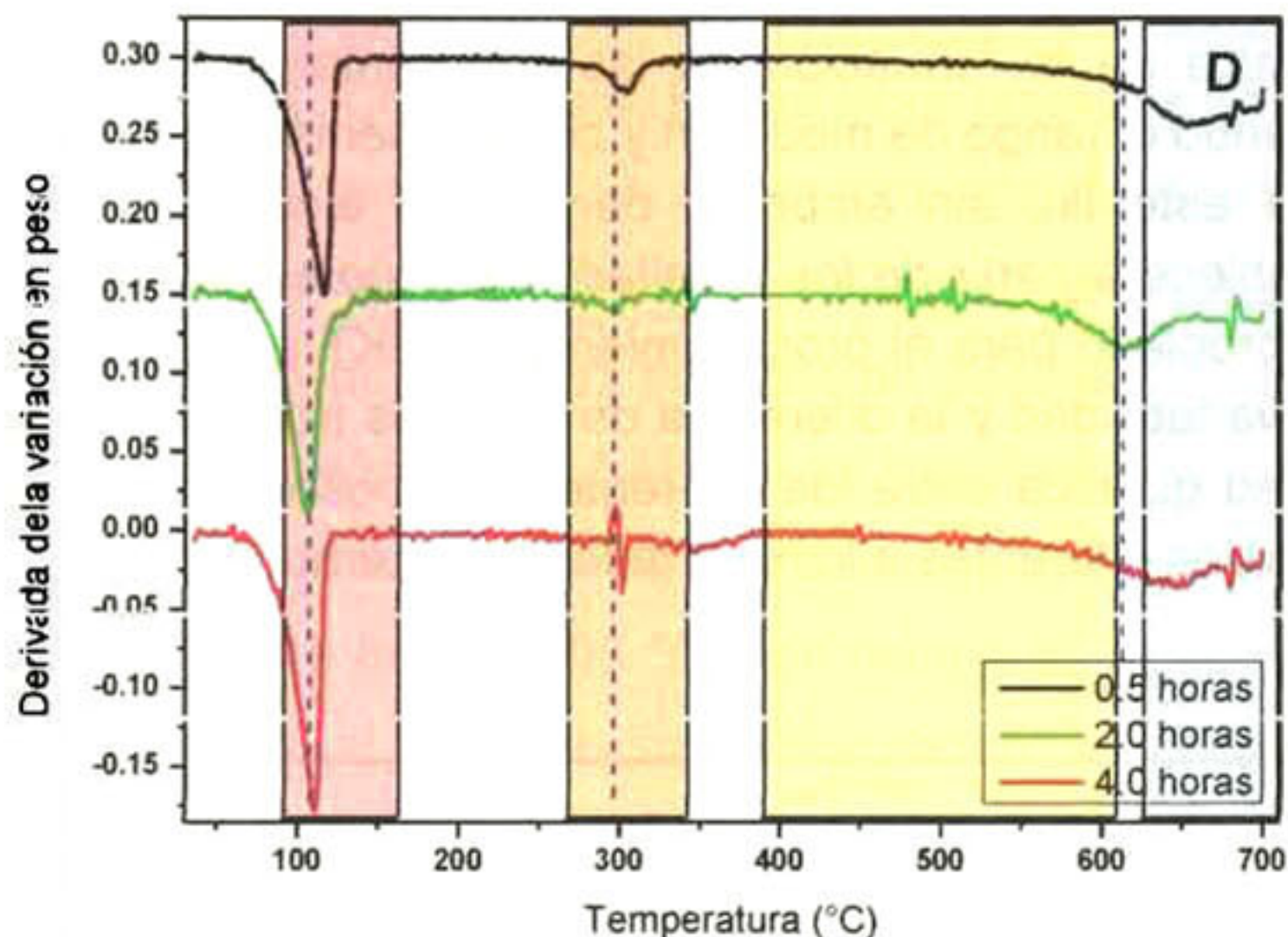


Figura 15. Gráfica comparativa de la primera derivada de las curvas TGA para los diferentes tiempos de molienda primaria mostrando las diferentes zonas donde ocurren cambios atribuidos a los diversos fenómenos térmicos.

En las curvas de calorimetría diferencial de barrido se puede observar que existen picos de absorción de energía que corresponden con las temperaturas de pérdidas de masa presentes en las gráficas de TGA. Sin embargo, adicionales a dichos picos se pueden distinguir picos en la zona comprendida entre 200 y 600 °C, los cuales presentan diferencia entre las tres muestras estudiadas.

La curva de la muestra molida durante 0.5 horas presenta un pico adicional en 250 °C comparada con las otras mediciones, mientras que a temperaturas entre 450 y 600 °C la muestra molida por 4 horas presenta 3

variaciones adicionales. Esto, aunque no se manifieste como una variación en la masa observable en TGA, puede ser un indicativo de la diferencia en estabilidad química y de la formación de fases intermedias como producto de la variación de tiempo de molienda y la temperatura; estas fases son identificadas mediante difracción de rayos-x como KBiO_2 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

La muestra molida durante dos horas presenta el menor número de picos de absorción de energía entre temperatura ambiente y la temperatura donde se observan los inicios del proceso de calcinación, así mismo en la gráfica de DSC de dicha muestra se observa un pico alrededor de $675\text{ }^\circ\text{C}$ el cual posteriormente se relaciona con la formación de la fase espuria $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ generada como una reacción posterior a la formación de la fase deseada.

La cinética química de la formación de las fases intermedias podría ser entendida ampliando el rango de medición y complementándolo con estudios específicos para este fin, sin embargo dentro del alcance del presente proyecto se establece a partir de los resultados anteriores que el tiempo de molienda más apropiado para el procesamiento de BKT es de 120 minutos, ello debido a la variabilidad y la diferencia de posibles transiciones de fases y de la estabilidad química entre los diferentes tiempos estudiados. Siendo los valores obtenidos diferentes a lo reportado en la literatura [28].

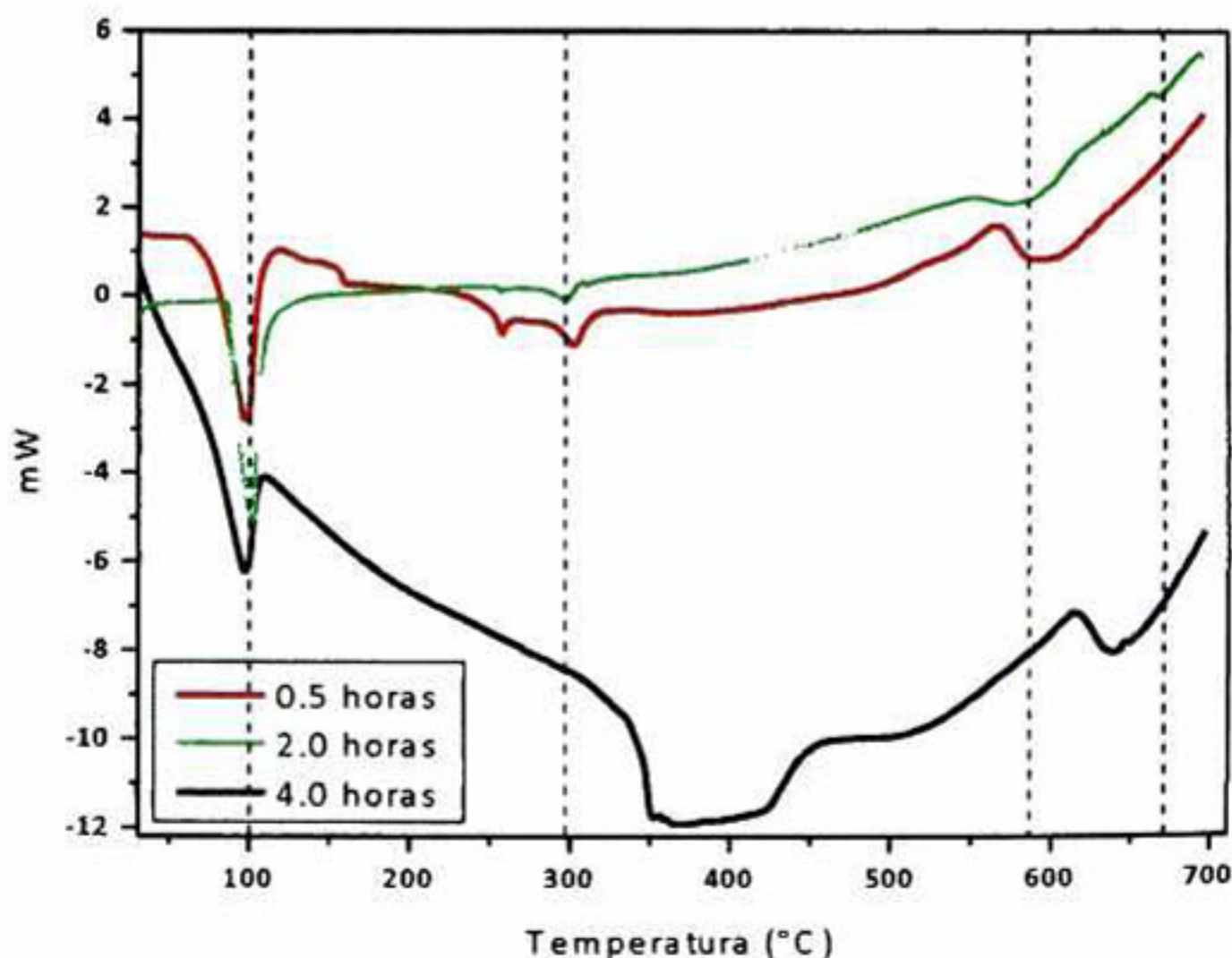


Figura 16 .Gráfica comparativa de DSC para los diferentes tiempos de molienda primaria de las muestras analizadas.

5.1.3. Determinación de la temperatura de calcinación

Debido a que las curvas DSC-TGA fueron llevadas a cabo hasta 700 °C y de que no se observa claramente el rango de de temperatura adecuado para la calcinación en las mismas, se realiza una prueba preliminar para la síntesis de acuerdo a lo reportado en la literatura y a la experiencia previa del grupo de cerámicos multifuncionales de CINVESTAV [29]

El proceso de calcinación preliminar se lleva a cabo con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C con un tiempo de sostenimiento de 2 h. Posteriormente la muestra se somete a molienda secundaria con una velocidad de 150 rpm durante dos horas, después a partir de dicho polvo se generan pastillas mediante prensado uniaxial con una presión de 14.7 MPa. Las pastillas fueron sinterizadas en un horno de tubo con una rampa de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, con tiempo de sostenimiento de 2 h. Una vez terminado el proceso de sinterización las muestras sufrieron descomposición química y evaporación sin que fuera posible realizar análisis posteriores. Debido a ello se presenta la necesidad de realizar cambios al proceso con el fin de determinar las condiciones de procesamiento adecuadas.

Se plantea establecer una temperatura de calcinación a la cual los cerámicos obtenidos sean térmicamente estables con el fin de garantizar que los cambios químicos que pudieran desarrollarse durante la sinterización no se vean afectados por el proceso de calcinación, es decir, se busca una temperatura de calcinación para la cual el material sea estable durante largos periodos de tiempo. En el presente trabajo se establece como tiempo suficiente 24 horas para que se cumpla dicha condición de estabilidad térmica.

En base a los análisis previos de DSC-TGA se establece 650 °C como temperatura inicial, analizando de igual forma muestras calcinadas a 675, 700 y 750 °C, así mismo el tiempo de tratamiento térmico se varía entre 2 y 24 horas para las diferentes temperaturas. La presencia de la evolución de las diversas fases que se forman durante el proceso térmico es estudiada mediante difracción de rayos-x.

Respecto a la variación del tiempo de calcinación a 650 °C se observa una diferencia muy marcada en la intensidad de los picos ubicados en 27.7, 30.5 y 33° cuando se incrementa el tiempo de procesamiento de 2 a 24 horas.

Estos picos se deben a la presencia del compuesto $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ el cual difiere de la estequiometría de BKT buscado. La disminución en la intensidad de este pico al variar el tiempo indica el avance de la reacción de los precursores y la formación de fases intermedias que bajo las condiciones adecuadas dan pie a la formación de BKT, sin embargo después de transcurridas 24 horas de calcinación, los picos correspondientes a estas fases permanecen en los cerámicos procesados. Adicionalmente se observa la señal en 29 ° en 2 theta que concuerda con la carta PDF del KBiO_2 .

A partir de estos resultados se infiere que la reacción no se ha completado y que ésta temperatura es insuficiente para la obtención del titanato de bismuto-potasio aún a largos periodos de tiempo.

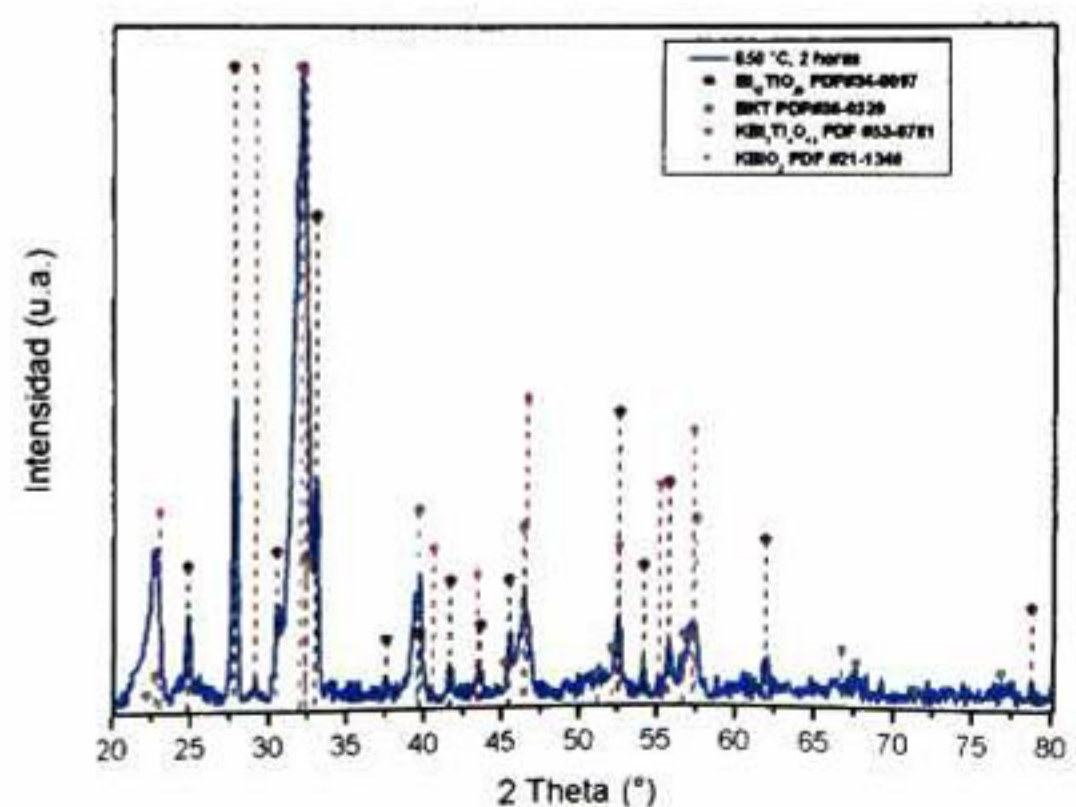
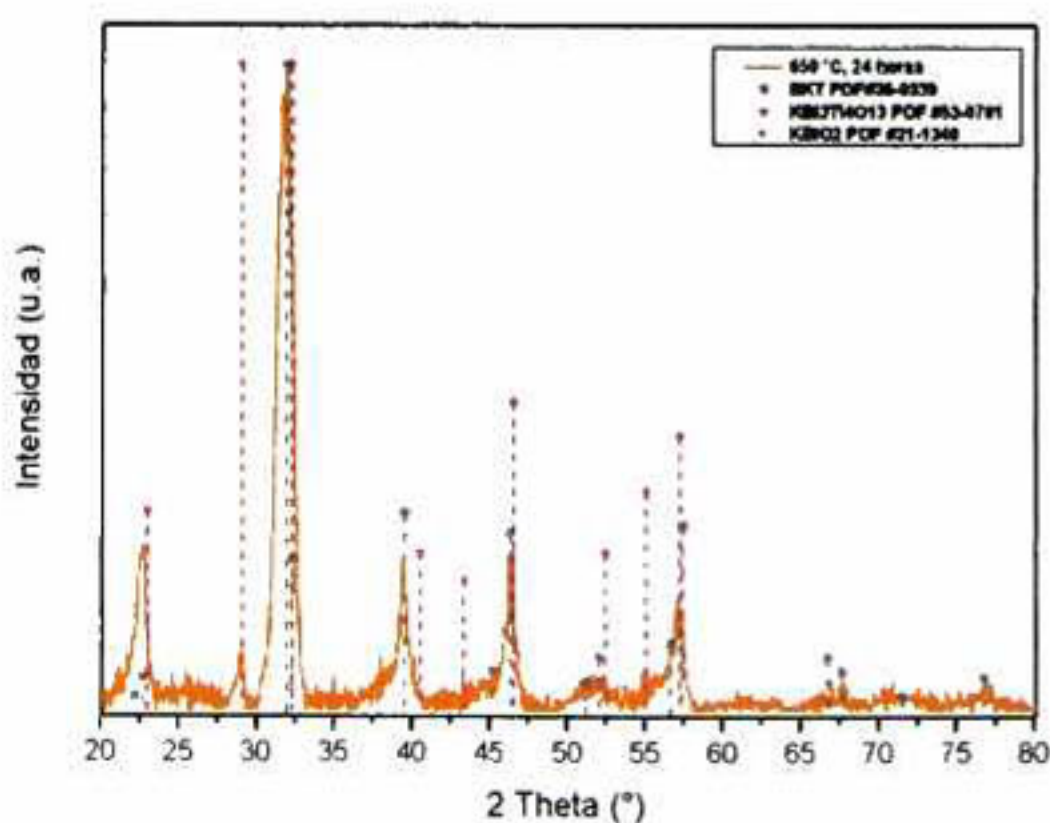


Figura 17. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 650 °C durante a) 2 horas y b) 24 horas.

De igual forma se puede apreciar un progreso en la reacción al aumentar el tiempo de procesamiento cuando la calcinación se lleva a cabo a 675 °C. En este caso se observa el inicio de la formación del BKT a dos horas de procesamiento sin embargo prevalece la presencia de las fases intermedias $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y KBiO_2 . Al aumentar el tiempo hasta 24 horas se observa claramente el avance de la reacción siendo los picos indicados en la carta PDF para $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ y aunque se observa ligeramente la presencia de un pico adicional en 29 ° que corresponde a la fase intermedia KBiO_2 , las intensidad de las señal atribuida a la fase BKT es ampliamente predominante en el patrón de difracción.

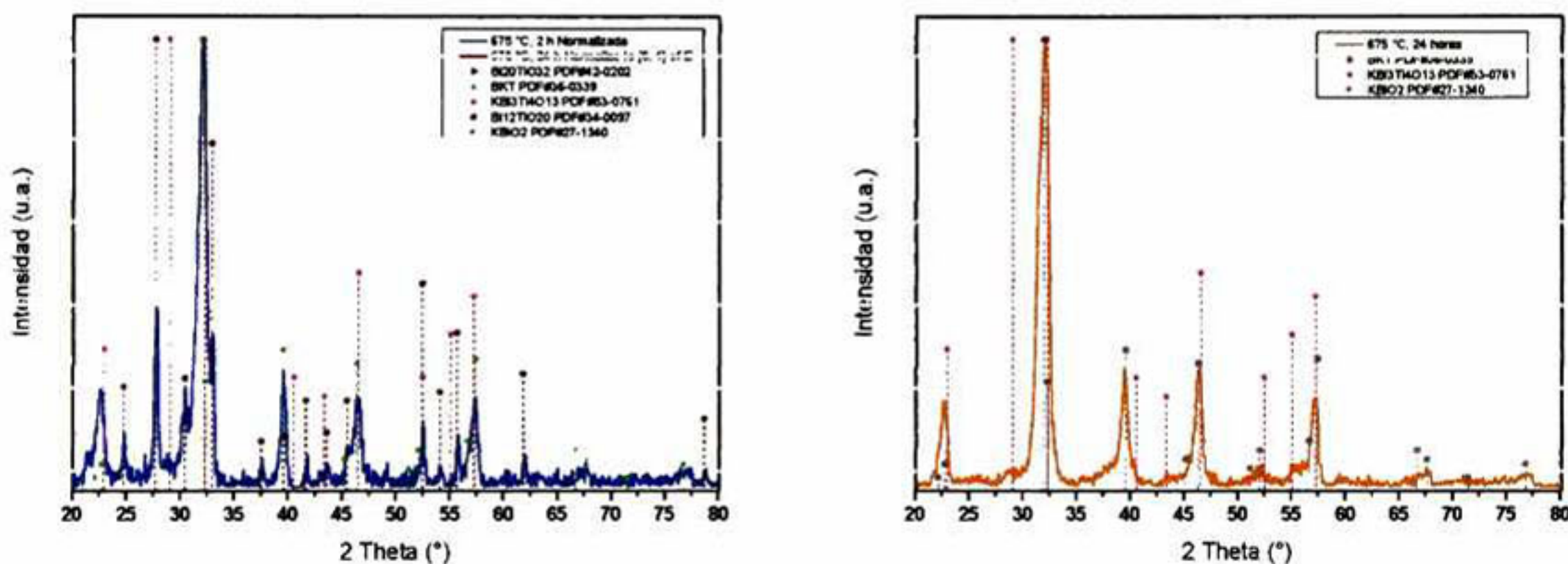


Figura 18. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 675 °C durante a) 2 horas y b) 24 horas.

Para las muestras calcinadas a 700 °C durante dos horas, se pueden observar las fases KBiO_2 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ presentes de igual forma en los procesamientos a 650 y 675 °C y que indican que la reacción de calcinación no se ha completado. Sin embargo al procesar las muestras durante 24 horas, a diferencia de las muestras anteriores, se observa la presencia de fases que no corresponden con las observadas en las reacciones

incompletas de temperaturas más bajas. Esto indica que a esta temperatura existen reacciones químicas posteriores a la formación de BKT que forman óxidos complejos de titanio y potasio como el $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ y que debido a que son compuestos generados por las altas temperaturas y que se podrían deber a la descomposición de la relación estequiométrica del $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, se considera como fase espuria.

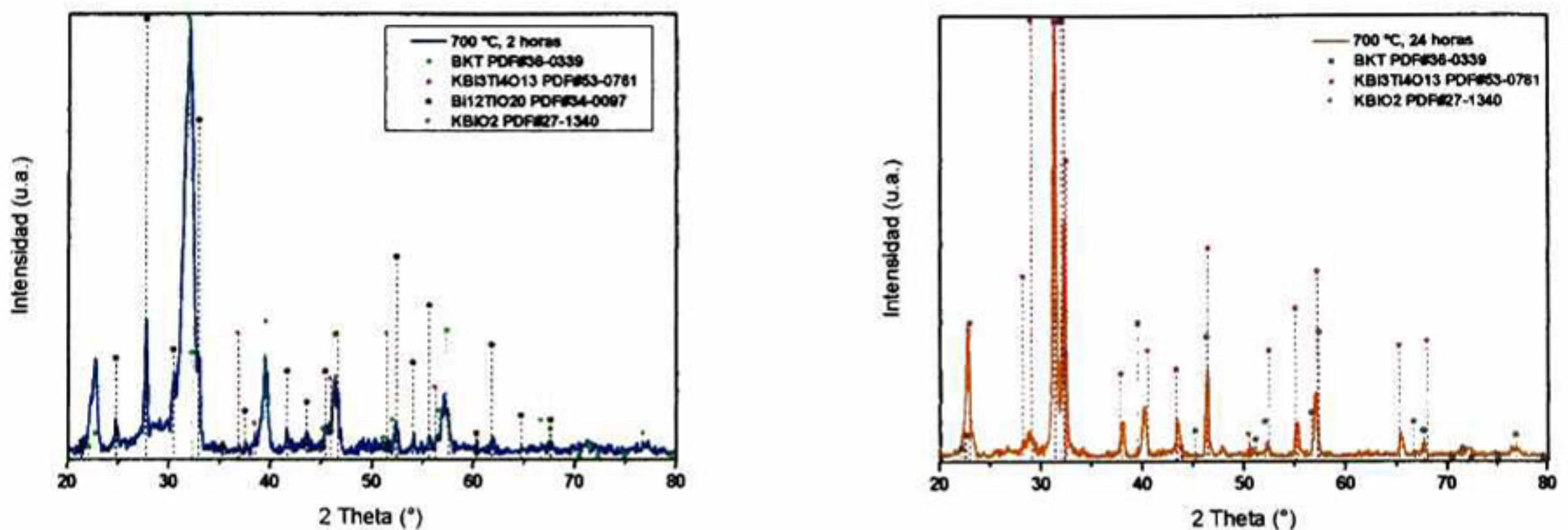


Figura 19. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 700 °C durante a) 2 horas y b) 24 horas.

Para las muestras calcinadas a 750 °C se observan picos tanto de las fases intermedias KBiO_2 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ como de la fase espuria $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ y así mismo se identifica la presencia de BKT desde tiempos de procesamiento de 2 horas, al incrementar el tiempo de calcinación a 24 horas se observan los picos correspondientes a la fase $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ con mayor intensidad mientras que la presencia de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ deja de ser evidente. La presencia de KBiO_2 se incrementa para esta temperatura cuando se aumenta el tiempo de procesamiento.

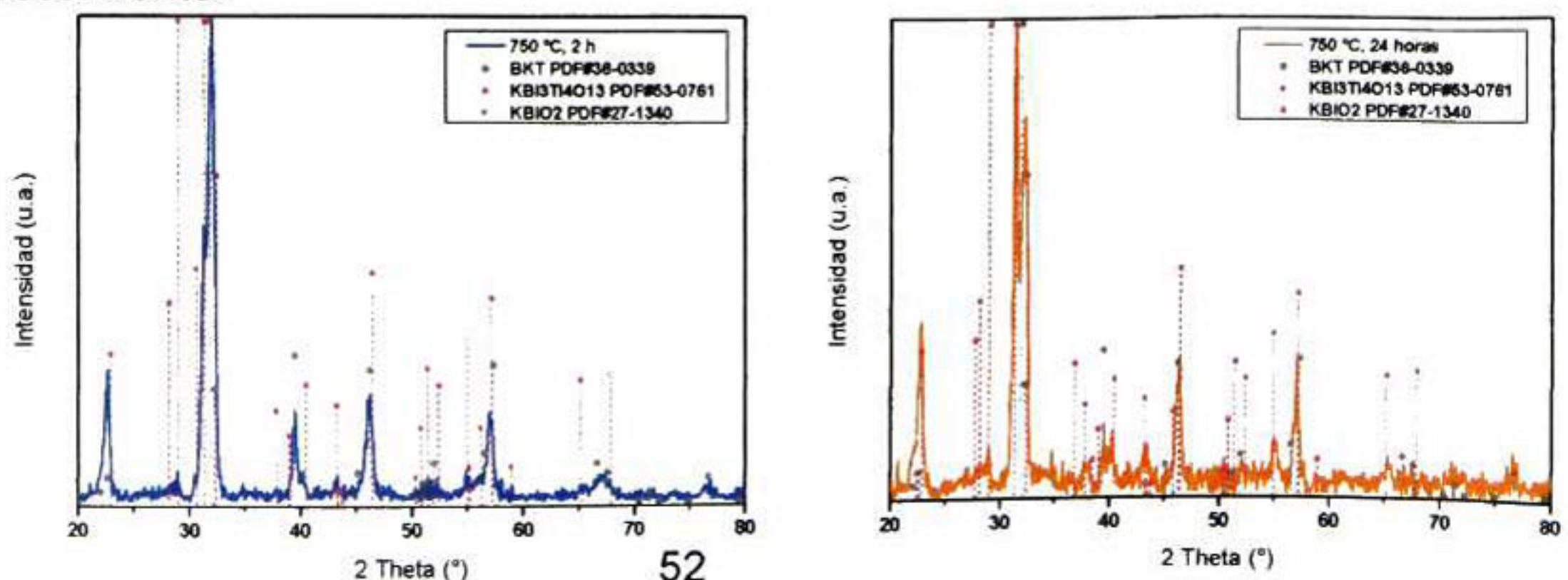


Figura 20. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas a 750 °C durante a) 2 horas y b) 24 horas.

Al realizar una comparación de los difractogramas obtenidos de la serie de muestras procesadas durante los mismos periodos de tiempo de manera individual, se puede establecer de forma más clara, el progreso de los procesos térmicos mediante los cuales se presentan los compuestos KBiO_2 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ y $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ en el rango de temperaturas estudiadas.

En primer término al analizar las curvas correspondientes a dos horas de procesamiento se puede observar que para menores temperaturas se presentan picos correspondientes a $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. La intensidad de los picos de dicha fase disminuye conforme se aumenta la temperatura de calcinación hasta que a 750 °C, dichos picos no se aprecian en los difractogramas.

Al observar la evolución de la fase KBiO_2 se determina su presencia y la cual no varía significativamente entre las diferentes temperaturas de procesamiento.

Por otro lado la presencia de la fase $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ se presenta únicamente en la muestra calcinada a 750 °C siendo baja la intensidad de sus picos

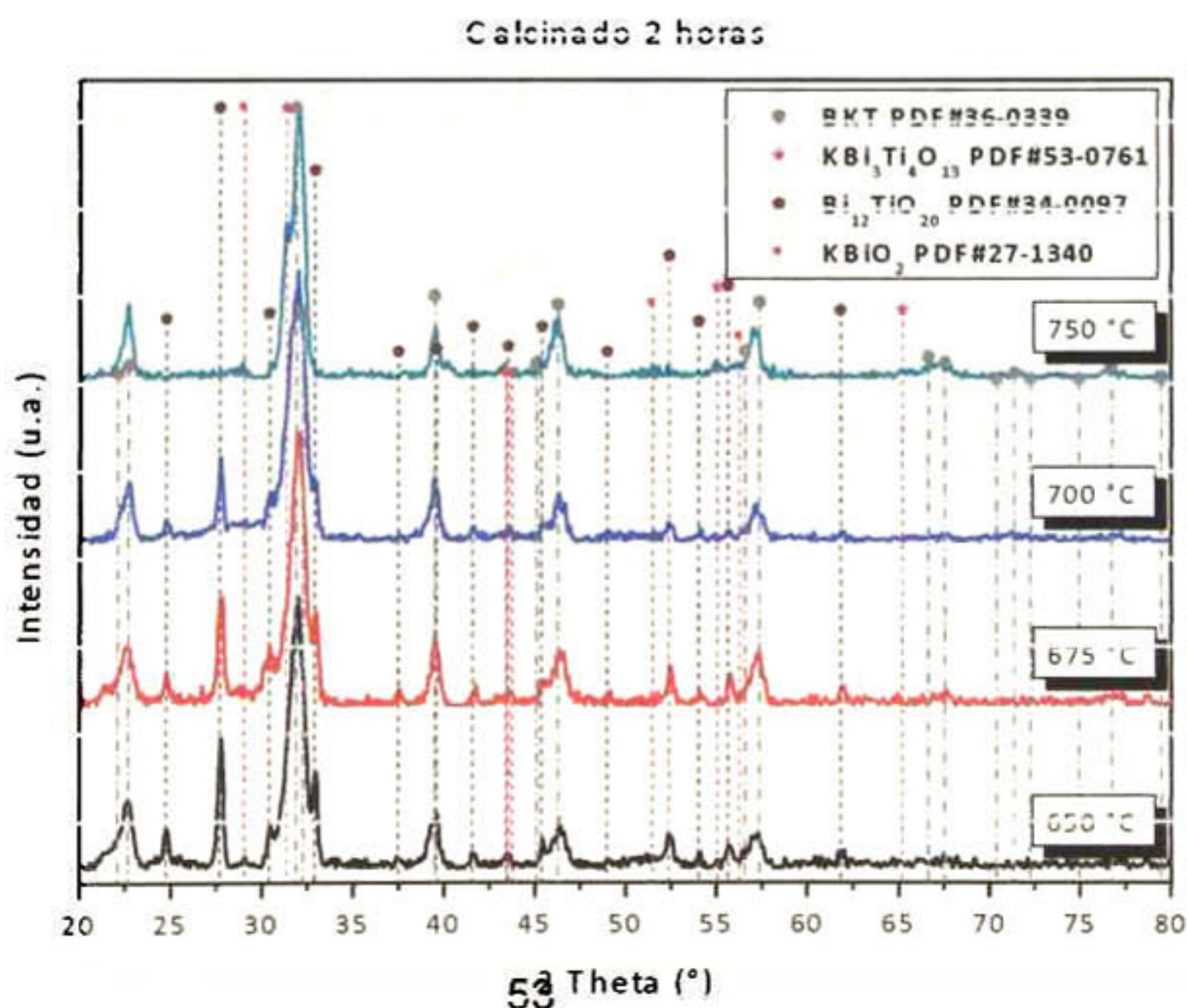


Figura 21. Comparativo de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas durante 2 horas a las diferentes temperaturas.

Al comparar los difractogramas de los especímenes procesados durante 24 horas se puede establecer que, análogamente a las muestras calcinadas durante 120 minutos, en todas ellas existe la presencia de KBiO_2 sin embargo la intensidad disminuye al variar la temperatura de calcinación entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $675\text{ }^\circ\text{C}$, incrementándose nuevamente en las muestras de 700 y $750\text{ }^\circ\text{C}$. Respecto a la presencia de otras fases, para largos tiempos de tratamiento térmico se presentan compuestos distintos al $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ deseado, éstos compuestos son además de KBiO_2 el $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ siendo la intensidad de éste último comparativamente menor que el resto de las fases para las temperaturas analizadas.

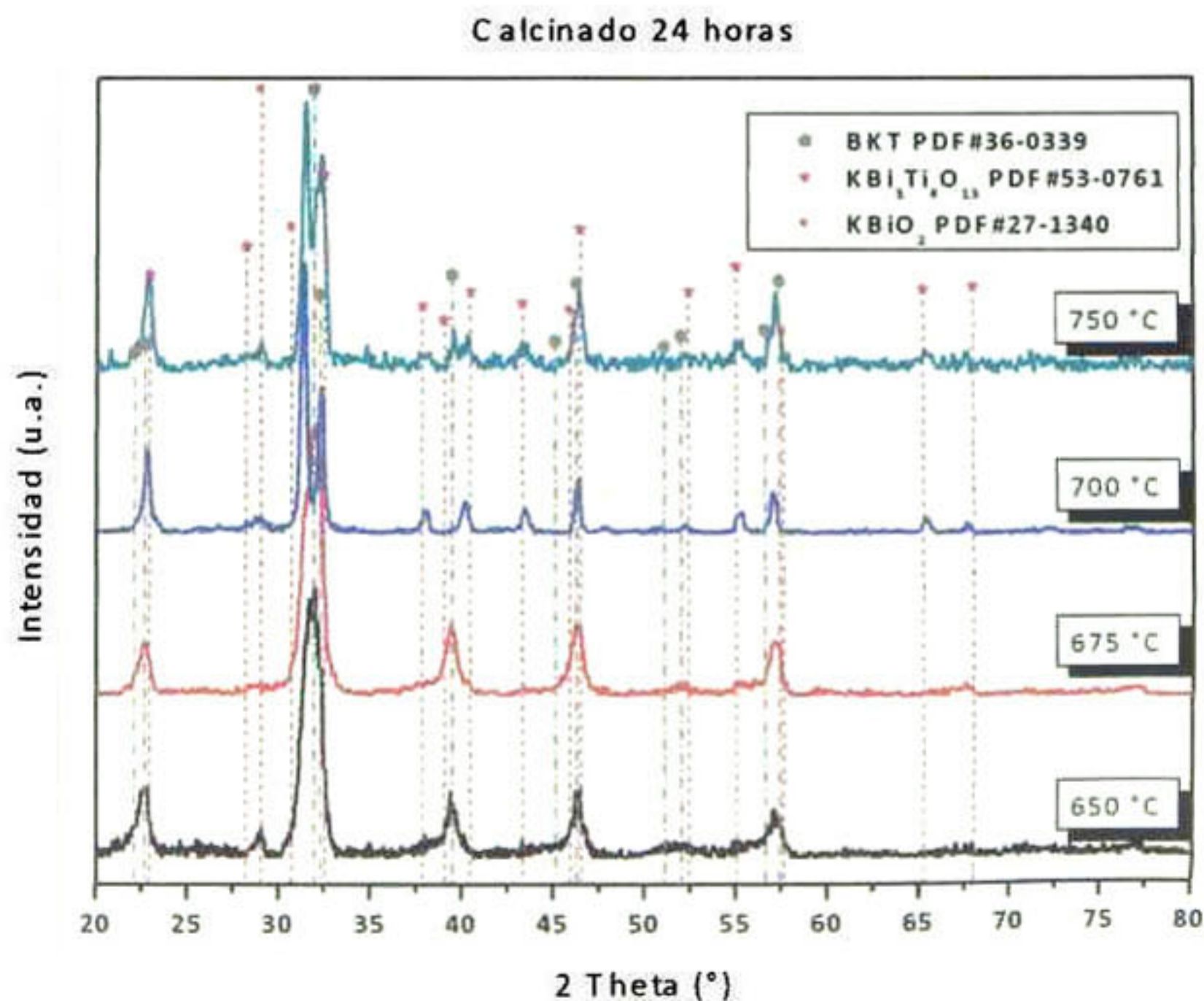


Figura 22. Comparativo de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras calcinadas durante 24 horas a las diferentes temperaturas.

De los análisis anteriores se concluye, que las fases intermedias que dan pie a la formación del BKT y que se pueden relacionar con los análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido son el KBiO_2 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, y se presentan por debajo de $675\text{ }^\circ\text{C}$ o en cortos tiempos de procesamiento. Por otro lado el exceso de energía, ya sea mediante el procesamiento durante largos periodos de tiempo a temperaturas superiores a $675\text{ }^\circ\text{C}$, dan como resultado la formación de $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ considerando a ésta fase como fase espuria o contaminante. Es importante resaltar el hecho de que la fase KBiO_2 no pudo ser eliminada completamente del sistema, sin embargo el procesamiento durante 24 horas a $675\text{ }^\circ\text{C}$ muestra la menor presencia de dicha fase. Así mismo al estudiar los picos correspondientes a la fase buscada, BKT, específicamente los correspondientes a los planos (002) y (200) en 45.15 y 46.28° en 2θ respectivamente, los cuales son reportados como parámetros de control para la determinación de la fase tetragonal característica del titanato de bismuto-potasio, se presentan como un solo pico ancho entre dichas posiciones.

Tomando en cuenta el parámetro de referencia establecido que es la estabilidad térmica durante largos periodos de tiempo se define que la mejor temperatura de procesamiento para el sistema BKT es de $675\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4. Caracterización

Una vez establecida la ruta de procesamiento del sistema unario $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ térmicamente estable se procede a realizar análisis posteriores de sinterización con el fin de sentar precedente para la optimización del proceso de obtención de cerámicos densos, realizarse en trabajos complementarios. Es de relevancia mencionar que los análisis de sinterización realizados y que se muestran a continuación, se efectúan con la finalidad de establecer la posibilidad del diseño de una ruta de procesamiento alternativa que requiera menor tiempo y no constituye un estudio profundo de los procesos térmicos de la densificación de BKT.

Para ello se realiza un comparativo entre la muestra calcinada durante 24 horas a 675 °C y la muestra calcinada a 700 °C por 2 horas. Ésta última presenta las fases intermedias KBiO_2 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ sin contener la fase espuria $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$.

Para establecer la ruta alternativa el tiempo de prensado fue variado entre 5, 10 y 15 minutos con una presión de 14.7 MPa con ayuda de una prensa uniaxial en un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, esto con la finalidad de evaluar el efecto del tiempo de prensado en las propiedades finales de las muestras.

Las muestras fueron caracterizadas mediante difracción de rayos-x, determinación de la densidad, microscopía electrónica de barrido así como determinación del comportamiento ferroeléctrico en volumen mediante curvas de histéresis ferroeléctrica y de forma local mediante microscopía de piezorespuesta.

Los patrones de difracción de rayos-x obtenidos a partir de las muestras sinterizadas durante 2 horas a 900 °C se presentan a continuación.

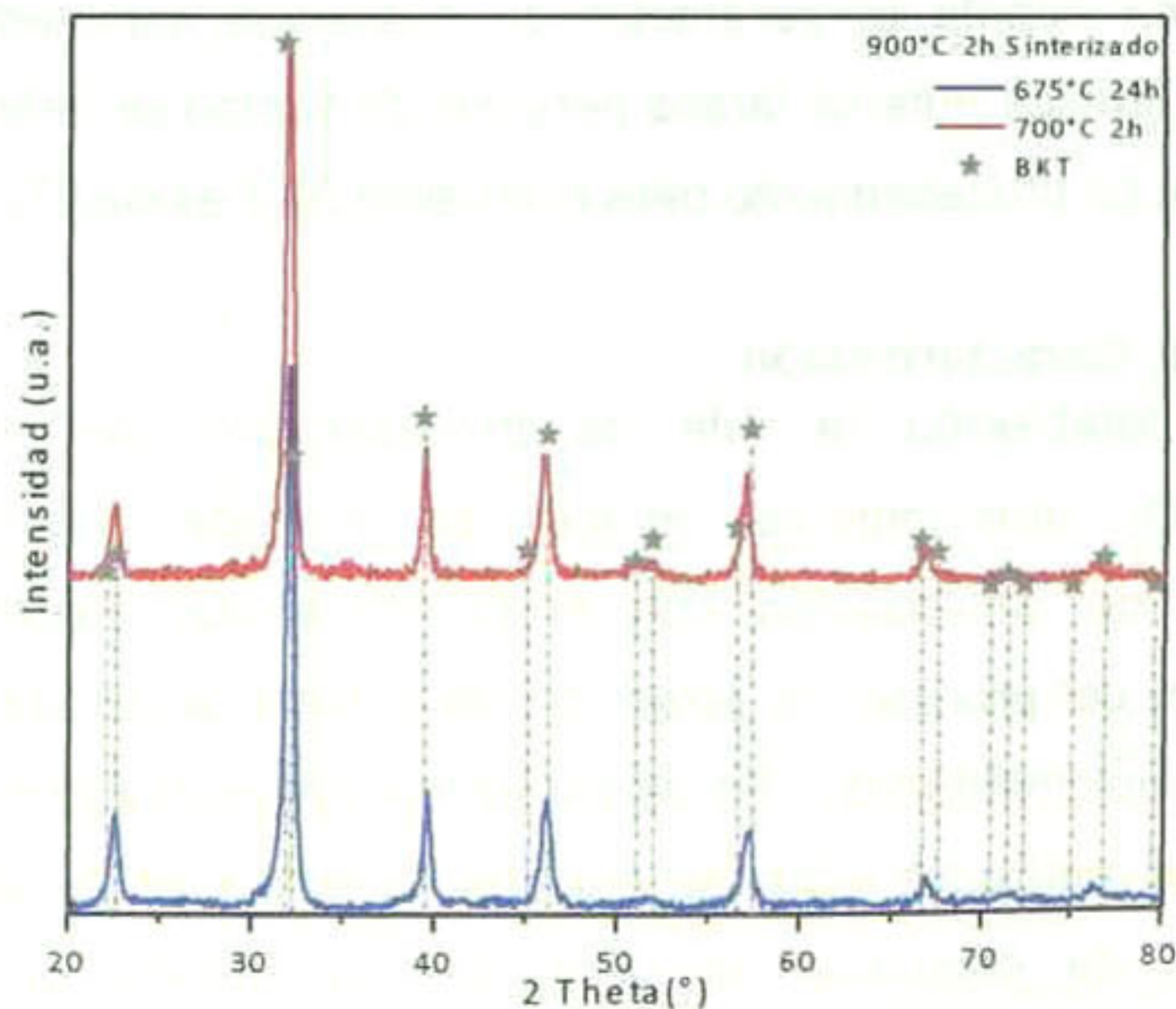


Figura 23. Comparativo de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas a partir de polvos completamente calcinados (675 °C, 24 h) y polvos de reacción incompleta (700 °C 2 h).

En los difractogramas obtenidos para las muestras sinterizadas se puede observar que ambas muestras presentan la fase deseada de BKT presentando la muestra proveniente de los polvos de reacción incompleta contenidos de KBiO_2 , la presencia de dicha fase es significativamente menor que la señal del titanato de bismuto-potasio formada y es considerada como contaminación.

Para las muestras procesadas se determina la densidad relativa por el método de Arquímedes en relación con la densidad del BKT de acuerdo con la carta PDF #36-0339.

Los resultados se muestran a continuación:

Tiempo de prensado (min)	Densidad relativa (%)	
	Calcinado 675 °C	Calcinado 700 °C
5	92.34	89.66
10	92.51	92.63
15	92.71	93.21
Promedio	92.52	91.83

Tabla 3. Valores de densidad relativa obtenidos para las muestras procesadas por ambas rutas en función del tiempo de prensado

De la tabla anterior se observa que las muestras sinterizadas a partir de los cerámicos calcinados a 675 °C es en promedio 0.69% mayor que las sinterizadas a partir de los polvos calcinados a 700 °C siendo dichos valores 92.52 y 91.83 % respectivamente.

Del mismo modo se puede definir que para ambas series de muestras el aumento del tiempo de prensado trae como resultado el aumento en la densidad final de las muestras.

Se realiza el análisis de las curvas de histéresis ferroeléctrica de las muestras procesadas. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las muestras sinterizadas a partir de polvos sometidos a tratamiento térmico durante 24 horas a 675 °C.

De ésta serie de muestras se puede observar que los cerámicos prensados durante 5 y 10 minutos presentan efecto de conducción, sin embargo al aumentar el campo eléctrico aplicado existe una saturación del equipo que no permite definir adecuadamente las curvas de histéresis, por otro lado las curvas obtenidas de la muestra prensada durante 15 minutos presenta la forma de las curvas reportadas en la literatura para este material con un valor de polarización remanente de aproximadamente $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Respecto a la microestructura se observa que el tamaño de grano promedio para las muestras es de 120 nm, presentándose mayor heterogeneidad en el tamaño de grano en la muestra prensada durante 10 minutos mientras en la muestra prensada por 15 minutos se presentan aglomerados de cristales de mayor tamaño.

Calcinado 675 °C, 24 horas.

Sinterizado 2 horas, 900 °C.

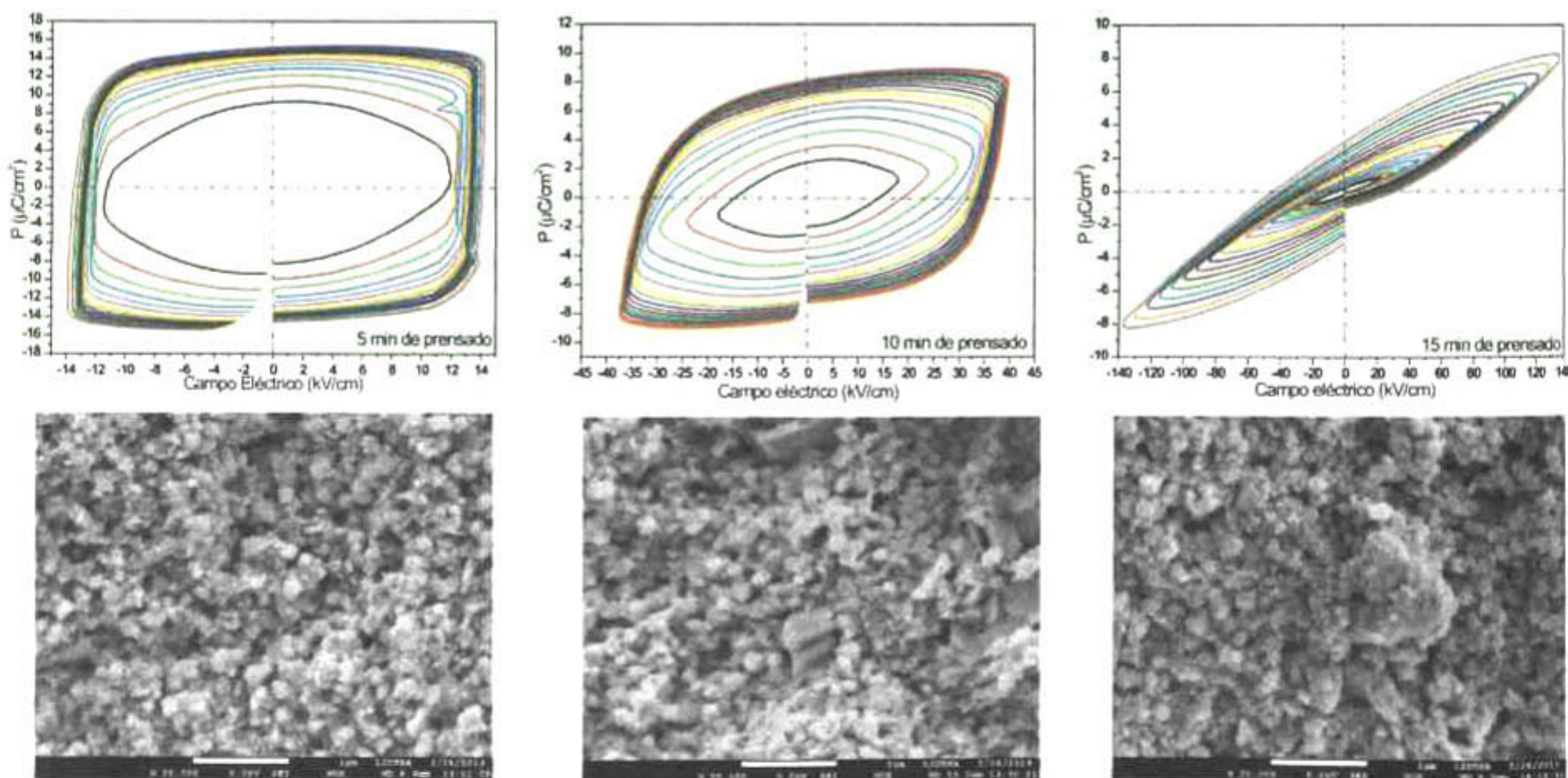


Figura 24. Curvas de histéresis ferroeléctrica y micrografías de SEM para las muestras sinterizadas a partir de polvos calcinados a 675 °C durante 24 horas y prensados durante a) 5 min, b) 10 min y c) 15 min.

De la serie de muestras procesadas a partir de los polvos de reacción incompleta, calcinados a 700 °C durante 2 horas se observa que las curvas de histéresis ferroeléctrica a bajos campos eléctricos presentan efecto de conducción al igual que la serie anterior; sin embargo en el caso de estas muestras para ninguno de los tres tiempos de prensado se observa el comportamiento esperado en la forma de las curvas y si bien la polarización remanente observada es mayor, debido a la saturación del equipo al aumentar el campo eléctrico y a la forma de las gráficas, no se puede realizar una determinación específica de dichos valores. Las micrografías muestran que el tamaño de grano presenta mayor homogeneidad en su distribución siendo el tamaño promedio de 120 nm sin presentar diferencias significativas entre una muestra y otra.

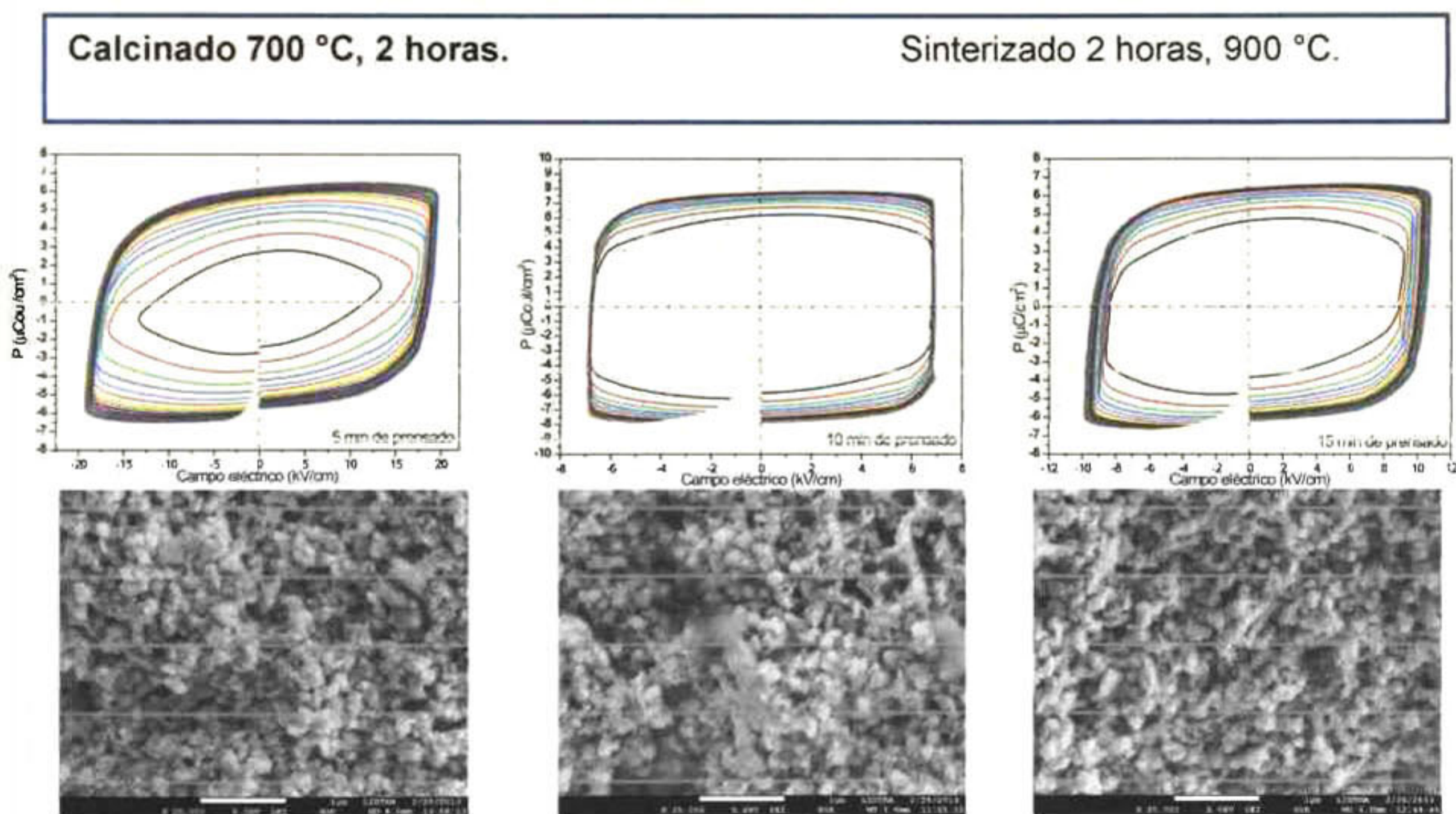


Figura 25. Curvas de histéresis ferroeléctrica y micrografías de SEM para las muestras sinterizadas a partir de polvos calcinados a 700 °C durante 2 horas y prensados durante a) 5 min, b) 10 min y c) 15 min.

El comparativo de las curvas de histéresis en el total de las muestras se aprecia el efecto de conducción a excepción de la muestra prensada 15

minutos de los polvos calcinados a 675 °C. De igual modo se puede observar que para ésta muestra, el valor de la polarización remanente es el más bajo entre la familia de curvas, no obstante, este valor concuerda con los valores reportados en la literatura para el BKT.

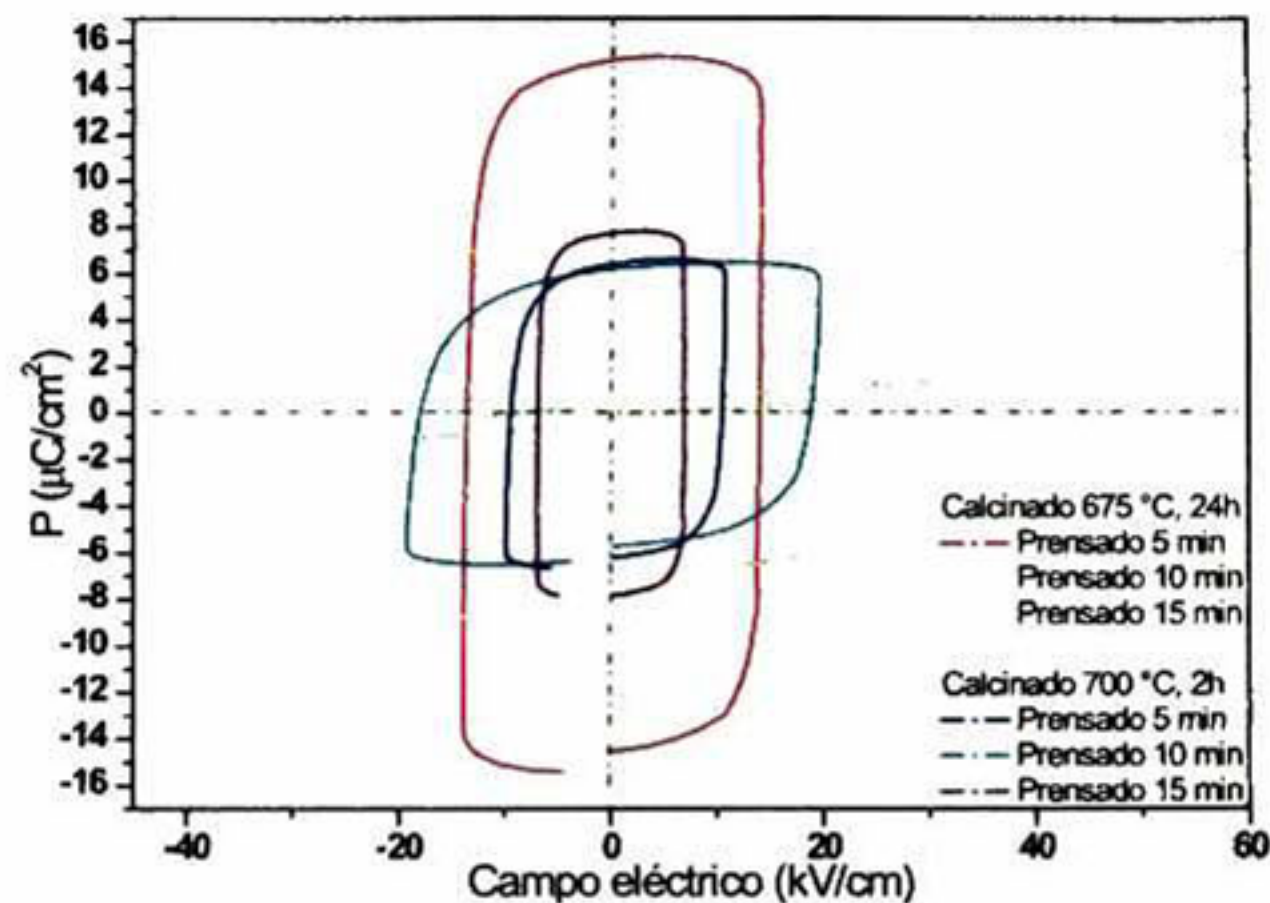


Figura 26. Comparativo de curvas de histéresis ferroeléctrica y micrografías de SEM para las muestras sinterizadas de acuerdo con el proceso de calcinación y variando el tiempo de prensado.

5.1.5. Microscopía de piezorrespuesta (PFM)

Para la determinación del carácter ferroeléctrico local se realizan mediciones de microscopía de piezorrespuesta, para ello una muestra de cada una de las series es analizada.

En el caso de la serie de calcinación a 675 °C durante 24 horas se toma la muestra con mayor densidad y mejor curva de histéresis la cual corresponde a 15 minutos de prensado, mientras que para la serie de 700 °C durante 2 horas, debido a que las mediciones de histéresis no son concluyentes, se toma la muestra para la cual se puede observar de forma más clara el comportamiento de las curvas de histéresis en función del aumento del campo eléctrico que en este caso corresponde a la muestra prensada durante 5 minutos. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

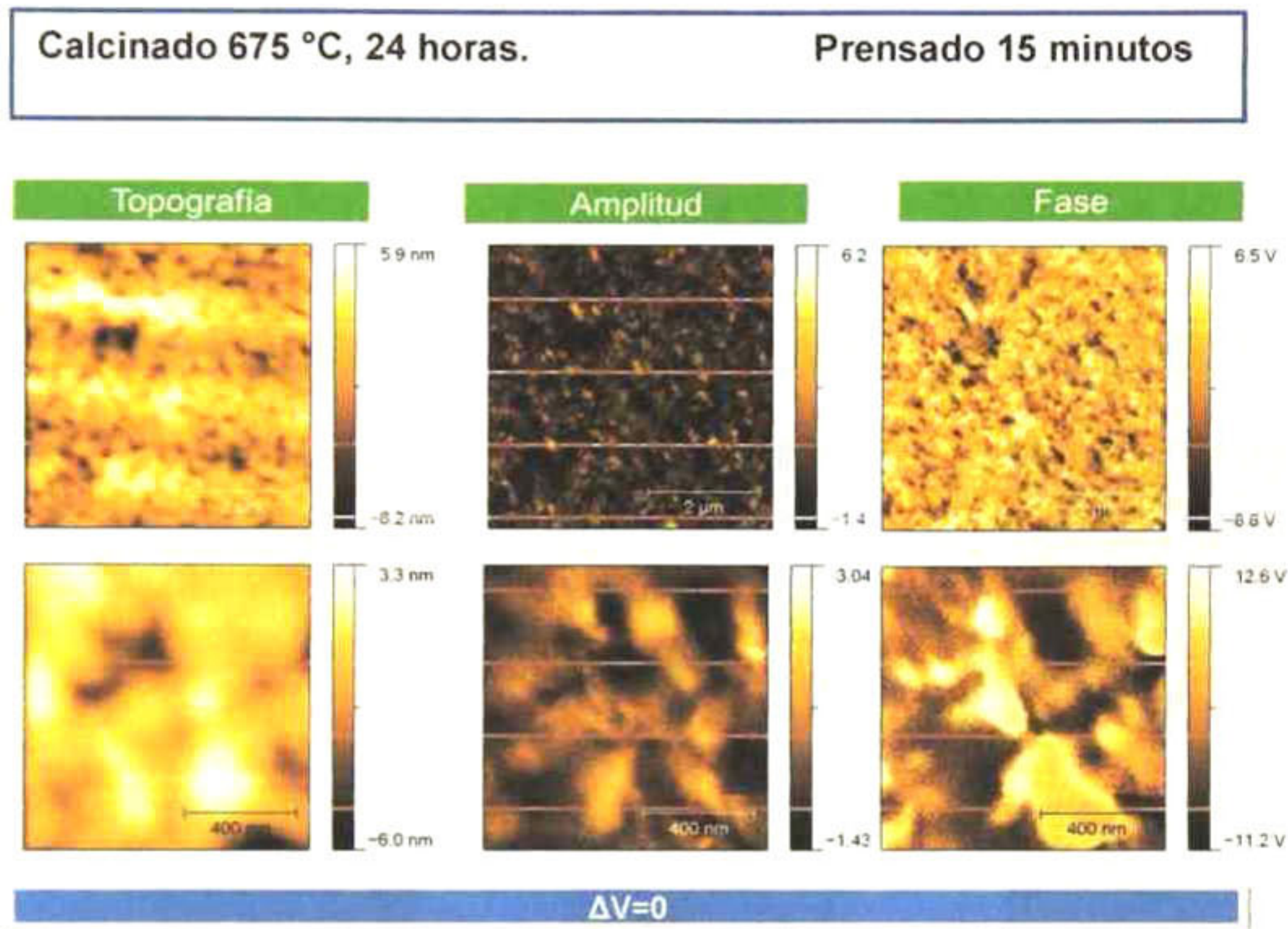


Figura 27. Imágenes de topografía, fase y amplitud en ausencia de campo eléctrico para la muestra de polvos calcinados a 675 °C, 24 horas. Prensado 15 minutos a diferentes escalas.

En la figura se observan las imágenes de la topografía, la amplitud y la fase de la zona analizada a 2000 y 400 nm obtenidas a partir de la muestra sinterizada a partir de polvos calcinados durante 24 horas a 675 °C. La imagen de amplitud se relaciona con los límites de dominios ferroeléctricos, es decir, con el conjunto de granos adyacentes que presentan la misma dirección en sus vectores de polarización por lo que se puede observar que la muestra no presenta una dirección preferencial de los vectores de polarización de forma global mientras que el tamaño de los dominios se

estima alrededor de 200 nm, La fase lo hace con la magnitud cuantitativa de la constante piezoeléctrica (d_{33}) a nivel local que es una medida del carácter ferroeléctrico.

Posteriormente la muestra es sometida a la aplicación de un campo eléctrico de 10 V forma local en un área de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$, lo que resulta en la reorientación preferencial de los vectores de polarización en dicha zona y que puede ser observado en las imágenes obtenidas a partir de la señal de fase y de amplitud. Para una mejor apreciación de la zona tratada se modifica la escala como se muestra a continuación.

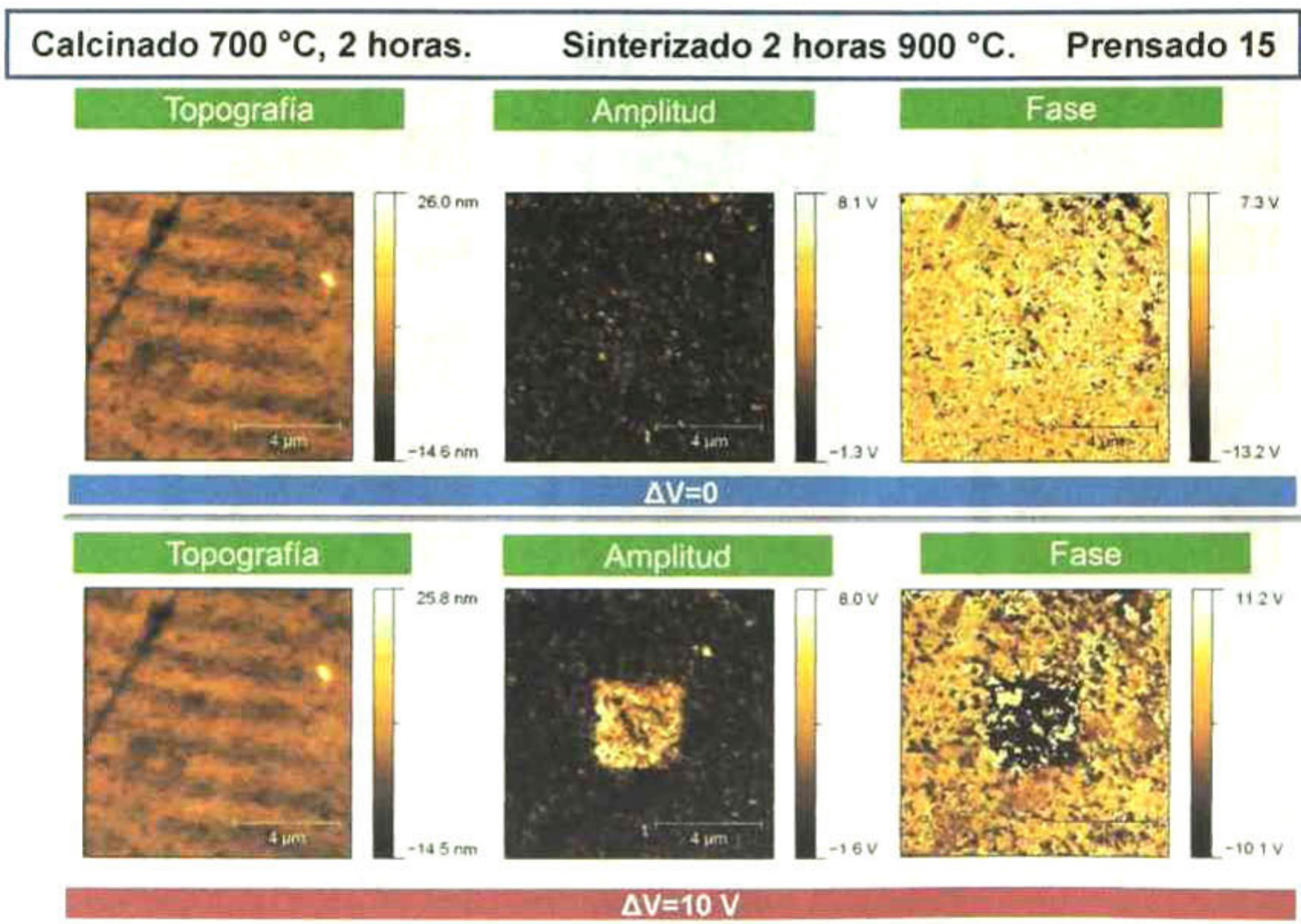


Figura 28. Imágenes de topografía, fase y amplitud de la muestra de polvos calcinados a 675 °C, 24 horas. a) con $\Delta V=0$, b) con $\Delta V=10 \text{ V}$

A partir de estos resultados se determina que la muestra presenta comportamiento piezoeléctrico y ferroeléctrico local siendo susceptible de reorientar preferencialmente los vectores de polarización de sus dominios

mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. De igual forma se procede al análisis de la muestra tratada a 700 °C obteniendo los siguientes resultados

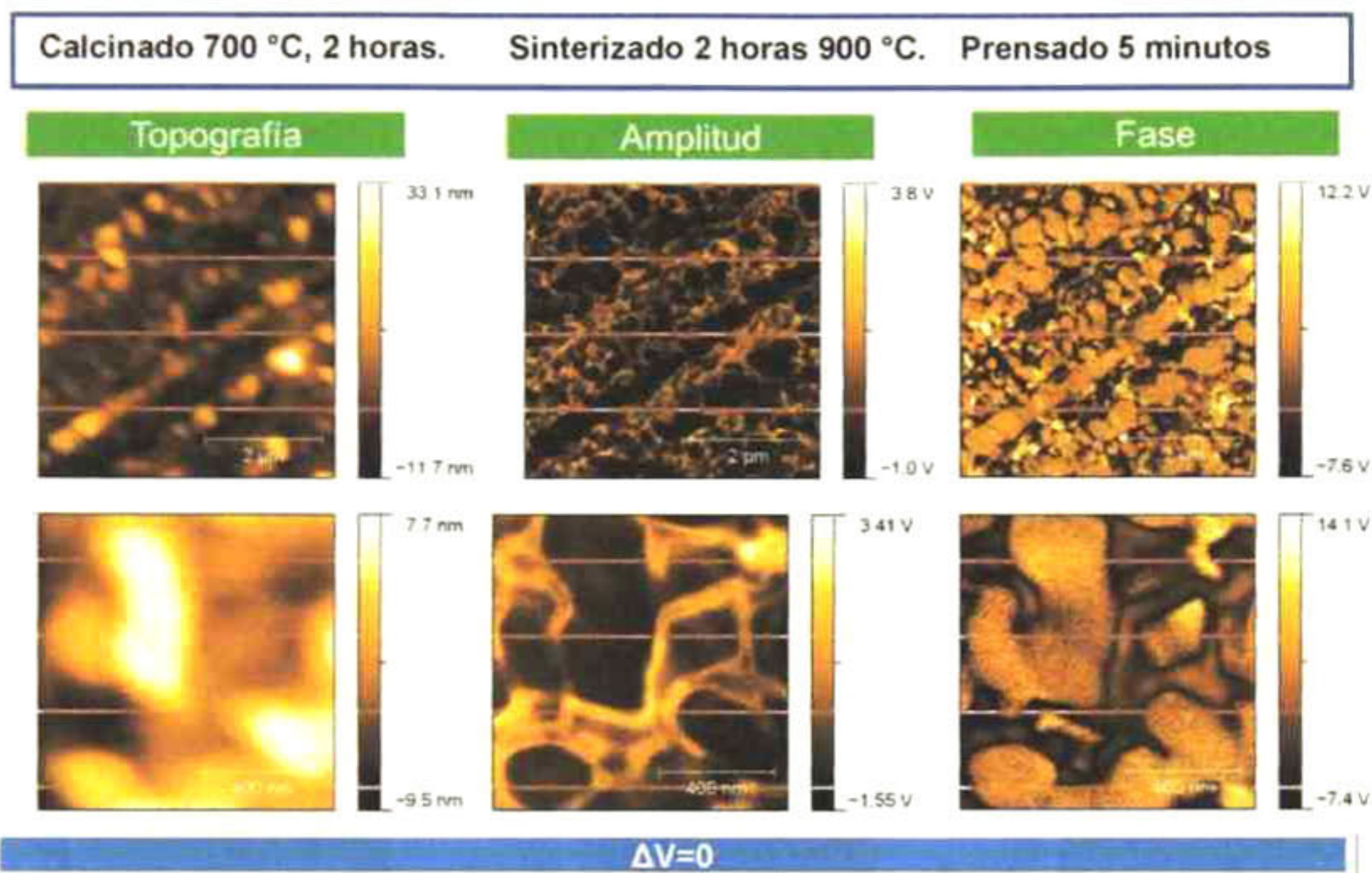


Figura 29. Imágenes de topografía, fase y amplitud en ausencia de campo eléctrico para la muestra de polvos calcinados a 700 °C, 2 horas. Prensado 5 minutos a diferentes escalas.

En las imágenes obtenidas de la señal correspondiente a la topografía se observan marcas derivadas del proceso de preparación de la muestra las cuales presentan diferencias de 50 nm en altura, así mismo se observa una diferencia inicial entre las orientaciones de los dominios los cuales presentan tamaños entre los 200 y los 400 nm, dichas orientaciones, de acuerdo con la observación de la intensidad de la señal registrada, (intensidad de brillo) se encuentran en diversas direcciones sin presentar una polarización preferencial.

Al aplicar una diferencia de potencial local de 10 V en un área de 3 μm x 3 μm se puede observar la reorientación de los dominios en la zona tratada. En la señal de amplitud se puede identificar una zona que corta el área de la muestra que no pudo ser polarizada ya que el campo eléctrico no fue

aplicado correctamente en esa zona, esto se debe a la rugosidad de la superficie, lo cual se verifica al observar la imagen de morfología, sin embargo es concluyente el hecho de que la muestra es susceptible de polarización y por lo tanto presenta un carácter ferroeléctrico local.

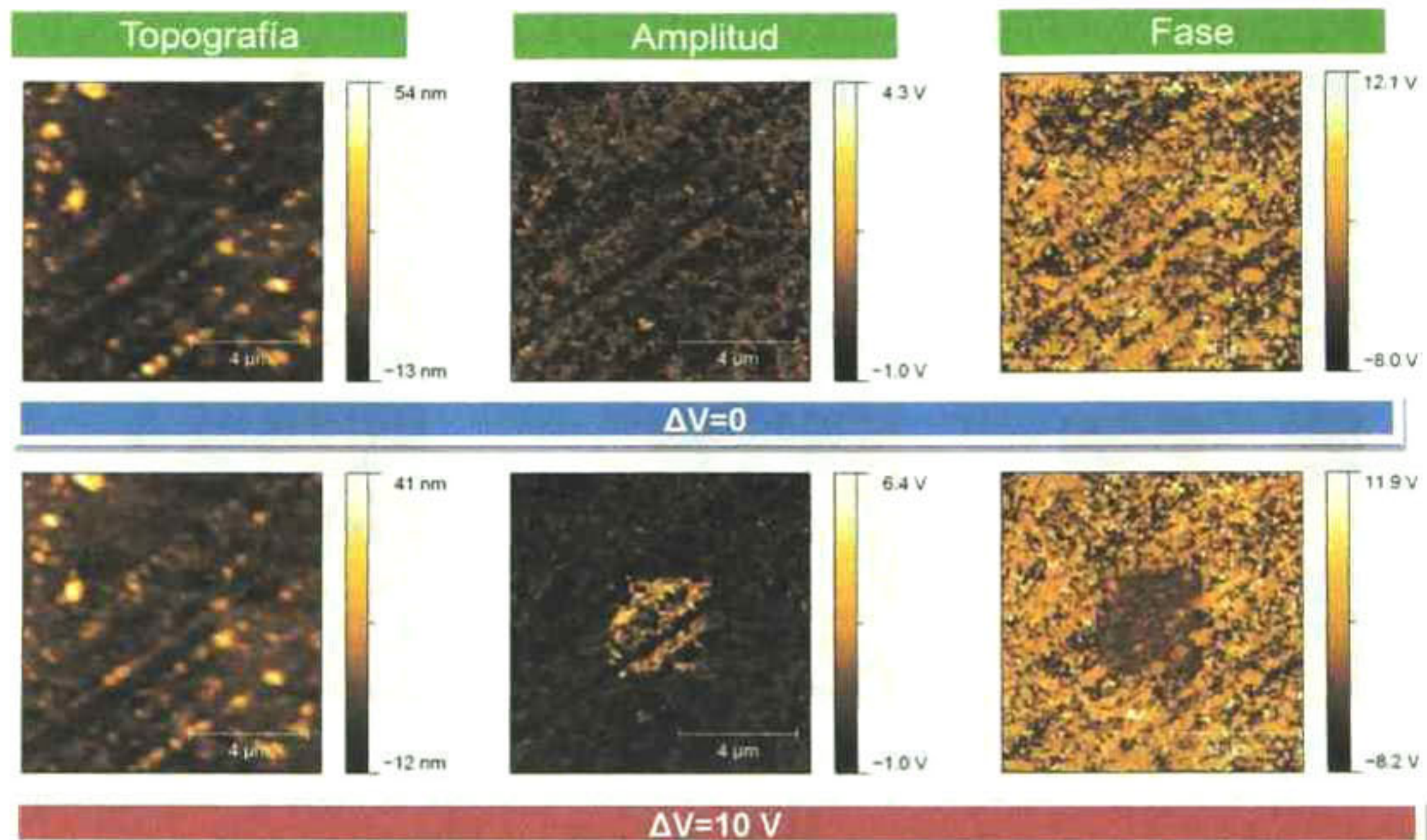


Figura 30. Imágenes de topografía, fase y amplitud en ausencia de campo eléctrico para la muestra de polvos calcinados a 700 °C, 2 horas. Prensado 5 minutos a diferentes escalas.

A partir de los cálculos estequiométricos basados en la reacción química global y de los análisis de termogravimetría y de calorimetría diferencial de barrido se estableció el tiempo más adecuado para la molienda primaria de precursores para la síntesis del sistema $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ quedando como se muestra en el diagrama.

Relación estequiométrica (% en peso)			
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 17.38	TiO_2 33.78	Bi_2O_3 48.83	
↓			
Molienda			
2 horas	250 rpm	Relación povos:bolas 1:10	Relación polvos:metanol 1:2

Tabla 4. Parámetros de molienda definidos para el BKT a partir de los resultados experimentales.

Así mismo se pueden establecer conclusiones inherentes a los parámetros de mayor importancia dentro del procesamiento.

En éste sentido se concluye que el proceso de molienda primaria, que tiene como objetivo principal la homogenización del tamaño de partícula de los precursores, también juega un papel muy importante en la cinética de formación de fases intermedias que tienen lugar durante la formación del BKT, por lo cual es necesario establecer la ruta con el tiempo de molienda que propicie la secuencia más estable para obtener los cerámicos calcinados, esto se da con dos horas de molienda a 250 rpm.

Respecto al proceso de calcinación, en base a los análisis de rayos-x de las diferentes temperaturas estudiadas se observa que teniendo como objetivo determinar el tratamiento mediante el cual se obtengan cerámicos del sistema BKT térmicamente estables, la temperatura más apropiada de procesamiento es 675 °C. Por debajo de dicha temperatura se obtienen reacciones incompletas que se caracterizan por la presencia de las fases KBiO_2 y $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, mientras que a temperaturas superiores se genera la formación de $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ la cual se considera como fase no estequiométrica que supone la volatilización de compuestos de bismuto y potasio. Si bien durante el procesamiento a 675 °C, no se consigue eliminar por completo el contenido de KBiO_2 su presencia se ve minimizada en esta temperatura a la cual se obtiene una fase BKT prácticamente pura.

Tiempos cortos de procesamiento indican que a temperaturas entre 650 y hasta 700 °C se da la reacción incompleta de los cerámicos con la presencia de fases intermedias sin que se genere a fase espuria $\text{KBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, mientras que el procesamiento a temperatura mayor a 700 °C, aún a tiempos cortos, genera la presencia de la fase no espuria.

A partir de ello se concluye que a través del estudio profundo de los procesos térmicos de la formación de BKT en temperaturas entre 675 °C y

700 °C variando el tiempo de proceso puede optimizar la ruta de síntesis disminuyendo significativamente el tiempo y los costos energéticos.

Se realizaron pruebas posteriores al proceso de calcinación con la finalidad de establecer el comportamiento ferroeléctrico en volumen y local de las muestras comparando las respuestas de muestras provenientes de la reacción completa de calcinación (675 °C, 24 horas) y de una reacción de calcinación incompleta (700 °C 2 horas) observándose mediante microscopía de piezorrespuesta que ambas presentan respuesta ferroeléctrica local, así mismo las respuesta en volumen indica respuesta ferroeléctrica, sin embargo, las curvas de histéresis en volumen muestran que la mejor respuesta se obtiene de los polvos completamente reaccionados.

Adicionalmente se observa que existe una relación directa entre el tiempo de prensado con la densidad final de las muestras por lo que se concluye que 15 minutos de prensado genera mejor calidad de los cerámicos densos. De igual forma se concluye que la densidad tiene una influencia directa en el comportamiento de conducción de las muestras que se observa en la respuesta ferroeléctrica en volumen de los cerámicos obtenidos.

El tamaño de grano de los materiales sinterizados se encuentra entre los 80 y los 120 nm mientras que los dominios ferroeléctricos presentan tamaños de alrededor de 400 nm.

Los dominios ferroeléctricos de las muestras procesadas pueden ser orientados mediante la aplicación de una diferencia de potencial externa lo cual es verificado con las imágenes obtenidas a partir de la señal de amplitud del microscopio de fuerza atómica en modo de piezorrespuesta resonante.

A partir de los trabajos realizados es posible establecer una ruta para la síntesis de materiales cerámicos del sistema $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ calcinado, siendo

necesaria la optimización del proceso de sinterización para la obtención de cerámicos densos. Dicha ruta se establece de la siguiente manera y da paso a la definición de la ruta de síntesis del sistema ternario BNT-BKT-BT.



Tabla 5. Parámetros de procesamiento definidos para el BKT a partir de los resultados experimentales

5.2. Resultados del sistema ternario BNT-BKT-BT.

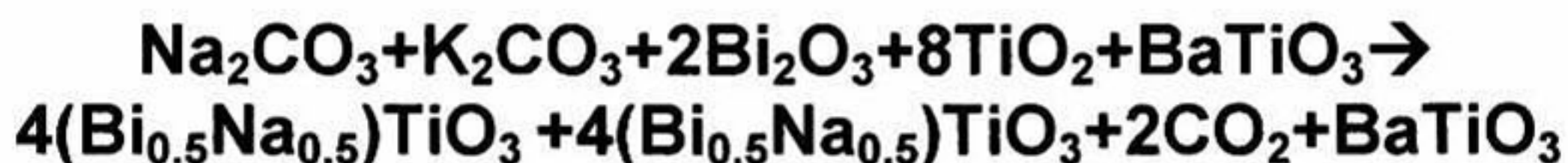
5.2.1. Determinación de la mezcla estequiométrica de los reactivos

Partiendo de las reacciones individuales para la obtención de $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ y $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ a partir de los reactivos Na_2CO_3 , $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$, TiO_2 y Bi_2O_3 se determinan las cantidades necesarias para la formación de las fases buscadas.



Ecuación 12. Ecuación de la reacción química para la obtención de $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ a partir de los polvos precursores.

Para ello, a partir de las ecuaciones individuales se realiza el cálculo estequiométrico para la determinación de la reacción global del sistema ternario. La aportación de titanato de bario al sistema se hace utilizando el cerámico comercialmente disponible de BaTiO_3 . La reacción global se muestra a continuación.



Ecuación 13. Ecuación de la reacción química global para la obtención del sistema ternario BNT-BKT-BT a partir de los polvos precursores.

En el presente estudio se realiza una variación del contenido de la fase BKT, definido como X, en el sistema ternario fijando el contenido de BaTiO_3 en 2.5 %. El barrido de composiciones se establece en base a lo reportado en la literatura para el sistema binario BNT-BKT[31], [32] y a la posible existencia de la fase morfotrópica del sistema ternario establecida en trabajos anteriores[8].

La composición de las muestras del sistema ternario estudiado se puede expresar como



Ecuación 14. Fórmula química de la relación molar parcial de los contenidos de las fases BNT, BKT y BT presentes en el sistema ternario.

Donde el contenido de BKT se estudia para valores entre 4.8 y 29.3 %.

De los cálculos realizados tomando en consideración la pureza de precursores se establecen las relaciones necesarias para la formación de 100 g de del sistema ternario para las diferentes composiciones molares de los cerámicos finales tal como se muestra en la tabla siguiente:

Muestra	X (% mol)	Na ₂ CO ₃ (g/100 g muestra)	Bi ₂ O ₃ (g/100 g muestra)	TiO ₂ (g/100 g muestra)	K ₂ CO ₃ ·1.5H ₂ O (g/100 g muestra)	BaTiO ₃ (g/100 g muestra)
1	4.8	11.60	53.42	36.96	0.92	2.76
2	9.7	10.96	53.32	36.88	1.88	2.76
3	12.8	10.56	53.26	36.84	2.48	2.76
4	14.6	10.32	53.22	36.82	2.84	2.76
5	17.1	10.02	53.16	36.76	3.30	2.75
6	19.0	9.76	53.14	36.76	3.68	2.75
7	24.3	9.08	53.04	36.68	4.70	2.75
8	29.3	8.44	52.94	36.62	5.66	2.75

Tabla 6. Relación estequiométrica de la cantidad de reactivos necesarios para la formación de 100 g de $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$

A partir de los cálculos anteriores se establecen las composiciones de las muestras a estudiar:

Muestra	Contenido de BKT, X (% mol)	Contenido de BNT, Y (% mol)	Contenido de BT (% mol)
1	4.8	92.7	2.5
2	9.7	87.8	2.5
3	12.8	85.4	2.5
4	14.6	82.9	2.5
5	17.1	80.4	2.5
6	19.0	78.0	2.5
7	24.3	73.2	2.5
8	29.3	68.2	2.5

Tabla 7. Relación molar de las diferentes muestras del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$

5.2.2. Dilatometría

Se realizaron los análisis de dilatometría de las ocho muestras del sistema ternario.

Para ello, los polvos calcinados son prensados y se obtienen probetas de aproximadamente 2 mm x2 mm x10 mm a partir de pastillas prensadas en un dado de 15 mm de diámetro a 14.7 MPa, haciendo uso de una navaja común para la reducción de las dimensiones de la siguiente forma.

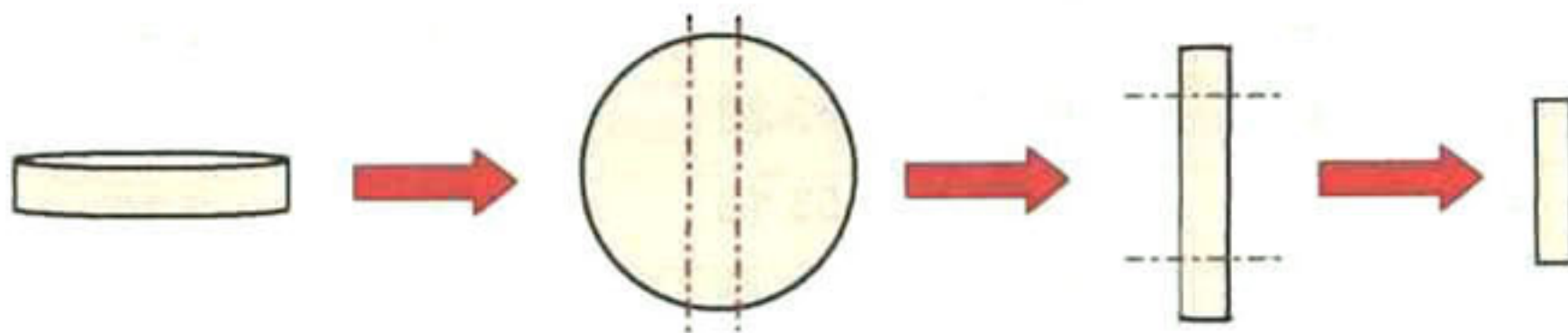
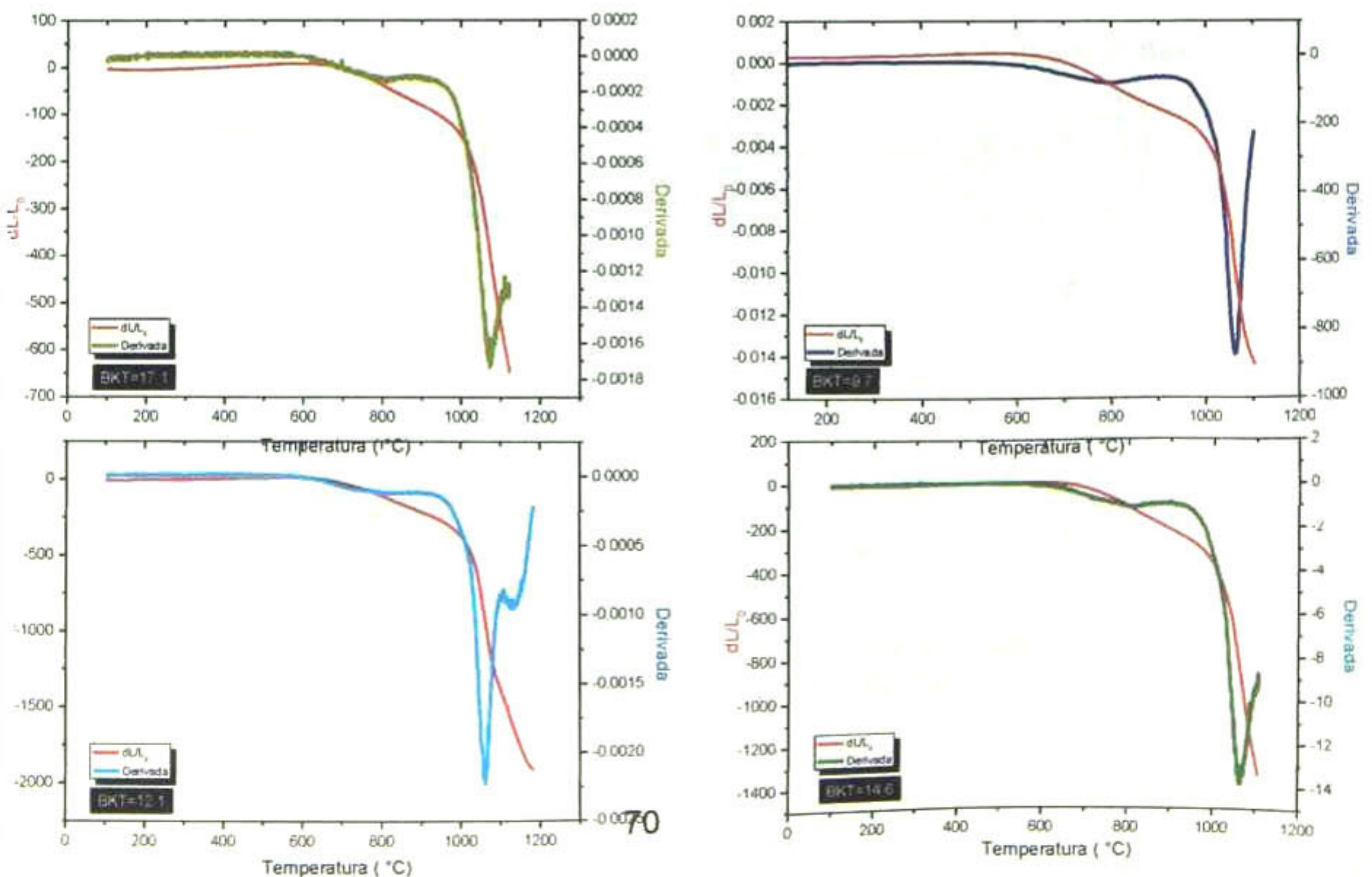


Figura 31. Representación esquemática de la preparación de muestras para análisis de dilatometría.

Las curvas obtenidas del cambio relativo en longitud respecto a la longitud inicial y las gráficas de sus primeras derivadas se muestran a continuación:



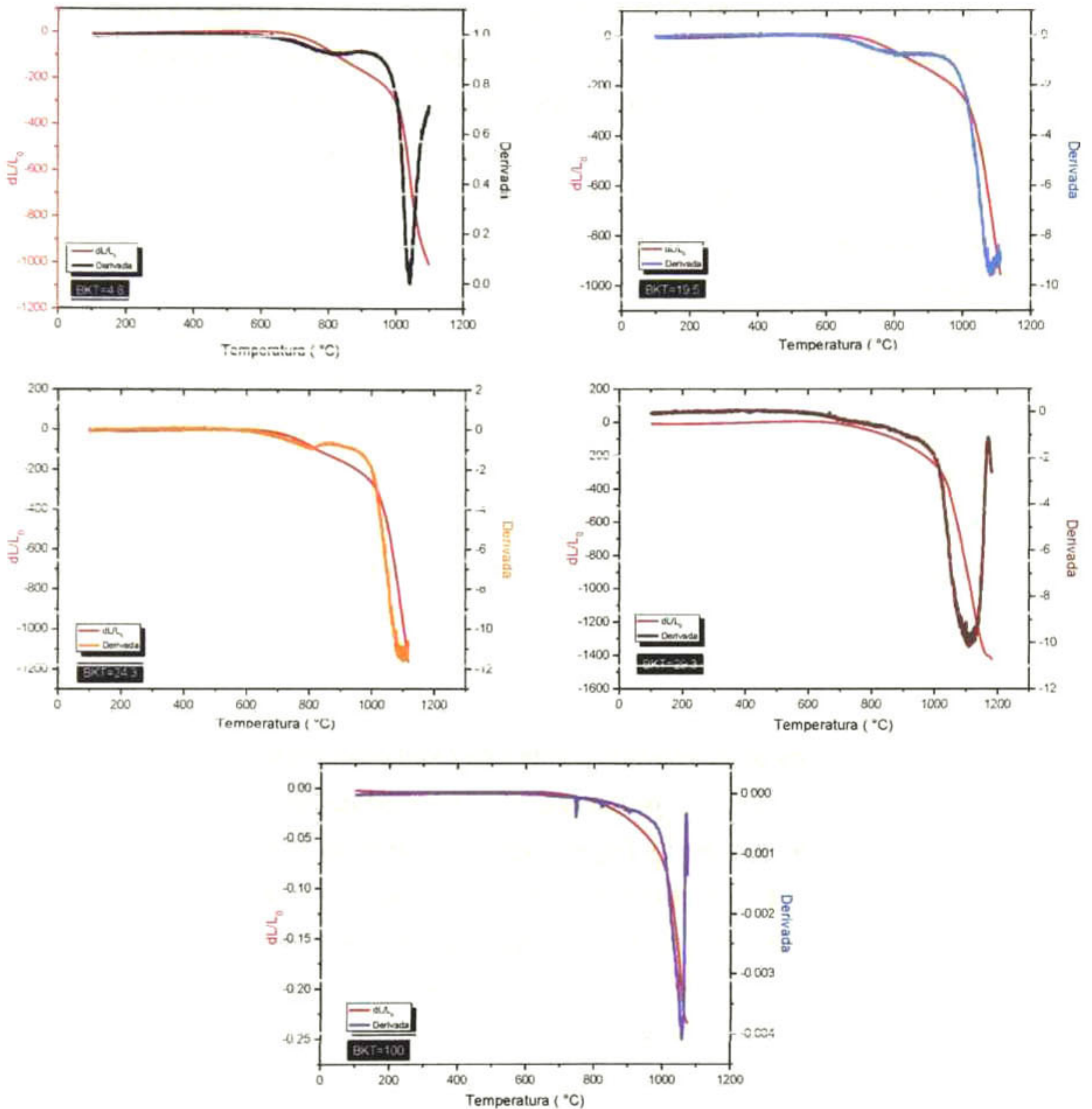


Figura 32. Curvas de dilatometría y sus primeras derivadas para las diferentes composiciones del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$

A partir de los análisis de dilatometría se puede observar en la curva de cambio de dimensiones relativo a longitud inicial, que existe un comportamiento lineal con pendiente positiva que corresponde a la zona de

expansión térmica de la muestra prensada desde el inicio del análisis y hasta aproximadamente 600 °C, a partir de dicha temperatura existe un punto de inflexión donde se da un cambio de signo de la pendiente correspondiente al inicio de la contracción debida a los diferentes procesos de densificación y de aumento en el tamaño de grano. Las temperaturas específicas a las cuales esto ocurre varían para las diferentes composiciones de las muestras. Al aumentar la temperatura, en el rango de los 800 a 825 °C se puede observar en las muestras un cambio de pendiente, que si bien indica que de igual forma la contracción continúa lo hace con una diferente tasa. Al analizar las curvas de la derivada del cambio relativo se observa la presencia de fenómenos anómalos respecto a los esperados en la curva de densificación esperada.

A partir de las curvas de cambio relativo de la longitud de la muestra a lo largo del rango de temperatura estudiado se calcula la primera derivada de la curva. En esta derivada se puede constatar que existe una tasa de cambio de longitud con una ligera pendiente positiva hasta los 600 °C correspondiente a la zona expansión térmica de los materiales, al aumentar esta temperatura se observa un cambio de pendiente entre los 600 y 800 °C, y a partir de este punto se da inicio a la contracción de las muestras donde al continuar el calentamiento y llegar a aproximadamente 850 °C se alcanza un primer mínimo con un punto de inflexión seguido de una meseta de tasa constante para las muestras con contenidos de BKT de 24.3 y menores. *Éste comportamiento parece indicar una nueva zona de expansión térmica que difiere de la que se presenta antes de los 600 °C.*

A partir de 850 °C se observa una tasa contracción mayor donde se infiere se lleva a cabo la zona más significativa de contracción hasta la temperatura a la cual se alcanza un segundo mínimo, seguido de cambio de pendiente que corresponde a la temperatura de mayor densificación. El primer mínimo alcanzado desaparece con el contenido de BKT de 29.3 % y así mismo éste no se presenta en la curva de titanato de bismuto-potasio puro.

Es importante remarcar que las temperaturas específicas a las cuales los fenómenos anteriormente descritos se presentan varían, como es de esperarse, entre una muestra y otra debido a la variación de la composición de los diferentes componentes del sistema ternario. Así mismo la existencia de dos mínimos en la curva puede deberse a que al tratarse de un sistema complejo de tres diferentes fases podrían no encontrarse en solución sólida presentando así una mezcla de contribuciones independientes que se diferencian entre sí en sus comportamientos térmicos hasta que se alcanza una homogenización de los componentes. Así el proceso de la formación de la solución sólida se alcanza en etapas siendo cerca de 800 °C donde se inicia la formación de la solución sólida.

Esta teoría se fortalece al observar la diferencia entre los polvos calcinados y las muestras después de haber sido sinterizadas, siendo en este punto se espera la formación final de la microestructura de la solución sólida.

A continuación se muestra una gráfica de las temperaturas de máxima densificación correspondientes al segundo mínimo de la curva de la primera derivada de la longitud relativa de las muestras en función del contenido en %mol de BKT en el sistema ternario a las cuales se espera la homogenización de las fases.

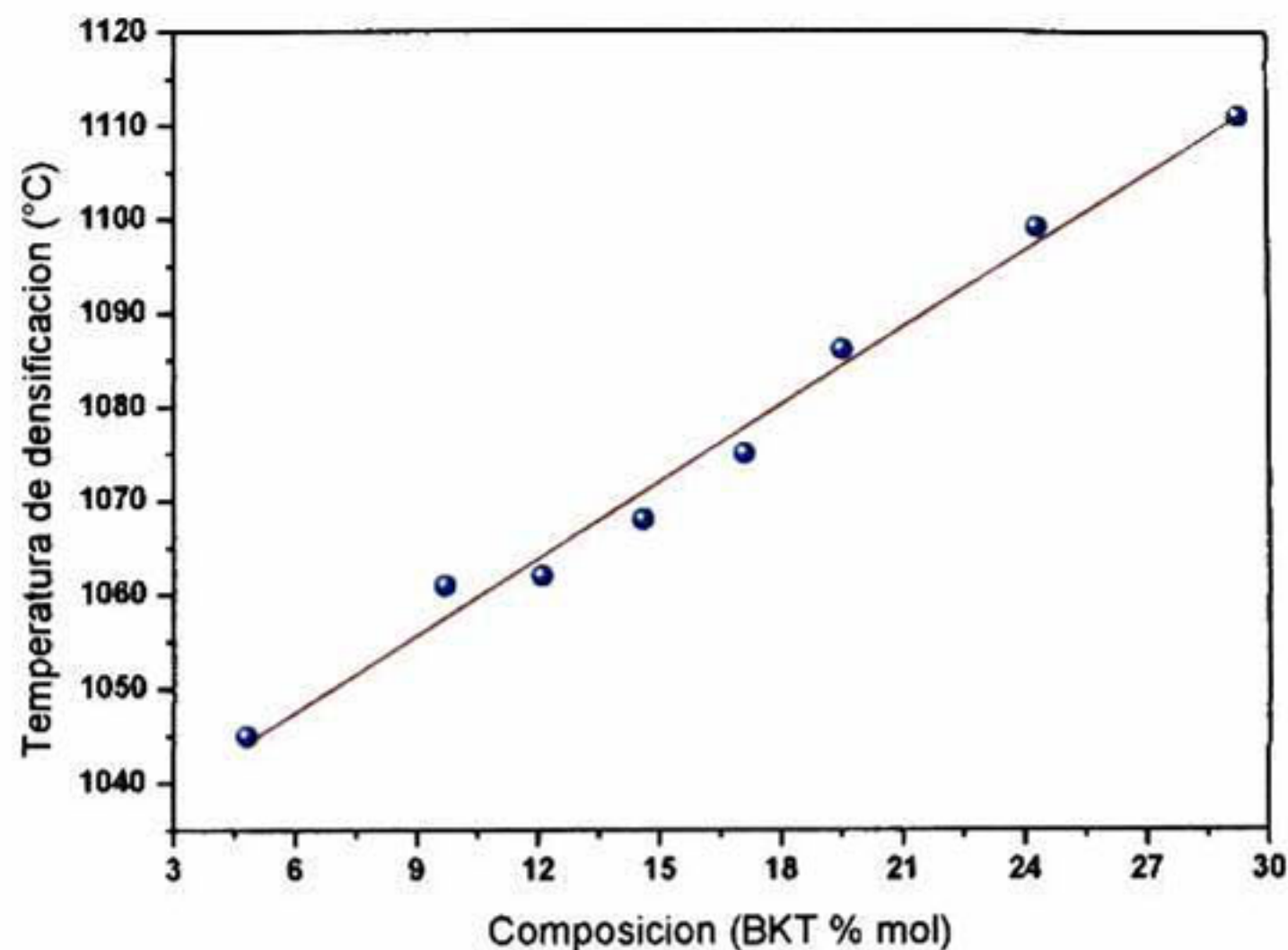


Figura 33. Ajuste lineal de la temperatura de máxima densificación obtenida a partir de las curvas de dilatométrica de las muestras del sistema $Y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + X(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$.

En la gráfica comparativa de las temperaturas de máxima densificación para los diferentes contenidos de BKT estudiados se muestra un aumento lineal en la temperatura de máxima densificación respecto al aumento del titanato de bismuto-potasio en el sistema ternario. Este comportamiento es completamente opuesto al comportamiento esperado debido a que, por una parte se ha observado experimentalmente que el BKT es más inestable al aumentar la temperatura que sus contrapartes BNT y el BT, y así mismo, en los análisis realizados al BKT puro muestran que las temperaturas de los procesos térmicos de calcinación y sinterización son inferiores a las de los demás componentes del sistema ternario. Más aún si se observa la curva dilatométrica del $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ puro se pueden observar comportamientos diferentes que los observados en el sistema ternario.

En primera instancia al observar la curva de la derivada de la longitud relativa de la muestra de BKT puro existe un único mínimo en la curva, el cual se da a una temperatura de 1057 °C y que corresponde a la temperatura de máxima densificación; y la cual es cercana a la temperatura

mínima de las observadas en el sistema ternario. Estas observaciones concuerdan con el hecho de que la fase $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ es inestable térmicamente a temperaturas inferiores que las del BNT y BT puro.

Si bien las curvas de dilatometría muestran que al aumentar el contenido de BKT se incrementa la temperatura necesaria para la sinterización, al tomar un valor intermedio de las temperaturas mostradas en la gráfica comparativa, 1085 °C, para realizar el tratamiento térmico los patrones de difracción de rayos-x indican la presencia de fases espurias que se generan a temperaturas altas. Debido a esto se realizaron experimentos adicionales de sinterización a diferentes temperaturas seguidas con análisis de rayos-x para la determinación de la mejor temperatura de procesamiento. De estos experimentos se determinó que la temperatura más apropiada para el tratamiento de sinterización de los cerámicos es 1065 °C, el tiempo de procesamiento es de 5 horas.

Al comparar el valor de temperatura de máxima densificación del BKT con el sistema ternario se observa que la tendencia anteriormente determinada se pierde dando lugar, al igual que en el análisis individual de las curvas dilatométricas, a inferir que existen diversos factores como el hecho de al tratarse de sistemas complejos de tres componentes se presenten singularidades que deben ser tomadas en cuenta al establecer la ruta de procesamiento de las muestras así como la posibilidad que aunque se pudiera considerar que se tienen las fases esperadas durante el proceso de calcinación, no es hasta concluido el proceso de densificación que se obtiene la solución sólida del sistema ternario.

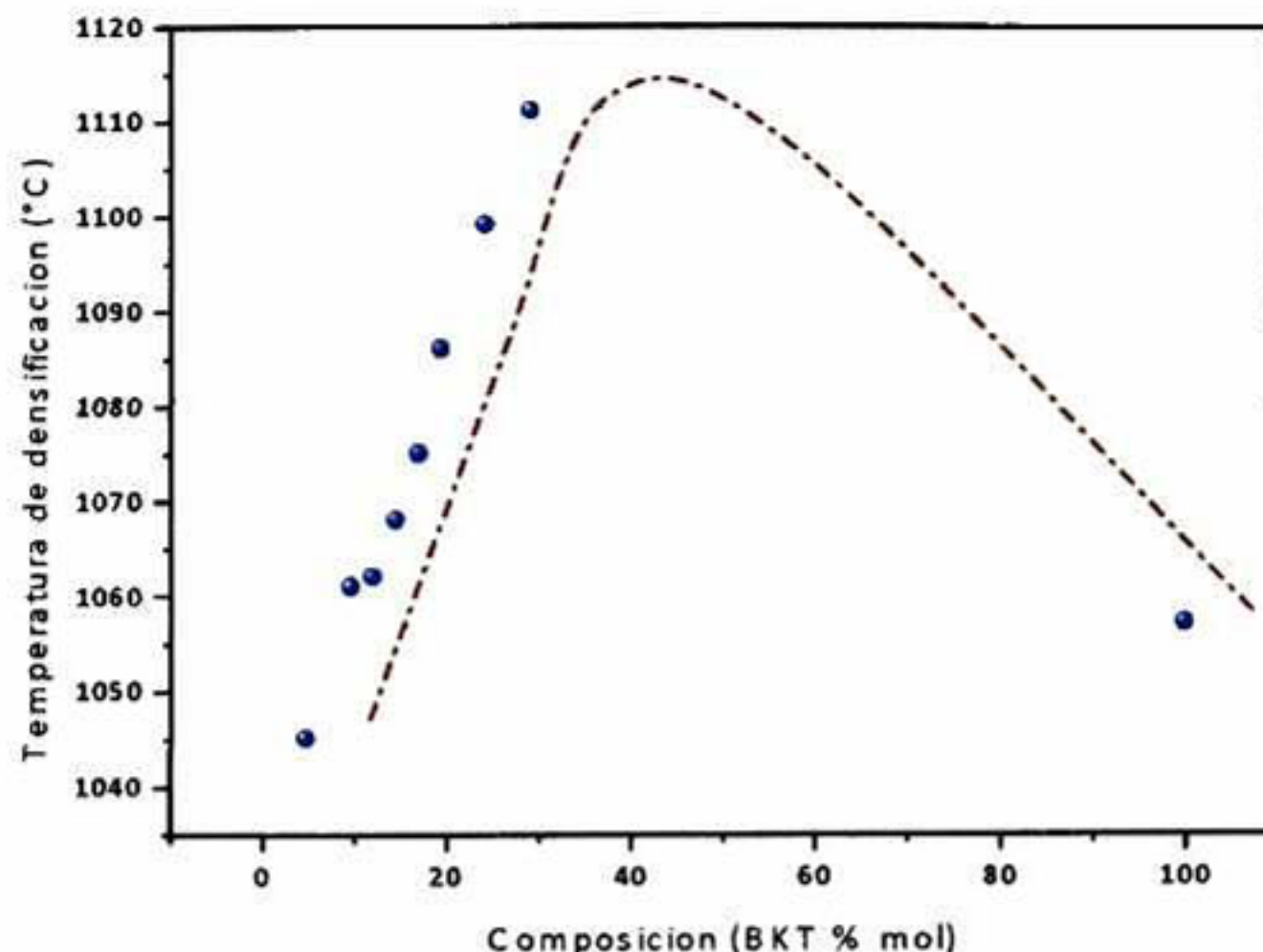


Figura 34. Ajuste lineal de la temperatura de máxima densificación obtenida a partir de las curvas de dilatometría de las muestras del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$.

5.2.3. Rayos-X

A continuación se muestran los patrones de difracción de rayos-x de los polvos calcinados del sistema ternario. Como se mencionó anteriormente la ruta de procesamiento se basó en la ruta establecida para la síntesis del titanato de bismuto-potasio debido a que, como se muestra en el apartado "síntesis de BKT" existe un rango muy reducido de temperatura de calcinación de dicho compuesto sin que se formen fases debidas al procesamiento a altas temperaturas; sin embargo en el caso de las muestras del sistema ternario se puede observar que existen picos correspondientes a fases ajenas a las esperadas de la reacción completa de los precursores para las diferentes composiciones estudiadas.

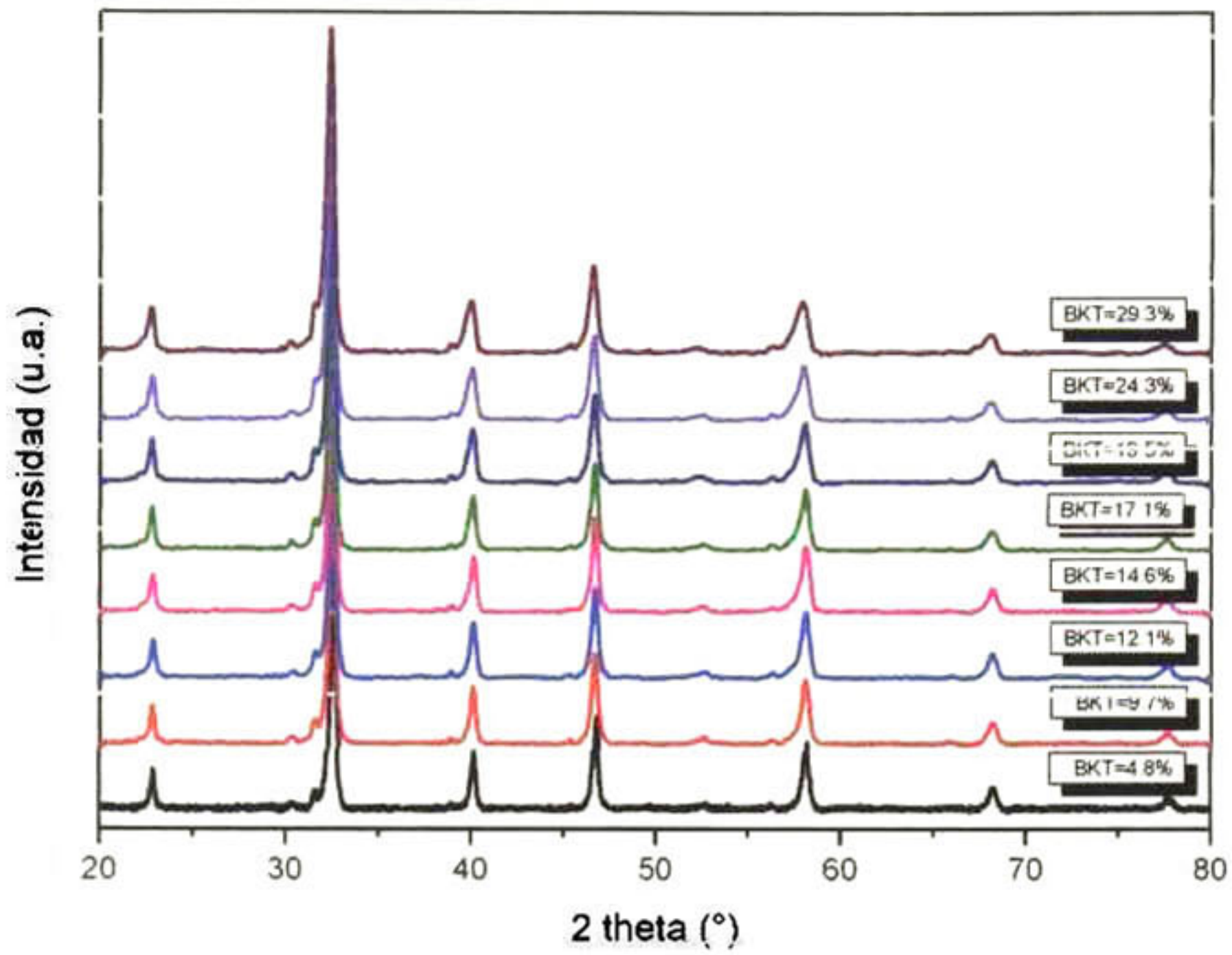


Figura 35. Difractogramas de los polvos calcinados del sistema $Y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + X(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$.

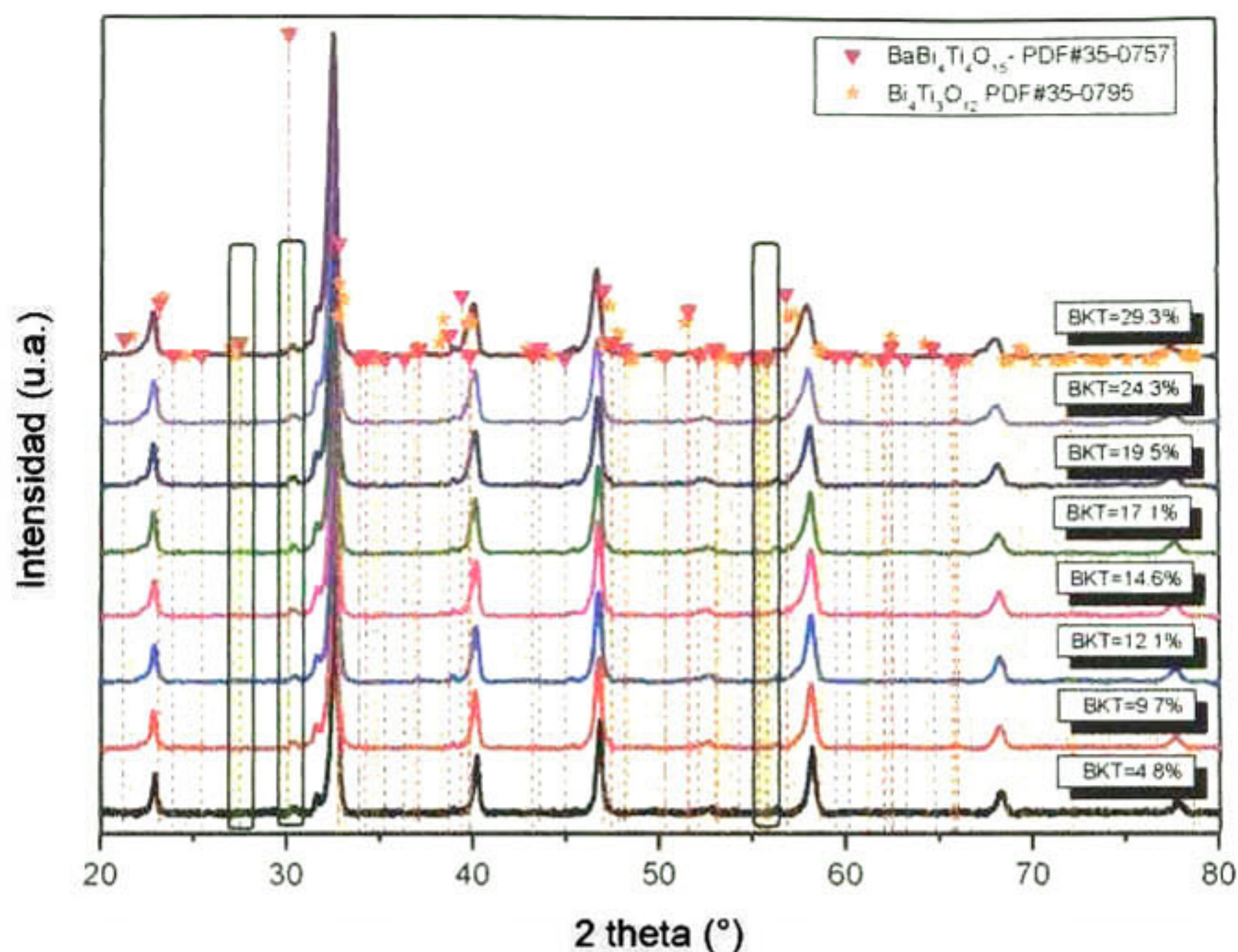


Figura 36. Difractogramas de los polvos calcinados indicando la presencia de fases espurias del sistema $Y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + X(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$.

Estos picos pueden ser atribuidos dos contribuciones de dos diferentes fenómenos, por un lado se debe a cierta cantidad a compuestos de reacciones incompletas $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{O}_{12}$, de los precursores que no completaron la reacción de durante la calcinación por otro lado, la segunda contribución corresponde a mecanismos termoquímicos mediante los cuales comienza la incorporación de la fase de BaTiO_3 a la solución sólida mediante la formación de compuestos intermedios de bismuto-titanio-bario-oxígeno como $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Evidencia de ello es que, además de los picos de $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ se presentan los picos característicos del titanato de bario en la posición 31.5° en 2θ de los polvos calcinados y se puede apreciar una separación evidente de los picos principales correspondientes al BaTiO_3 respecto a los picos principales del sistema BNT-BKT que se superponen

formando un pico único. Es importante recordar que para la síntesis de las fases a base de sodio y de potasio se hizo uso de los carbonatos correspondientes, mientras que la contribución del BT es debida al uso de titanato de bario disponible comercialmente, lo que implica que no existe una contribución de átomos de bario en la red formada durante la calcinación.

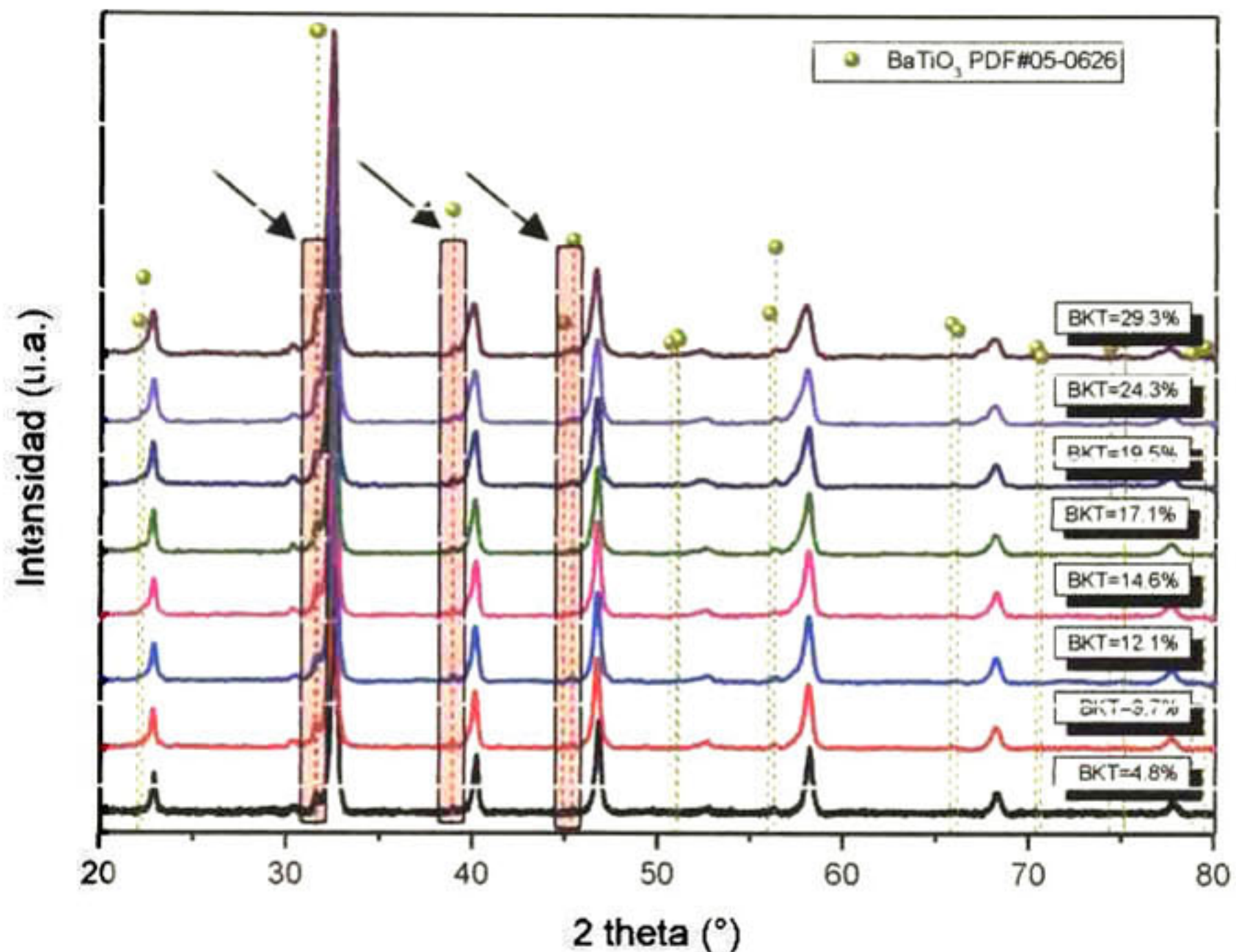


Figura 37. Difractogramas de los polvos calcinados indicando la presencia de la fase $BaTiO_3$ en el sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$.

No obstante, una vez que se ha realizado el tratamiento térmico de sinterización la separación evidente de los picos de los tres compuestos, así como los picos de las fases intermedias y los debidos a las reacciones incompletas no se presentan en los difractogramas obtenidos a partir de las muestras densificadas lo que plantea que no existen fases intermedias y que a su vez, el titanato de bario ha entrado en solución sólida traslapándose los picos de los tres componentes del sistema en los picos característicos. Si se

observan los picos presentes en aproximadamente 39 y 46 ° en 2 theta, se presentan picos únicos en dichas posiciones para los polvos calcinados, siendo esperados los característicos los dobletes (003) y (021) romboédrico y el tetragonal (002) y (200) en dichas posiciones respectivamente, siendo que dichos planos sí están presentes en los difractogramas de las muestras sinterizadas. Por ello se concluye que durante el proceso de densificación a alta temperatura se generan las condiciones necesarias para la formación de la solución sólida del sistema ternario estudiado.

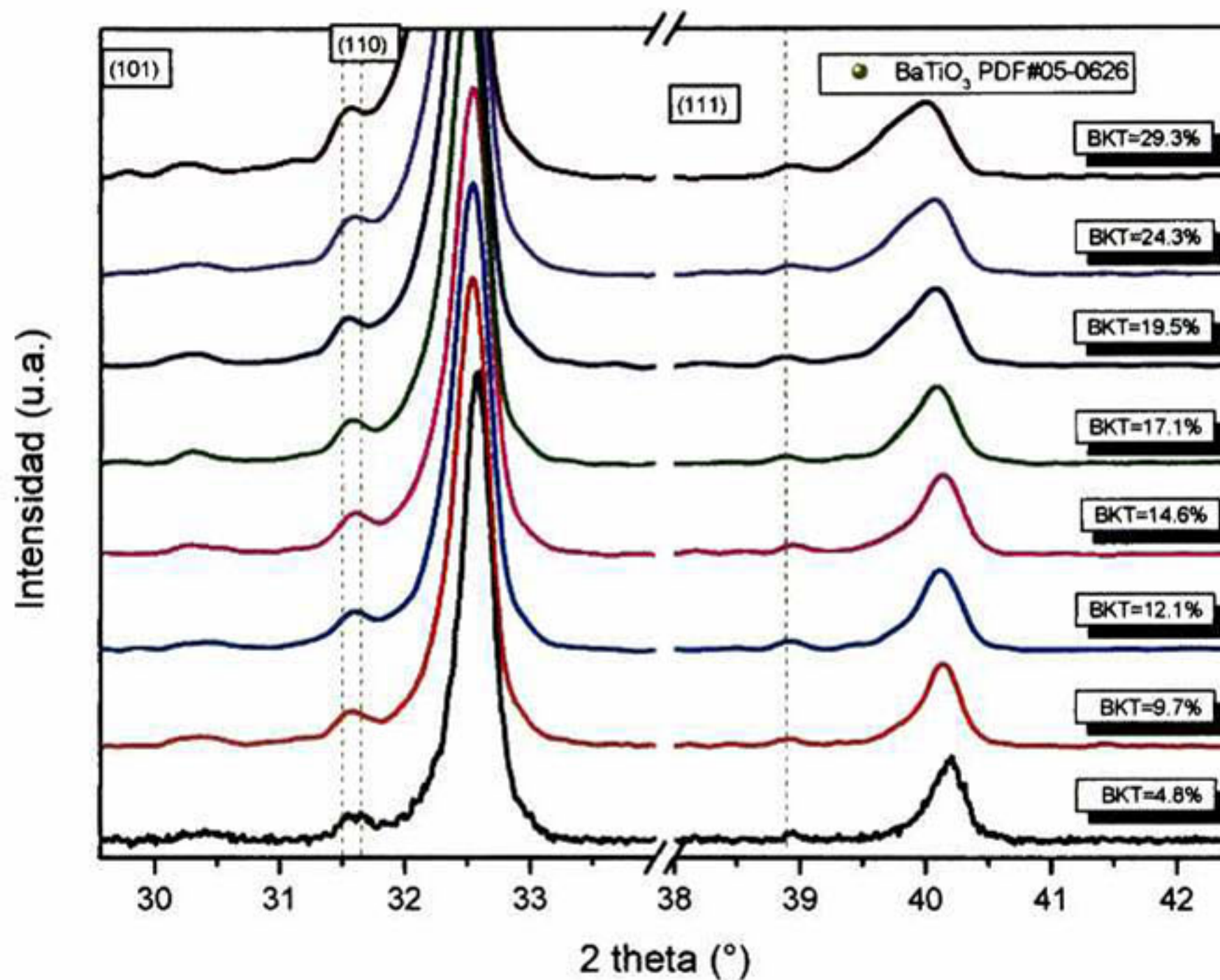


Figura 38. Acercamiento de los difractogramas de los polvos calcinados indicando la presencia de la fase BaTiO₃ en el sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$.

En la siguiente figura se muestran los patrones de difracción de las muestras obtenidos después del proceso de sinterización de las muestras procesadas.

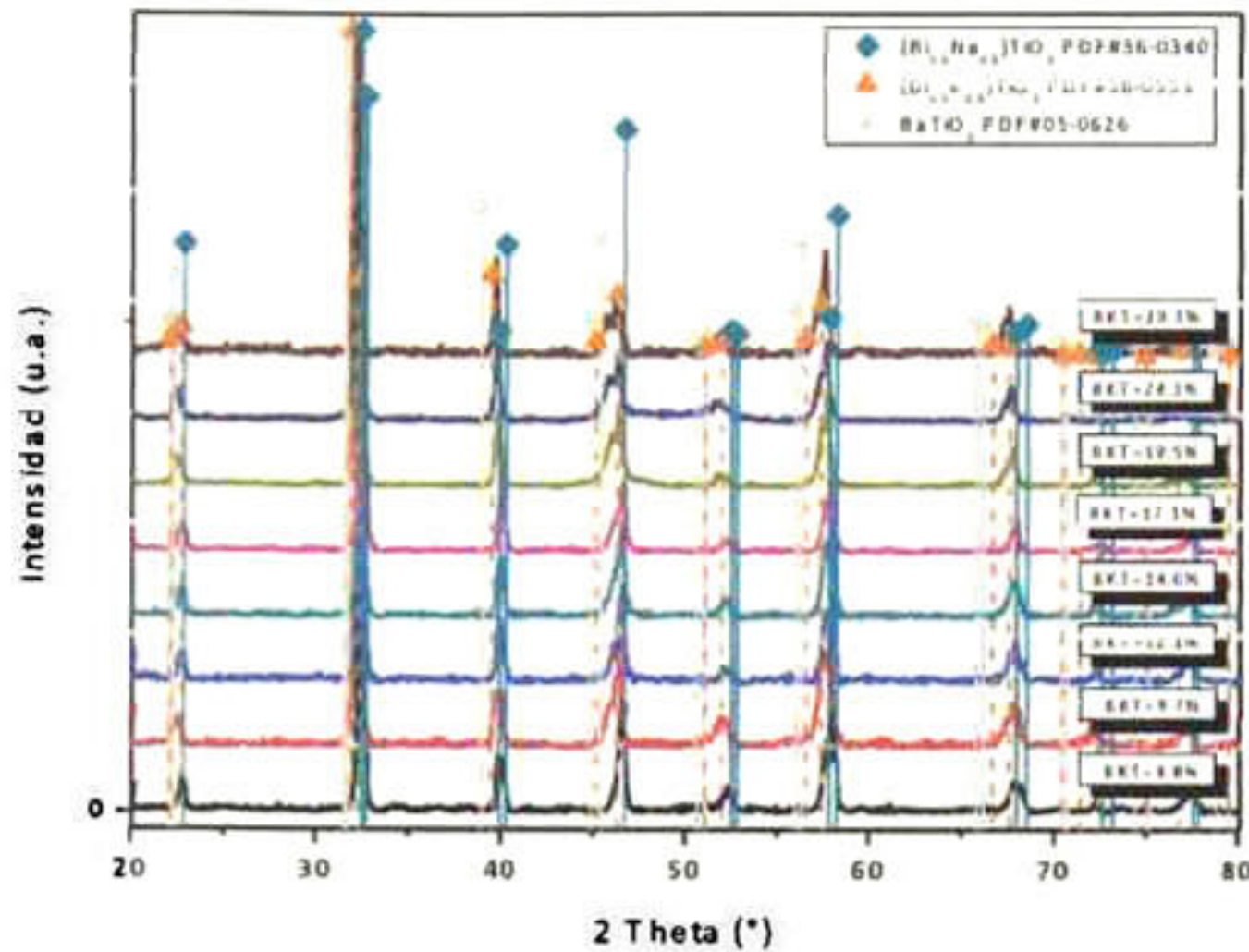


Figura 39. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ indicando la posición de las fases $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ y $BaTiO_3$ de acuerdo con las cartas PDF

Como se puede observar en los difractogramas de las muestras sinterizadas de las diferentes composiciones, en primera instancia al comparar las líneas de titanato de bario, observadas en los polvos calcinados correspondientes a lo reportado por la carta PDF, los picos principales alrededor de 31.5° y 31.75° en 2θ de los planos (101) y (110) respectivamente no se pueden observar, de igual forma el pico del plano (111) en 38.9° no se presenta de forma evidente. Como se discutió anteriormente, el hecho de que dichos picos característicos del titanato de bario se presenten en los polvos calcinados, habiendo partido de $BaTiO_3$ comercial, y no en las muestras sinterizadas puede indicar la formación de una solución sólida entre las diferentes fases del sistema ternario durante el proceso de densificación.

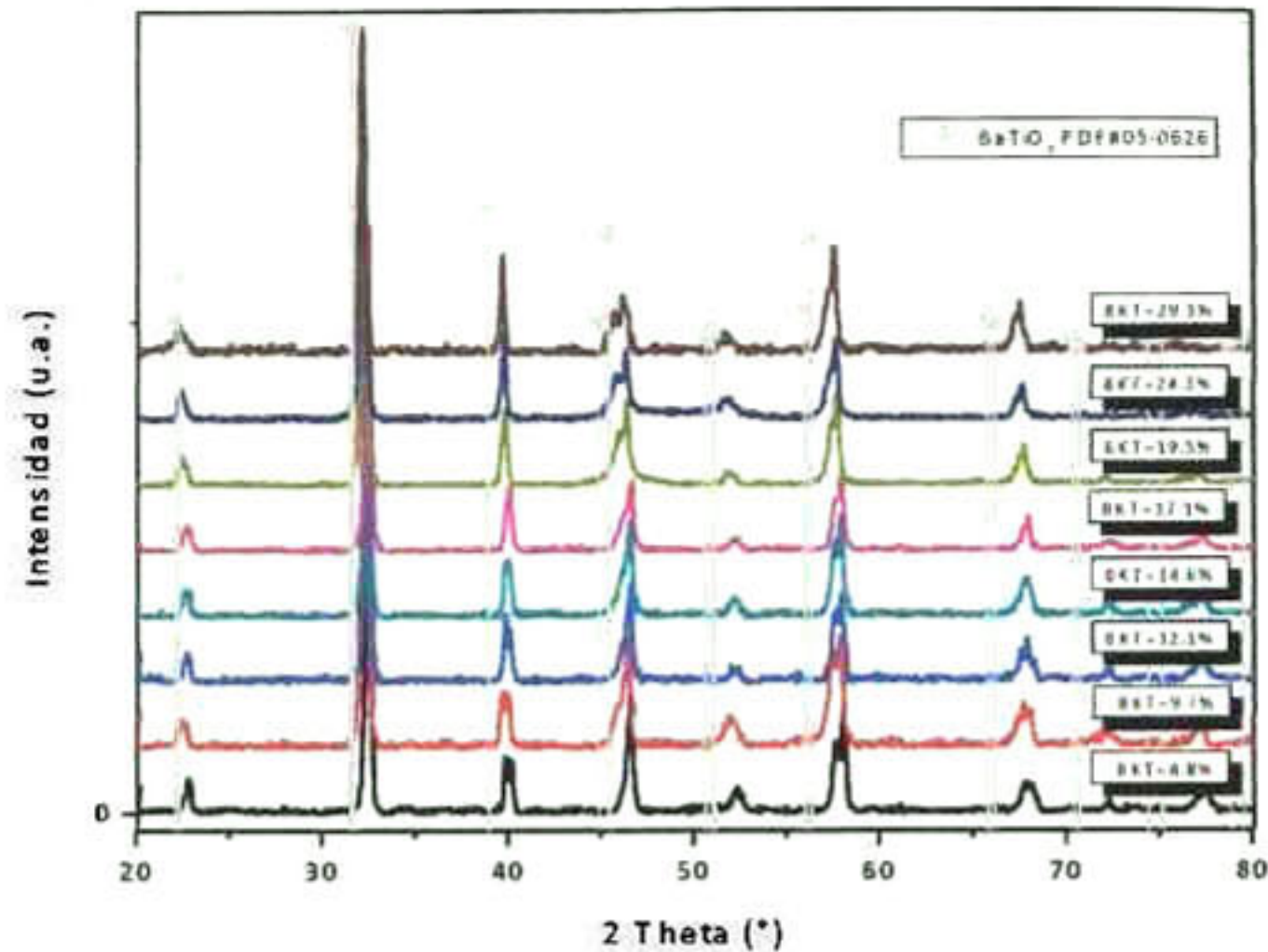


Figura 40. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + X(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$ indicando la posición de la fase BaTiO_3 de acuerdo con la carta PDF

Por otro lado al realizar el análisis de los difractogramas respecto a la carta PDF reportada para el titanato de bismuto-sodio se puede observar que en la muestra con menor contenido de la fase BKT, la cual es rica en la fase romboédrica, los picos característicos (003) y (021) entre 39.8 y 40.2° en 2θ , se presentan de forma clara en forma de un doblete en dicha posición, y así mismo se presenta un pico único alrededor de 46.5° correspondiente al plano (202).

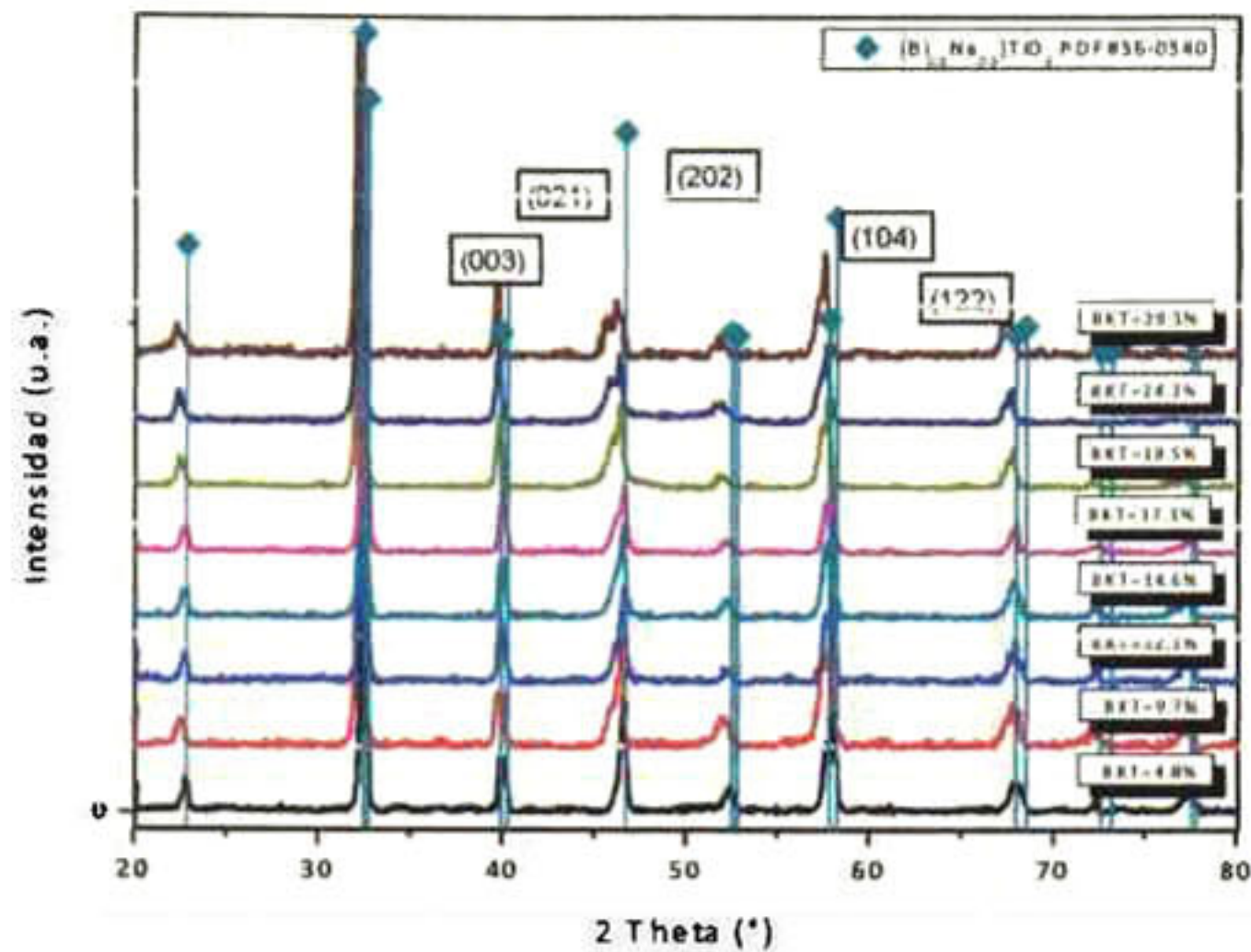


Figura 41. Patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$ indicando la posición de la fase $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ de acuerdo con la carta PDF

Estos picos presentes en las muestras, así como el resto de los reportados en la literatura para la fase BNT pura, presentan un corrimiento, el cual es debido al cambio en el parámetro de red y que, por tanto, se recorre hacia la izquierda conforme se aumenta el contenido de la fase tetragonal ya que tanto el BKT como el BT presentan dicha estructura. Así aún en la muestra con mayor contenido de BNT los picos presentan cierto corrimiento. Por ello al aumentar el contenido del titanato de bismuto-potasio existen cambios en los picos característicos de la fase romboédrica hasta convertirse en los característicos de la fase tetragonal BKT, tal es el caso de los picos correspondientes a los planos anteriormente mencionados que en el caso del doblete (003) y (021) dan lugar a la presencia de un pico único en 39.65° correspondiente al plano (111) de la fase tetragonal de acuerdo a la carta PDF 36-0339 para el $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ y así mismo se presenta el desdoblamiento del pico único (202) del BNT para la presencia de los picos de los planos (002) y (220) de la fase BKT. Como puede observarse, y al igual que en el caso de los planos del BNT, la presencia de los picos

presenta un desplazamiento con respecto a lo reportado en la carta PDF debido a que no se trata de fases puras sino una mezcla de fases del sistema ternario.

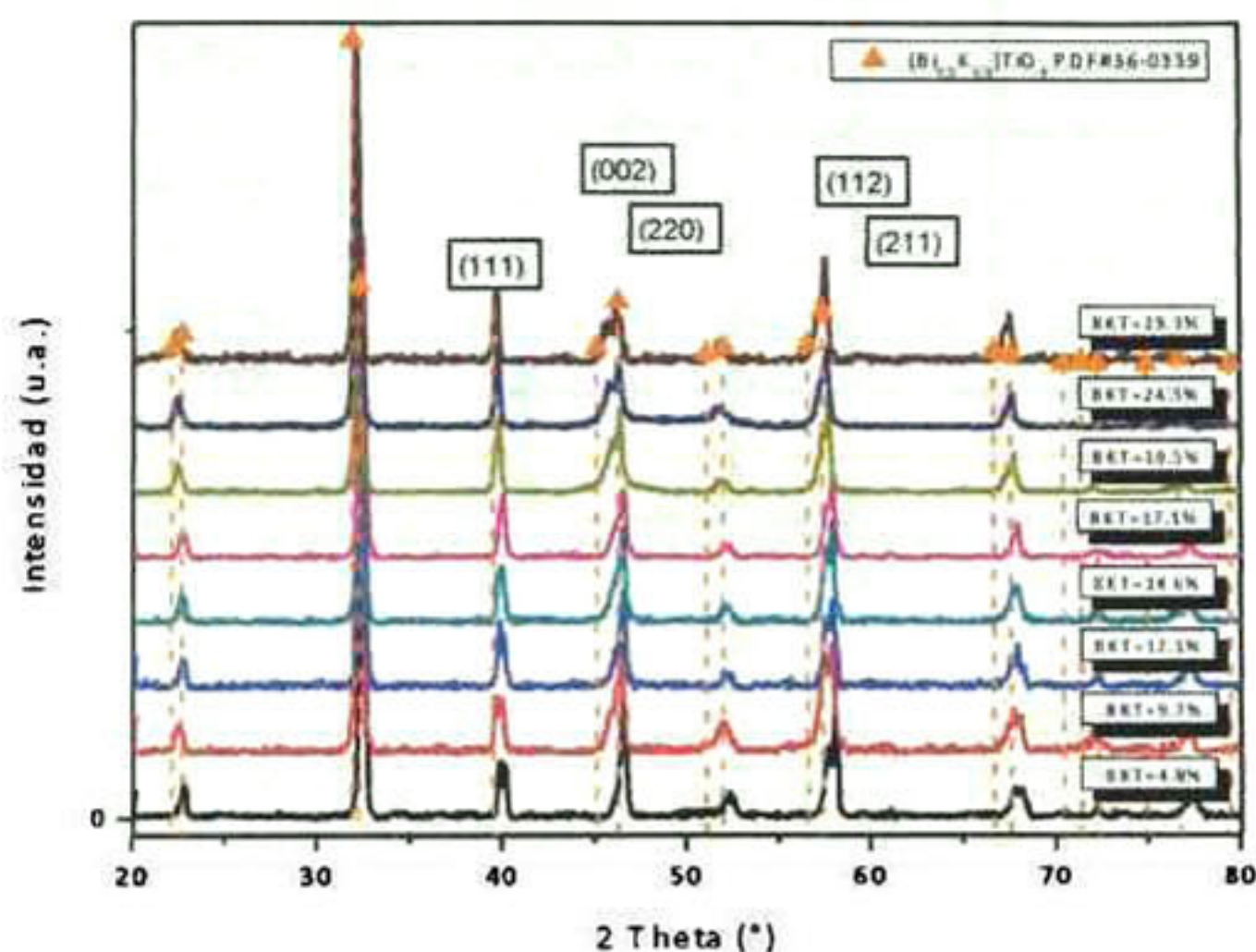


Figura 42. Deconvolución de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$ indicando el progreso de los picos de los planos tetragonales (111), (002) y (220) y de la fase romboédrica (003), (021) y (202).

Al realizar una deconvolución de las señales obtenidas se busca clarificar el comportamiento observado en los difractogramas obtenidos respecto al progreso de las fases que partiendo de la hipótesis de que a bajos contenidos de las fases tetragonales el cerámico denso presenta una estructura romboédrica mientras que las muestras con mayor contenido de BKT presentan la fase tetragonal, esta transición sucede pasando por la región morfotrópica donde se da la coexistencia de ambas fases. Estos valores de la región morfotrópica han sido reportados con mayor frecuencia para los sistemas binarios BNT-BKT y BNT-BT presentando grandes discrepancias entre un autor y otro, sin embargo la región morfotrópica del sistema ternario no ha sido estudiada tan ampliamente. Tomando en consideración que es en ésta región morfotrópica donde se esperan las

mejores propiedades ferroeléctricas es objeto de estudio del presente trabajo establecer dicho rango de composiciones.

Al considerarse la transición romboédrica-tetragonal se espera que las señales de las contribuciones correspondientes a los planos de cada una de las fases permita observar claramente la evolución de los cambios.

La deconvolución de los difractogramas se muestra a continuación

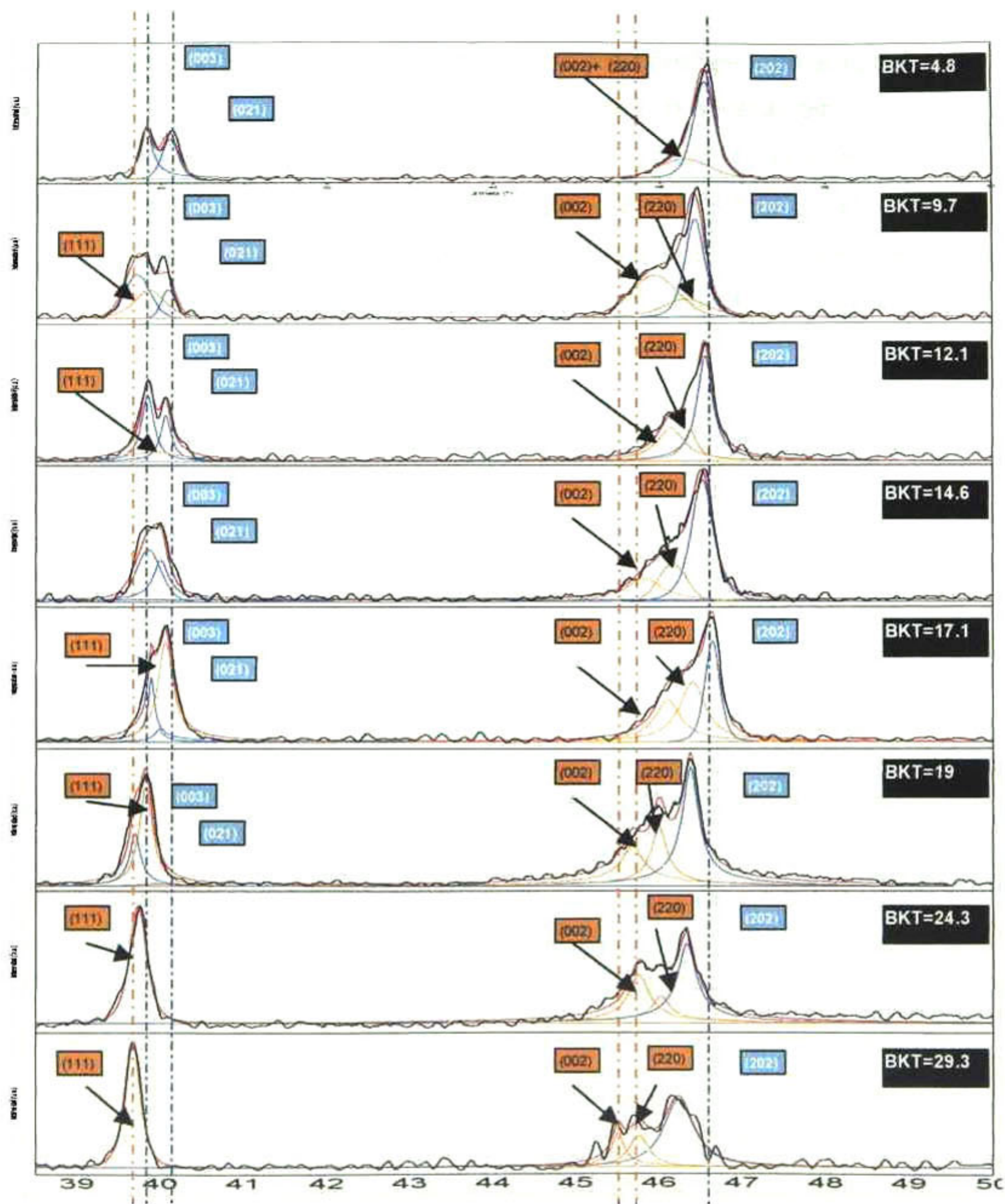


Figura 43. Deconvolución de los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sinterizadas del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3 + 0.025BaTiO_3$ indicando el progreso de los picos de los planos tetragonales (111), (002) y (220) y de la fase romboédrica (003), (021) y (202).

A partir del tratamiento de los datos que pretende separar las señales debidas a las diferentes fases presentes en las muestras se establece que como se mencionó anteriormente existe un corrimiento de los picos (003) y (021) al aumentar el contenido de BKT hasta alcanzar un único pico (111) correspondiente al BKT. Sin embargo al analizar las contribuciones entre 45 y 47 ° partiendo de las composiciones con menor contenido de BKT se puede observar una contribución atribuida a los planos tetragonales (002) y (220) los cuales incrementan su presencia al aumentar los contenidos de la fase de titanato de bismuto potasio desdoblandose para mostrar la contribución de cada uno de los planos. Sin embargo al aumentar el contenido de la fase tetragonal, la contribución del plano (202) de la fase romboédrica permanece en la señal. Debido a esto se puede concluir que el análisis de rayos-x y la deconvolución de los difractogramas no es suficiente para la determinación de la región morfotrópica y por otro lado, si se desea realizar un análisis de la aportación de cada una de las fases en términos cuantitativos se hace necesario el análisis mediante técnicas como refinamiento Rietveld.

A partir de los resultados obtenidos de los difractogramas de los cerámicos calcinados y sinterizados se concluye que es durante el proceso de sinterización que se da la formación de la solución sólida ya que como se observó en los patrones de difracción de rayos-x de los polvos calcinados, en ellos existen fases impuras correspondientes a reacciones intermedias previas a la completa formación de los sistemas ferroeléctricos esperados en solución sólida y así mismo la fase BT puede ser claramente identificada como una segunda fase en los difractogramas mientras que ni los picos del titanato de bario ni los de las fases intermedias no se presentan en las muestras sinterizadas.

Siguiendo esto se podría establecer la hipótesis de que es durante el proceso de sinterización cuando las fases adquieren la energía suficiente para la sustitución de las posiciones "A" dentro de la estructura tipo

perovskita ABO_3 dando como resultado una solución sólida remarcando el hecho de que la presencia de los picos correspondientes al BT en los polvos calcinados se debe al uso de titanato de bario comercialmente disponible como reactivo. El hecho de que en los patrones de difracción se observen picos de contribuciones tanto romboédrica como tetragonal y que en los patrones de difracción no exista evidencia que sugiera la existencia de una única fase para ninguna de las composiciones del sistema ternario estudiadas es un indicativo de que la solución sólida se forma para todas las posiciones "A" del sistema, es decir que existen estructuras tanto romboédricas a partir del BNT con átomos de bario y/o de potasio en las posiciones "A", y análogamente existen fases tetragonales debidas al BT o BKT con sustitución atómica en la misma posición con átomos de sodio y/o potasio o sodio y/o bario respectivamente formando así soluciones sólidas romboédrica y tetragonal con parámetros de red que cambian en función de las composiciones de los componentes del sistema ternario. Sin embargo a partir de estos resultados no se establecen las composiciones para las cuales existe una única fase y por tanto no se puede establecer con claridad los límites de la región morfotrópica a partir de los difractogramas obtenidos.

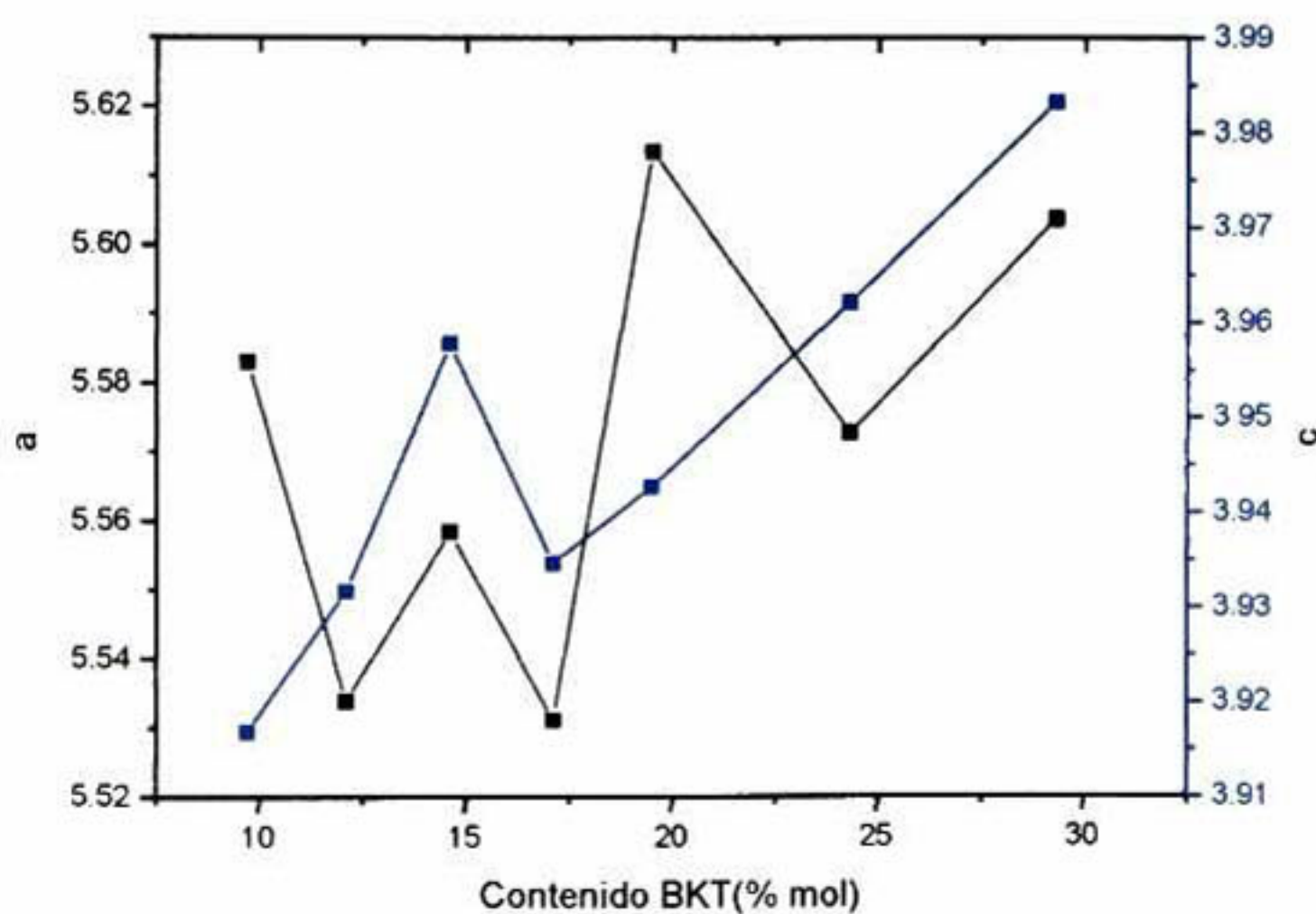


Figura 44. Gráfica del comportamiento del parámetro de red "a" y "c" calculada a partir de los planos tetragonales (111) (200) y (002).

En la gráfica de la evolución de los parámetros de red en función del contenido de BKT se puede observar que efectivamente hay cambios tanto en las constantes de la fase romboédrica como tetragonal y que se presenta un cambio abrupto en unas composiciones que pudieran corresponder a los límites de la región morfotrópica. Sin embargo, debido a que para algunas composiciones los dobletes correspondientes a las fases presentes, las posiciones no pudieron ser resueltos satisfactoriamente mediante la deconvolución y es por ello que se hace necesario un análisis de fases más profundo que pudiera no solo resolver con mayor exactitud presencia y la posición de los picos que se presentan como un pico único en el caso de las deconvoluciones realizadas sino que éste análisis podría clarificar los porcentajes de las fases presentes brindando información más clara y precisa acerca de la microestructura del sistema.

5.2.4. Espectroscopía Raman

Con el fin de establecer los límites de la región morfotrópica y considerando que el análisis mediante difracción de Rayos-x no permite establecer claramente el progreso de la transformación de la fase romboédrica-tetragonal del sistema ternario BKT-BNT-BT se realizan estudios complementarios de microscopía Raman.

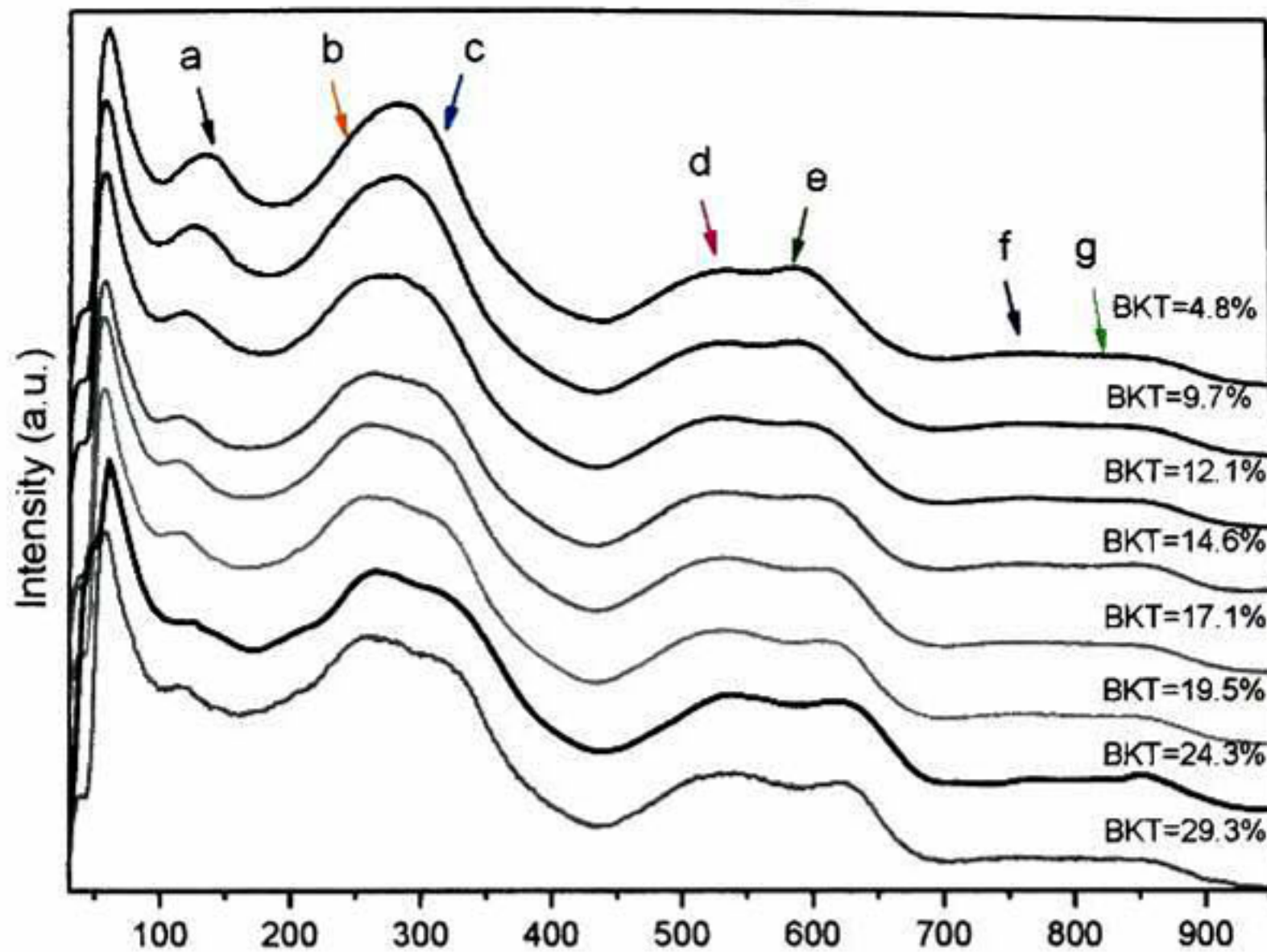


Figura 45. Espectros Raman obtenidos para las diferentes muestras estudiadas mostrando la composición para la cual se presentan singularidades en los comportamientos de las señales.

En los espectros obtenidos se puede observar que para el modo vibracional atribuido al Bi-O cerca de 100 cm^{-1} el contenido de BKT genera un corrimiento hacia menores valores de número onda a medida que se aumenta el contenido mol de dicha fase, esto sucede en 7 de las 8 muestras exceptuando la composición 24.3% BKT, donde la tendencia cambia haciendo que la señal del modo vibracional se desplace hacia la derecha siendo la única muestra que presenta desplazamiento hacia mayores valores. De manera similar el modo vibracional correspondiente a Na-O alrededor de 135 cm^{-1} pico "a" se desplaza hacia la izquierda mientras que disminuye su intensidad constantemente presentando una particularidad en 24.3% mol donde por un lado la posición del pico observado se desplaza hacia la derecha en contraposición con la tendencia de los espectros obtenidos para el resto de las composiciones y por otro lado disminuye la intensidad de forma abrupta en dicha composición para posteriormente, a contenidos mayores, incrementar ligeramente.

En 280 cm^{-1} se puede observar un doblete que se hace más evidente a medida que se incrementa el contenido de la fase a base de potasio picos "b" y "c", presentando un comportamiento similar en los dobletes entre 450 y 650 cm^{-1} picos "d" y "e" tal como los picos entre 700 y 920 cm^{-1}

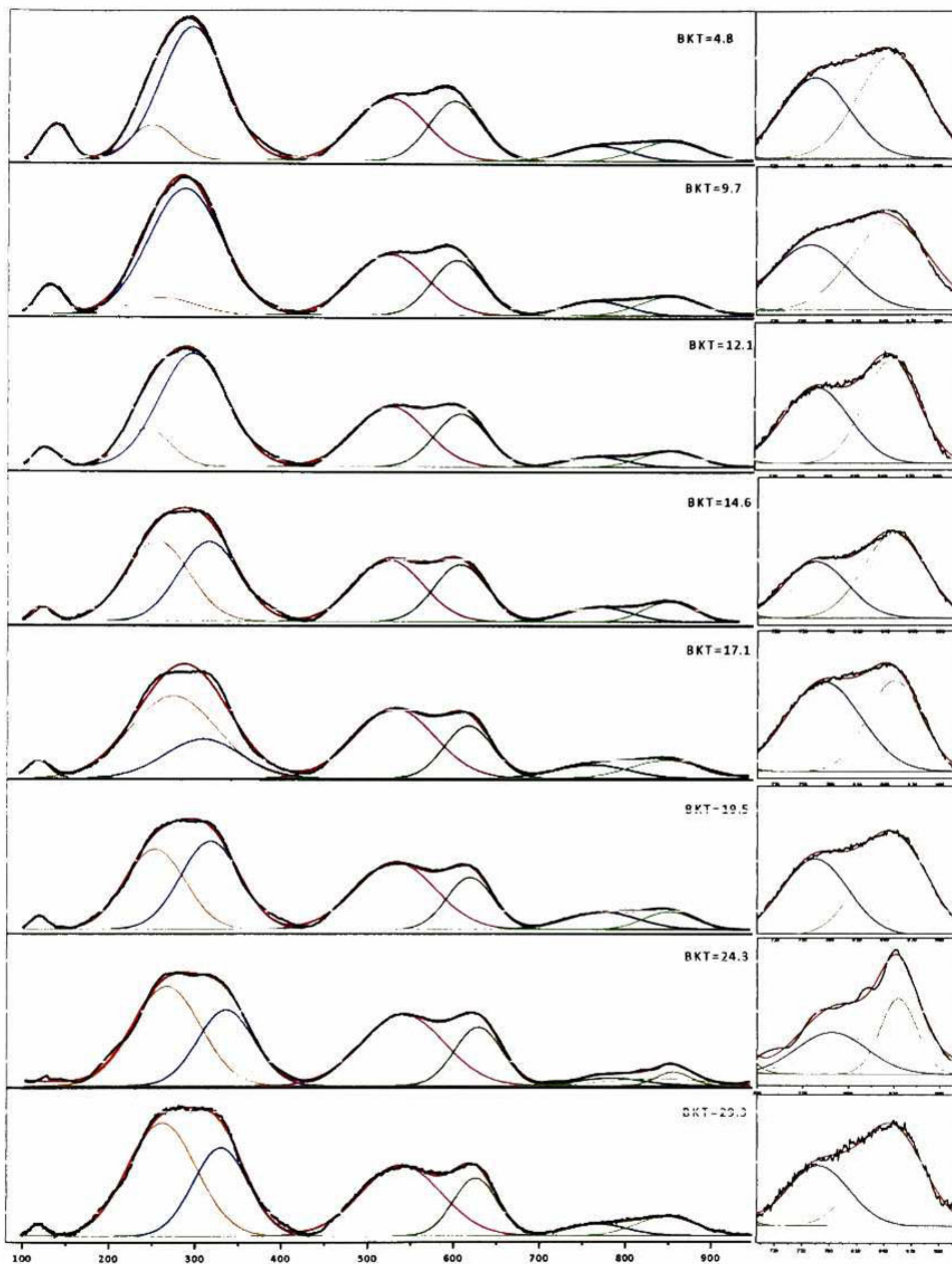


Figura 46. Deconvolución de espectros Raman obtenidos para las diferentes muestras estudiadas mostrando un acercamiento entre 700 y 850 cm^{-1}

Las señales presentes además del desdoblamiento paulatino que se determina mediante la deconvolución de los espectros obtenidos sufren corrimientos en sus posiciones y cambios en sus anchos medios (FWHM) tal como se muestra en la Figura 47.

Como se ha mencionado es en la composición 24.3 % mol de BKT aquella en donde se presentan cambios en la evolución de las posiciones y los anchos medios de la gran mayoría de las muestras (7 de 8) , si se observa la deconvolución entre 720 y 900 cm^{-1} para esta muestra se observa que además de presentar el comportamiento mencionado y mostrado en la Figura 46, se puede observar de igual modo la presencia de un pico adicional que contribuye a la señal del espectro Raman y que se observa como indicativo del comportamiento anormal de dicha composición teniendo mayor evidencia de que cercano a ese punto del sistema ternario donde se encuentra la región morfotrópica.

Un análisis general de los anchos medios indica que existen cambios en las tendencias para todos los picos. Dichos cambios se presentan como cambios en el signo de la pendiente de las curvas y se presentan al menos dos veces en cada una.

De manera similar, en las curvas de posición respecto al contenido de BKT, se observa para todos los picos que existen cambios de tendencias siendo, de igual modo, por lo menos dos cambios en la dirección de las pendientes. Es importante señalar que la mayoría de estos cambios en las curvas se dan en valores comunes entre los picos, es decir, el primer cambio de se observa entre las muestras con 9.7 y 12.1 %mol de BKT (valor medio 10.9 %mol) y el segundo cambio en la tendencia que se puede encontrar en la mayoría de las muestras es 24.3 %mol. De igual forma es importante remarcar el hecho de que dentro de la región que comprenden las composiciones mencionadas, no se observa un comportamiento de la variación de las posiciones ni del ancho medio que sea extensivamente congruente en los

diferentes picos sin embargo es claro que en los puntos mencionados tienen lugar cambios en el comportamiento de los parámetros indicados.

Por otro lado los espectros de los modos vibracionales obtenidos mediante espectroscopia Raman muestran que existen ciertas vibraciones atribuidas a diferentes interacciones reportadas previamente en la literatura [33] y que siguen una tendencia de acuerdo con el aumento del contenido de la fase de BKT. Así mismo y de acuerdo a lo reportado para sistemas binarios tetragonal-romboédrico como el caso del BT-BKT, para los cuales se estudia el límite de la región morfotrópica, se establecen los criterios que podrían indicar la transformación de fases en el sistema relacionándolos con las distorsiones de red [34]–[36].

De manera análoga a lo reportado en la literatura [37][37] además de la relativa tendencia de la evolución de los modos vibracionales presentes existen también singularidades en el comportamiento del sistema que pueden ser observadas cuando se realiza la grafica de los anchos medios (FWHM) y las posiciones centrales de los picos.

Al ser los modos vibracionales una respuesta de las interacciones de la radiación electromagnética con los enlaces o interacciones interatómicas de las especies presentes en la estructura, cualquier distorsión en la red genera un cambio en la respuesta obtenida y por lo tanto cualquier variación observada en los espectros se relaciona directamente con deformaciones en la red y que pueden ser producto, por un lado, a los cambios en las longitudes del enlace (distancias interatómicas) o que exista un cambio propiamente dicho de las especies que generan dicha señal.

En el caso del sistema ternario BNT-BKT-BT, para el cual los componentes presentan un estructura tipo perovskita, al formarse una solución sólida en la cual existen sustituciones atómicas, se espera que dichas sustituciones tengan lugar en las posiciones "A" que son las que generan un cambio en la propiedades de los materiales ferroeléctricos estudiados sobre todo teniendo

en cuenta que para los tres sistemas BKT, BNT y BT, los átomos de las posiciones "B", y los octaedros formados por los átomos de oxígeno son análogos en las estructuras romboédricas y tetragonales y que están formados por las mismas especies químicas (titanio y oxígeno), siendo la mezcla o sustitución de los cationes de menor carga (Ba, Bi, K, y Na) los responsables de las variaciones en las propiedades obtenidas. Siendo así que a partir de los resultados obtenidos se considera que los cambios en las posiciones "A" son debidas a la formación de soluciones sólidas generadas por el intercambio de iones de posiciones "A" en las fases tetragonal y romboédrica, lo cual concuerda con los datos obtenidos por los análisis de difracción de rayos-x donde no se presenta, para las composiciones estudiadas entre 4.8 y 29.3 % mol de BKT, evidencia que indique la presencia de únicamente una fase o la otra; sin embargo mediante espectroscopia Raman, como ya se mencionó se observan dos cambios en las tendencias del progreso de las posiciones y los anchos medios de los picos en función del contenido de BKT, lo cual de acuerdo a lo reportado en la literatura [36], [37] es un criterio que puede ser tomado para la determinación de los cambios estructurales lo que sugiere que es entre estas dos composiciones donde existen diferencias en las estructuras de las muestras y que a su vez puede ser relacionado con lo reportado como región morfotrópica para el sistema ternario BNT-BKT-BT; por otro lado existe una composición, 24.3 %mol para la cual no solo se observan los cambios de comportamiento en los parámetros anteriormente mencionados sino que se presenta una singularidad en esta composición y es la presencia de un modo vibracional adicional a los dos presentes para el resto de las muestras entre 750 y 950 cm^{-1} y que puede correlacionarse con el hecho de que en esta composición se observa un máximo de la polarización remanente en la serie de muestras estudiadas, con ello se presenta mayor evidencia de que la composición 24.3% BKT se encuentra en el límite de la región morfotrópica.

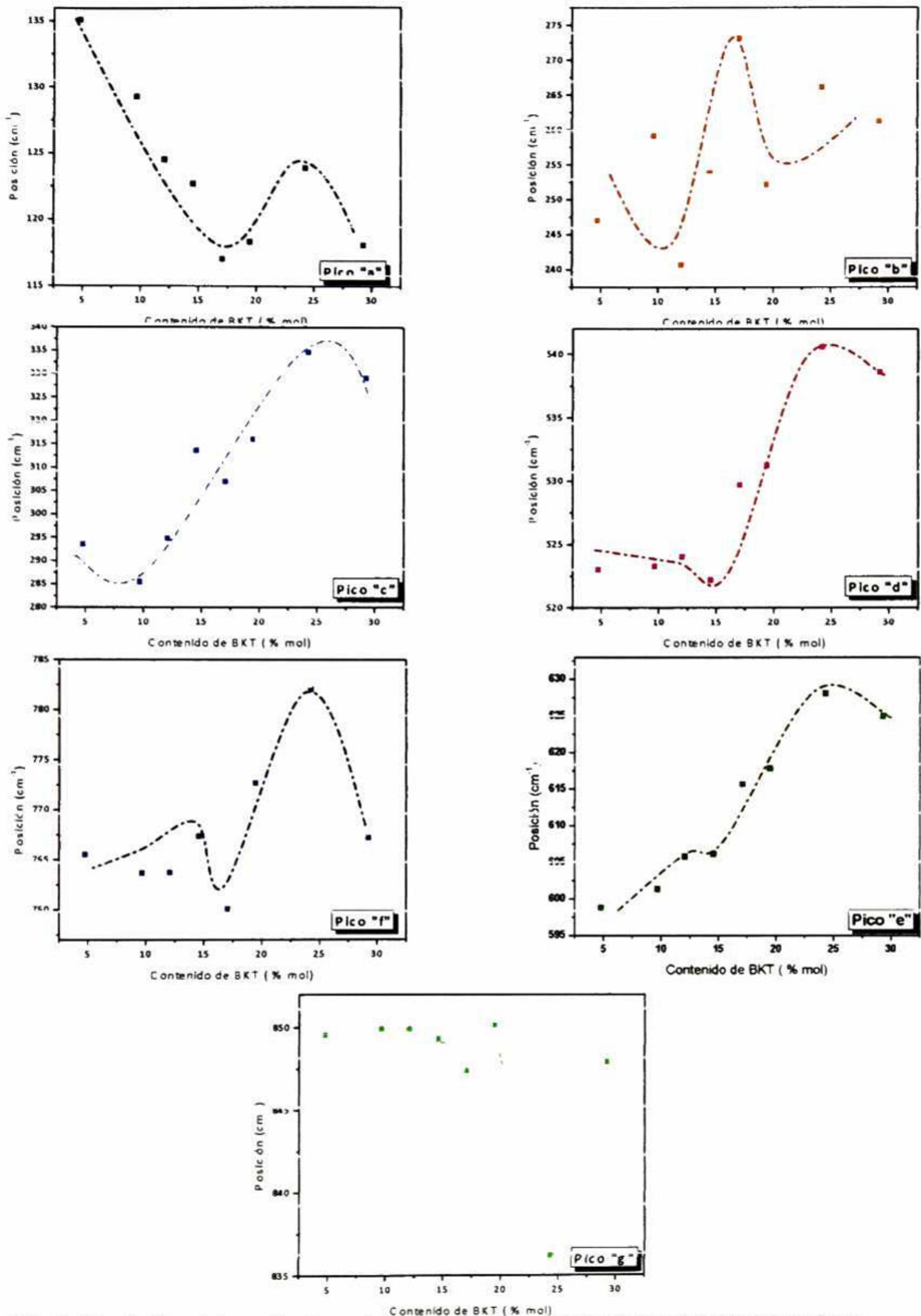


Figura 47. Gráfica del cambio de posición de los picos de las señales obtenidas a partir de las deconvoluciones de los espectros Raman.

5.2.5. Densidad

La densidad de las muestras fue determinada por el método de Arquímedes conforme al principio de que un cuerpo sólido inmerso en un líquido aparenta perder parte de su peso mientras que por su lado, parte del peso del líquido es desplazado. Esto hace posible la determinación de la densidad de la muestra sólida conociendo la densidad del líquido en el cual se sumerge a una temperatura determinada. Para ello partiendo de la relación:

$$\rho = \frac{w_a}{w_a - w_s} * \rho_{H_2O_T}$$

Ecuación 15. Determinación de la densidad por el método de Arquímedes.

Donde

ρ es la densidad calculada de la muestra.

w_a es la masa medida en seco.

w_s es la masa medida sumergida.

$\rho_{H_2O_T}$ es la densidad del agua a la temperatura de medición.

Una vez obtenida la densidad de la muestra, esta es comparada con la relación con la muestra teórica de la muestra para determinar y reportar dichos valores como densidad relativa.

Debido a que se trata de un sistema ternario, para el cual no se tiene reportado en la literatura la densidad para las composiciones específicas estudiadas en el presente trabajo, la determinación de la densidad teórica se hace en base a la relación de fracciones molares parciales de las densidades teóricas para las fases puras de acuerdo a las cartas PDF 36-0339 de $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ tetragonal, 36-0340 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ romboédrico y 05-0626 de $BaTiO_3$ tetragonal, cuyos valores son 5.93, 5.98 y 6.02 $g \cdot cm^{-3}$ respectivamente

$$\bar{\rho} = \rho_X X + \rho_Y Y + \rho_Z Z$$

Ecuación 16. Determinación teórica de la densidad de las muestras mediante propiedades molares parciales

Donde

$\bar{\rho}$ es la densidad teórica del sistema ternario.

ρ_x es la densidad teórica del $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ puro.

ρ_y es la densidad teórica del $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ puro.

ρ_z es la densidad teórica del BaTiO_3 puro.

X es la fracción molar del BKT en la muestra.

Y es la fracción molar del BNT en la muestra.

Z es la fracción molar del BT en la muestra.

A partir de estas relaciones, para las diferentes composiciones estudiadas se determinan las densidades teóricas y densidades relativas en función de los contenidos de las diferentes fases de las muestras de acuerdo con la siguiente tabla.

Muestra	BKT (% mol)	BNT (% mol)	BT (% mol)	Densidad teórica (g*cm⁻³)	Densidad Medida (g*cm⁻³)	Densidad relativa (%)
1	4.8	92.7	2.5	5.98	5.52	92.30
2	9.7	87.8	2.5	5.98	5.44	91.05
3	12.1	85.4	2.5	5.97	5.41	90.46
4	14.6	82.9	2.5	5.97	5.54	92.68
5	17.1	80.4	2.5	5.97	5.64	94.38
6	19.5	78.0	2.5	5.97	5.60	93.83
7	24.3	73.2	2.5	5.97	5.53	92.69
8	29.3	68.2	2.5	5.97	5.52	92.51

Tabla 8. Relación molar indicando la densidad calculada, la densidad medida y la densidad relativa de las muestras estudiadas.

De los resultados de densidad obtenidos se puede observar que no existe una tendencia clara en cuanto a las densidades obtenidas en función del aumento del contenido de la fase BKT. Esto puede ser relacionado con el hecho, de que como se indicó en el apartado de análisis dilatométrico, la temperatura de sinterización varía al modificar el contenido de las fases presentes y por tanto para la optimización de los procesos de densificación es necesario realizar análisis independientes de tiempo-temperatura para cada una de las muestras.

Sin embargo, siguiendo con la ruta de procesamiento utilizada se puede observar que las densidades relativas medidas se encuentran entre 90.68 y 94.38%, siendo el valor medio 92.49%

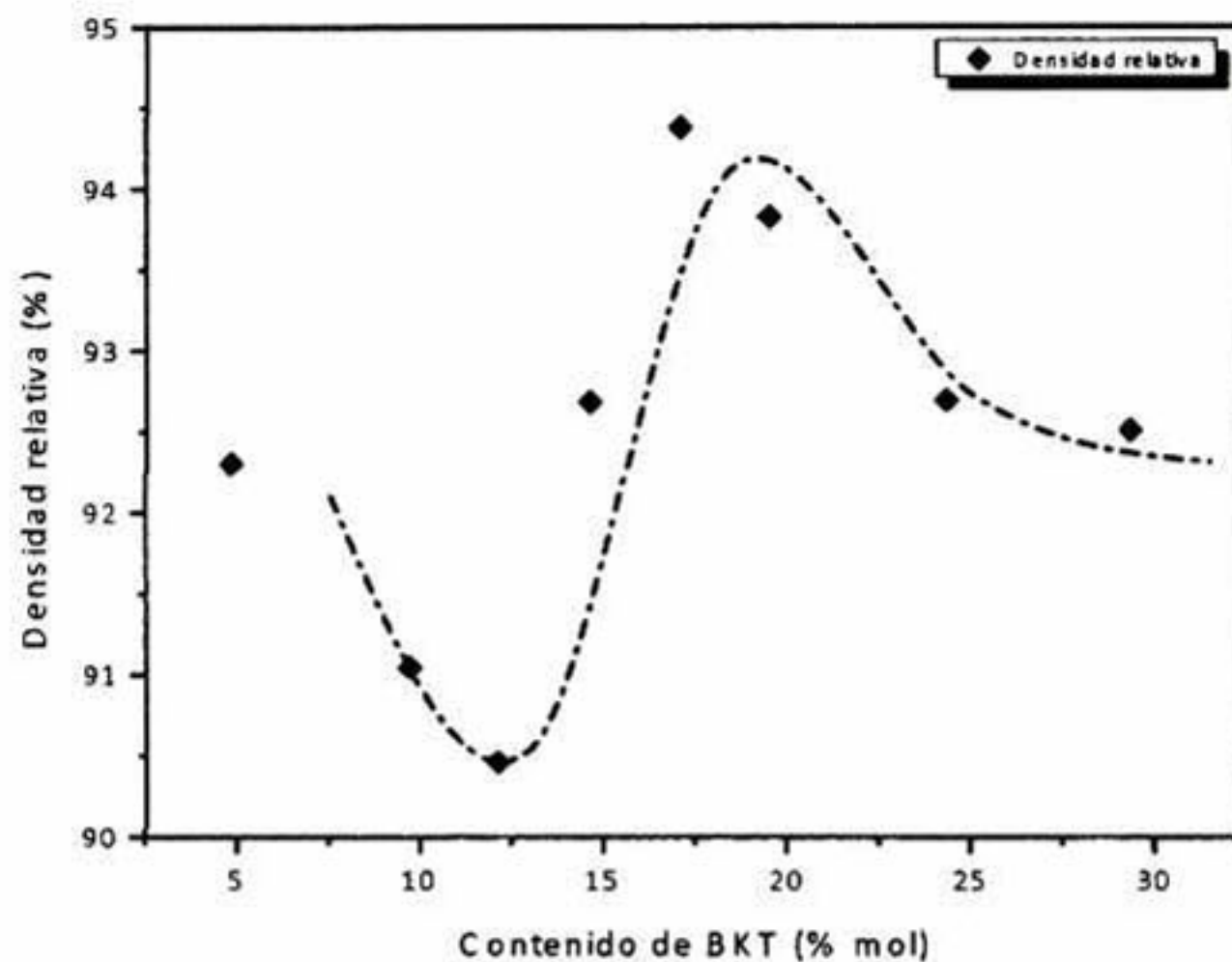


Figura 48. Gráfica de los valores de densidad relativa en función del aumento de $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$.

5.2.6. Microscopía electrónica y tamaño de grano.

Se realizó microscopía electrónica de barrido con el fin de observar el cambio de morfología en la zona de fractura de las muestras en función al aumento del contenido de la fase tetragonal y de igual forma se obtuvieron imágenes de electrones retrodispersados con la finalidad de observar de forma general la homogeneidad y la presencia de las fases en las muestras sinterizadas. El tamaño de grano fue determinado a partir de las micrografías de MEB con ayuda del software para análisis de imágenes ImageJ v1.47. Los valores reportados son el promedio de la medición de 25 granos presentes en la micrografía de 20,000 x muestra tomados de forma aleatoria.

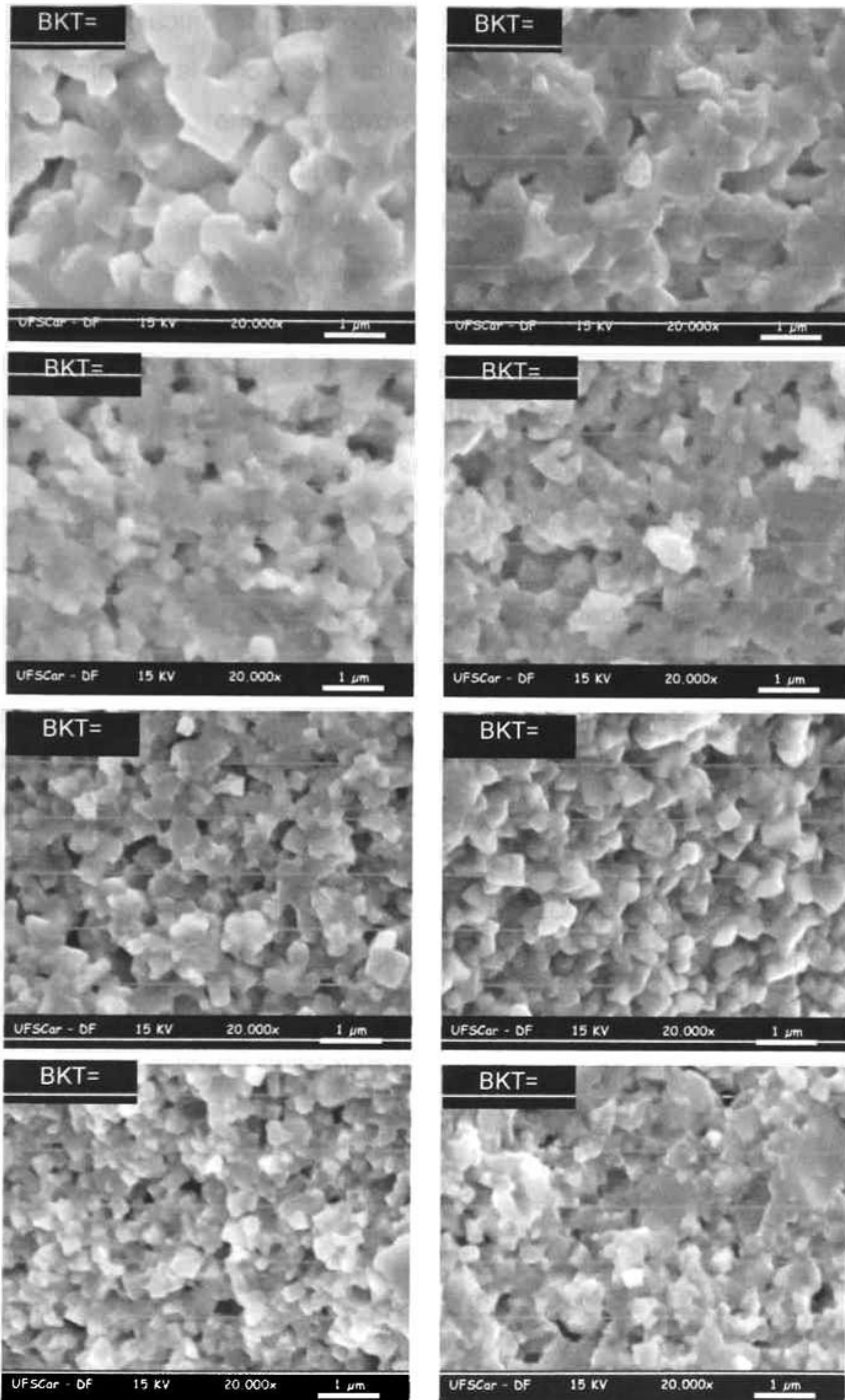


Figura 49. Micrografías de microscopía electrónica de barrido para las diferentes composiciones estudiadas mostrando la variación del tamaño de grano en función del contenido de BKT.

Las micrografías de MEB muestran una tendencia que indica que existe una relación del aumento de concentración de BKT con la disminución del tamaño de grano de las muestras sinterizadas. Dicho comportamiento es acorde con el antecedente de que los granos del sistema BNT-BT [29] para las pastillas sinterizadas es del orden de 10 μm mientras que, como se mostro en la sección de síntesis de BKT, los granos de las muestras sinterizadas son de orden nanométrico, es decir, cercano a 0.1 μm . Así mismo las muestras con contenidos entre 14.3 y 24.3 % mol de BKT muestran de manera general una mayor homogeneidad en la morfología y distribución de las partículas, mientras que para los extremos de las composiciones analizadas, la distribución de los granos y de la morfología presenta menor homogeneidad lo que podría sugerir mayor grado de anisotropía en las propiedades ferroeléctricas locales.

Al realizar una gráfica del tamaño de grano promedio en función de la concentración de BKT se puede observar claramente el efecto de la fase a base de potasio en dicho parámetro cuyos valores se encuentran entre 0.74 y 0.23 μm . De la serie de muestras estudiadas, la que presenta el menor contenido de BKT presenta un tamaño de grano de alrededor de 750 nm. Siguiendo la tendencia se observa una caída abrupta del tamaño de grano entre 5 y 17 % de contenido de BKT, a partir de dicha composición la caída del tamaño de grano se hace más suave lo cual podría indicar que el tamaño de grano no decrecerá de forma significativa a partir de 30% esperando que *en composiciones cercanas al 100% de BKT, el tamaño de grano se encuentre cerca del 100 nm.*

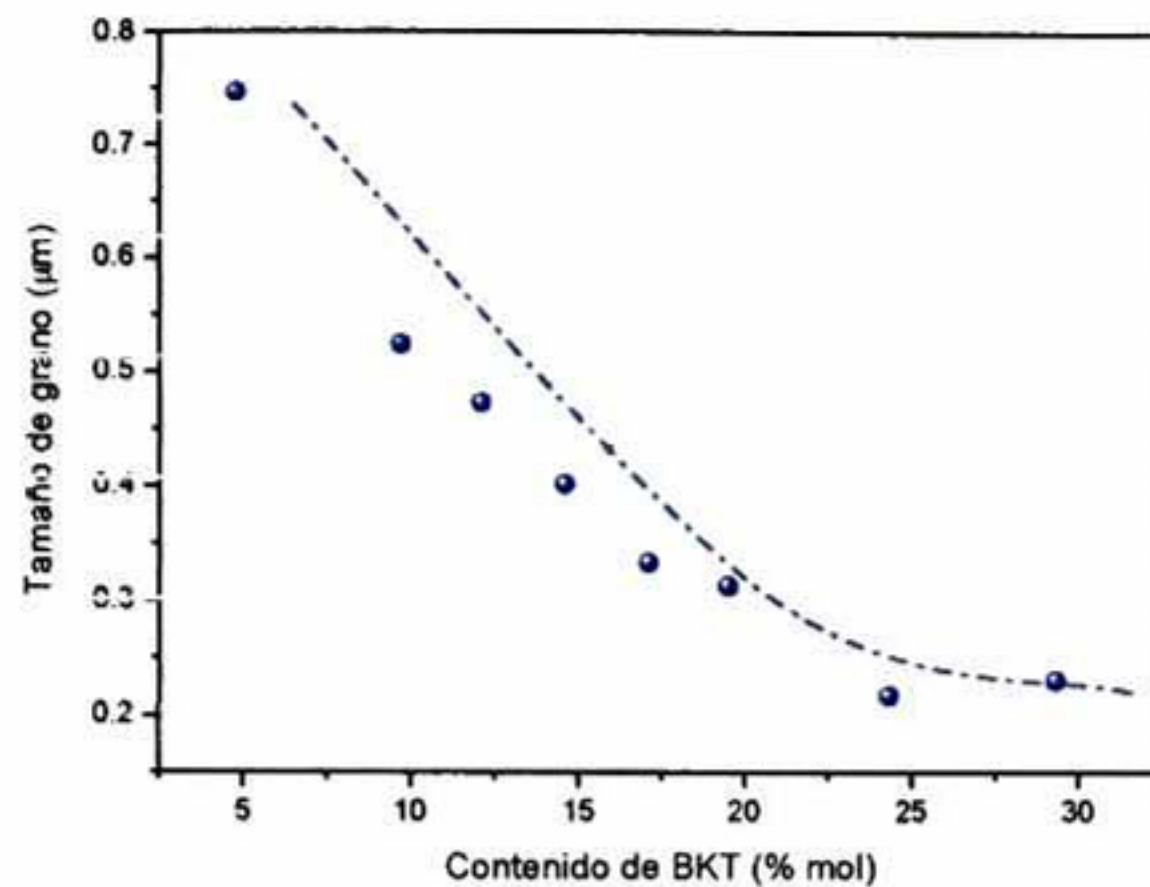


Figura 50. Micrografías de microscopía electrónica de barrido para las diferentes composiciones estudiadas mostrando la variación del tamaño de grano en función del contenido de BKT.

Debido que a partir de las curvas de dilatometría y de los valores de densidad medidos en el presente trabajo se establece la necesidad de analizar individualmente cada una de las composiciones con el fin de obtener mejor densificación, se pretende establecer si existe una correlación que sugiera que el aumento de la densidad tiene influencia sobre el tamaño de grano de las muestras densificadas.

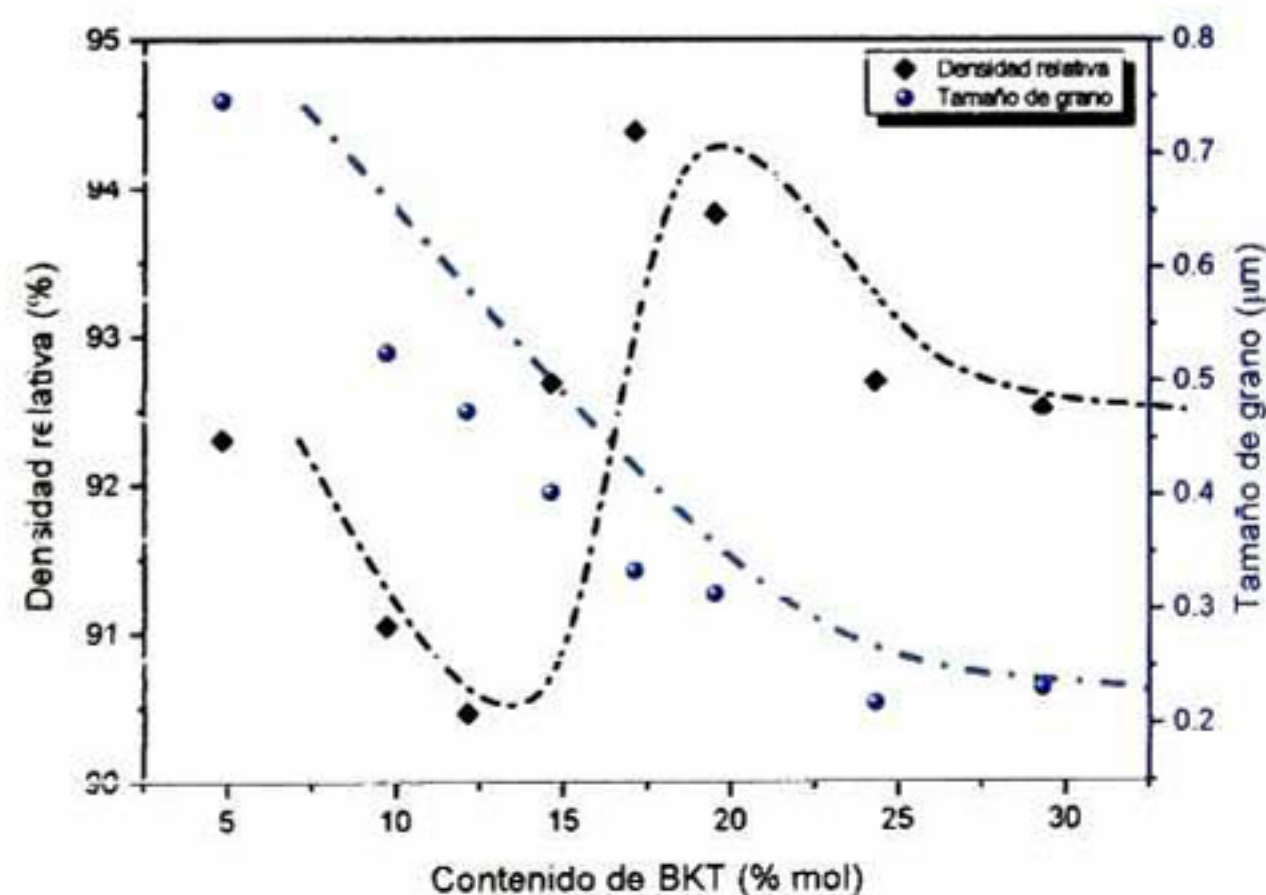


Figura 51. Gráfica del tamaño de grano y de densidad relativa como función del contenido de $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$.

En la figura se puede observar que no existe una tendencia que correlacione la densidad y el tamaño de grano en las muestras analizadas por lo que siguiendo con las observaciones anteriores se puede esperar que una vez determinadas las condiciones más apropiadas para la sinterización de cada una de las muestras, la tendencia de la disminución del tamaño de grano se mantendrá si se mantiene constante el tiempo de procesamiento. Más importante aún es resaltar el hecho de que mientras que algunas propiedades ferroeléctricas se pueden relacionar con la densidad no puede decirse lo mismo con respecto al tamaño de grano y como se mencionó anteriormente, el análisis de microscopía de piezorrespuesta es una herramienta que podría brindar información muy importante del comportamiento de las muestras a nivel local (en el orden de micras y nanómetros) con el fin de determinar límites de dominio e incluso plantear el tamaño de grano que produce las mejores propiedades. Esto podría realizarse una vez que se tenga control completo sobre los procesos térmicos de densificación y que comprendido éste, se pueda diseñar un tratamiento térmico que propicie preferencialmente la densificación o el tamaño de grano.

5.2.7. Análisis de rayos-x de energía dispersiva EDX.

De acuerdo con lo reportado en la literatura y que concuerda con obtenido experimentalmente, el sistema cerámico complejo BKT-BNT-BT presenta inestabilidad química a altas temperaturas, debido principalmente a la reactividad del potasio y del bismuto presentes en las muestras ya que dichos elementos presentan una tendencia a formar compuestos volátiles que se desprenden del cerámico denso rompiendo así la estequiometría y propiciando la formación de fases contaminantes.

Tomando en cuenta que como se mostro en los análisis dilatométricos realizados para las distintas muestras, las temperaturas de sinterización varían conforme se modifica el contenido de los componentes del sistema ternario se realiza un análisis de composición química semi-cuantitativo que nos permita tener una idea del comportamiento de los elementos químicos

presentes en cada una de las composiciones comprendidas en el presente trabajo. Es de suma importancia mencionar que existen complicaciones experimentales para la determinación de los elementos bario y titanio debido a la proximidad entre las líneas $L_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 1}$ respectivamente y que por lo tanto se toma toman para la medición las líneas $K_{\alpha 2}$ y $K_{\beta 1}$ respectivamente. Así mismo, debido a las limitaciones del equipo, las mediciones de EDS pueden realizarse únicamente para elementos con $Z \geq 12$ por lo que la determinación de oxígeno y de sodio no pudo ser realizada.

Las mediciones fueron realizadas a los polvos calcinados y a los cerámicos densos sinterizados y se comparan los resultados con los valores teóricos para dichas muestras.

Tomando en cuenta el hecho de que se trata de un análisis semi-cuantitativo, se observa que los valores medidos son menores a los valores teóricos determinados a partir de la estequiometría de las reacciones que involucran los porcentajes de cada una de las fases presentes. Si se toman los valores observados como los valores reales se observa una gran discrepancia en los contenidos atómicos cuando se comparan los de los polvos calcinados y sinterizados con los teóricos. Sin embargo como se menciona, al tratarse de un análisis semi-cuantitativo al realizarse un análisis comparativo de la tendencia de la variación de los elementos presentes en la muestra, específicamente los que se consideran más volátiles como el potasio y el bismuto, se determina que existe una aparente pérdida de bismuto en todas las muestras entre los polvos calcinados y los polvos sinterizados. Realizando una gráfica de los contenidos de Bi y de K en función del aumento de la fase de BKT en la muestra se puede observar de forma general tratándose de porcentajes atómicos una tendencia que sugiere que la pérdida de bismuto en la muestra que se refleja como un aumento de la presencia del resto de los elementos, por lo que se puede indicar que el sistema titanato de bismuto-potasio presenta, como se observó en los análisis de la formación de BKT, un rango de temperaturas

de estabilidad química reducido a temperaturas de formación de fase y así mismo una estabilidad térmica de los cerámicos sinterizados inferior que los componentes BNT y BT. Este hecho aunado con que en la fase titanato de bismuto-potasio se encuentren los dos componentes del sistema ternario que se consideran más reactivos sugiere la pérdida de uno o de ambos elementos. Comparando la estabilidad de los compuestos que presentan bismuto en su estructura, BKT y BNT, y de acuerdo a lo reportado en la literatura para el titanato de bismuto-sodio se concluye que la presencia del potasio dentro de la estructura causa la inestabilidad de las fases con bismuto lo que se traduce en la volatilización dicho elemento como consecuencia de la presencia de potasio.

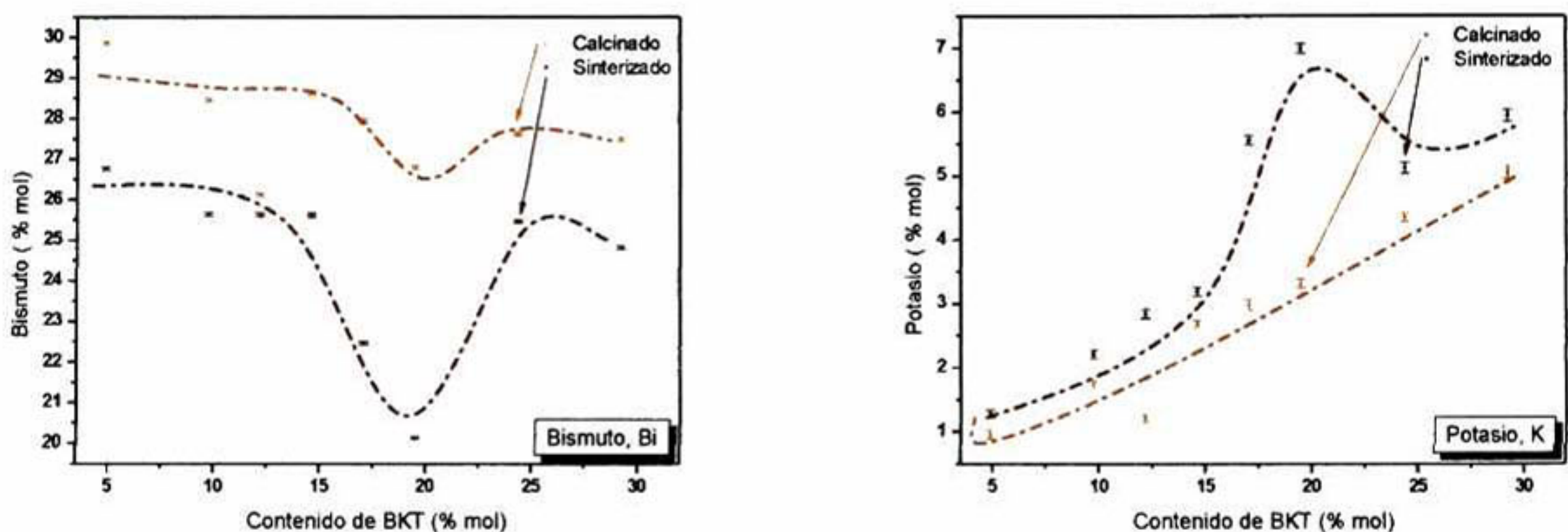


Figura 52. Gráficas del análisis semi-cuantitativo de composición química mediante EDX mostrando la variación del contenido en porcentaje atómico de bismuto y potasio comparando las muestras calcinadas con las sinterizadas

A continuación se muestran los resultados obtenidos para la determinación de titanio, potasio, bario y bismuto para los polvos calcinados, polvos sinterizados y los valores teóricos.

BKT (% mol)	Teórico (% at)				Calcinado (% at)				Sinterizado (% at)			
	Ti	K	Ba	Bi	Ti	K	Ba	Bi	Ti	K	Ba	Bi
4.8	65.00	1.58	1.6 2	31.72	68.24 ±0.72	0.95 ±0.0 6	0.88 ±0.0 7	29.6 8 ±0.0 4	70.8 3 ±0.6 6	1.28 ±0.0 6	1.11 ±0.0 6	26.7 7 ±0.0 4
9.7	64.05	3.12	1.6 0	31.22	68.99 ±0.70	1.73 ±0.0 6	0.86 ±0.0 7	26.4 6 ±0.0 4	71.1 9 ±0.6 8	2.21 ±0.0 6	0.97 ±0.0 6	25.6 3 ±0.0 4
12.1	63.55	3.87	1.5 6	30.98	71.80 ±0.68	1.20 ±0.0 5	0.85 ±0.0 6	26.1 3 ±0.0 4	70.8 7 ±0.6 8	2.84 ±0.0 7	0.67 ±0.0 6	25.6 3 ±0.0 4
14.6	63.06	4.61	1.5 7	30.74	67.87 ±0.6	2.69 ±0.0 5	0.79 ±0.0 7	26.6 4 ±0.0 4	70.2 8 ±0.6 7	3.19 ±0.0 7	0.90 ±0.0 6	25.6 1 ±0.0 4
17.1	62.58	5.33	1.5 6	30.51	68.16 ±0.6	2.98 ±0.0 7	0.90 ±0.0 7	27.9 4 ±0.0 4	71.0 5 ±0.6 4	5.55 ±0.0 7	0.92 ±0.0 5	22.4 6 ±0.0 3
19.5	62.11	6.05	1.5 5	30.27	68.49 ±0.68	2.98 ±0.0 7	1.37 ±0.0 7	26.6 0 ±0.0 4	72.2 7 ±0.6 0	6.99 ±0.0 7	0.60 ±0.0 5	20.1 3 ±0.0 3
24.3	61.18	7.45	1.5 2	29.82	67.01 ±0.6	2.98 ±0.0 8	0.99 ±0.0 7	27.6 3 ±0.0 5	66.6 6 ±0.6 7	5.12 ±0.0 8	0.75 ±0.0 6	25.4 5 ±0.0 4
29.2	60.28	8.81	1.5 0	29.38	66.61 ±0.6	2.98 ±0.0 8	0.83 ±0.0 6	27.4 9 ±0.0 4	66.4 7 ±0.6 6	5.94 ±0.0 8	0.77 ±0.0 6	24.6 0 ±0.0 3

Tabla 9. Contenido elemental determinado mediante análisis de rayos-x de energía dispersiva para las muestras mostrando los valores teóricos, de cerámicos calcinados y de las muestras sinterizadas.

5.2.8. Curvas de histéresis ferroeléctrica.

El comportamiento ferroeléctrico de las muestras analizadas para las diferentes composiciones del sistema ternario fue determinado a través de la obtención de las curvas de histéresis ferroeléctrica. A partir de curvas obtenidas se determinaron los valores de polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c) que son dos de los valores de mayor relevancia dentro de las propiedades ferroeléctricas.

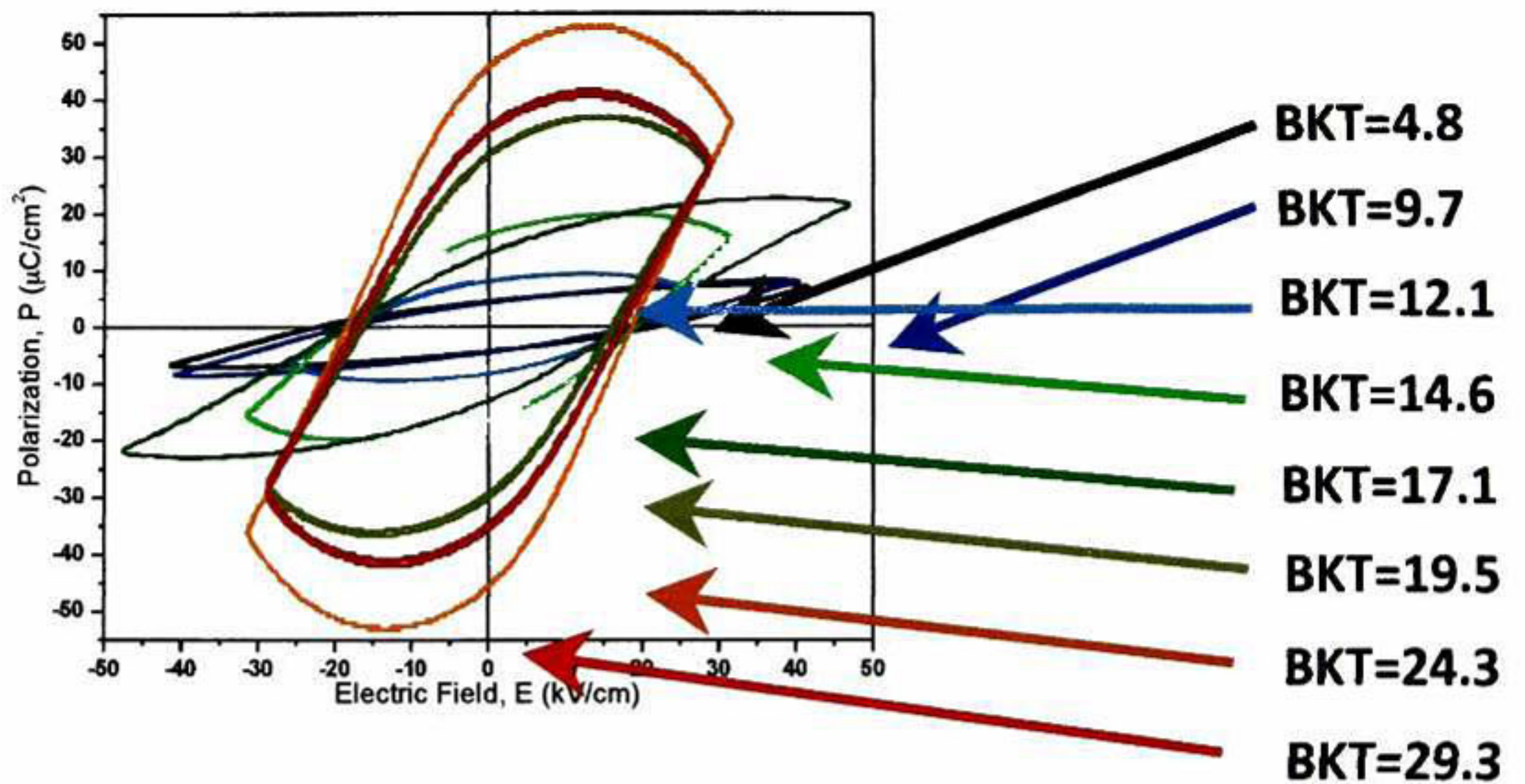


Figura 53. Curvas de histéresis ferroeléctrica P-E para las muestras de las diferentes composiciones estudiadas del sistema.

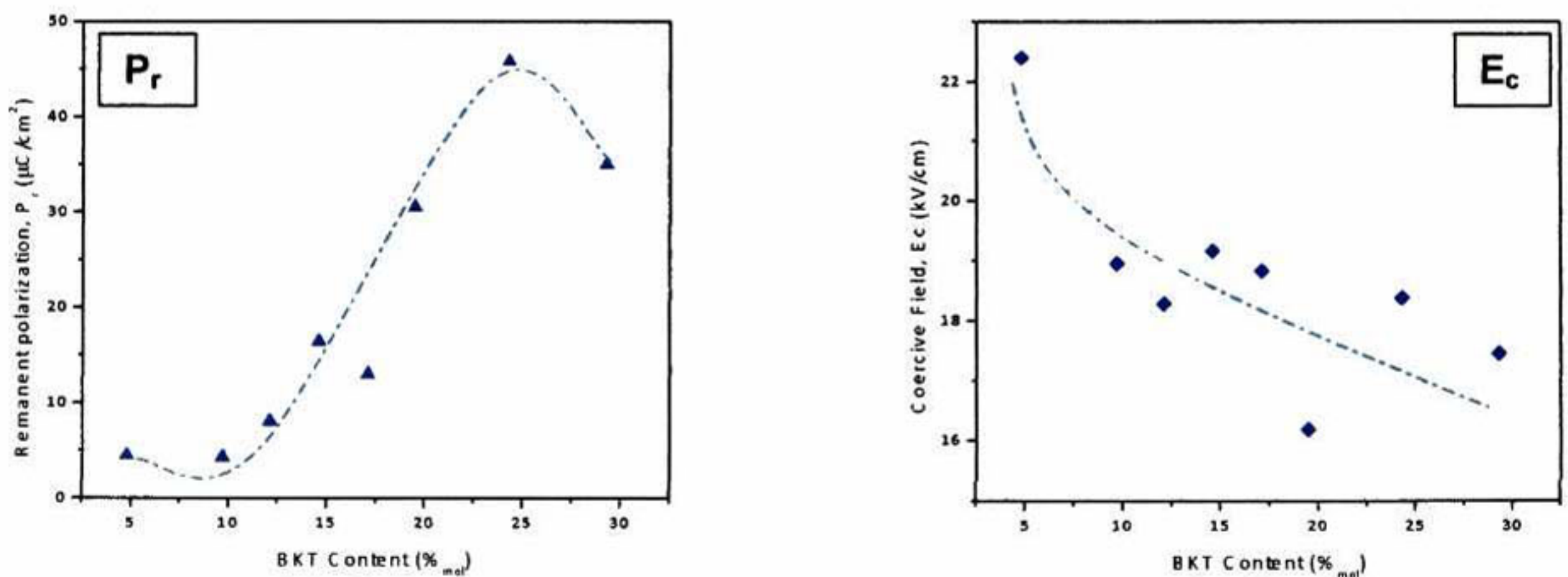


Figura 54. Gráficas de polarización remanente, P_r , y campo coercitivo, E_c , de as muestras determinadas a partir de las curvas de histéresis ferroeléctrica.

En la Figura 53 se puede observar que para los diferentes valores de contenido de BKT se presenta un comportamiento ferroeléctrico que se ve reflejado en las curvas de histéresis P-E. Al realizar el gráfico comparativo de las curvas de histéresis de todas las muestras no se observa una tendencia clara de los valores de de polarización remanente o campo

coercitivo para las diferentes composiciones, sin embargo se puede observar por la forma de las curvas lo que se ha reportado como fenómeno de conductividad que pudiera deberse por un lado a la baja densidad relativa de las muestras, la cual se encuentra en un valor promedio alrededor del 92 % y por otro lado al tamaño de grano de las mismas. Ambos fenómenos están relacionados con los procesos térmicos de densificación. Es importante recordar que la temperatura utilizada para la sinterización se determinó en base a las curvas de dilatometría las cuales varían entre las diferentes composiciones de las muestras, pero que debido a la complejidad del sistema ternario y en específico a los componentes elementales bismuto y potasio, la temperatura de densificación requirió ser establecida mediante análisis térmicos variando la temperatura de procesamiento y posteriormente confirmando la presencia de las fases buscadas sin que existieran compuestos espurios o contaminaciones debidas al procesamiento. Por lo tanto se concluye que cada una de las composiciones requiere un análisis térmico específico para la determinación de la temperatura de sinterización, no obstante los valores de polarización remanente obtenidos a partir de las curvas de histéresis permite observar claramente la presencia de un máximo en la composición de 24.3 %mol de BKT. Estas observaciones concuerdan con los resultados obtenidos por los análisis estructurales de rayos-x y de microscopía Raman referente a la existencia de un rango composicional donde se maximizan las propiedades tales como P_r y como se mencionó anteriormente, aunque las curvas de histéresis ferroeléctrica presentan conductividad, el análisis permite inferir que una vez optimizadas las condiciones de procesamiento para todas las muestras, aquella con contenido de 24.3 % de BKT presenta el mayor valor de polarización remanente y por consiguiente se deben concentrar los esfuerzos en trabajos posteriores sobre el estudio de los procesos térmicos para la optimización de la densificación de las composiciones cercanas a 24.3 %mol de BKT que permitan determinar con mayor exactitud los valores de P_r y E_c .

Referente a los valores de campo coercitivo no se observa de manera general que el valor varíe al aumentar los contenidos de titanato de bismuto-potasio por lo que no es posible determinar una tendencia clara siendo la variación de éste parámetro entre las diferentes composiciones no significativa manteniéndose relativamente constante con un valor cercano a los 20 kV/cm.

5.2.9. Resistividad.

La resistividad de las muestras es obtenida a partir de las curvas de intensidad de corriente en función de la diferencia de potencial siguiendo la ley de ohm, y la definición de resistividad de acuerdo a las ecuaciones siguientes:

$$R = \frac{V}{I}$$

Ecuación 17. Relación para la determinación de la resistencia eléctrica.

donde:

R es la resistencia eléctrica

V es la diferencia de potencial

I es la intensidad de corriente

$$R = \rho \frac{l}{a}$$

Ecuación 18. Relación de la resistencia y la resistividad eléctrica.

donde:

R es la resistencia eléctrica

l es la el espesor de la muestra

a es el área de la muestra

ρ es la resistividad de la muestra

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{a}{l}$$

Ecuación 19. Relación para la determinación de la resistividad.

y por lo tanto, a partir del ajuste lineal de la curva Intensidad de corriente-tensión eléctrica se puede determinar el valor de conductancia de las muestras de acuerdo a la relación:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

Ecuación 20. Relación para la determinación de la conductancia

donde:

G es la conductancia

R es la resistencia eléctrica

V es la diferencia de potencial

I es la intensidad de corriente

A partir de la ecuación se determina que

$$R = \frac{V}{I} = \frac{1}{G}$$

Ecuación 21 Relación entre la resistencia eléctrica y la conductancia.

y por lo tanto la resistividad puede ser determinada a partir de la curva V-I y de la geometría de la muestra, ésta relación está dada por:

$$\rho = \frac{1}{G} \cdot \frac{a}{l}$$

Ecuación 22 Relación para la determinación de la resistividad a partir de las curvas I-V.

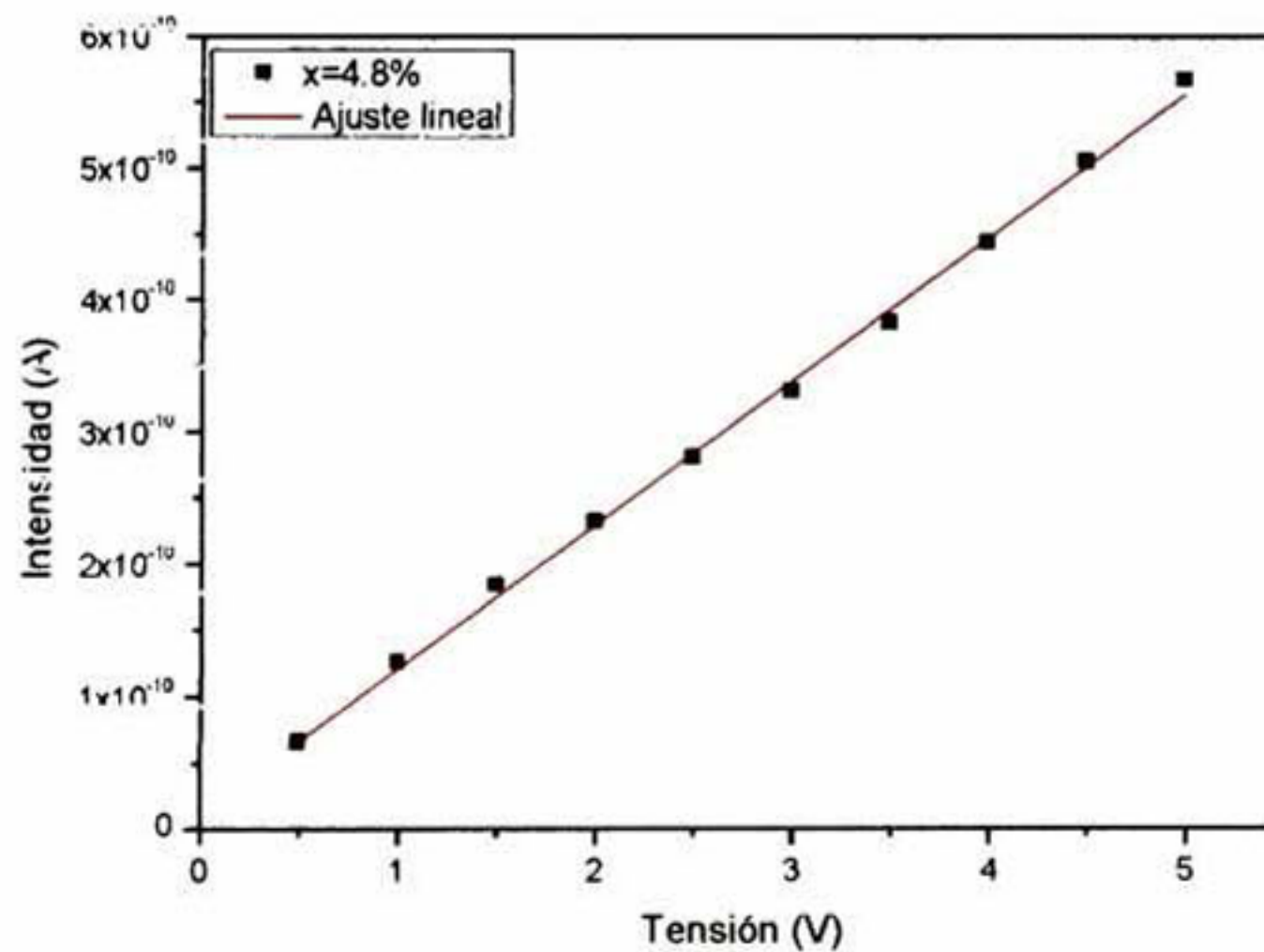
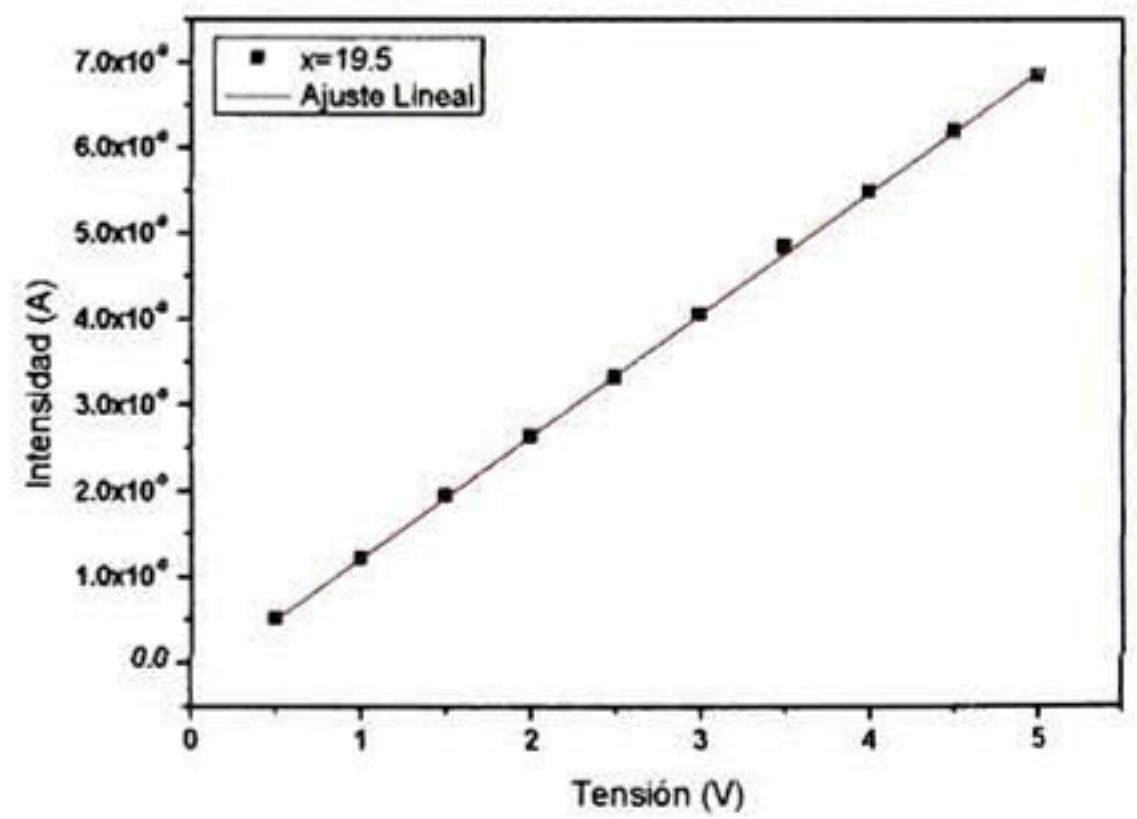
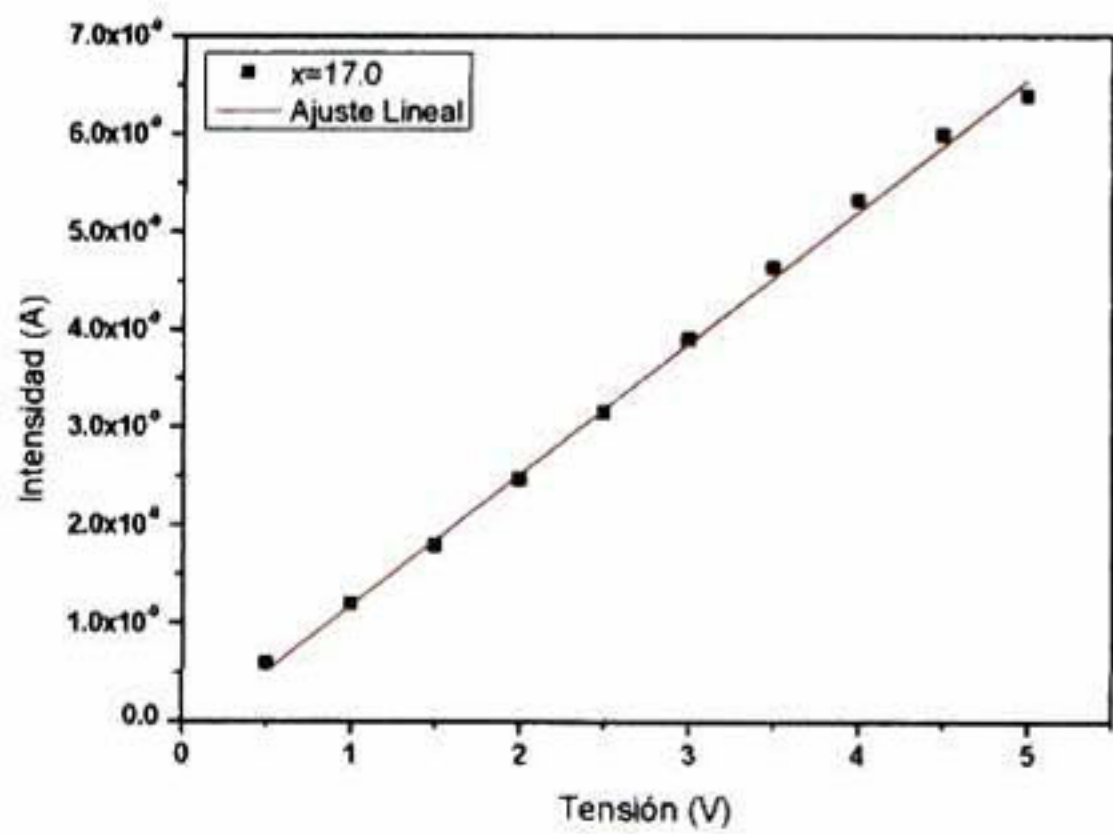
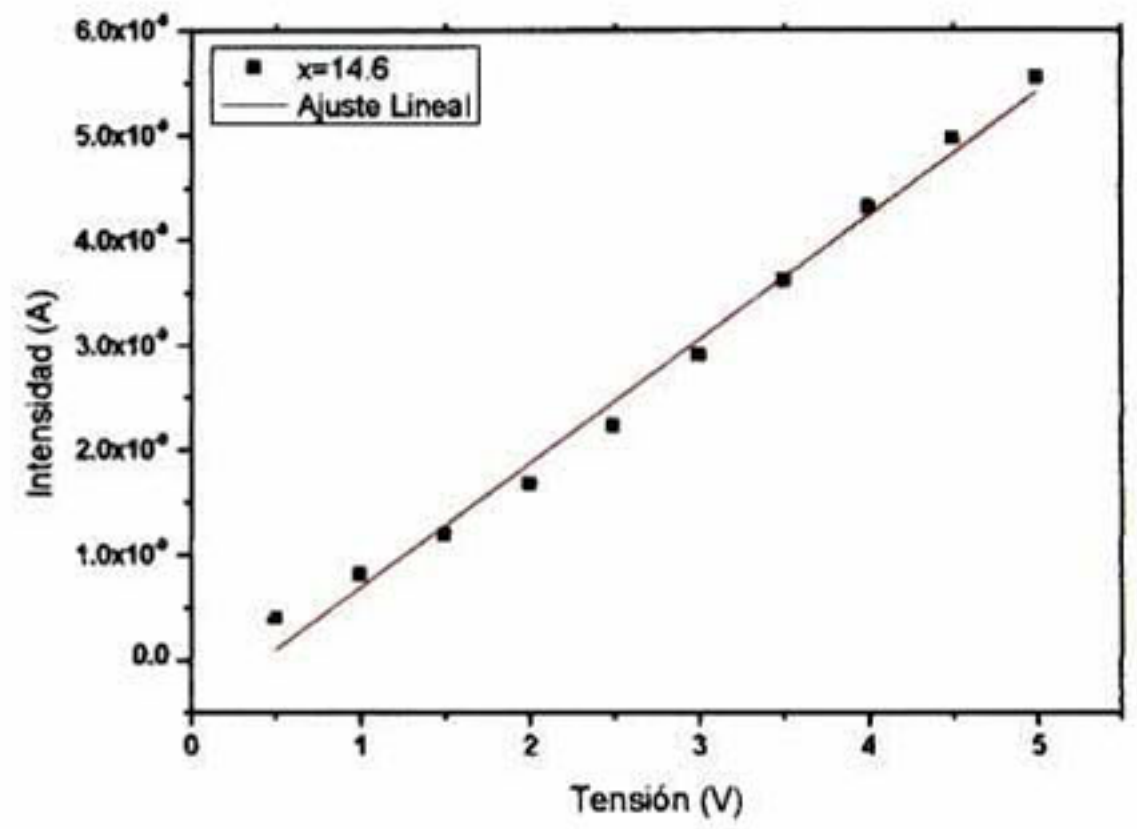
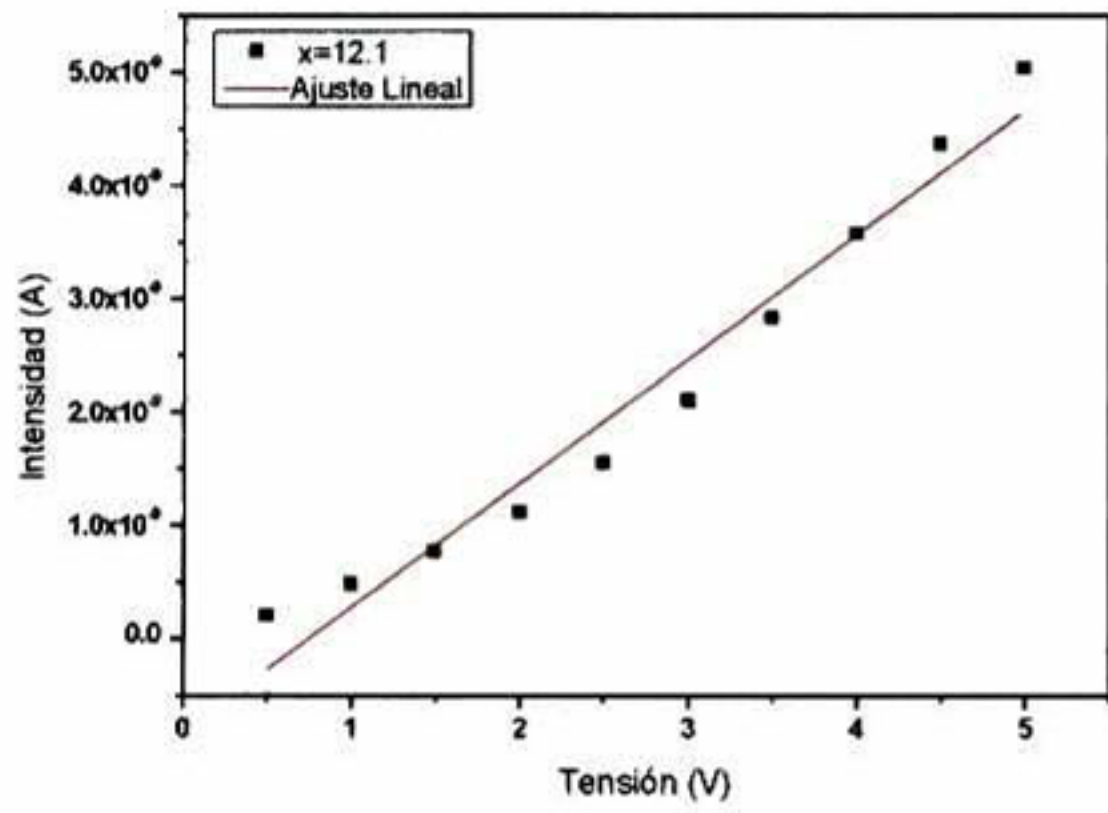
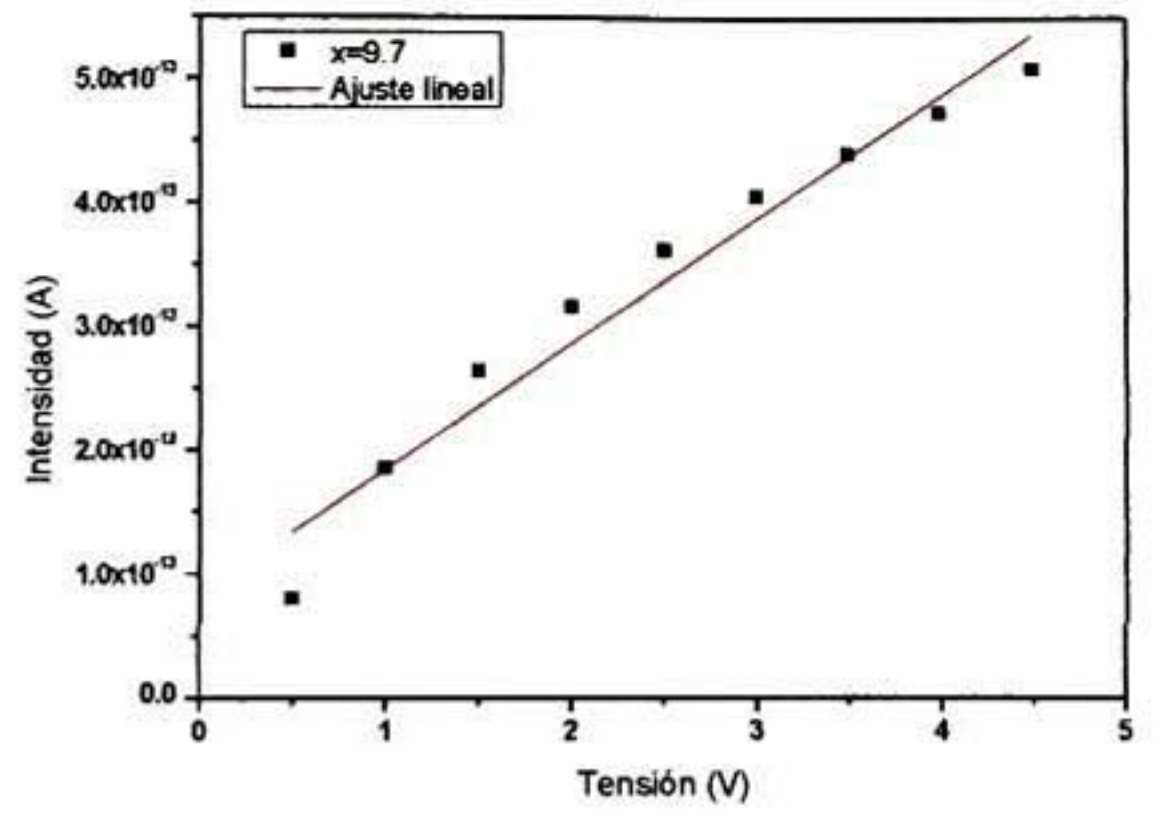
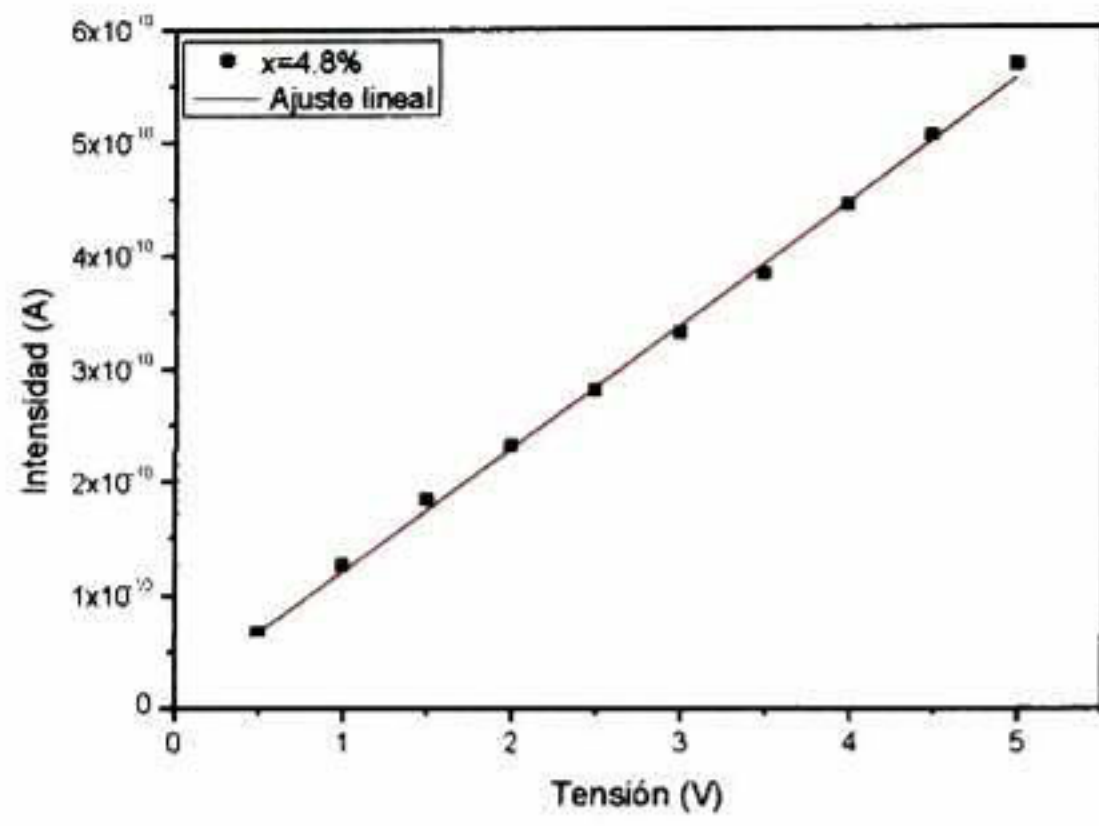


Figura 55. Forma general de la curva I-V para las curvas de conductancia eléctrica.
A partir de las curvas de conductancia y de las geometrías de las muestras se determinan los valores de resistividad.



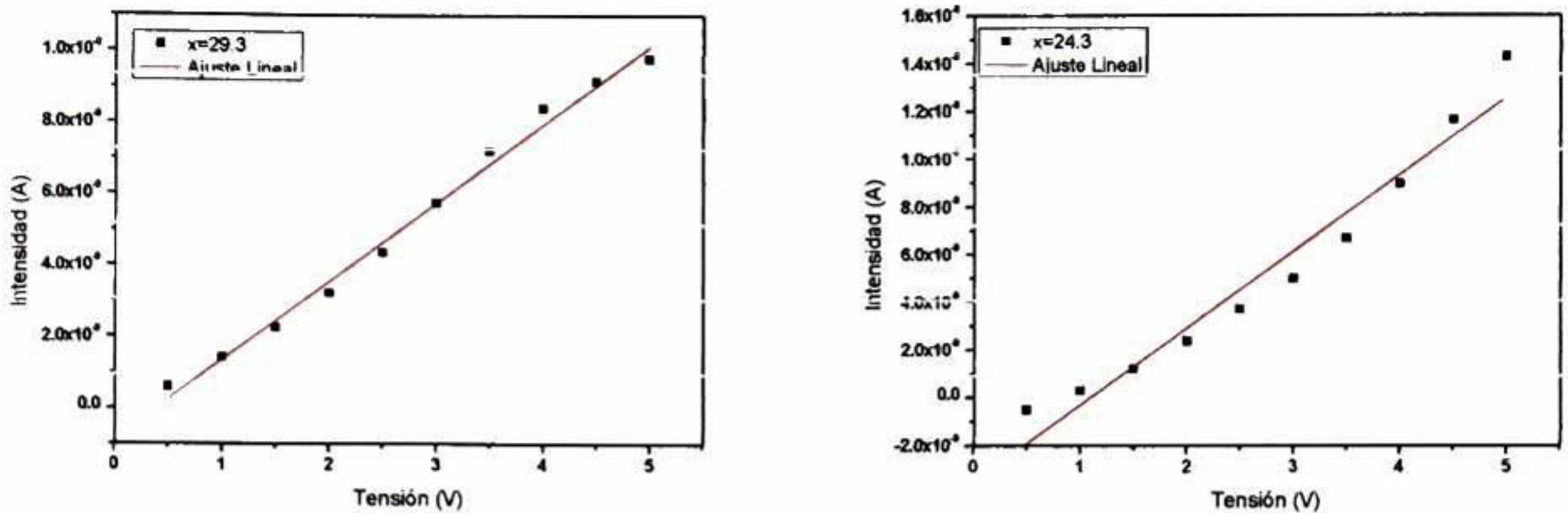


Figura 56. Curvas de conductancia eléctrica para la serie de muestras de las diferentes composiciones del sistema $Y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + X(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$ estudiadas.

Los valores obtenidos son cercanos a lo reportado en la literatura para los sistemas ferroeléctricos tipo perovskita de las mismas familias BKT, BNT, BT. Los valores de resistividad promedio de la serie de las muestras estudiadas se encuentra en el orden de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, sin embargo no se puede observar una tendencia de los valores de resistividad como función del contenido de la fase de titanato de bismuto-potasio.

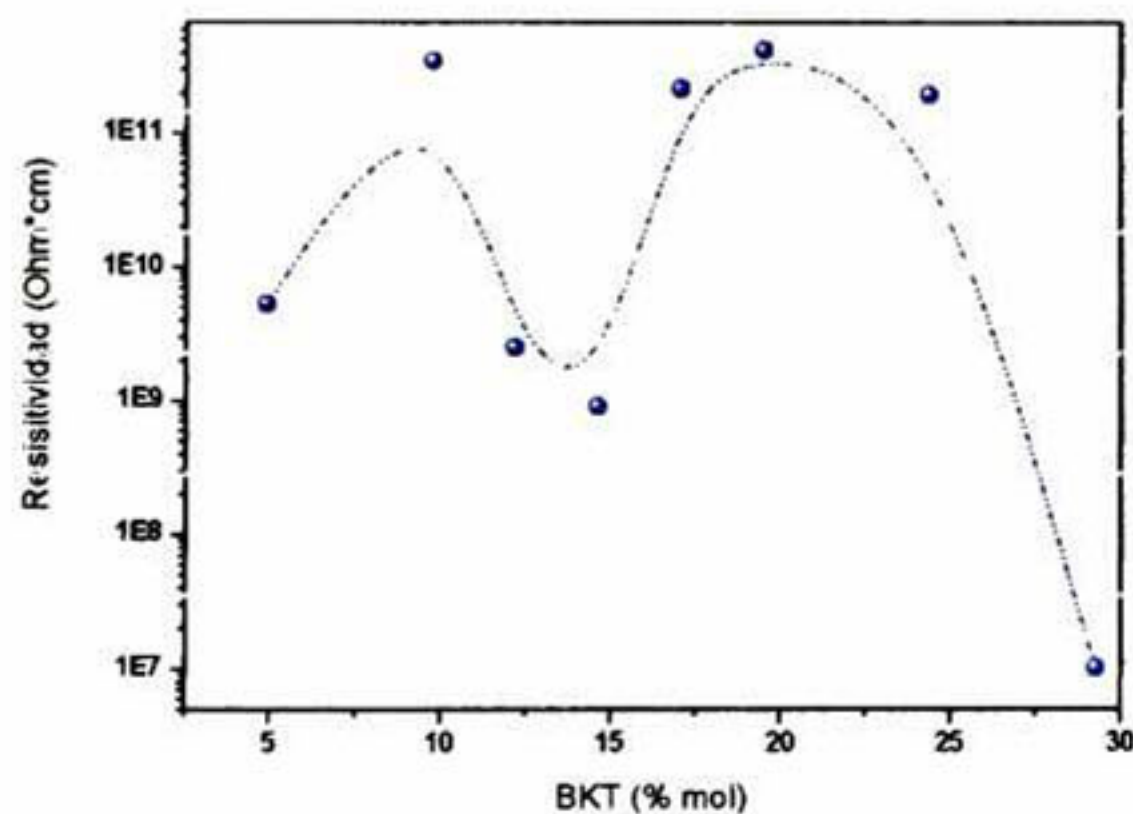


Figura 57. Comparativo de los valores de resistividad calculados a partir de las curvas de conductancia de las diferentes composiciones del sistema $Y(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + X(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3 + 0.025\text{BaTiO}_3$ estudiadas.

Experimentalmente se ha atribuido el comportamiento conductivo de las muestras a la densidad de los cerámicos procesados el cual puede observarse en la forma de curvas de histéresis, no obstante no se conocen modelos matemáticos que permitan correlacionar dichos valores siendo así que las relaciones del carácter conductivo del presente trabajo se realizan de forma comparativa.

Las medidas de resistividad pueden dar de forma indirecta una idea de dicho comportamiento si son analizadas en conjunto con los valores de densidad. Más aún, tomando en cuenta que el proceso mediante el cual se da la coalescencia y los procesos de densificación en general en los cerámicos es la sinterización, se plantea el hecho de que la densidad depende en gran medida de la temperatura y el tiempo de dicho proceso térmico.

En el presente trabajo, como se ha indicado anteriormente, se realizaron medidas de dilatometría para las diferentes composiciones del sistema. Sin embargo debido a los diversos componentes del mismo se hizo necesario realizar pruebas térmicas apoyadas en los difractogramas de las muestras para determinar una temperatura de sinterización común adecuada para el procesamiento.

Si se define la temperatura teórica de sinterización a partir de las curvas de dilatometría como T_t y se designa a la temperatura experimental de procesamiento como T_e y se grafican los valores de resistividad y de densidad como función de la diferencia entre estas temperaturas ($\Delta T = T_e - T_t$) se puede observar para la serie de las muestras estudiadas que por un lado la densidad no presenta una correlación directa con ΔT y tampoco lo hace la resistividad. Es decir, lo que se busca es establecer si existe una relación entre la diferencia de temperatura de procesamiento con la densidad y la resistividad de las muestras.

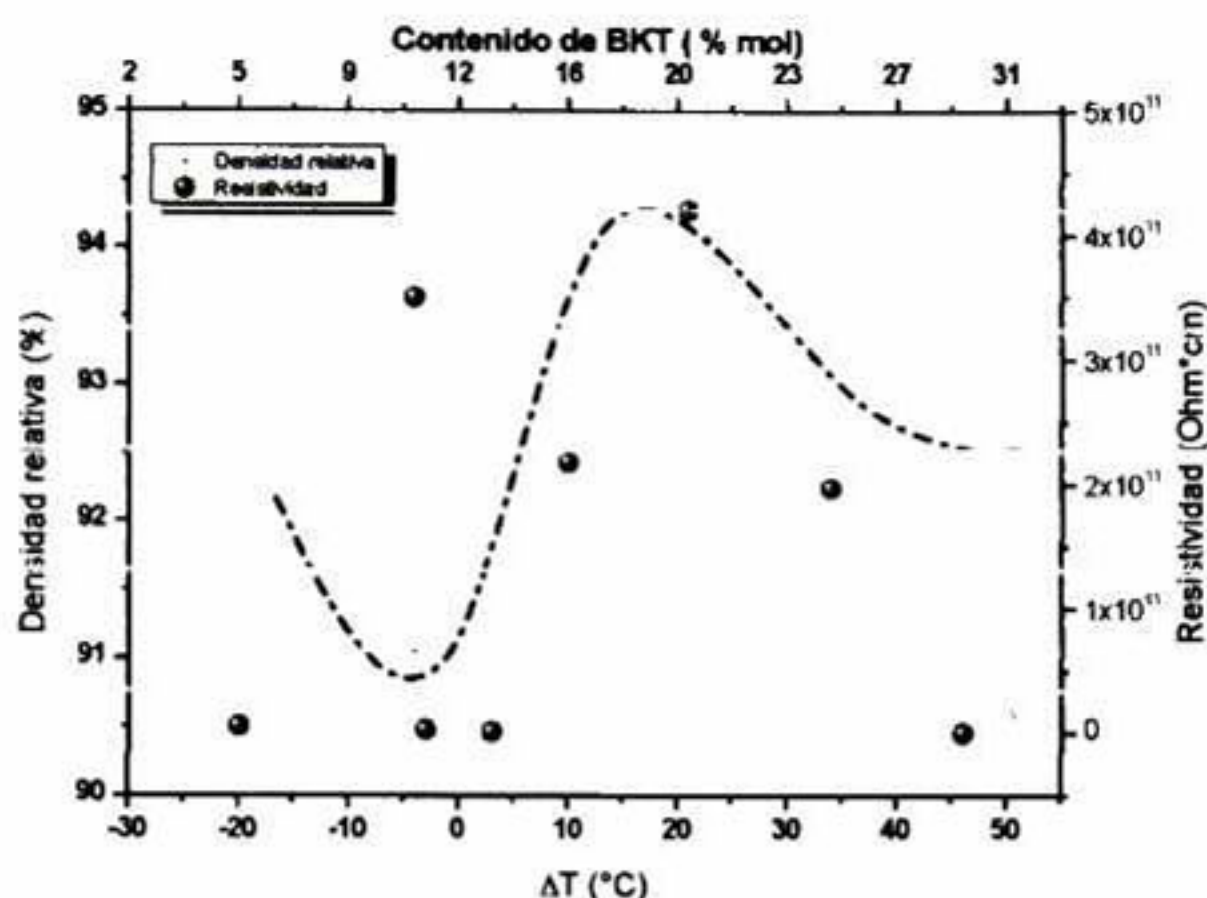
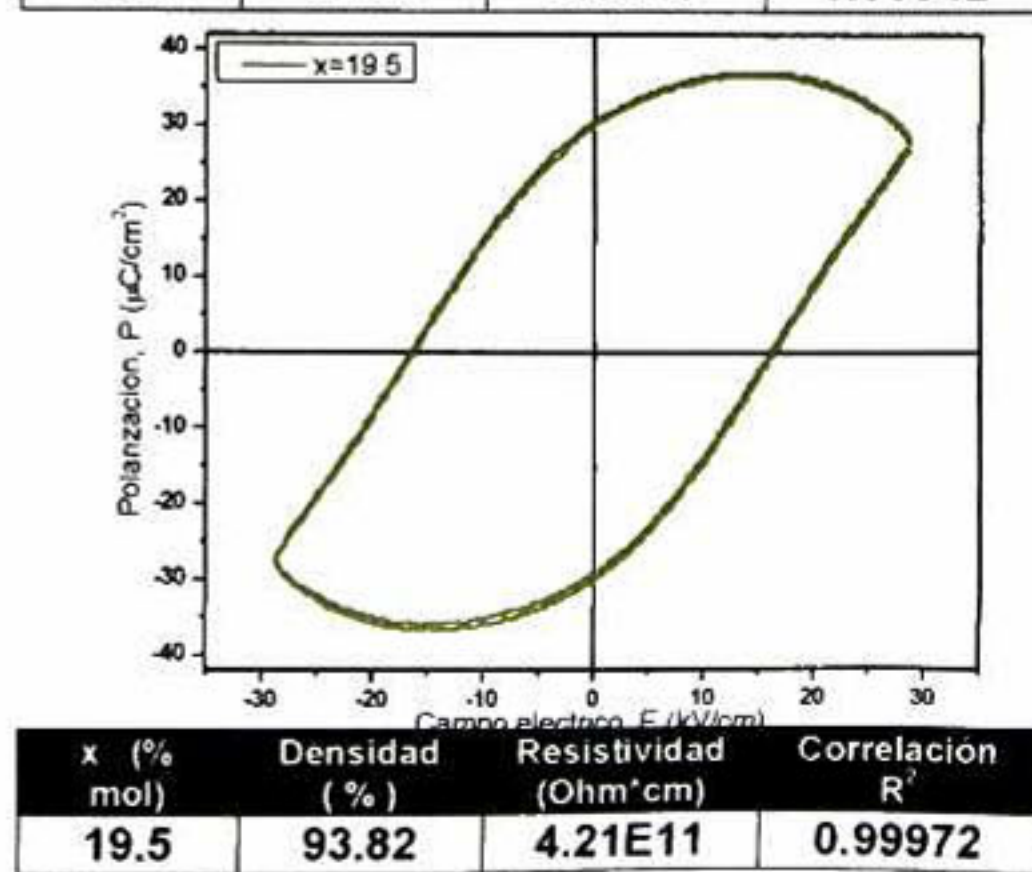
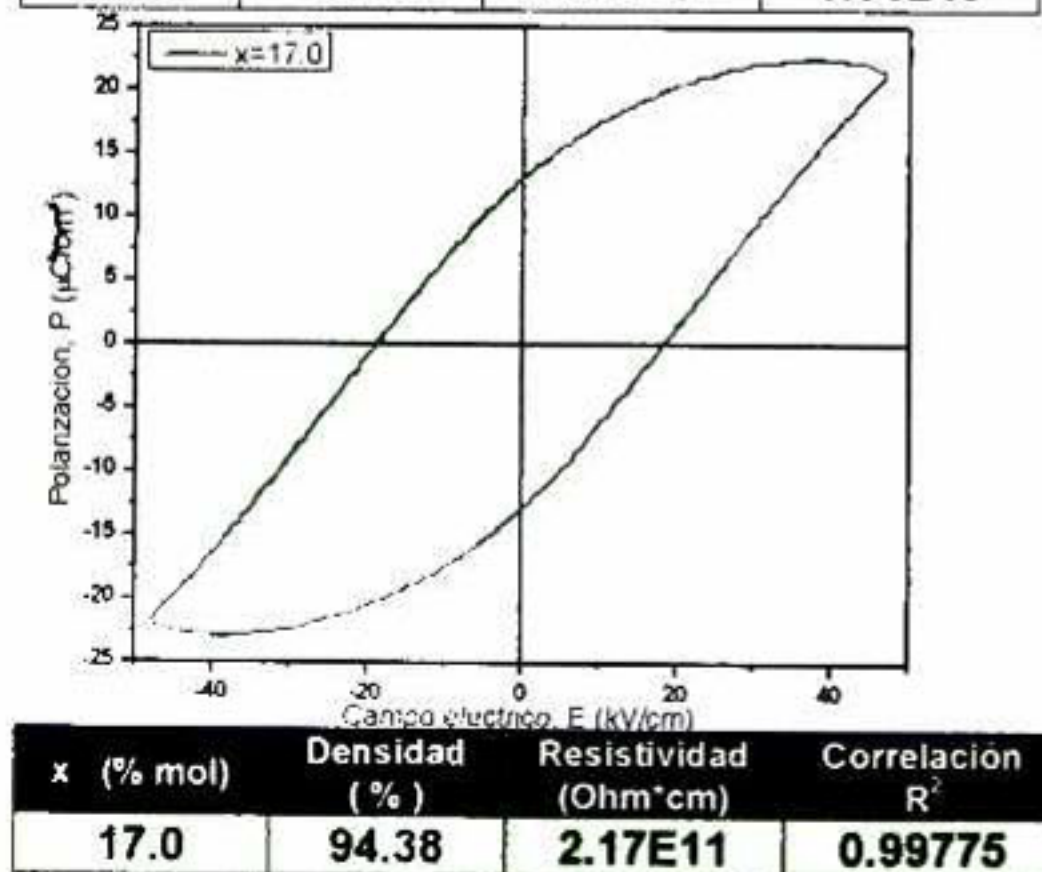
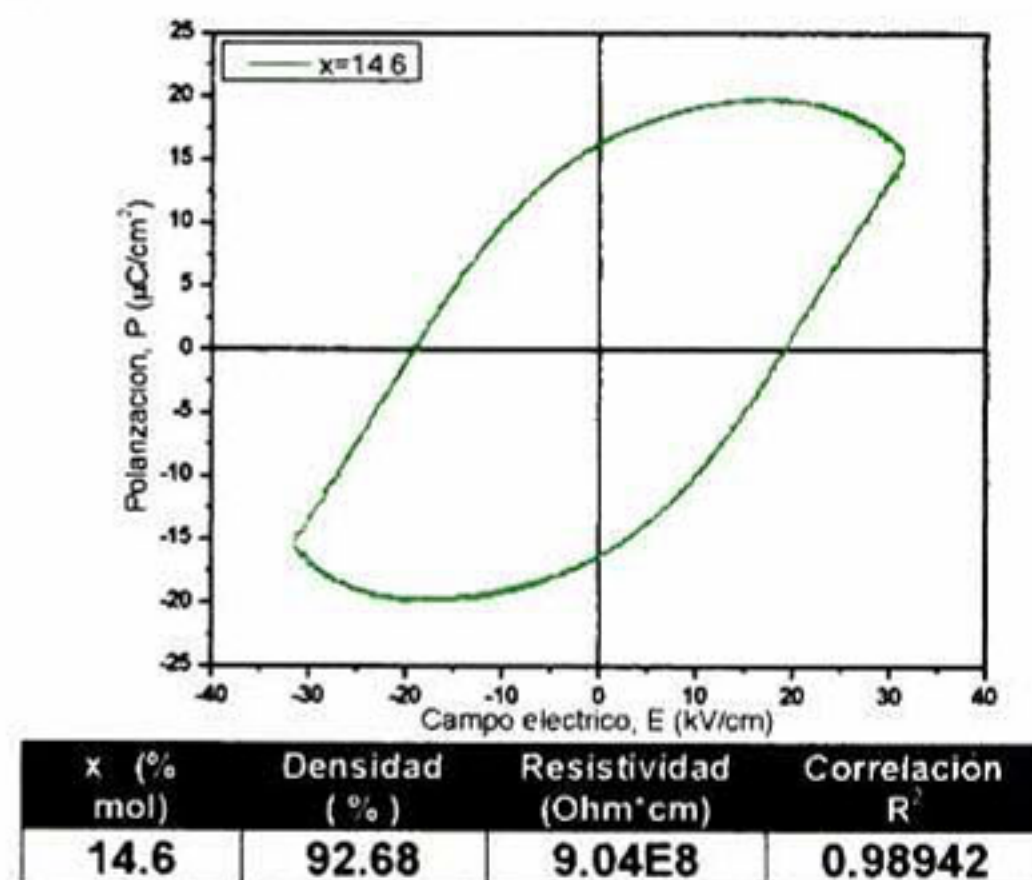
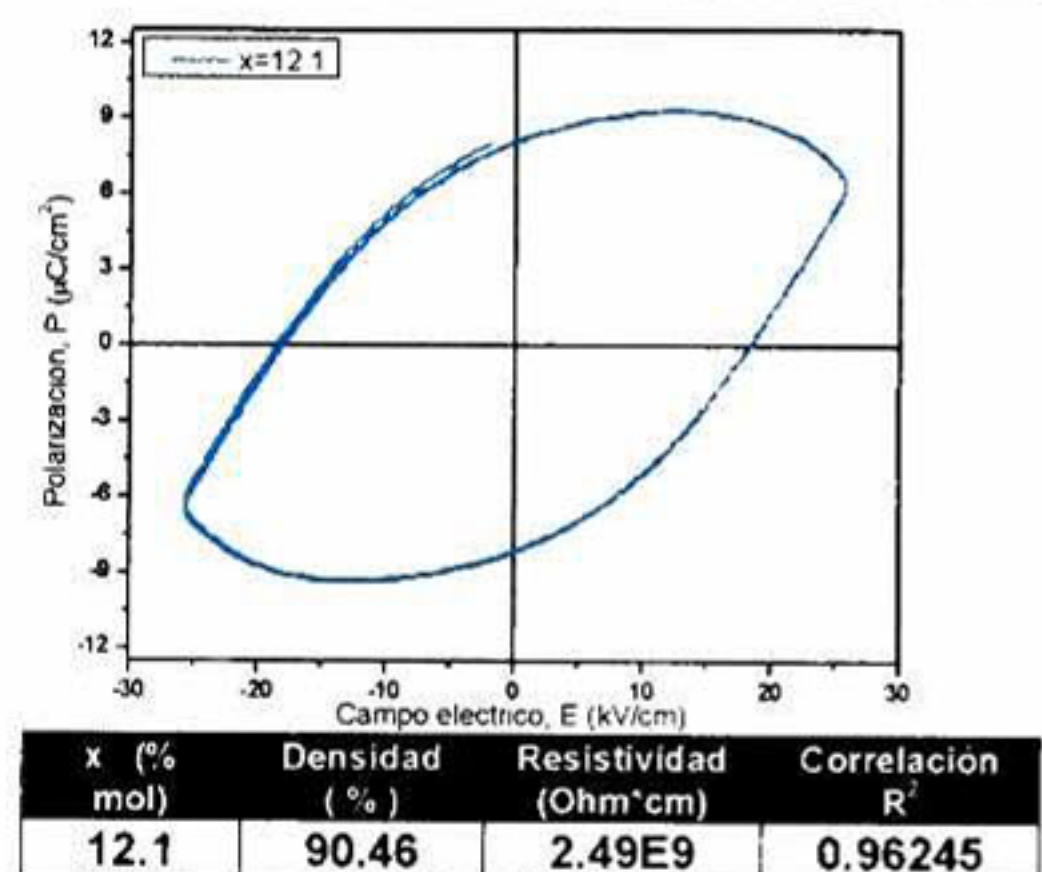
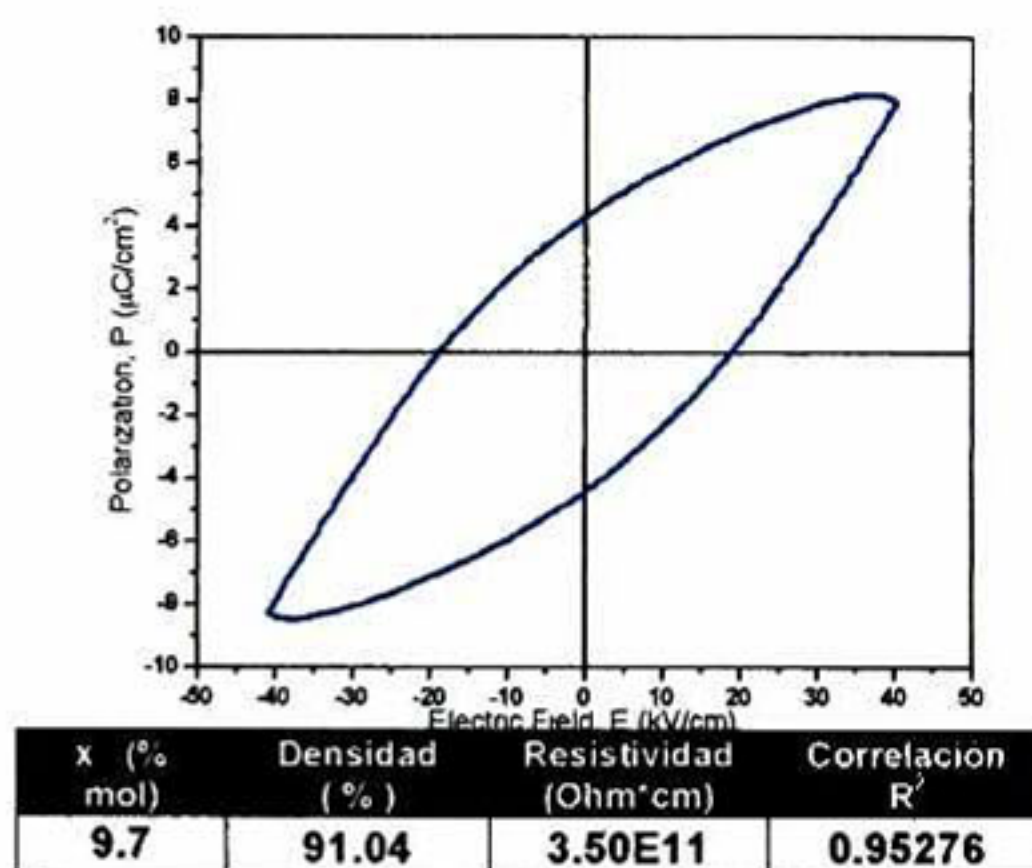
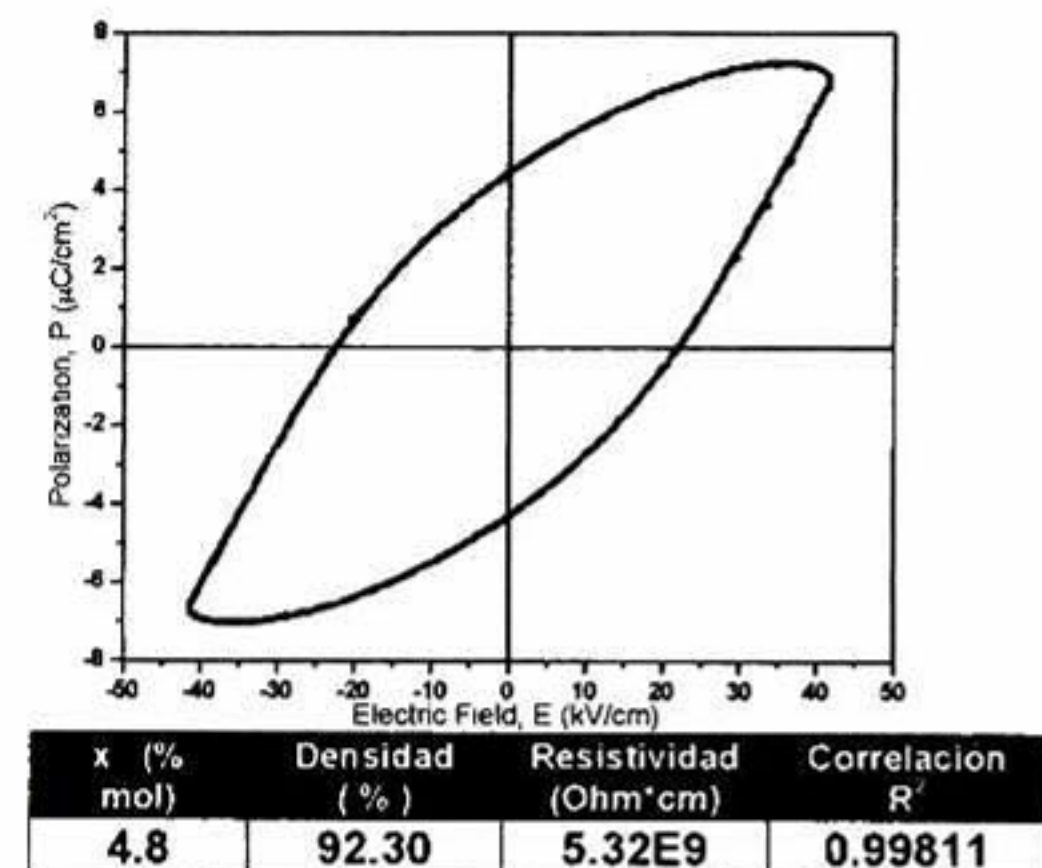


Figura 58. Comparativo de los valores de resistividad calculados a partir de las curvas de conductancia de las diferentes composiciones del sistema $Y(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3+X(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3+0.025BaTiO_3$ estudiadas.

Si se comparan las curvas de densidad y de resistividad como función de ΔT se puede observar que, como pudiera esperarse, existe una similitud en el comportamiento de las curvas lo cual sugiere una dependencia análoga entre la resistividad y la densidad de con la diferencia de temperaturas ΔT y con el contenido de BKT sin embargo la correlación no pudo ser determinada y fuera de lo esperado, aquellas muestras para las cuales ΔT es cercano a cero es donde se esperan las mayores densidades siendo que experimentalmente se observa que una de las muestras cercanas a ese valor presenta una de las densidades más bajas y así mismo las resistividades menores se presentan en las muestras con ΔT cercano a cero. Si en conjunto con las curvas anteriores se analizan los valores medidos con las formas de las curvas de histéresis de cada muestra se puede plantear de igual forma que existe una relación directa entre la densidad, la resistividad y el comportamiento ferroeléctrico del sistema siendo que al aumentar la densidad, la resistividad aumenta y se reduce entonces el comportamiento conductivo. Así mismo al observar el ajuste lineal de las curvas Intensidad-Tensión realizadas para la determinación de los valores de resistividad se manifiesta que los datos que presentan mayor correlación, es decir valores de R^2 más altos, corresponden a las muestras con mayor densidad relativa. Así mismo la muestra que presenta menor carácter conductivo es la muestra

con la mayor densidad correspondiente a 17.05 % de BKT, mientras que las muestras con menor densidad presentan características no deseadas en sus curvas de histéresis ferroeléctrica y, en general, en la correlación R^2 de las curvas de resistencia (curvas I-V).



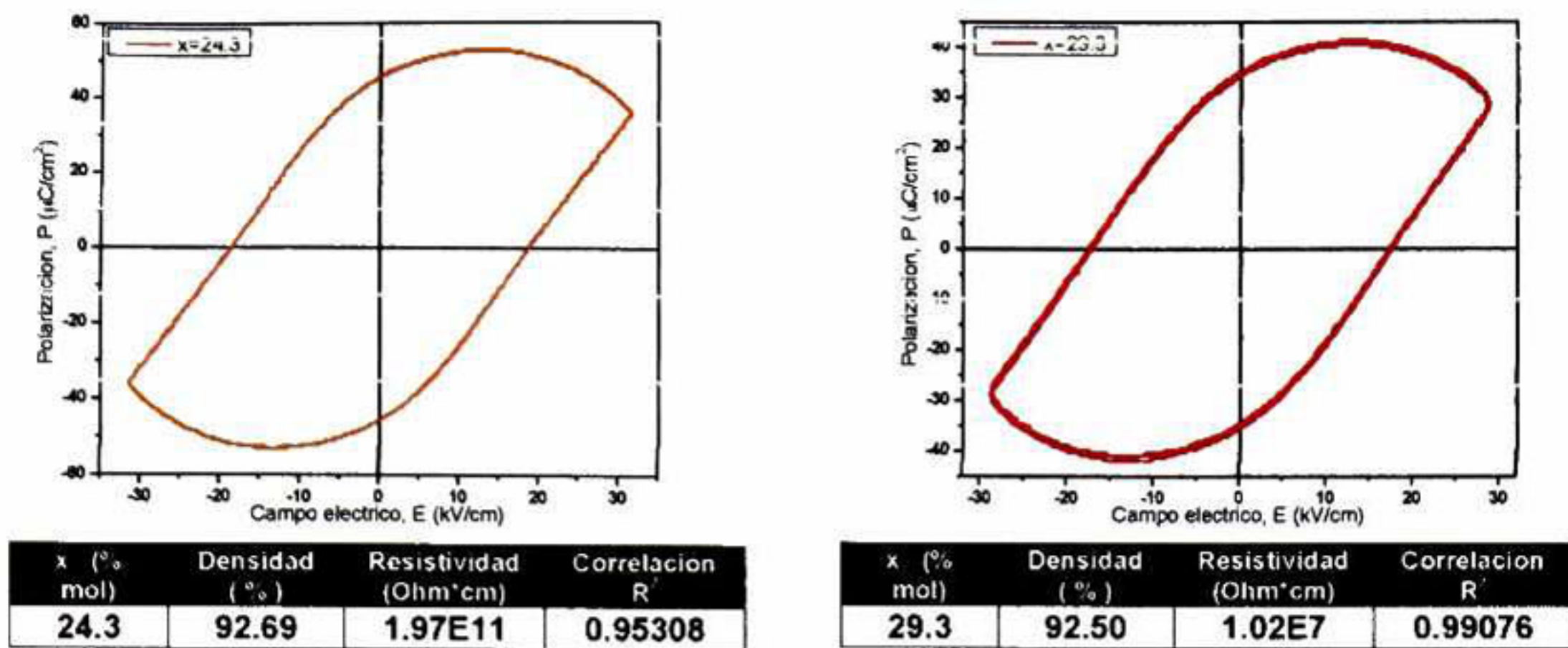


Figura 59. Curvas de histéresis ferroeléctrica de las diferentes composiciones del sistema ternario mostrando la forma de la curva los valores correspondientes de densidad y de resistividad.

De esta forma se fortalece la hipótesis de que una vez determinada la composición que presenta los valores ferroeléctricos más altos se hace indispensable el estudio térmico de los procesos de densificación con la finalidad de maximizar la eficiencia mediante el aumento de la densidad. En base a la teoría de sinterización se plantea el estudio de sinterización por etapas propiciando las diferentes etapas de la densificación para la muestra de 24.3 % mol ya que en base a los diferentes estudios realizados se define que es cercano a este valor donde se encuentra la zona morfotrópica y los valores ferroeléctricos más altos.

Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas.

Se determinó la ruta procesamiento del $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ que presenta una fase térmicamente estable mediante un tratamiento a $675\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

Se comprobó que la ruta de procesamiento tiene una relación directa con las características y de la formación de las fases de los sistemas tipo perovskita obtenidas a partir de la ruta de mezcla de óxidos.

Se observó que se da en un rango cerrado de tiempo y temperatura en el cual se da la formación de la fase $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ sin que se presenten fases contaminantes y que se lleve a cabo la reacción completa.

Se estableció la posibilidad de disminuir el tiempo de procesamiento mediante un estudio térmico cercano a los $675\text{ }^\circ\text{C}$ mediante técnicas como el diseño de experimentos.

Se obtuvo una fase de BKT que presenta comportamiento ferroeléctrico de acuerdo a las curvas de histéresis y pruebas preliminares de microscopía de piezorespuesta.

Se determinó la ruta procesamiento del $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 que presenta una fase térmicamente estable.

Se estableció el tratamiento de densificación para la serie de muestras que da como resultado materiales puros del sistema ternario.

A partir de estudios de espectroscopía Raman, difracción de rayos-x y medidas de histéresis ferroeléctrica se determina que los límites de la región morfotrópica se encuentran alrededor de 24.3 % en contenido mol de BKT del sistema $0.975-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-0.025\text{BaTiO}_3$

Es necesario realizar estudios que permitan establecer con mayor precisión los contenidos de las diferentes fases del sistema tal como refinamiento Rietveld.

Cerca del posible valor del límite de la región morfotrópica establecido en el presente trabajo, es necesario realizar optimización el proceso de densificación para determinar con mayor precisión los valores de los parámetros ferroeléctricos.

Referencias

- [1] R. Resta, "Ab initio simulation of the properties of ferroelectric materials," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 11. pp. R69–R96, 2003.
- [2] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, and Y. Zhang, "Synthesis and characterization of $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics by different methods," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 6, pp. 871–874, Jun. 2011.
- [3] W. Meng, R. Zuo, S. Su, X. Wang, and L. Li, "Two-step sintering and electrical properties of sol–gel derived $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – 0.06BaTiO_3 lead-free ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 12, pp. 1841–1847, Apr. 2011.
- [4] Y. Gong, X. Zheng, L. Gong, Y. Ma, D. Zhang, S. Dai, and X. Li, "Effects of annealing temperature on microstructure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 20, no. 10, pp. 1906–1910, Oct. 2010.
- [5] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, and X. Gu, "Piezoelectric and ferroelectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 piezoelectric ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 11, pp. 1361–1364, May 2005.
- [6] M. Otoničar, S. D. Škapin, M. Spreitzer, and D. Suvorov, "Compositional range and electrical properties of the morphotropic phase boundary in the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 971–979, Mar. 2010.
- [7] J. Shieh, K. C. Wu, and C. S. Chen, "Switching characteristics of MPB compositions of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 9, pp. 3081–3087, May 2007.
- [8] J.-F. Trelcat, C. Courtois, M. Rguiti, A. Leriche, P.-H. Duvigneaud, and T. Segato, "Morphotropic phase boundary in the BNT–BT–BKT system," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 4, pp. 2823–2827, May 2012.
- [9] T. Ishihara, *Perovkite Oxide for Oxide Fuel Cells*, First Edit. Springerlink, 2009.

- [10] P. Ghosez and J.-M. Triscone, "Multiferroics: Coupling of three lattice instabilities," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 269–70, Apr. 2011.
- [11] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [12] S. Priya, *Lead-Free Piezoelectrics*. Virginia, USA: Springer, 2009.
- [13] K. M. Rabe, *Physics of Ferroelectrics*, vol. 105. Yale University, USA: Springer, 2007.
- [14] I. Mayergoyz, B. Definitions, A. A. T. Notation, and P. C. Equations, *Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials*, vol. 3. 2006, pp. 0–123.
- [15] G. I. of W. R. E. Cohen (Geophysical Laboratory, "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides," *Lett. to Nat.*, vol. 358, pp. 136–138, 1992
- [16] T. R. Shrout and S. J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?," *J. Electroceramics*, vol. 19, no. 1, pp. 113–126, Feb. 2007
- [17] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 6, pp. 1153–1177, Jun. 2009.
- [18] J. Gomar-Petry, "Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1165–1169, 2004.
- [19] K. Seifert, *Lead-Free Piezoelectric Ceramics*. Darmstadt: Technischen Universitaet Darmstadt, 2010.
- [20] W. Zhao and R. Zuo, "Morphotropic phase boundary and electrical properties of lead-free $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-Bi}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9121–9124, Dec. 2013.
- [21] H. Xie, L. Jin, D. Shen, X. Wang, and G. Shen, "Morphotropic phase boundary, segregation effect and crystal growth in the NBT–KBT system," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 14, pp. 3626–3630, Jul. 2009.

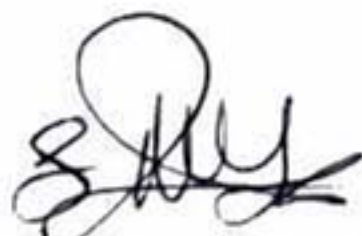
- [22] L. B. Kong, T. S. Zhang, J. Ma, and F. Boey, "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 207–322, Feb. 2008.
- [23] C. F. Burmeister and A. Kwade, "Process engineering with planetary ball mills," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7660–7, Sep. 2013.
- [24] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, Apr. 1999.
- [25] T. Hungría, J. Galy, and A. Castro, "Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 615–631, Aug. 2009.
- [26] K. Wang, B.-P. Zhang, J.-F. Li, and L.-M. Zhang, "Lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ piezoelectric ceramics fabricated by spark plasma sintering: Annealing effect on electrical properties," *J. Electroceramics*, vol. 21, no. 1–4, pp. 251–254, May 2007.
- [27] R. M. German, "Rapid Heating Concepts in Sintering," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, vol. 20, no. 2, pp. 85–99, Apr. 2013.
- [28] T. Zaremba, "Application of thermal Analysis to Study of the Synthesis of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ferroelectric," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 74, pp. 653–658, 2003.
- [29] A. C. Gallegos-Melgar, "Estudio de Materiales Cerámicos Ferroeléctricos Libres de Plomo." CINVESTAV-Qro.
- [30] E. J. Herrera-Jimenez, *Estabilidad de fases en función de procesamiento de polvos y cerámicos en el sistema Bi-Fe-O*. Queretaro, Mexico: CINVESTAV-Qro., 2013.
- [31] C. W. Ahn, S. S. Won, A. Ullah, S. Y. Lee, S. D. Lee, J. H. Lee, W. Jo, and I. W. Kim, "Large piezoresponse of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ thin film," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 3, pp. 903–907, May 2012.
- [32] Z. Yang, B. Liu, L. Wei, and Y. Hou, "Structure and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics near morphotropic phase boundary," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 1, pp. 81–89, Jan. 2008.

- [33] P. V. B. Rao, E. V. Ramana, and T. B. Sankaram, "Electrical properties of $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 467, no. 1–2, pp. 293–298, Jan. 2009.
- [34] C. S. Lead-, L. Pardo, E. Mercadelli, Á. García, K. Brebøl, and C. Galassi, "Field-Induced Phase Transition and Relaxor at the Morphotropic Phase Boundary," vol. 58, no. 9, 2011.
- [35] B. Parija, T. Badapanda, P. Sahoo, M. Kar, P. Kumar, and S. Panigrahi, "Structural and electromechanical study of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ solid-solutions," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 7, no. 2, pp. 73–80, 2013.
- [36] B. Parija, T. Badapanda, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, S. Panigrahi, E. Longo, N. C. Batista, and T. P. Sinha, "Morphotropic phase boundary and electrical properties of $1-x[Bi_{0.5}Na_{0.5}]TiO_3-xBa[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O_3$ lead-free piezoelectric ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 4877–4886, Jul. 2013.
- [37] P. Road, "An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds :," vol. 12, pp. 3267–3280, 2000.

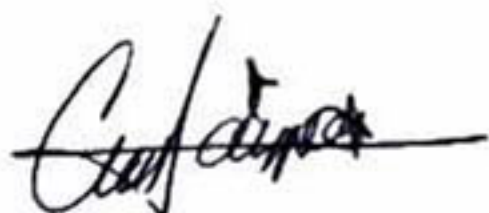
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. MARCO ANTONIO RIVERA GIL TITULADA: "ESTUDIO DE CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS MULTIFUNCIONALES DEL SISTEMA TERNARIO BKT-BNT-BT", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS OCHO DÍAS DEL MES DE DICIEMBRE DE DOS MIL CATORCE



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012916