

**EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES,
MICROESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE SISTEMAS BASADOS EN $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$**



MARCELA REVELO CASTRO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2018**

**EFFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES,
MICROESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS DE SISTEMAS BASADOS EN $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

MARCELA REVELO CASTRO

Directora

Dra. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN RAIGOZA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2018**

Nota de aceptación

Director _____

Dra. CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRAN RAIGOZA

Jurado _____

Dra. SONIA GAONA JURADO.

Jurado _____

Dr. JOHNNY VILARD GUTIÉRREZ PORTILLA.

Fecha y lugar de sustentación: Popayán, 25 de Abril de 2018

Tabla de contenido

Resumen	8
Introducción	9
Capítulo 1: Marco Teórico	11
1.1 Materiales piezoeléctricos	12
1.2 Materiales compuestos	14
1.3 Sistemas basados en BNT	14
1.3.1 Sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT)	15
1.3.2 Sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST)	16
1.4 La estructura perovskita y el factor de tolerancia	17
1.5 Aplicación de los materiales piezoeléctricos en la recolección de energía	18
1.6 Síntesis de polvos cerámicos	19
1.6.1 Método sol-gel	20
1.6.2 Método Pechini	26
1.7 Procesamiento para la obtención de piezas cerámicas	28
1.7.1 Prensado uniaxial	28
1.7.2 Colado de barbotina	28
1.8 Sinterización	29
1.9 Caracterización de materiales	30
1.9.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier – FTIR	30
1.9.2 Espectroscopia Raman	31
1.9.3 Difracción de rayos X	32
1.9.4 Microscopia electrónica de barrido – MEB	34
1.9.5 Propiedades dieléctricas	35
Capítulo 2: Metodología	37
2.1 Síntesis de polvos cerámicos	38
2.1.1 Método sol gel:	39
2.1.2 Método Pechini:	41

2.2	Procesamiento cerámico	45
2.2.1.	Prensado Uniaxial	45
2.2.2	Obtención de compositos en forma de placas	46
2.3	Caracterización de polvos cerámicos y muestras densificadas	47
2.3.1	Espectroscopia infrarroja	47
2.3.2	Espectroscopia Raman	47
2.3.3	Deconvolución	48
2.3.4	Difracción de rayos X	48
2.3.5	Refinamiento Rietveld	49
2.3.6	Microscopía electrónica de barrido, MEB	50
Capítulo 3:	Síntesis y caracterización de BNT-BT por Sol-gel y Pechini	51
3.1	Síntesis de los sistemas BNT-BT:	52
3.2	Caracterización estructural de los polvos cerámicos del sistema BNT-BT	54
3.2.1	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	54
3.2.2	Espectroscopia Raman	60
3.2.3	Difracción de rayos-X (DRX)	64
3.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	73
Capítulo 4:	Síntesis y caracterización de BNT-ST por Sol-gel y Pechini	75
4.1	Síntesis de los sistemas BNT-ST:	76
4.2	Caracterización estructural de los polvos cerámicos de los sistemas BNT-ST:	77
4.2.1	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	77
4.2.2	Espectroscopía Raman	83
4.2.3	Difracción de rayos-X	86
4.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	93
Capítulo 5:	Caracterización eléctrica de BNT-BT y BNT-ST	95
5.1	Fundamentación teórica	96
5.1.1	Comportamiento bajo campos armónicos	97
5.1.2.	Efecto de la frecuencia y la temperatura	99
5.2	Dispositivos piezoeléctricos como recolectores de energía	99
5.2.1	Tipos de recolectores de energía	101
5.3	Aplicaciones de los dispositivos para cosecha de energía	101

5.4 Caracterización eléctrica: fundamentos y reportes	102
5.4.1 Coeficiente piezoeléctrico de carga constante	102
5.4.2 Permittividad vs. Temperatura.	104
5.4.3 Deformación en función del campo eléctrico.	107
Conclusiones.....	111
Anexos	112
Anexo 1: Tabla de acrónimos	112
Anexo 2: Tabla de acrónimos	112

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis padres por su paciencia, esfuerzo y apoyo brindado en el transcurso de este camino, que no fue nada fácil, un poco largo, sobrepasando aún el tiempo planeado, pero en donde su presencia y vos de aliento me mantuvieron constante, luchando día a día. A mis hermanas, quienes han seguido paso a paso los esfuerzos realizados por llegar hasta aquí, quienes soportaron mis diferentes estados de ánimo y quienes me dedicaron su tiempo para escucharme y aconsejarme. A mis tíos y mi familia quienes me han brindado su apoyo incondicional y siempre han estado pendientes de mí. A ellos, gracias por compartir este sueño y estar ahí en cada paso.

Un agradecimiento muy especial a la profesora Claudia Villaquirán, Directora de mi trabajo de grado, quien dedicó su tiempo para hacer posible este trabajo y quien además se preocupó por llevarme a ser mejor persona cada día, a hacerme entender que más que una profesión, más que un título, es una formación de vida. La llevo presente en el día a día, es ella quien me enseñó a ser agradecida y a aprovechar las oportunidades que se nos presentan en el camino. A la profesora Aida, quien acompañó todo este proceso, me brindó su tiempo y conocimiento en el desarrollo de todos los proyectos planeados, quien me extendió una mano junto con la profesora Claudia y me permitió el desarrollo de este trabajo. Dos profesoras que han acogido a sus estudiantes como su propia familia y en quienes depositaron toda su confianza. A los jurados, Sonia Gaona y Johnny Vilard Gutiérrez, por su paciencia, su tiempo y dedicación. Al profesor Jaime Martín, una gran persona a quien le debo mucho este logro, quien me brindó sus palabras de fuerza, su apoyo y confianza, quien siempre creyó en mí y no me dejó desfallecer en momentos de grandes decisiones.

A todos los compañeros del grupo CYTEMAC, quienes me colaboraron y estuvieron dispuestos siempre a ayudarme en el desarrollo de este trabajo, quienes fueron muy pacientes en el proceso de aprendizaje, pero en especial, a Cristian Camayo por su incondicionalidad, ayuda y humildad, gran compañero y amigo, quien merece grandes cosas. Y como dejar a un lado a todos los amigos que me acompañaron en este largo trayecto, a Hernán Astudillo y a Lici Díaz, por su incondicionalidad y paciencia, por estar siempre ahí con su cariño y sus aportes por sacarme una sonrisa. A Mónica Díaz por compartir el mismo camino y a su familia, quienes me brindaron su apoyo y me acogieron en su familia como una de los suyos. A Andrés Parra, Hernán Domínguez, Yina Basante, Natalia Quijano y a todas y cada una de las personas que de una u otra manera se cruzaron en mi camino y aportaron en mi vida, a las cuales llevo conmigo y espero volver a cruzarme con ellas en algún momento de la vida.

Gracias.

Resumen

Actualmente, las perovskitas basadas en titanato de bismuto y sodio - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) están fuertemente enfocadas en la obtención de materiales piezoeléctricos libres de plomo y amigables con el medio ambiente. A pesar de que el BNT fue descubierto hace cinco décadas, no se tiene aún claridad en ciertos temas cruciales como su complejidad estructural, las modificaciones que experimenta al ser dopado con otras perovskitas y cómo estas influyen en el contorno de fase morfoftrópico (CFM).

En este trabajo se estudió la influencia de la adición de BaTiO_3 (BT) y SrTiO_3 (ST) sobre las propiedades estructurales y microestructurales del BNT, en los $(1-x)\text{BNT}-x \text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) y $(1-x)\text{BNT}-x \text{SrTiO}_3$ (BNT-ST) Se usaron dos métodos de síntesis: Sol gel y Pechini, empleando diferentes concentraciones para cada uno de los sistemas, así: para BNT-BT se usaron concentraciones de $x=0.0, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 y para BNT-ST se usaron concentraciones de $x=0.0, 0.23, 0.26, 0.29$. La caracterización de los polvos cerámicos obtenidos se realizó por espectroscopia infrarroja, Ramman, difracción de rayos-X y Microscopía electrónica de barrido, lo que permitió concluir sobre la influencia que tiene la inclusión de BT y ST en los enlaces, en la obtención de fase y en la morfología y tamaño de partícula. Un resultado relevante fue el obtenido por difracción de rayos X, determinándose que la inclusión de los dopantes modifica la estructura cristalina del BNT, generando una transición de fase para las dos soluciones sólidas.

Introducción

Los materiales cerámicos piezoeléctricos basados en plomo, como el $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$, (PZT) son ampliamente utilizados como actuadores, sensores y dispositivos microelectrónicos debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas. Sin embargo, la toxicidad de Pb y su alta presión de vapor no es alternativa amigable con el medio ambiente. A su vez, el titanato de bismuto y sodio - $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) es un ferroeléctrico complejo con estructura perovskita romboédrica con simetría $R3c$ libre de plomo, que posee un contorno de fase morfotrópico (CFM) cuando se adicionan a su estructura otras perovskitas como el titanato de bario BaTiO_3 (BT) y el titanato de estroncio SrTiO_3 (ST). El titanato de bismuto y sodio (BNT) es una perovskita (ABO_3) distorsionada, con una estructura cristalina romboédrica y grupo espacial $R3c$ a temperatura ambiente. La fórmula estándar de la perovskita para el BNT es $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$. Los problemas que presenta este sistema para ser implementado en dispositivos electrónicos son su alto campo coercitivo ($\sim 73 \text{ kV/cm}$) y su alta conductividad a altas temperaturas, lo que dificulta el proceso de polarización del material. La solución sólida del BNT con BT y ST ha atraído la atención en los últimos tiempos debido a las similitudes en la estructura cristalina y la optimización de las propiedades piezoeléctricas del material.

El objetivo de la investigación que se reporta en este documento fue sintetizar y caracterizar polvos cerámicos de los sistemas $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x \text{ BaTiO}_3$ y $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ por los métodos sol gel y Pechini para determinar las características estructurales, microestructurales y eléctricas. Para ello se obtuvieron composiciones con $x=0,0; 0,03; 0,06; 0,09$ y $0,12$ para BNT-BT y $x=0,23; 0,26$ y $0,29$ para BNT-ST.

Para una mejor comprensión del desarrollo de esta investigación, en el **capítulo 1** se encuentra los fundamentos teóricos básicos: una revisión conceptual sobre las distintas propiedades y características que presentan los materiales piezoeléctricos y el tipo de estructura del material en estudio. Adicionalmente, se presentan los métodos de síntesis, procesamiento y caracterización utilizados en este trabajo.

En el **capítulo 2** se describen los materiales usados como precursores, se discute la metodología seguida en el proceso de síntesis y procesamiento de los polvos cerámicos,

también se describen los procesos seguidos para la caracterización de los polvos cerámicos y los diferentes equipos utilizados para dichas caracterizaciones.

En el **capítulo 3 y 4** se analizan los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones estructurales y microestructurales para los sistemas $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x \text{BaTiO}_3$ (capítulo 3) y $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ (capítulo 4) sintetizados a partir de los métodos sol gel y Pechini.

Como se afirma en el título del documento, uno de los objetivos era caracterizar eléctricamente las muestras obtenidas, no obstante, debido a dificultades ajenas al control de los autores, no fue posible obtener estas caracterizaciones. Sin embargo, y con el ánimo de que el lector se haga una idea del tipo de comportamiento eléctrico esperado, se incluye un capítulo (**capítulo 5**) en el que se exponen las ideas fundamentales de los piezoeléctricos como recolectores de energía, las aplicaciones y caracterizaciones eléctricas reportadas por otros autores para materiales similares a los sintetizados en esta investigación.

Finalmente, se presentan las conclusiones, las referencias y las ideas que surgieron para trabajos futuros, como continuación de la investigación reportada.

Capítulo 1

Marco Teórico

Este capítulo contiene los conceptos extraídos de una amplia revisión bibliográfica realizada en el transcurso de este trabajo de investigación. Inicialmente se parte del concepto de piezoelectricidad, propiedad que poseen los sistemas estudiados, los que son definidos posteriormente. Los métodos de síntesis, procesamiento y caracterización empleados son tratados de forma breve.

1.1 Materiales piezoeléctricos

El efecto piezoeléctrico fue descubierto en 1880 por los hermanos Curie y fue utilizado en una aplicación práctica por primera vez en la fabricación de sonares durante la primera guerra mundial por Paul Langevin. Langevin utilizó cristales de cuarzo acoplados a masas metálicas (inventado el transductor tipo Langevin) para generar ultrasonido en el rango de las decenas de kHz. Después de la primera guerra mundial, debido a la dificultad de excitar transductores construidos con cristales de cuarzo, ya que demandaban generadores de alta tensión, se inició la búsqueda de materiales piezoeléctricos sintéticos. Estos esfuerzos llevaron al descubrimiento y perfeccionamiento, durante las décadas del 40 y 50, de las cerámicas piezoeléctricas de titanato de bario por la entonces URSS y Japón, y de las cerámicas piezoeléctricas de titanato zirconato de plomo (PZT) por los EUA [1].

La palabra "piezoelectricidad" se deriva del griego "piezein", que significa "apretón" o "prensa". Hay dos efectos piezoeléctricos: (i) efecto directo y (ii) efecto inverso. El efecto piezoeléctrico directo (designado como generador) se identifica con el fenómeno mediante el cual la carga eléctrica (polarización) se genera a partir de la aplicación de una tensión mecánica, mientras que el efecto piezoeléctrico inverso (designado como motor) está asociado con el movimiento mecánico generado por la aplicación de un campo eléctrico. Por lo tanto, la recolección de energía piezoeléctrica utiliza el efecto directo (generador).

La piezoelectricidad se discute generalmente junto con la ferroelectricidad y la piroelectricidad, porque tienen interrelaciones interesantes en términos de la simetría de la estructura cristalina. En la teoría de grupos, los 32 grupos puntuales de simetría se determinan usando varios elementos de simetría: (i) centro de simetría, (ii) ejes de rotación, (iii) planos espejo, y (iv) las combinaciones de ellos. De los 32 grupos puntuales, 21 clases son no-centrosimétricos, que es una condición necesaria para que exista piezoelectricidad;

20 de ellos son piezoeléctricos. De las 20 clases piezoeléctricas, 10 cristales presentan propiedades piroeléctricas (figura 1.1). Dentro de un rango de temperatura dado, este grupo de materiales está permanentemente polarizado. En comparación con la polarización piezoeléctrica general producida bajo tensión, la polarización piroeléctrica se desarrolla espontáneamente y se mantiene como dipolos permanentes en la estructura [2].

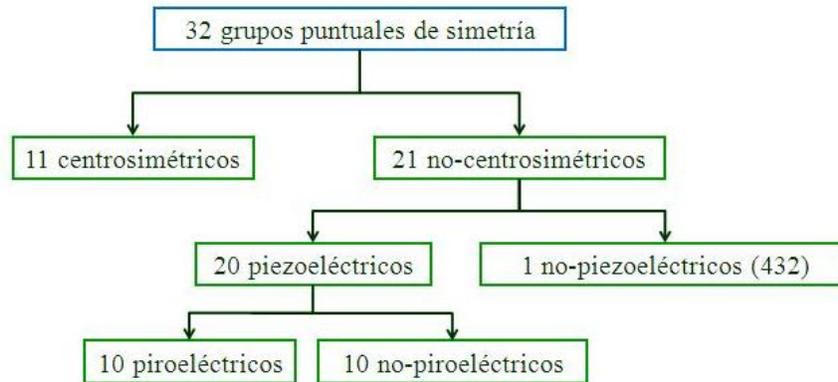


Figura 1.1 Clasificación de cristales mediante los grupos puntuales de simetría.

Los transductores piezoeléctricos constituidos por materiales piezoeléctricos, tienen la capacidad de convertir directamente la tensión aplicada en carga eléctrica. Según Cook-Chennault y colaboradores [3] esto ocurre porque cuando se aplica una carga en el material, provoca la deformación de la estructura molecular que a su vez induce a una separación de los centros de gravedad positiva y negativa, resultando en la polarización macroscópica del material. Este tipo de transductores se han empleado en muchos tipos de aplicaciones entre los se pueden encontrar: (i) sector militar, (ii) dispositivos para implantes, (iii) insertos en zapatos, entre otros para la obtención de energía [4].

Dentro de este contexto, se han realizado varios estudios: Sodano y colaboradores (2002) realizaron un estudio para investigar la cantidad de energía generada a través de la vibración de una placa piezoeléctrica, así como los métodos de almacenamiento de energía; Lesieutre y colaboradores (2002) investigaron el amortiguamiento añadido a una estructura debido a la eliminación de energía eléctrica del sistema durante la recolección de energía;

Leffeuve y colaboradores (2005) construyeron un dispositivo electromecánico para optimizar el flujo de energía de los vibradores de energía piezoeléctrica [4].

1.2 Materiales compuestos

Los materiales cerámicos se caracterizan por su alto rendimiento según sus propiedades. Las cerámicas piezoeléctricas, por ejemplo, tienen altos rendimientos piezoeléctricos, pero son duras y rígidas para algunas aplicaciones que requieren flexibilidad y formas complicadas. Para abordar este problema, se proponen los materiales compuestos. Un tipo de estos materiales lo constituyen partículas cerámicas piezoeléctricas y una matriz polimérica. La presencia de la matriz polimérica hace que los compuestos tengan flexibilidad mecánica. Los compuestos se describen usualmente utilizando una conectividad de notación. Para representar partículas esféricas, hilos, barras o fibras 1D, hojas 2D y matriz 3D se usan los números 0, 1, 2 y 3, respectivamente. Hasta la fecha, se han estudiado ocho tipos de compuestos piezoeléctricos bifásicos (piezocompositos): 0-3, 1-3, 2-2, 2-3, 3-0, 3-1, 3-2 y 3-3. En estos piezocompósitos, el primer número en la notación denota la conectividad física de la fase activa (cerámico) y el segundo número se refiere a la conectividad física de la fase pasiva (polímero) [2].

1.3 Sistemas basados en BNT

El titanato de bismuto y sodio (BNT), es una perovskita (ABO_3) distorsionada, con una estructura cristalina romboédrica y grupo espacial $R3c$ a temperatura ambiente, con fórmula estándar $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$. Una perovskita ABO_3 puede considerarse de dos maneras: (i) mediante una red cúbica tridimensional, de ocho octaedros TiO_6 compartiendo las esquinas, con cationes de sodio y de bismuto en el centro del cubo formado por los octaedros [5] y (ii) considerando los cationes de sodio y de bismuto ocupando las esquinas de una celda unitaria cúbica, los oxígenos ocupando los centros de las caras y un catión de titanio en el centro de los octaedros de oxígeno. Muchas investigaciones estructurales se han realizado con el BNT desde que fue descubierto en 1960 por Smolenskii y colaboradores [6].

El BNT es ferroeléctrico, exhibiendo alta coercitividad¹ ($E_c=73$ kV/cm), y polarización remanente apreciable ($P_r=38$ C/cm²) [7]. Algunos de los materiales ferroeléctricos más investigados para mejorar las propiedades del BNT son el titanato de bario BaTiO₃ (BT) y el titanato de estroncio SrTiO₃ (ST). El BT presenta propiedades dieléctricas (ferroeléctricas, piezoeléctricas, piroeléctricas), polares semiconductoras y electro-ópticas, por lo que ha sido el material de base para muchos componentes y dispositivos cerámicos ampliamente aplicados, como los condensadores multicapa (MLCC), los transductores piezoeléctricos y resistencias con coeficiente positivo de temperatura (PTCR), lo que lo convierte en un sistema importante para la investigación [7]. Por otro lado, el ST tiene una estructura cúbica de tipo perovskita con grupo espacial (Pm3m) y en condiciones normales es un ferroeléctrico incipiente, que se caracterizan por aumentar la permitividad en el enfriamiento [8]. Jauch y Palmer [9] informan que por debajo de -168°C, el ST presenta una transición a la estructura tetragonal. Su alta permitividad dieléctrica combinada con una baja pérdida dieléctrica puede ser interesante para varias aplicaciones de microondas.

1.3.1 Sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT)

El titanato de bario, BaTiO₃, es un material cerámico compuesto, que presenta un número sumamente grande de transiciones de fase. La fase que presenta a temperatura más baja, de 0 K hasta 173 K (-100°C) es romboédrica; a esta temperatura tiene presencia la primera transformación de fase a ortorrómbica, la siguiente transformación ocurre a 273K (0°C), donde presenta estabilidad en forma tetragonal; a la temperatura de 395K (122°C) el material presenta una fase cúbica simple; y finalmente, a una temperatura de 1733K (1460°C) ocurre la última transformación, formando una estructura cúbica centrada en las caras. La fase sólida se transforma a líquida a una temperatura 1889K (1616°C) [10].

Dentro de las propiedades más interesantes del titanato de bario es su alta constante dieléctrica ($\epsilon\sim 3000$) [11], que puede ser activada y controlada dentro de un gran intervalo de temperatura lo que posibilitó su uso como parte fundamental en capacitores [10].

¹ La coercitividad de un material ferroeléctrico es una medida del campo eléctrico requerido para eliminar la polarización de la muestra luego de que la muestra ha sido polarizada hasta su saturación.

El BNT-BT exhibe comportamiento ferroeléctrico tipo relaxor², el cual se atribuye al desorden en la ocupación del sitio A en la estructura perovskita, hecho que, también se observa en el BNT puro. Las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas a alta temperatura indican la presencia de regiones polares y no-polares por encima de la temperatura de despolarización. Esto puede ser debido a que las posiciones A se ocupan de forma ordenada en determinadas regiones mientras que en otras se produce de forma desordenada[12]. En la actualidad, se ha generado un interés significativo en el sistema BNT-BT debido a que presenta un contorno de fase morfotrópico (CFM)³ entre sus fases romboédrica y tetragonal [13]. Las cerámicas de BNT-BT son candidatas para aplicaciones en dispositivos de recolección de energía debido a la alta permitividad dieléctrica y al alto valor en su deformación. El efecto de la sustitución del $(\text{Bi}, \text{Na})^{2+}$ con Ba^{2+} contribuye a una disminución de T_c y mejora la densificación y sus propiedades dieléctricas [14].

1.3.2 Sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST)

A temperatura ambiente, el titanato de estroncio, SrTiO_3 (ST) cristaliza en una estructura de perovskita cúbica con grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Los iones Ti^{4+} están coordinados por seis iones O^{2-} , mientras que cada uno de los iones Sr^{2+} está rodeado por cuatro octaedros TiO_6 . Por lo tanto, cada ion Sr^{2+} está coordinado por 12 O^{2-} . Dentro del octaedro TiO_6 , mientras que el enlace entre los orbitales híbridos 2p del oxígeno con los 3d del titanio conduce a un enlace covalente pronunciado, los iones Sr^{2+} y O^{2-} exhiben un enlace de carácter iónico. Por lo tanto, el ST tiene propiedades mezcladas de enlace iónico-covalente. Con la disminución de la temperatura o si se introduce un catión dopante en la red, se produce una distorsión de la simetría cúbica. Las distorsiones se asignan a tres efectos principales: efectos de tamaño, desviaciones de la composición ideal y el efecto

² Son materiales ferroeléctricos caracterizados por: (i) presentar picos anchos en las curvas de permitividad dieléctrica vs temperatura, (ii) los valores de temperatura donde se presentan los valores máximos de la permitividad real (ϵ') y la imaginaria (ϵ'') son diferente, mostrando un comportamiento dependiente de la frecuencia, y (iii) la ley de Curie-Weiss no se cumple para temperaturas alrededor de T_m , de modo que la temperatura donde se presenta la permitividad dieléctrica máxima, que depende de la frecuencia, no puede asociarse con una transición de fase FE-PE.

³ Término usado para referirse a la transición de fase entre fases ferroeléctricas, como resultado de variar la composición o someter el material a presión mecánica; en las proximidades del CFM, la estructura del cristal cambia abruptamente y las propiedades dieléctricas y electromecánicas alcanzan grandes valores.

JahnTeller⁴, es complejo identificar un solo efecto como responsable de la distorsión de la perovskita. El ST tiene tres transiciones de fase al disminuir la temperatura, entre 110K-65K posee simetría tetragonal con grupo espacial I4/mcm, en el rango de 55 K-35 K ortorrómbica y posiblemente romboédrica por debajo de 10 K como lo han reportado algunos investigadores [15]. De hecho, no hay evidencia experimental que confirme con certeza qué estructura exhibe el ST por debajo de 10 K [16].

El BNT forma una solución sólida con el ST que posee un contorno de fase morfotrópico entre las fases romboédrica y tetragonal (o pseudocúbica) a ~ 20 a 30% molar de ST [17]. La adición de ST causa una disminución en la temperatura de despolarización y la temperatura de transición de fase romboédrica-tetragonal [18]. Hiruma y colaboradores encontraron que una composición cercana al CFM a ~28% molar de ST presenta grandes deformaciones [18], estas altas deformaciones parecen ser causadas por un campo eléctrico que induce la transición ferroeléctrico-relaxor [19]. Las altas deformaciones que presentan en el sistema BNT-ST los hacen interesantes para aplicaciones de actuadores.

1.4 La estructura perovskita y el factor de tolerancia

La estructura perovskita ideal tiene una estequiometría ABX_3 , en esta estructura los sitios catiónicos B están coordinados octaédricamente por aniones X. Los octaedros comparten las esquinas para formar una red tridimensional; por otra parte los sitios catiónicos A se encuentran en cavidades cubo-octaédricas con coordinación 12. Las perovskitas muestran un amplio rango de propiedades que incluyen superconductividad ($Ba_{1-x}K_xBiO_3$), magnetorresistencia colosal ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$), ferromagnetismo de electrones itinerantes ($SrRuO_3$), comportamiento multiferroico ($TbMnO_3$), ferroelectricidad ($BaTiO_3$), piezoelectricidad ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) y conductividad iónica ($La_{0.67-x}Li_{3x}TiO_3$, $BaCeO_{3-x}$), entre otras, sin duda las perovskitas representan la familia más importante de óxidos complejos [20]. Además de la flexibilidad estructural mencionada, las perovskitas poseen una considerable flexibilidad composicional; las sustituciones químicas pueden realizarse en los

⁴ El efecto Jahn-Teller se refiere a la distorsión geométrica que reduce la simetría de un cristal debido a la presencia de un estado electrónico degenerado.

tres sitios de la estructura ideal. La sustitución catiónica, puede adoptar disposiciones ordenadas o aleatorias y ha sido usada con éxito para ampliar la familia de perovskitas y la ingeniería de nuevos materiales [20]. Goldschmidt introdujo el concepto de "factor de tolerancia" (t) para describir la consolidación de la estructura perovskita a partir de la interpenetración de dodecaedros y octaedros, es decir, qué tan lejos del empaquetamiento ideal pueden estar los tamaños iónicos para que sean "tolerados" por la estructura perovskita [21]. El factor de tolerancia, t , es calculado mediante la expresión:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

donde R_A , R_B y R_O son los radios iónicos de los cationes A, B y del oxígeno, respectivamente; la estructura perovskita se encuentra para valores del factor de tolerancia t en el intervalo $0,95 < t < 1,0$ [22]. La presencia del catión ubicado en el sitio A, generalmente distorsiona la subred BO_3 con el fin de alcanzar longitudes de enlace A-O óptimas. Cuando esta distorsión es demasiado grande, otras geometrías cristalinas tales como la ortorrómbica y romboédrica se tornan favorables. Si el ion A es muy pequeño para ocupar el volumen disponible, entonces t se hace menor que 1. Como resultado, el octaedro $[BO_6]$ se inclinará con el fin de llenar el espacio y reducir los intersticios de la subred del oxígeno. Para $t < 1$, se observan con frecuencia disposiciones de menor simetría con octaedros BO_6 inclinados, mientras que para $t > 1$ se forman estructuras hexagonales con capas de empaquetamiento compacto hexagonal de cationes A y aniones O^{2-} [23].

1.5 Aplicación de los materiales piezoeléctricos en la recolección de energía

La recolección de energía, también llamada cosecha de energía está relacionada con el hecho de convertir la energía ambiental en energía eléctrica. Normalmente, la energía eléctrica convertida se almacena en un tipo de batería para su posterior uso; sin embargo, no impide que la energía se utilice al mismo tiempo que se convierte. De esta forma, la recolección de energía puede ser una solución como fuente de energía, principalmente en ambientes remotos, inaccesibles u hostiles donde la conexión con la red eléctrica es difícil.

Con frecuencia, estos dispositivos son pequeños, inalámbricos, como los utilizados en la electrónica portátil y redes de sensores inalámbricos [4].

La energía mecánica es un tipo de energía presente en el entorno que puede ser reutilizada, y clasificada, para nuestro interés, en vibraciones y movimientos de "bajo nivel" [2], como es el caso del movimiento periódico, por ejemplo, las pequeñas vibraciones de una máquina, el movimiento al caminar, incluso el movimiento de la circulación sanguínea, para que la conversión energía mecánica-energía eléctrica sea posible, se requiere de un transductor, siendo los más utilizados principalmente son electromagnéticos, electrostáticos y piezoeléctricos [4].

La transducción piezoeléctrica ha recibido gran atención debido a que los materiales piezoeléctricos tienen mayor densidad de potencia y viabilidad para aplicaciones prácticas, que los materiales utilizados en los otros tipos de transductores. Por ejemplo, las salidas de tensión en la recolección de energía electromagnética son típicamente muy bajas y por lo tanto deben amplificarse a un nivel lo suficientemente alto para cargar dispositivos de almacenamiento. En contraste, los captadores de energía piezoeléctricos generan tensiones de salida que pueden utilizarse directamente. En la recolección de energía electrostática, los materiales deben ser sometidos a una tensión externa aplicada para activar el movimiento vibratorio relativo de los elementos del condensador, que genera corrientes eléctricas alternativas. Tales tensiones externas aplicadas son requeridas en la recolección de energía piezoeléctrica [2].

1.6 Síntesis de polvos cerámicos

El tamaño y forma de las partículas, así como sus características superficiales, dependen de la ruta de síntesis utilizada para su obtención. Esto exige conocer con más detalle los métodos de síntesis de polvos cerámicos para garantizar la calidad del producto, y por lo tanto las características del dispositivo final que se fabrique con esta materia prima [24].

Aunque existe gran diversidad de métodos de síntesis, es posible realizar una clasificación general en dos categorías: métodos mecánicos y métodos químicos. Generalmente, los métodos mecánicos se emplean para preparar los polvos que se utilizan en la fabricación de

productos tradicionales. Sin embargo, recientemente, se viene realizando síntesis de polvos finos requeridos en las nuevas tecnologías utilizando métodos mecánicos que involucran molienda por varios días y a una alta velocidad, mecanoquímica.

Los métodos químicos son utilizados para obtener la materia prima requerida por las nuevas tecnologías, por ejemplo, la nanotecnología y los cerámicos avanzados. Los polvos se obtienen de materiales sintéticos o de materias primas naturales las cuales son sometidas a procesos de refinamiento químico [25]. La producción de polvos cerámicos de alta pureza se ha beneficiado con el desarrollo de gran variedad de métodos de síntesis, tales como estado sólido, combustión, coprecipitación, sol-gel, Pechini, síntesis hidrotérmica, entre otros. Los polvos preparados por estas técnicas ofrecen numerosas ventajas que permiten mejorar las propiedades químicas y mecánicas del producto final, tales como: (i) alta reactividad con tamaño de partícula fino, (ii) distribución del tamaño de la partícula controlada, (iii) elevada área superficial, (iv) homogeneidad química y (v) alta pureza. Por lo anterior, dependiendo del método de síntesis utilizado, es posible modificar las características y las propiedades de los materiales para sus posibles aplicaciones tecnológicas [26].

En este trabajo se sintetizaron sistemas basados en BNT por medio de los métodos químicos sol-gel y Pechini, con el fin de determinar el efecto del proceso de síntesis en las propiedades del material cerámico.

1.6.1 Método sol-gel

Uno de los métodos de síntesis ampliamente utilizado para la obtención de polvos cerámicos es el denominado sol-gel, el cual se caracteriza por ser un proceso en fase líquida, muy versátil para obtener materiales cerámicos y vítreos [27]. En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, denominado “sol” a una fase sólida, denominada “gel” [27] [28]. Un “sol” es una suspensión coloidal estable de partículas sólidas muy pequeñas, tal que la fuerza gravitacional es despreciable si se compara con las fuerzas de corto alcance tipo Van der Waals y las relacionadas con la carga

superficial, lo que favorece su dispersión. Por otro lado, un “gel” está constituido por al menos dos fases, entre ellas una red tridimensional interconectada y continua que encierra e inmoviliza una fase líquida continua. Si la red está constituida por partículas coloidales, unidas entre sí, al gel se le denomina “gel coloidal”, pero si está constituida por unidades químicas subcoloidales, se le da el nombre de gel “polimérico” [25].

El resultado de las reacciones del proceso sol-gel depende de varios factores: (i) las diferencias de electronegatividad entre el oxígeno y el metal, afectando el carácter iónico del enlace metal-oxígeno (M-O), el cual se puede predecir utilizando el modelo de carga parcial desarrollado por Livage y colaboradores [29] y (ii) la capacidad de donar o recibir electrones de la cadena alquilo o arilo sobre la estabilidad de los grupos alcoxi. Estos dos factores influyen en la estructura del gel, afectando las velocidades relativas de hidrólisis y condensación y, por tanto, el grado de oligomerización o polimerización. Finalmente, factores físicos como la volatilidad y la viscosidad también pueden afectar la capacidad de los alcóxidos para alcanzar la química sol-gel [30]. Teniendo en cuenta lo anterior, los precursores principalmente usados para la preparación del "sol" son sales inorgánicas o compuestos metal-orgánicos tales como los alcóxidos. En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación, que llevan a la formación de una suspensión coloidal [31]. La transformación posterior de sol a gel permite obtener materiales cerámicos en diversas formas, dependiendo de su aplicación [32].

Mediante el método sol-gel es posible controlar el grado de homogeneidad y la uniformidad de la mezcla de precursores, así como la distribución de tamaño de partícula; además, brinda la posibilidad de obtener formas no tradicionales (fibras, películas delgadas, etc.) con propiedades controladas. Un importante aporte del procedimiento sol-gel es la preparación, a temperatura baja, de materiales puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales [33].

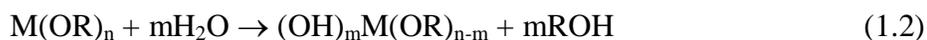
El proceso sol-gel se puede resumir en los siguientes pasos clave: (i) síntesis del "sol" a partir de la hidrólisis y de la condensación parcial de alcóxidos; (ii) formación del gel vía policondensación para formar enlaces metal-oxo-metal (M-O-M) o metal-hidroxi-metal

(M-OH-M); (iii) sinéresis o "envejecimiento" donde la condensación continúa dentro de la red del gel, que se contrae, lo que conlleva a la expulsión del disolvente; (iv) secado del gel para formar un "xerogel" denso mediante el colapso de la red porosa o un aerogel, por ejemplo, mediante secado supercrítico y (v) eliminación de los grupos metal-hidroxi (M-OH) superficiales mediante calcinación a alta temperatura [30].

1.6.1.1 Mecanismo de hidrólisis – policondensación

Los alcóxidos, también llamados alcoholatos, son compuestos de fórmula química $M(OR)_n$, donde M es el catión y OR es un radical proveniente de un alcohol al que se denomina "grupo alcoxi"; los alcoholatos resultan de la reacción directa o indirecta de un metal (M) con un alcohol (ROH). En su mayoría son líquidos solubles en al menos un solvente orgánico, el cual puede provenir de su correspondiente alcohol de origen. Los alcóxidos se consideran los precursores más versátiles para la síntesis por el método sol-gel, debido a su alta reactividad con componentes nucleofílicos (como el agua). Aunque es difícil conocer la fórmula exacta de los alcóxidos, cuando su composición es conocida, el compuesto frecuentemente polimeriza, ya que el oxígeno del grupo alcoxi (OR), cuando se enlaza al metal, puede actuar como un donador del par electrónico para otro metal, es decir, los grupos alcoxi pueden formar directamente puentes entre los diferentes átomos metálicos a nivel del precursor, similar al mecanismo de olación [27].

Los alcóxidos metálicos pueden reaccionar con el agua, reacción que se conoce como hidrólisis, en donde los iones hidroxilo (OH) se unen al átomo metálico (M) desplazando, total o parcialmente, a los ligandos alcoxi (OR) [34]. Este proceso puede representarse mediante la reacción:



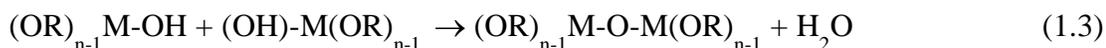
donde M es el metal, OR es el grupo alcoxi y ROH es el alcohol correspondiente.

En el mecanismo de hidrólisis de alcóxidos se presenta una sustitución nucleofílica, donde una molécula de agua ataca al alcóxido independiente de la polimerización del mismo. Si se desea controlar la reacción de hidrólisis del alcóxido, pueden tenerse en cuenta algunos puntos importantes: (i) llevar a cabo la reacción en un ambiente seco; (ii) adicionar una

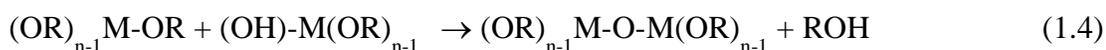
cantidad de agua menor a la requerida estequiométricamente en la reacción; (iii) adicionar un compuesto que acompleje al metal, formando un “nuevo” precursor cuya hidrólisis sea más lenta permitiendo así su control [25].

La velocidad de la hidrólisis depende de la estabilidad del estado de transición, que a su vez depende del poder relativo de dar o recibir electrones del grupo hidroxilo (OH) frente a los grupos alcoxi (OR). Como resultado, las sucesivas etapas de hidrólisis se hacen progresivamente más lentas en condiciones ácidas y más rápidas en condiciones básicas [30].

La reacción de condensación se efectúa entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas, de acuerdo con:



o



La reacción de hidrólisis–condensación entre los alcóxidos lleva a una solución homogénea, excepto si ocurre una policondensación preferencial de uno de ellos. Esta reacción conteniendo los alcóxidos (MOR_n , $\text{M}'(\text{OR})_n$, $\text{M}''(\text{OR})_n$, etc) permite, en el estado líquido la distribución homogénea de los elementos (M, M', M'', etc) a escala molecular, permitiendo así una distribución estequiométrica final [35].

La condensación sigue un patrón similar a la hidrólisis en medio ácido o base, dando lugar a la formación de enlaces de metaloxano. La progresión de las reacciones de condensación depende del grado de hidrólisis que haya ocurrido. Si la hidrólisis está completa antes de que se produzca la primera etapa de condensación, el producto resultante tiene seis sitios para las etapas de condensación subsiguientes. Esto se observa en condiciones básicas, donde las etapas de hidrólisis se hacen progresivamente más rápidas. Las múltiples etapas de condensación dan como resultado pequeños aglomerados altamente ramificados en el “sol” que eventualmente se reticulan para formar un gel coloidal. En condiciones ácidas,

donde la primera etapa de hidrólisis es típicamente la más rápida, la condensación comienza antes de que se complete la hidrólisis [30].

Además de los catalizadores ácido y base, otros factores pueden influir en la velocidad de hidrólisis y condensación y, por tanto, en la estructura del gel. Un factor importante es la presencia de disolventes, ya sea para mejorar la mezcla (muchos alcóxidos metálicos son inmiscibles en agua) o para mejorar la interacción de las moléculas del disolvente con el metal. El agua en sí es importante y la relación de agua/alcóxido puede ajustarse para limitar la hidrólisis. Existen muchos alcóxidos diferentes, y los efectos inductivos y estéricos del grupo R pueden influir en las velocidades de reacción. Finalmente, la presencia de agentes quelantes tales como la acetilacetona puede ser también un método para reducir las velocidades de hidrólisis y condensación, aunque esto adquiere mayor importancia en la química sol-gel de diferentes metales, debido a que también pueden tener efectos estereoquímicos dirigiendo la hidrólisis y la condensación a sitios específicos [30].

1.6.1.2 Gelación

El proceso de gelación se refiere a la formación de un gel, es decir, cuando una suspensión coloidal se rigidiza. La transformación de un sol, o de una solución a gel coloidal o polimérico, respectivamente, dependerá de las condiciones que cumpla, que definirá lo que se denomina “punto de gelación”.

La gelación comienza con la formación de una fase continua, compuesta por una matriz porosa interconectada extendida a todo el volumen de la dispersión coloidal, por lo cual retiene mecánicamente al solvente en su interior a través de fuerzas capilares e interacciones atractivas con la superficie. La matriz es el resultado de la asociación de las partículas primarias del sol, a través de reacciones de condensación originadas por colisiones entre éstas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción como las de Van der Waals y dipolo-dipolo [34], originando agrupaciones o clusters, los cuales siguen uniéndose mediante un proceso que se puede describir con la “teoría de percolación”

[27]. La gelación requiere concentraciones relativamente altas de partículas coloidales en el sol, con el fin de incrementar apreciablemente la densidad de las interacciones descritas; este proceso se evidencia con los cambios reológicos continuos de la dispersión, característicos de esta etapa [34].

Las condiciones del proceso de gelificación influyen sobre la estructura, el volumen y el tamaño de poro del gel. Estas propiedades dependen de diferentes factores como la razón agua/alcóxido, concentración y naturaleza de los alcóxidos, entre otros [35].

1.6.1.3 Envejecimiento

El proceso de envejecimiento de las partículas en el “líquido madre” es una etapa muy importante, debido a que durante su desarrollo se pueden alterar y definir las características de las partículas después de la precipitación. El proceso puede involucrar fenómenos de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros, o transformaciones de fase en el esqueleto sólido o en el líquido. El envejecimiento de un sistema se lleva a cabo después de la formación del gel, generando en su interior posibles modificaciones en las características y propiedades de las partículas primarias después de su crecimiento. Además, también puede generar cambios en la morfología y en la estructura cristalina de las partículas [27]. El envejecimiento de un material puede darse de dos formas: (i) natural o (ii) artificial. El envejecimiento natural se da a condiciones ambientales, de manera que sus propiedades no se ven afectadas. En el envejecimiento artificial, la temperatura activa la difusión de masa; la temperatura se incrementa hasta un valor que no promueva la recristalización del material. Así, el envejecimiento artificial acelera el mecanismo de difusión, teniendo tiempos más cortos para el abatimiento de la metaestabilidad [10].

1.6.1.4 Secado

El proceso de secado del gel es clave en la obtención de materiales cerámicos; consiste en la eliminación del líquido que permanece en el interior de la red sólida, esto puede llevarse a cabo de dos maneras: (i) aprovechando la sinéresis del sistema o (ii) mediante tratamiento

térmico, ambos se desarrollan con el fin de favorecer la evaporación del líquido, ocasionando deformación de la red y el transporte del líquido a través de los poros. Si el proceso de secado se lleva a cabo favoreciendo la eliminación del líquido a condiciones normales, en el interior del sistema se producen presiones capilares originando la contracción del gel; a este gel seco se le denomina “xerogel”, tal que su volumen original puede llegar a reducirse de 5 a 10 veces [27]. Mientras que, si el secado se lleva a cabo sometiendo el sistema a tratamiento térmico, el producto obtenido se denomina “aerogel”.

1.6.2 Método Pechini

El método de precursor polimérico – Pechini, que lleva el nombre del autor de la patente original, se basa en los principios de la química sol-gel que implican ligandos quelantes de moléculas pequeñas en donde el paso inicial es formar una solución homogénea de complejos metal/citrato, para convertir la mezcla en una red polimérica covalente que atrapa los iones metálicos. La razón del método es retrasar la descomposición térmica de la matriz orgánica con el fin de proporcionar más control sobre el producto cerámico en crecimiento [30].

El método Pechini se lleva a cabo en un medio líquido, en donde la reacción fundamental utilizada es la transesterificación entre el citrato y el etilenglicol [30]. Se conforma por un polialcohol como el etilenglicol y un ácido carboxílico, generalmente ácido cítrico, solución en la que un amplio rango de sales metálicas pueden ser disueltas. La presencia simultánea del polialcohol y el ácido carboxílico, facilita el proceso de poliesterificación. Esta técnica se basa en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos [36].

El polialcohol (etilenglicol) se adiciona para establecer enlaces entre los quelatos por una reacción de poliesterificación, resultando la gelación de la mezcla de reacción. Después que la mezcla de reacción es secada, el gel obtenido es calentado para iniciar la pirólisis de las especies orgánicas, resultando en aglomerados de partículas submicrométricas de óxidos.

La ventaja del método Pechini se encuentra en la eliminación del requisito de que los metales involucrados formen adecuados complejos hidróxidos. Los agentes quelantes tienden a formar complejos estables con una variedad de metales dentro de amplios rangos de pH, permitiendo una síntesis relativamente fácil de óxidos de considerable complejidad [37] [38].

En comparación con el proceso sol-gel tradicional, en donde el metal es por sí mismo una parte integral del gel, en el método Pechini esta red se forma por la esterificación del agente quelante y el polialcohol. Los iones metálicos son esencialmente atrapados en la matriz orgánica, estando débilmente enlazados. Las partículas obtenidas después de la calcinación son siempre esféricas o casi esféricas, pudiéndose generar aglomeración durante la sinterización [39]. Los factores que necesitan ser considerados en este proceso son: (i) el solvente; (ii) la temperatura; (iii) los precursores; (iv) los catalizadores; (v) el pH; (vi) los aditivos y (vii) la agitación mecánica; los cuales pueden afectar la cinética, las reacciones de crecimiento e hidrólisis y las reacciones de condensación. El solvente influye en la cinética y conformación de los precursores y el pH en las reacciones de hidrólisis y de condensación [40].

La unión de citrato a iones metálicos depende del pH de la solución, con un pH bajo se obtiene como resultado la protonación del citrato y a un pH alto se expone la precipitación de hidróxidos metálicos. El control del pH en el método Pechini es por lo tanto muy importante para controlar la homogeneidad del gel y el tamaño de partícula del producto final. Muchos autores sugieren optimizar el pH de la solución inicial de metal citrato usando amoníaco, hidróxido de amonio u otras bases [30]. Las condiciones ácidas favorecen la hidrólisis, lo que permite que todas o casi todas las especies hidrolizadas sean formadas antes de iniciar la condensación, además la densidad de los enlaces de entrecruzamiento es baja, llevando a la formación de un producto final denso al colapsar el gel. Por el contrario, las condiciones básicas favorecen la reacción de condensación, iniciando antes de que la hidrólisis se complete. El pH también afecta el punto isoeléctrico influyendo en la aglomeración y en el tamaño de partícula. A causa de que estas reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente, es necesario el tratamiento térmico para lograr el estado cristalino deseado. Debido a que las partículas sintetizadas son amorfas o

metaestables, el calentamiento/sinterización se puede llevar a cabo a temperaturas menores de las requeridas en reacciones convencionales de estado sólido [40].

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea sintetizar. Utilizando este método se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes, con las siguientes características: (i) alta pureza del producto, semejante a la de los materiales de partida, (ii) homogeneidad química y (iii) tamaño de partícula pequeño.

1.7 Procesamiento para la obtención de piezas cerámicas

1.7.1 Prensado uniaxial

En el prensado uniaxial, el polvo es compactado en una matriz metálica mediante presión aplicada en una sola dirección. La pieza conformada toma la forma de la matriz y de la superficie a través de la cual se aplica la presión. El procedimiento que se lleva a cabo para realizar el prensado uniaxial es el siguiente: (i) la cavidad del molde se llena con polvo; (ii) el polvo es compactado por medio de presión aplicada en la parte superior; (iii) la pieza compactada es expulsada por la acción de un pistón inferior; (iv) el alimentador empuja la pieza compactada [41].

1.7.2 Colado de barbotina

De todas las técnicas de conformado a partir de suspensiones, la más empleada y más conocida es la de colado en molde permeable (slip casting). Este proceso presenta importantes ventajas con respecto a los métodos de prensado, extrusión, etc., ya que, además de conducir a mayor homogeneidad microestructural, permite obtener piezas de simetría compleja y forma casi definitiva, reduciendo el mecanizado. Además,

normalmente se realiza en agua, con las ventajas que ello conlleva, y no requiere grandes inversiones en equipo [42].

En el método de slip casting, la consolidación de partículas se logra a medida que el líquido fluye a través de un medio poroso bajo un gradiente de presión, esto se lleva a cabo mediante la conformación de una barbotina, es decir una suspensión de partículas coloidales conformada por polvos cerámicos dispersados en un líquido inmisible que en general es agua. En el slip casting, la barbotina se vierte en un molde poroso de yeso; esta barbotina debe tener fluidez y viscosidad suficientemente baja para fluir con facilidad hacia el molde. El arrastre de aire puede ser un problema importante durante el proceso, el producto en verde, se somete posteriormente a tratamiento térmico [43], para dar a la muestra la suficiente resistencia mecánica que permita manipularla y caracterizarla.

1.8 Sinterización

Casi todos los cuerpos cerámicos conformados deben ser quemados a elevada temperatura para producir una microestructura con las propiedades deseadas. Esta etapa es conocida como proceso de sinterización, la cual puede ser definida como un proceso térmicamente activado, en el cual ocurren: reducción de tamaño o remoción de poros entre partículas primarias, formación de cuellos entre partículas adyacentes, retracción del cuerpo y crecimiento de los granos. La fuerza motriz que promueve el proceso de sinterización es la reducción de la energía superficial, que está directamente relacionada con el área superficial de las partículas. Cuando las partículas en polvo son colocadas en un molde, el área superficial es relativamente grande si se compara con el área superficial de un cuerpo denso de igual volumen aparente. Cuanto menor es el tamaño medio de las partículas, mayor será el área superficial y también mayor será la fuerza motriz en el proceso de sinterización [44].

La etapa inicial comienza con el crecimiento de los cuellos; este proceso es iniciado con la formación de los contactos durante la compactación, seguido por la formación y crecimiento de los cuellos, hasta el punto en que estos comienzan a unirse disminuyendo

los espacios entre las partículas, resultando en la retracción de la muestra compacta. En la etapa intermedia, son determinadas las propiedades del compacto. Ella es caracterizada por la forma redonda de los poros, la densificación y crecimiento del grano, lo que pasa simultáneamente; en esta etapa, ocurre el mayor grado de retracción del cuerpo. La sinterización dependerá de parámetros tales como: difusividad de las vacancias, tamaño, forma, empaquetamiento de las partículas, y de la química de los dopantes que aumentan el flujo de vacancias de las especies de lenta difusividad. La densificación está acompañada por difusión del volumen y del contorno de grano; los poros comienzan a disminuir y se cierran, y aquellos que están localizados en los contornos de grano desaparecen más rápido que los aislados [44].

Existe un momento en que los poros se cierran, disminuyendo rápidamente de tamaño hasta la aniquilación, en esa etapa, ocurre poca retracción del cuerpo. Los contornos de grano poseen estructura amorfa, en cuanto los granos poseen estructura cristalina; por ese motivo, la difusión por los contornos de granos es más rápida que en el interior de los granos, es en esta etapa final de sinterización que ocurre el crecimiento de los granos [44].

1.9 Caracterización de materiales

1.9.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier – FTIR

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. La región del espectro infrarrojo comprende radiación con números de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} o longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones, infrarrojo: (i) cercano, (ii) medio y (iii) lejano [45].

El espectro de infrarrojo de un compuesto es una representación gráfica de los valores de longitud de onda (μm) o número de onda (cm^{-1}) ante los valores de % de transmitancia (%T). La absorción de radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada, origina

un descenso en el %T, lo que se pone de manifiesto en el espectro en forma de una banda de absorción [45].

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR pasa a través de la muestra, parte de la radiación es absorbida por el material y otra parte es transmitida; el espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular. Los enlaces moleculares vibran a varias frecuencias dependiendo de los elementos y tipos de enlace presentes; para un enlace dado, existen varias frecuencias específicas en los cuales estos pueden vibrar. De acuerdo a la mecánica cuántica, estas frecuencias corresponden al estado base (bajas frecuencias) y a varios estados excitados (altas frecuencias). La causa que origina un aumento en la frecuencia de vibración molecular radica en la excitación de los enlaces a medida que estos absorben la energía de la radiación emitida. La transición dada entre dos estados de energía (determinados por la longitud de onda) o más exactamente la diferencia de energía entre estos estados (usualmente estado base E_0 y primer estado excitado E_1) viene dada por la siguiente expresión [46]:

$$E_i - E_0 = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.5)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de la radiación emitida. La energía correspondiente a las transiciones dadas entre los estados de vibración molecular esta aproximadamente entre 1 a 10 kilocalorías/mol, el cual corresponde a la región de infrarrojo del espectro electromagnético.

1.9.2 Espectroscopia Raman

Esta técnica se ha convertido en una herramienta analítica popular tanto para la caracterización de materiales como para la identificación biológica y química, debido a que sus señales resultan del cambio de la energía vibracional de la molécula excitada proporcionando un medio factible para la identificación de la “huella dactilar” molecular [47]. A diferencia de la absorción en el infrarrojo que requiere un cambio en el momento dipolar; en la dispersión Raman se necesita una distorsión momentánea de los electrones

distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En esta forma distorsionada, la molécula esta temporalmente polarizada, es decir, se produce de manera momentánea un dipolo inducido que desaparece cuando hay relajación y reemisión [45]. El momento dipolar inducido tiene la siguiente expresión:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \quad (1.6)$$

Por lo tanto el momento dipolar inducido está en función de la frecuencia de vibración de la molécula (ν_v) y de radiación incidente (ν_{ex}); donde α_0 es la polarizabilidad del enlace a una distancia internuclear de equilibrio, E_0 es la amplitud del campo eléctrico y r_m representa la separación internuclear máxima en relación con la posición de equilibrio.

El primer término de la ecuación (1.5) representa la dispersión Rayleigh, que tiene lugar en la frecuencia de excitación, ν_{ex} . El segundo y el tercer término corresponden, a la dispersión inelástica de la luz: dispersión Raman. El segundo término corresponde a una energía más alta de la radiación dispersada, en comparación con el haz incidente (dispersión Anti-Stokes), mientras que el último término representa una disminución de la frecuencia (dispersión de Stokes). Normalmente, en un espectro Raman, la intensidad se representa como una función del número de onda de Raman, ω , expresado en cm^{-1} , que está relacionado con la diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la radiación electromagnética incidente. Los espectros Raman de muestras sólidas se obtienen al llenar una pequeña cavidad o un capilar con la muestra finamente pulverizada, sobre la cual se enfoca la fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja, en una pequeña zona de la muestra. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado [45].

1.9.3 Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X se usa frecuentemente en la caracterización de polvos. La energía de las ondas electromagnéticas usadas es de varios miles de electronvoltios, en

la mayoría de los casos la fuente de rayos X es la radiación $K\alpha$ característica, la cual se origina cuando los electrones de alta energía interactúan con un blanco de cobre (8.05 keV, 0.154 nm); por lo tanto, la radiación puede penetrar los sólidos e interactuar con su estructura interna. Como resultado, la dispersión esférica de los rayos X de cada uno de los átomos del sólido se combina, generando efectos de difracción. Si la muestra en polvo es de composición nanométrica, las partículas cristalinas se orientan aleatoriamente en un determinado plano cristalino que coincide con el haz incidente en un ángulo θ , generando interferencia constructiva; un conjunto de estos planos (0.1 a 10% de los cristalitos irradiados), genera una señal en el detector. El ángulo en el cual el detector recibe esta señal de interferencia es también θ , y da la correspondiente distancia interplanar, d , de la red mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.7)$$

Dónde: n es un número entero llamado orden de reflectancia, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, y θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de reflexión. La distancia interplanar es característica de cada red, y por lo tanto, permite identificar la fase y estructura cristalina, así como la composición atómica [48].

1.9.3.1 Análisis Williamson- Hall (W-H)

El ancho del pico de Bragg es una combinación de efectos dependientes tanto del instrumento como de la muestra. Para eliminar el efecto asociado al instrumento se refina el difractograma obtenido con un patrón de calibración del equipo. El ancho de un pico de difracción puede escribirse como [49].

$$\beta_D^2 = \left[\beta_{medido}^2 - \beta_{instrumental}^2 \right] \quad (1.8)$$

$$D = \frac{k \lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (1.9)$$

Siendo (1.7) la conocida ecuación de Scherrer.

Las imperfecciones cristalinas y la distorsión de la red, induce ensanchamiento de los picos, estos parámetros están relacionados por la expresión $\varepsilon \approx \frac{\beta_s}{\tan \theta}$. La ecuación de Scherrer

sigue una dependencia $\frac{1}{\cos \theta}$ pero no con la $\tan \theta$ como aparece en el método W-H. Esta

diferencia radica en que ambas causas microestructurales: tamaño del cristalito y las microdeformaciones simultáneamente influyen en el ancho del pico de difracción.

Para las diferentes posiciones de θ , un análisis W-H permite separar las contribuciones del tamaño del cristalito y las microdeformaciones, utilizando las siguientes relaciones:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad (1.10)$$

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k \lambda}{D \cos \theta} \right) + 4\varepsilon \tan \theta \quad (1.11)$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k \lambda}{D} \right) + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1.12)$$

Donde λ es la longitud de onda de rayos X, β es el ancho total a la intensidad media (FWHM), θ el ángulo de Bragg, ε la deformación y D el tamaño del cristalito [50], FWHM fue calculada de los parámetros obtenidos mediante el refinamiento. Una gráfica de $\beta \cos \theta$ vs. $4 \sin \theta$ proporciona los datos para encontrar ε de la pendiente de la recta y D de su intercepto con el eje “y”.

1.9.4 Microscopia electrónica de barrido – MEB

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. El haz genera la emisión de nuevos electrones de la superficie de la muestra, que, de modo análogo a un tubo de rayos catódicos, genera una imagen que puede ser analizada, dando así, información morfológica

y topográfica de la superficie del sólido. Para la obtención de las imágenes, se utilizan dos tipos de señales distintas: la proveniente de los electrones electrodispersados (backscattered electrons – BSE) y la de los electrones secundarios (secondary electrons – SE), siendo, cada señal, resultado de una forma de interacción específica entre el haz de electrones incidente y el emitido por la muestra, pudiendo ser responsables por diferentes tipos de contraste y de información del material. Las señales se pueden catalogar de acuerdo a si son influenciadas principalmente por dispersión elástica o inelástica [51].

Los electrones retrodispersados son generados debido a la dispersión elástica y son electrones re-emergentes de la muestra. Esos electrones surgen de la dispersión elástica cuando la trayectoria de los electrones cambia más de 90° de la dirección inicial de movimiento; así ellos retroceden, en el mismo hemisferio que contiene el haz original. Los electrones retrodispersados proporcionan datos relacionados con las diferencias de número atómico dentro y entre las partículas. La imagen es obtenida de los electrones usados para bombardear la muestra. Un porcentaje de esos electrones primarios experimenta cierto número de colisiones dentro de la muestra para, posteriormente, volver a surgir en la superficie de esta. El número de electrones retrodispersados que re-emergen es controlado por el número de colisiones, ocurridas, que, a su vez, son controladas por el número atómico de los elementos que componen la muestra. El contraste de imagen obtenido a través de los electrones retrodispersados (BSE) es utilizado para una mejor detección de las fases existentes, una vez que esta señal proporciona un contraste de imagen en función de la diferencia de número atómico. Cuanto menor es el número atómico de una determinada fase, menor será la emisión de electrones de esta región, obteniéndose en la imagen una región más oscura. Análogamente, cuanto mayor es el número atómico, mayor es la emisión de electrones, y más clara se presentará esta región [51].

1.9.5 Propiedades dieléctricas

En las aplicaciones electrónicas son convenientes altos valores de la constante dieléctrica relativa, mientras que en los problemas de aislamiento eléctrico se necesitan valores bajos de la constante dieléctrica relativa y del factor de pérdidas. La constante dieléctrica relativa de un material es la razón, adimensional, entre la capacitancia de un condensador que tenga

como dieléctrico el material y la capacitancia de un condensador, geoméricamente equivalente, que tenga como dieléctrico el aire. La capacitancia y la tangente del ángulo de pérdidas ($\text{tg}\delta$) o factor de pérdidas, son cantidades medibles que reflejan los mecanismos de la polarización [52].

Capítulo 2

Metodología

El presente capítulo describe la metodología empleada para la síntesis mediante los métodos sol gel y Pechini de los polvos cerámicos de los sistemas $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) y $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST) para diferentes valores de x : (i) Para el sistema BNT-BT, $x=0.03, 0.06, 0.09, 0.12$; (ii) Para el sistema BNT-ST, $x=0.23, 0.26, 0.29$. Con el fin de garantizar la obtención de la fase deseada para cada uno de los sistemas, se variaron parámetros como temperatura y tiempo de calcinación. Finalmente, los polvos cerámicos se procesaron mediante: (i) prensado uniaxial y (ii) colado para la obtención de placas, con el fin de obtener piezas cerámicas óptimas para la caracterización de sus propiedades eléctricas.

2.1 Síntesis de polvos cerámicos

La síntesis de los sistemas $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) y $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST), se llevó a cabo por medio de los métodos sol gel y Pechini, con el fin de observar la influencia del método en la estructura, la microestructura y en las propiedades eléctricas de los polvos cerámicos obtenidos. En las tablas 2.1 y 2.2 se describe la nomenclatura de todas las concentraciones sintetizadas, para cada uno de los sistemas.

Tabla 2.1. Nomenclatura del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT)

Sistema	X	Porcentaje (%)de BT	Nomenclatura
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.00	0	BNT
$0.97\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.03\text{BaTiO}_3$	0.03	3	BNT-3BT
$0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$	0.06	6	BNT-6BT
$0.91\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.09\text{BaTiO}_3$	0.09	9	BNT-9BT
$0.88\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.12\text{BaTiO}_3$	0.12	12	BNT-12BT

Tabla 2.2. Nomenclatura del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST)

Sistema	X	Porcentaje (%)de ST	Nomenclatura
$\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	0.00	0	BNT
$0.77\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.23\text{SrTiO}_3$	0.23	23	BNT-23ST
$0.74\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.26\text{SrTiO}_3$	0.26	26	BNT-26ST
$0.71\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.29\text{SrTiO}_3$	0.29	29	BNT-29ST

2.1.1 Método sol gel:

Para la síntesis de los sistemas BNT-BT y BNT-ST mediante el método Sol-gel, se inicia disolviendo los precursores (Figura 2.1) en agua destilada, en agua acidulada (con ácido nítrico 2M) o en ácido nítrico, según corresponda, con el fin de garantizar una mayor homogeneidad de cada uno de los precursores en la solución precursora de los polvos cerámicos.

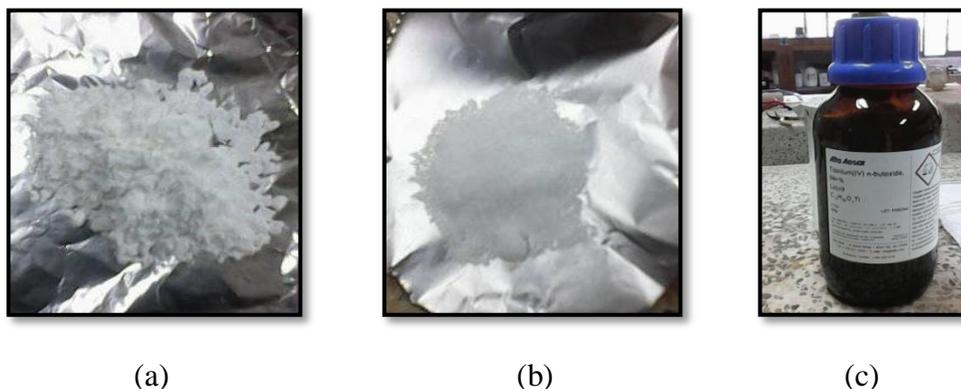


Figura 2.1 Precursores del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: a) Nitrato de bismuto; b) Nitrato de sodio; c) n- butóxido de titanio (IV)-TBT.

Los reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis, son lo que se registran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Reactivos usados para síntesis por método Sol gel

Reactivo	Fórmula química	Marca	Pureza
Nitrato de bismuto	$\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$	Merk	99.0%
Nitrato de sodio	NaNO_3	Merck	99.5%
Nitrato de bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Baker Analyzed	99.8%
Nitrato de estroncio	SrNO_3	Aldrich	99.9%
n-butóxido de titanio (TBT)	$\text{Ti}(\text{OBU})_4$	Alfa Aesar	99.0%

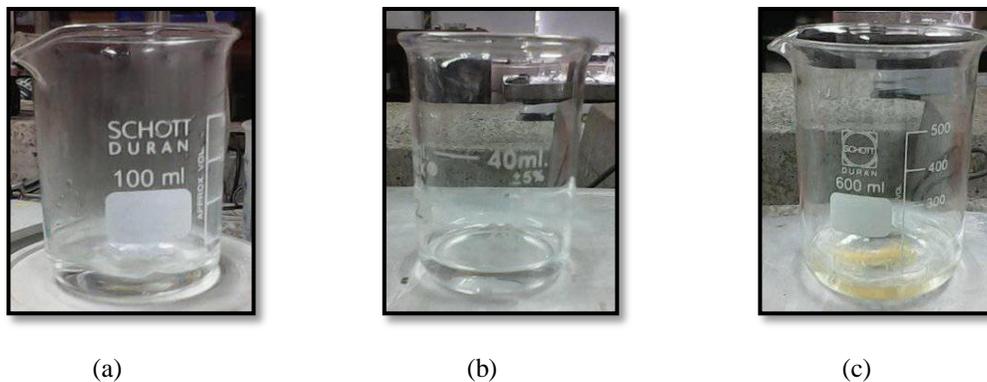


Figura 2.2 Solubilidad de precursores del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: a) Solución 1: nitrato de bismuto + ácido nítrico; b) Solución 2: nitrato de sodio + agua; c) Solución 3: Eanol + n-butóxido de titanio (IV).

Una vez disueltos los precursores, se mezclan las soluciones 1 y 2 en agitación constante y se deja agitando durante 10 minutos para garantizar la interacción de los iones, esta mezcla se adiciona muy lentamente a la solución 3 (figura 2.2c), obteniéndose la solución final, que se deja en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas; pasado este tiempo, se somete a envejecimiento a una temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas.



Figura 2.3 Mezcla de precursores del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: a) Soluciones 1 y 2; b) Solución final.

La muestra obtenida se somete a un proceso de molienda usando un mortero de ágata, con el fin de obtener el tamaño de polvo más fino posible. Finalmente, los polvos obtenidos se calcinan a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con el fin de favorecer la fase deseada del material y eliminar compuestos orgánicos y fases espurias presentes en la muestra.

2.1.2 Método Pechini:

Para la síntesis de los sistemas BNT-BT y BNT-ST mediante el método de precursor polimérico planteado originalmente por M. Pechini [53], se efectuaron algunas modificaciones al método original: (i) los precursores (figura 2.4) se disolvieron en agua destilada, en agua acidulada (con ácido nítrico) o en ácido nítrico (según corresponda) con el fin de garantizar una mayor homogeneidad de cada uno de los precursores en la solución final, y (ii) la adición de una base débil al sistema, en este caso hidróxido de amonio (NH_4OH) para llevar la solución inicialmente ácida, a un pH básico.

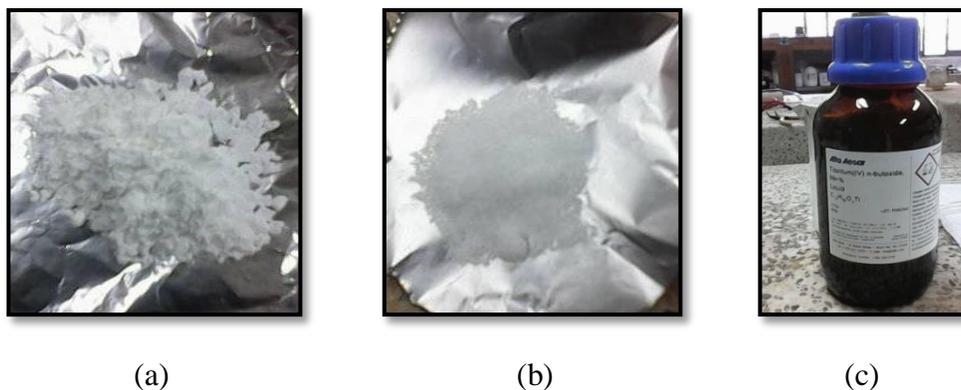


Figura 2.4 Precursores del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: a) Nitrato de bismuto; b) Nitrato de sodio; c) n- butóxido de titanio (IV)-TBT

Los reactivos y combustibles empleados se registran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Reactivos usados para la síntesis por el método Pechini

Reactivo	Fórmula química	Marca	Pureza
Nitrato de bismuto	$\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$	Merk	99.0%
Nitrato de sodio	NaNO_3	Merck	99.5%
Nitrato de bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Baker Analyzed	99.8%
Nitrato de estroncio	SrNO_3	Aldrich	99.9%
n-butóxido de titanio (TBT)	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	Alfa Aesar	99.0%
Etilenglicol	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fisher scientific	99.9%
Ácido cítrico monohidratado	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Panreac	99.5%

Inicialmente, se realiza la mezcla de los combustibles, ácido cítrico y etilenglicol en relación molar 1:4 a una temperatura de 70°C (solución 1), con el fin de facilitar la

formación de una red polimérica mediante la formación del enlace éster entre los grupos ácido y los grupos hidroxilo. Una vez formada la red polimérica, se deja reposar hasta alcanzar la T_{ambiente} .

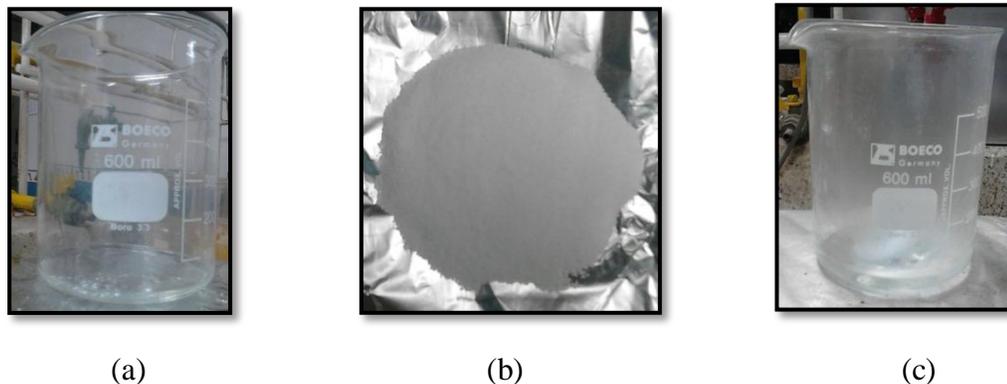


Figura 2.5 Mezcla de combustibles: a) Etilenglicol; b) ácido cítrico; c) Solución 1: ácido cítrico + etilenglicol

De manera simultánea, se solubilizan los precursores de manera independiente en ácido nítrico o en agua destilada según corresponda (figura 2.6).

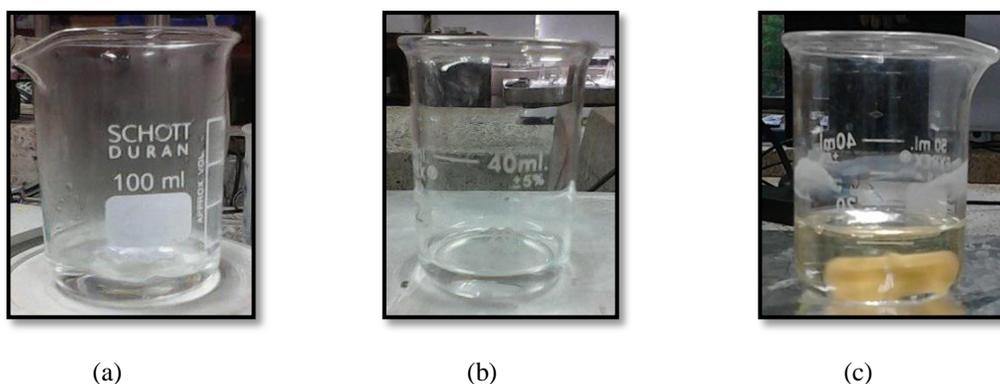


Figura 2.6. Solubilidad de precursores del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: a) Solución 2: nitrato de bismuto + ácido nítrico; b) Solución 3: nitrato de sodio + agua; c) Solución 4: Etanol + n-butóxido de titanio (IV).

Posteriormente, se adiciona cada uno de los precursores previamente disueltos a la solución 1 (figura 2.7), teniendo en cuenta el orden de mezcla: Bi/Sr ó Ba/Na/TBT, la cual está en función de la solubilidad de los precursores.



Figura 2.7 Mezcla de combustibles y precursores del sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

Al realizar este paso se observa que la solución se torna traslúcida con la adición de cada precursor, la mezcla se mantiene en agitación para garantizar la solubilidad. A continuación, se procede a controlar el pH de la solución formada anteriormente, agregando volúmenes de 0.3 mL de NH_4OH a la solución que se encuentra en agitación y midiendo el pH después de cada adición, en el proceso se utiliza un dosificador (Figura 2.8).

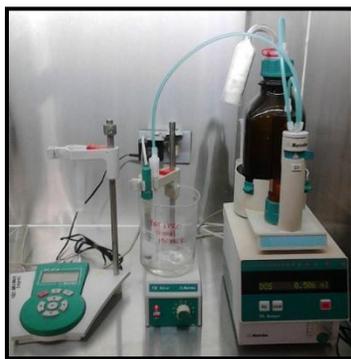
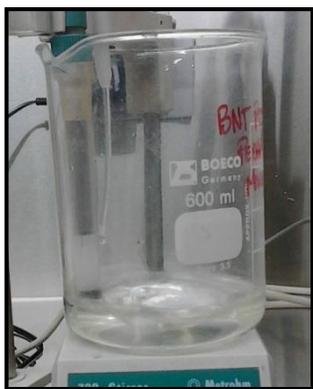


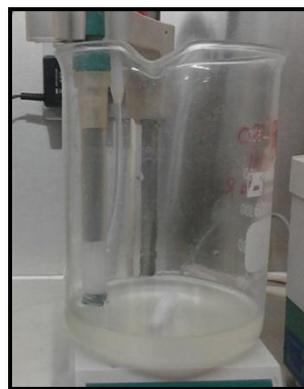
Figura 2.8 Dosificador utilizado para la adición del NH_4OH

En este paso se observa que al aumentar el valor de pH hasta el pH de saturación (pH 9.0), la solución se torna turbia (figura 2.9). Para obtener la resina, la solución a pH de saturación se somete a calentamiento a una temperatura de 110°C , al aumentar el tiempo de calentamiento la solución toma una tonalidad oscura que se hace más evidente con la formación de una resina de alta viscosidad (figura 2.10), el proceso se realiza con agitación para disminuir el tiempo de evaporación de la solución. Una vez formada la resina polimérica, se coloca en un horno a una temperatura de 300°C durante 2 horas, lo que

conlleva a su degradación, logrando la distribución de los iones metálicos de manera más uniforme, permitiendo la formación de la estructura cristalina del sistema (figura 2.11).



(a)



(b)

Figura 2.9 Cambios de la solución a pH de saturación con la adición de NH_4OH .



Figura 2.10 Formación de la resina polimérica a 110°C .



Finalmente, la resina se somete a un proceso de molienda usando un mortero de ágata, con el fin de obtener un tamaño de polvo más fino y se lleva a calcinación a 1000°C, para eliminar restos de material orgánico, agua adsorbida en la resina y favorecer la formación de la fase deseada del material.

2.2 Procesamiento cerámico

Para realizar la caracterización eléctrica de las muestras, los polvos cerámicos deben ser sometidos a un proceso de conformado, que se realizó por dos técnicas diferentes, el prensado uniaxial y la obtención de compositos en forma de placas y discos.

2.2.1. Prensado Uniaxial

Muestras cerámicas. Los polvos cerámicos obtenidos por los métodos sol-gel y Pechini se procesaron mediante prensado uniaxial previamente molidos con bolas de zirconia, con el fin de obtener piezas cerámicas en verde con la resistencia mecánica suficiente que permitiera su sinterización, requisito necesario para la caracterización eléctrica. Para llevar a cabo el prensado uniaxial, se tomaron 0.3 gramos de muestra en polvo previamente macerada en un mortero de ágata, y se adicionaron dentro de un troquel con un diámetro de ~10 mm, distribuyendo uniformemente antes de someter los polvos a presión. Las piezas cerámicas en verde con forma cilíndrica son obtenidas al colocar la muestra bajo una presión de 1250 MPa por un tiempo de 3 min.

Materiales compuestos. Para la fabricación de los materiales compuestos, se usaron los polvos cerámicos sintetizados por los métodos de Sol-gel y Pechini con la fase cristalina adecuada, los cuales se sometieron a un proceso de molienda en un molino de bolas durante aproximadamente 24 horas, para esto se adicionan los polvos cerámicos sintetizados con etanol en un recipiente de plástico y se agregan bolas de zirconia de 5mm de diámetro aproximadamente, el recipiente es sellado para llevar al molino, logrando así una mayor disminución del tamaño de partícula y a su vez una mayor uniformidad. Pasadas las 24 horas de molienda, se pasa el contenido a un beaker asegurándose de no dejar residuos de muestra en el recipiente plástico, para lo cual se hacen lavados con etanol, el cual será

evaporado mediante el calentamiento de la muestra a una temperatura de 70°C hasta evaporarlo completamente. Para la fabricación de los discos, a la muestra seca obtenida se agrega una cantidad de PVDF (30%, 50% y 70%) y se somete nuevamente a proceso de molienda con bolas de zirconia durante aproximadamente 24 horas, como se describió anteriormente. Después de evaporado el solvente y obtenida la muestra seca, se somete a la formación de discos mediante el proceso de prensado uniaxial descrito anteriormente. Los discos obtenidos se someten a un tratamiento térmico a 170°C.

2.2.2 Obtención de compositos en forma de placas

Para la obtención de compositos en forma de placas, se siguió el mismo proceso de molienda de los polvos cerámicos sintetizados descrito anteriormente hasta obtener el material seco con mayor uniformidad y un tamaño de partícula menor. Una vez obtenidos los polvos secos, se procede a la fabricación de las placas (PVDF-polvos cerámicos). Para esto, se disuelven en 20 mL de Dimetilsulfóxido (DMSO) el 15% p/p de PVDF y 80 mL de acetona, esta solución se somete a calentamiento a una temperatura de 40°C durante 30 minutos con agitación constante. Cuando la solución se presenta homogénea y translúcida, se agrega lentamente la fracción de polvo cerámico correspondiente y se deja en agitación constante durante 30 minutos, pasado este tiempo, la solución final se deposita en una caja de Petri y se somete a calentamiento a una temperatura de 60°C durante 3 días. Este proceso se realizó para fracciones de volumen de los polvos cerámicos de 10%, 20% y 30%.

La fracción de volumen de los polvos cerámicos se calculó utilizando la siguiente relación [54]:

$$V_f = \frac{W_f}{W_f + W_m (\rho_f + \rho_m)} \quad (2.1)$$

Dónde:

V_f : Es la fracción volumétrica de los polvos cerámicos de los sistemas en estudio.

W_f : Es la fracción en peso de los polvos cerámicos en estudio.

ρ_f : Es la densidad de los polvos cerámicos en estudio.

W_m : Es la fracción en peso de la matriz polimérica (PVDF).

ρ_m : Es la densidad de la matriz polimérica (PVDF).

2.3 Caracterización de polvos cerámicos y muestras densificadas

2.3.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo de transmitancia presentados en este trabajo, se obtuvieron usando el espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR, del programa de Química de la Universidad del Cauca (figura 2.12). La obtención del espectro de transmitancia de las muestras en polvo de los sistemas: $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) y $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.0, 0.23, 0.26, 0.29$), por esta técnica requiere de la elaboración de pastillas conformados con el polvo a analizar y KBr, un compuesto ópticamente transparente. Para la elaboración de la pastilla, se muele una pequeña fracción del polvo cerámico en un motero de ágata junto con el KBr en polvo. Posteriormente, la mezcla molida se distribuye en el interior de un troquel de manera uniforme y se prensa para obtener una delgada pastilla que se expone a la radiación infrarroja en el espectrómetro.



Figura 2.12 Espectrómetro Nicolet™ iS™ 10 FT-IR. Rango óptimo: $7800\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ (con divisor de haz de KBr para infrarrojo medio).

2.3.2 Espectroscopia Raman

Los espectros de dispersión Raman de las muestras de estudio son obtenidos con un analizador Raman EZRaman-N (Enwave Optronics) acoplado a un microscopio Leica

DM300, usando una fuente de excitación láser de longitud de onda de 532 nm, el tiempo de integración fue de 10 segundos para cada espectro a 32 % de potencia; este equipo pertenece al grupo de Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. Para la medición, se coloca la muestra sobre un portaobjeto previamente cubierto con papel aluminio, y se presiona para obtener una superficie homogénea. Posteriormente el portaobjeto con la muestra se ubica en el microscopio, donde la superficie de la muestra es observada con un lente de 40X, esta observación es realizada con una cámara de video acoplada en el microscopio y que está conectada a un computador. Observada la superficie de la muestra, el microscopio con la fuente de excitación laser se cubre para evitar la entrada de radiación, y se inicia la medida.

2.3.3 Deconvolución

El proceso de deconvolución permite realizar un análisis cualitativo y semicuantitativo de las bandas obtenidas en los espectros de infrarrojo y raman utilizando el software Fityk 0.9.8, un programa usado para el procesamiento de datos y mejoramiento de curvas no lineales [55]. Para los espectros de infrarrojo, el proceso se realizó tomando el espectro en modo de absorbancia y seleccionando la región de número de onda entre 400 y 1000 cm^{-1} . La función matemática, seleccionada para llevar a cabo la reconstrucción del espectro infrarrojo original fue la función Pearson 7. La estrecha relación entre los datos experimentales y el modelo bajo los parámetros elegidos se obtiene mediante el valor más bajo de la función de mérito: WSSR (suma ponderada de los residuos cuadrados o Chi cuadrado), que se pueda obtener. El menor valor de WSSR indica los parámetros con el mejor ajuste, y determina la confiabilidad de la deconvolución y por lo tanto de las bandas que componen el espectro en el modelo.

2.3.4 Difracción de rayos X

Los polvos cerámicos de BNT con incorporación de BT y ST obtenidos por los método sol gel y Pechini, fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance (figura 2.13) del Instituto Interdisciplinario de la Ciencia,

de la Universidad del Quindío. Para el análisis, la muestra es distribuida uniformemente sobre el portamuestra, que tiene una profundidad ~ 1 mm, donde es presionada suavemente para generar una superficie homogénea. Posteriormente, el portamuestras es llevado al difractor y se coloca sobre el tren que soporta las muestras; al iniciar la medición el equipo dispone la muestra a una leve inclinación y la hace rotar para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar. Las medidas fueron realizadas con una radiación $K\alpha$ de Cu en un rango 2θ : $20-60^\circ$, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 2 s.

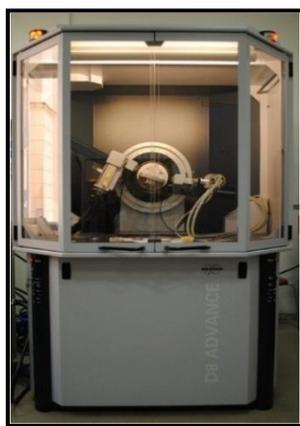


Figura 2.13 Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance

2.3.5 Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld permite obtener una descripción más detallada de la estructura cristalina de la muestra, el cual se realizó con el fin de observar el efecto que tiene la adición de los $BaTiO_3$ y $SrTiO_3$ sobre la estructura del $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ mediante el análisis de los difractogramas con el programa GSAS. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener una mayor precisión en los parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristalito, microdeformaciones, o cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción mediante un ajuste teórico del difractograma.

2.3.6 Microscopía electrónica de barrido, MEB

Los polvos cerámicos de BNT con incorporación BT (0.00, 0.02 0.09) y ST (0.0, 0.23) obtenidos por los método sol gel y Pechini, fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo EVO MA15, Carl Zeiss (figura 2.14) del Laboratorio de Biomateriales de la facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales, de la Universidad de Antioquia en Medellín.



Figura 2.14. Microscopio electrónico de Barrido, marca EVO MA15, Carl Zeiss.

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de BNT-BT por Sol-gel y Pechini

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones hechas a las muestras de BNT-BT obtenidas por los dos métodos de interés, y se hacen los análisis respectivos. Con base en los resultados más relevantes, se presenta una comparación del efecto del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y microestructurales de las muestras.

3.1 Síntesis de los sistemas BNT-BT:

Con el método Pechini se forma una red polimérica covalente entre el ácido cítrico (AC) y el etilenglicol (ET) a través de una reacción de esterificación (figura 3.1). La reacción se lleva a cabo mediante calentamiento a 70°C, lo que facilita la formación de la red polimérica mediante la formación del enlace éster. Debido a que la reacción de esterificación es reversible, se usa en exceso el etilenglicol para desplazar la reacción hacia la formación del éster. La cantidad usada de ácido cítrico y etilenglicol se determinó a partir de la relación estequiométrica 1:4 (AC: ET).

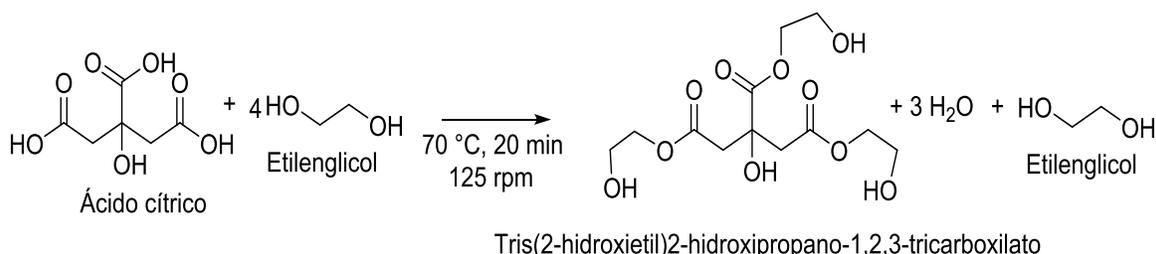


Figura 3.1 Reacción de esterificación – formación del monómero [56].

A la red polimérica formada se le agregaron los precursores metálicos previamente disueltos en un medio ácido o acuoso (según corresponda), con el fin de formar los complejos metal/citrato. La cantidad de cada precursor metálico se determinó por cálculos estequiométricos a partir de un mol del sistema respectivo y la relación, 4:1 (AC: precursores metálicos), para la síntesis de cada uno de los sistemas. Para garantizar la formación de los sistemas mencionados y obtener la fase deseada, la síntesis se realizó en condiciones básicas, con el fin de favorecer la formación del ligando oxo, el cual presenta una mayor estabilidad que el ligando hidroxilo [57]. En las síntesis desarrolladas, la acidez de los sistemas se controló con la adición de NH_4OH , hasta llegar al valor de pH de saturación, $\text{pH} \sim 9.0$, como se observa en la figura 3.2, para el sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.

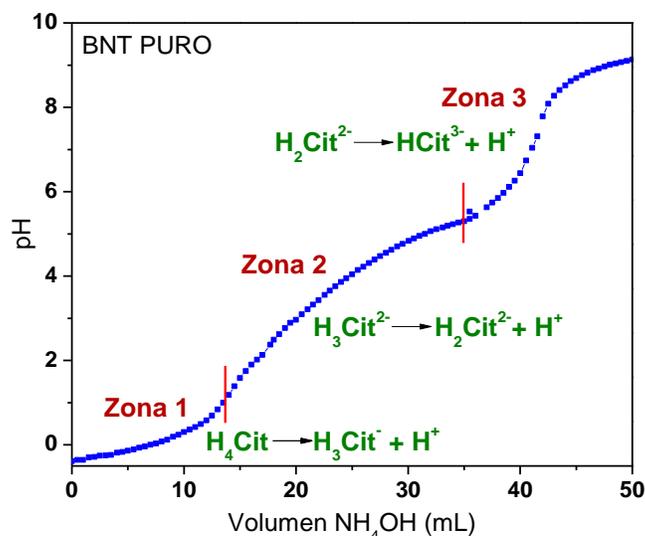


Figura 3.2 Curva de valoración potenciométrica del sistema de $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$.

En las figuras 3.3, se presentan todas las curvas de valoración para los sistemas BNT-BT para los diferentes valores de BT, sintetizados por el método Pechini. Se observa que la adición de diferentes porcentajes de la sustancia dopante al sistema BNT no cambia el comportamiento de la solución frente a la modificación de la acidez. Sin embargo, una diferencia entre el sistema sin dopar y los sistemas dopados, es el uso de un volumen adicional de solución ácida para disolver el dopante; como consecuencia, aumenta el volumen de NH_4OH utilizado, lo que se observa más claramente con los porcentajes más altos para cada uno de los sistemas.

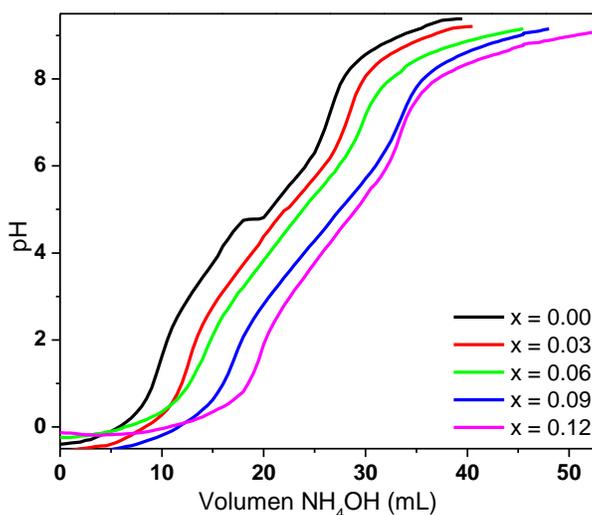


Figura 3.3 Curvas de valoración del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ para $x=0.00, 0.03, 0.06, 0.09$ y 0.12 .

Una vez que la solución ha llegado al valor de pH de saturación, se continúa con el procedimiento descrito en el ítem 2.1.2 del capítulo 2.

3.2 Caracterización estructural de los polvos cerámicos del sistema BNT-BT

La caracterización estructural se hizo con base en resultados de espectroscopía FT-IR, analizando las bandas encontradas en la zona de interés para las muestras, y con DRX haciendo refinamiento Rietveld con el programa GSAS.

3.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 3.4 se presenta el espectro FT-IR de los polvos del sistema BNT-BT para todas las concentraciones, sintetizados mediante los métodos sol-gel (figura 3.4a) y Pechini (figura 3.4b).

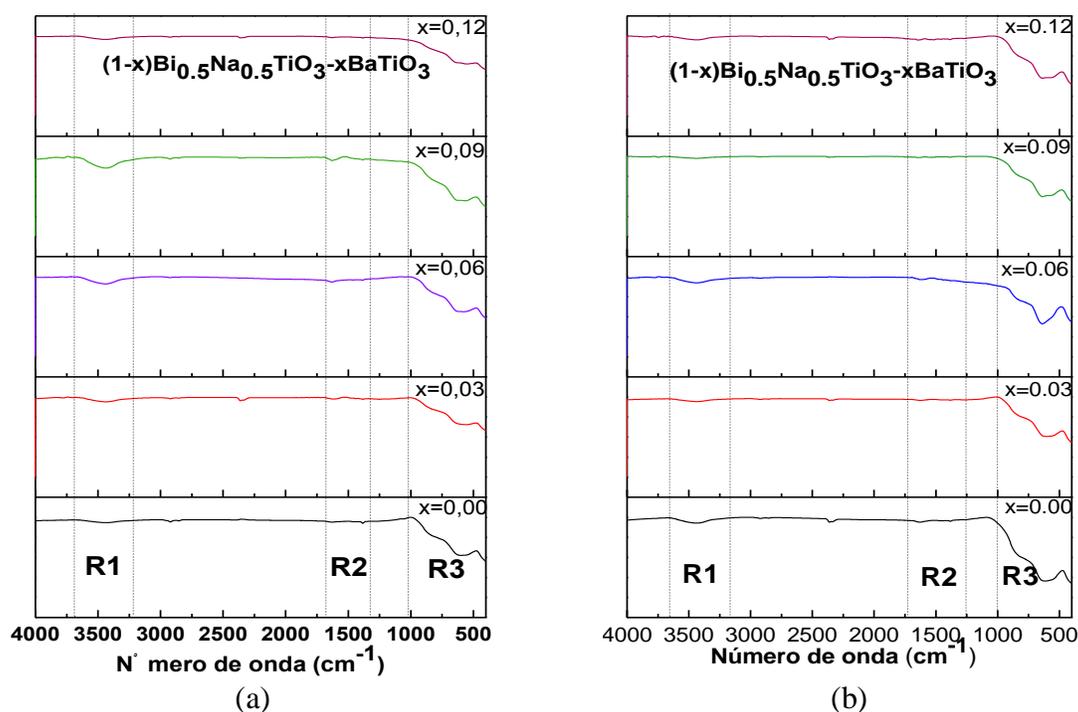


Figura 3.4 Espectros de infrarrojo para los polvos cerámicos de BNT dopado con diferentes concentraciones de BT, sintetizados por: (a) Método Sol-gel y (b) Método Pechini.

Se identifican en las figuras 3.4 tres regiones que contienen bandas características:

- ✓ Una banda alrededor de 3500 cm^{-1} , la cual corresponde al modo vibracional del enlace de grupos O-H (R1).

- ✓ Una banda entre 1300 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} , correspondiente a los modos de estiramiento asimétricos para los iones NO_3^- y CO_3^{2-} (R2).
- ✓ Las bandas con número de onda inferior a 900 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales característicos de los enlaces metal-oxígeno y es en esta región donde se ubican las bandas de interés de los sistemas BNT-BT (R3) [58].

Teniendo en cuenta que el sistema sintetizado es tratado a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, la banda de O-H a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ se asocia con las moléculas de agua presentes en el aire y adsorbidas en la superficie de la muestra y aquellas que fueron adsorbidas por el KBr utilizado para la preparación de las mismas [59]. La presencia del grupo carbonato (CO_3^{2-}) en los espectros de infrarrojo de la muestra se asocia con una cantidad muy pequeña del compuesto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, originado a partir de la descomposición térmica del compuesto $(\text{BiO})_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$, obtenido durante la descomposición parcial del gel polimérico (en sol gel), y de la resina (en pechini) donde se forman pequeñas fracciones de $\text{Bi}_2\text{O}_{3(s)}$ que reaccionan con moléculas de agua del medio, al igual que con dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(g)}$) presente en el ambiente [60].

La región 3 entre 1100 cm^{-1} y 500 cm^{-1} se considera como la región de interés debido a que en este rango se presentan las bandas asociadas con los enlaces metal-oxígeno [61]. Como se observa en la figura 3.4, en las muestras obtenidas con ambos métodos se evidencia la influencia de la estequiometría en la modificación de los enlaces presentes, lo que se refleja en la leve alteración de las bandas del espectro. Para ambos métodos se observa el mismo tipo de espectro, con una leve diferencia en la intensidad de las bandas, siendo más intensas las bandas de las muestras obtenidas por Pechini. Para un análisis más riguroso se aplicó el proceso de deconvolución de los espectros para la muestra pura y para la obtenida con el mayor porcentaje de BT ($x=0.12$) mediante los dos métodos de síntesis. Se utilizó la función de perfil tipo Pearson VII con el fin de obtener el ajuste con respecto al espectro original, el resultado para la muestra pura se observa en la figura 3.5.

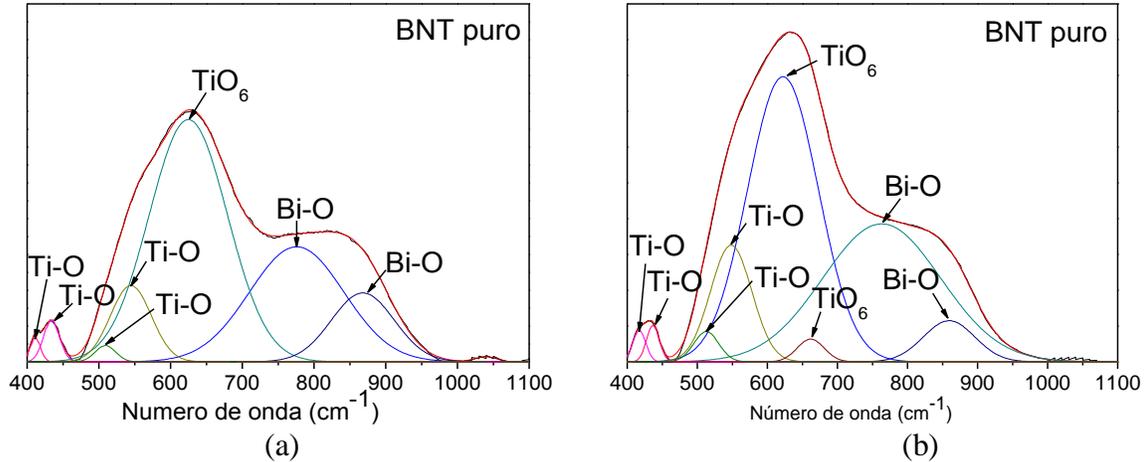


Figura 3.5 Deconvolución del espectro de infrarrojo para la muestra de BNT sin dopar sintetizado por: (a) el método Sol-gel. (b) Pechini.

En la figura 3.5, se muestra la deconvolución del espectro correspondiente al BNT puro ($x=0$), sintetizado por los dos métodos. En la figura 3.5a, correspondiente a la deconvolución del BNT puro sintetizado por el método sol gel, se identifican las bandas de absorción a un número de onda aproximadamente de 410 cm^{-1} , 433 cm^{-1} , 507 cm^{-1} y 543 cm^{-1} , éstas pueden ser atribuidas a vibraciones del enlace Ti-O, una banda a $\sim 625\text{ cm}^{-1}$ asociada a las vibraciones de enlace Ti-O en el octaedro $[\text{TiO}_6]$ [62]; estas bandas, junto con las bandas de absorción presentes aproximadamente entre $776\text{ cm}^{-1} - 868\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a las vibraciones de estiramiento de enlaces Bi-O, evidencian la formación de la fase perovskita en la muestra. Para la muestra obtenida por el método pechini (figura 3.5b) se observa una banda adicional en un número de onda aproximadamente de $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ también asociada a las vibraciones de enlace Ti-O en el octaedro $[\text{TiO}_6]$. Esta banda puede ser producto de regiones de carga no uniformes (localmente no neutras) que conllevan a interacciones Ti-O, producto del efecto de la formación de resina, diferente a lo que sucede con la formación del gel, que da lugar a uniformidad de carga. Finalmente, los modos vibracionales del enlace Na-O se presentan por debajo de $\sim 400\text{ cm}^{-1}$, fuera del rango de este análisis [63].

Como ya fue mencionado, los análisis obtenidos para las deconvoluciones de los espectros correspondientes al BNT dopado con diferentes concentraciones de BT (0.03, 0.06, 0.09 y 0.12) fueron similares a las obtenidas para el BNT puro, tanto para las muestras sintetizadas por el método sol gel como para las del método Pechini. Por lo anterior, sólo se presenta el

análisis de la muestra con mayor porcentaje de BT ($x=0.12$) obtenida por los dos métodos, lo que se observa en la figura 3.6.

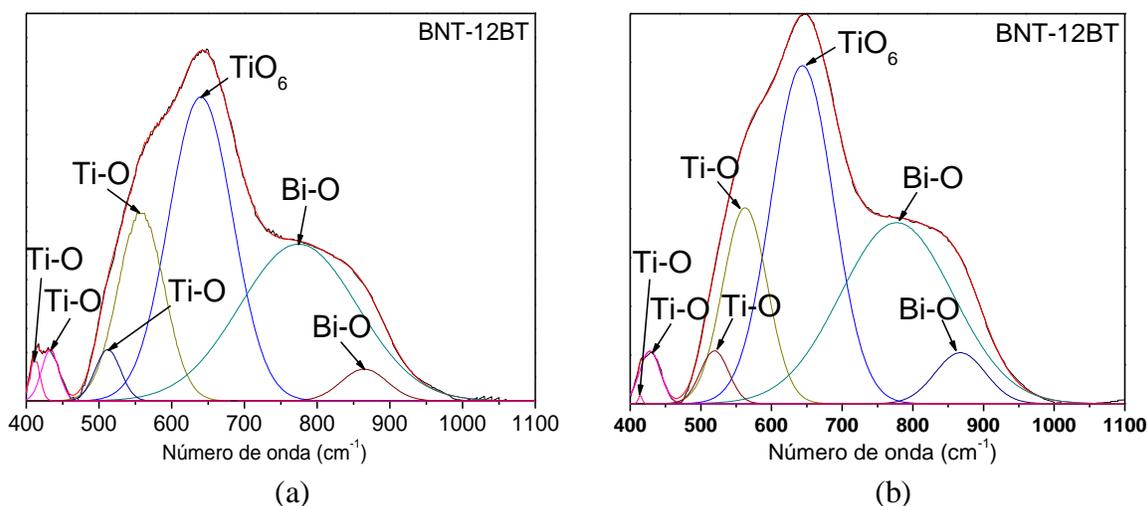


Figura 3.6 Deconvolución de los espectros de infrarrojo para la muestra de BNT dopado con 12% de BT, sintetizado por: (a) el método sol-gel y (b) el método Pechini.

Como ya fue mencionado, en ambos espectros se presentan las mismas bandas, lo que se explica que tanto el BNT como el BT presentan una estructura tipo perovskita; sin embargo, se generan desplazamientos de las bandas características del BNT puro que se pueden atribuir a la diferencia en los radios iónicos de los elementos que conforman las dos estructuras. Los desplazamientos se evidencian en las bandas características de los enlaces Ti-O, los cuales presentan un corrimiento hacia un número de onda menor ($\sim 413 \text{ cm}^{-1}$ y 428 cm^{-1}) y un número de onda mayor (518 cm^{-1} , 561 cm^{-1}) y del enlace Ti-O (TiO_6) hacia 643 cm^{-1} ; las vibraciones de los enlaces Bi-O, experimentan desplazamiento a 776 cm^{-1} y 866 cm^{-1} . Estos desplazamientos se observan en los espectros de todas las muestras, lo que puede correlacionarse con la diferencia de radios iónicos que genera una modificación en los parámetros de red y por tanto en los enlaces y los cambios estructurales inducidos debido a la incorporación de iones de Ba^{+2} , siendo que hay una diferencia en la valencia del ion Ba^{+2} en relación al Bi^{+3} , lo que genera vacancias en la red [64].

En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de los resultados FT-IR para las muestras obtenidas por sol gel y en la Tabla 3.2, lo equivalente por el método Pechini.

Tabla 3.1. Bandas de FT-IR características para el sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) sintetizado por el método Sol gel.

Enlace	BNT PURO	BNT-3BT	BNT-6BT	BNT-9BT	BNT-12BT
Ti-O ⁽¹⁾	410 cm ⁻¹	410 cm ⁻¹	413 cm ⁻¹	412 cm ⁻¹	412 cm ⁻¹
Ti-O ⁽²⁾	433 cm ⁻¹	431 cm ⁻¹	431 cm ⁻¹	433 cm ⁻¹	432 cm ⁻¹
Ti-O ⁽³⁾	507 cm ⁻¹	518 cm ⁻¹	515 cm ⁻¹	515 cm ⁻¹	511 cm ⁻¹
Ti-O ⁽⁴⁾	543 cm ⁻¹	564 cm ⁻¹	555 cm ⁻¹	555 cm ⁻¹	557 cm ⁻¹
TiO ₆	625 cm ⁻¹	639 cm ⁻¹	634 cm ⁻¹	634 cm ⁻¹	638 cm ⁻¹
Bi-O ⁽¹⁾	776 cm ⁻¹	781 cm ⁻¹	781 cm ⁻¹	777 cm ⁻¹	773 cm ⁻¹
Bi-O ⁽²⁾	868 cm ⁻¹	863 cm ⁻¹	861 cm ⁻¹	863 cm ⁻¹	866 cm ⁻¹

Tabla 3.2 Bandas de FT-IR características para el sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) sintetizado por el método Pechini.

Enlace	BNT PURO	BNT-3BT	BNT-6BT	BNT-9BT	BNT-12BT
Ti-O ⁽¹⁾	415 cm ⁻¹	413 cm ⁻¹	413 cm ⁻¹	414 cm ⁻¹	413 cm ⁻¹
Ti-O ⁽²⁾	438 cm ⁻¹	434 cm ⁻¹	435 cm ⁻¹	434 cm ⁻¹	428 cm ⁻¹
Ti-O ⁽³⁾	513 cm ⁻¹	516 cm ⁻¹	--	516 cm ⁻¹	518 cm ⁻¹
Ti-O ⁽⁴⁾	547 cm ⁻¹	555 cm ⁻¹	552 cm ⁻¹	561 cm ⁻¹	561 cm ⁻¹
TiO ₆ ⁽¹⁾	621 cm ⁻¹	634 cm ⁻¹	634 cm ⁻¹	641 cm ⁻¹	643 cm ⁻¹
TiO ₆ ⁽²⁾	660 cm ⁻¹	--	662 cm ⁻¹	--	--
Bi-O ⁽¹⁾	763 cm ⁻¹	770 cm ⁻¹	761 cm ⁻¹	770 cm ⁻¹	776 cm ⁻¹
Bi-O ⁽²⁾	859 cm ⁻¹	861 cm ⁻¹	845 cm ⁻¹	864 cm ⁻¹	866 cm ⁻¹

Del análisis de los resultados consignados en las tablas se corrobora la afirmación hecha sobre el efecto de la resina (método Pechini) sobre la distribución de carga local no uniforme, ocasionando que la inclusión del BT se genere de forma diferente en las muestras obtenidas por los dos métodos, lo que se refleja en la ausencia de algunas bandas en la tabla 3.2.

Con el fin de resaltar la leve diferencia entre los resultados arrojados por muestras obtenidas por los dos métodos de síntesis, en la figura 3.4 se presenta el comportamiento del área integrada de las bandas de absorción encontradas en todos los espectros del BNT-

BT sintetizado por los métodos sol gel y Pechini, en función de la concentración molar del dopante.

Las figuras 3.7 muestran la dependencia de los parámetros de red en función de la cantidad de BT adicionado. Como se observa, los enlaces que más se ven afectados por el tipo de método utilizado son los de Bi-O, esto puede ser explicado con base en que el ión Bi^{3+} se encuentra ubicado en el sitio A de la perovskita, que es desplazado por el ión Ba^{2+} a medida que se aumenta su concentración, siendo más intensas las señales características de estos enlaces para las muestras obtenidas por el método Pechini.

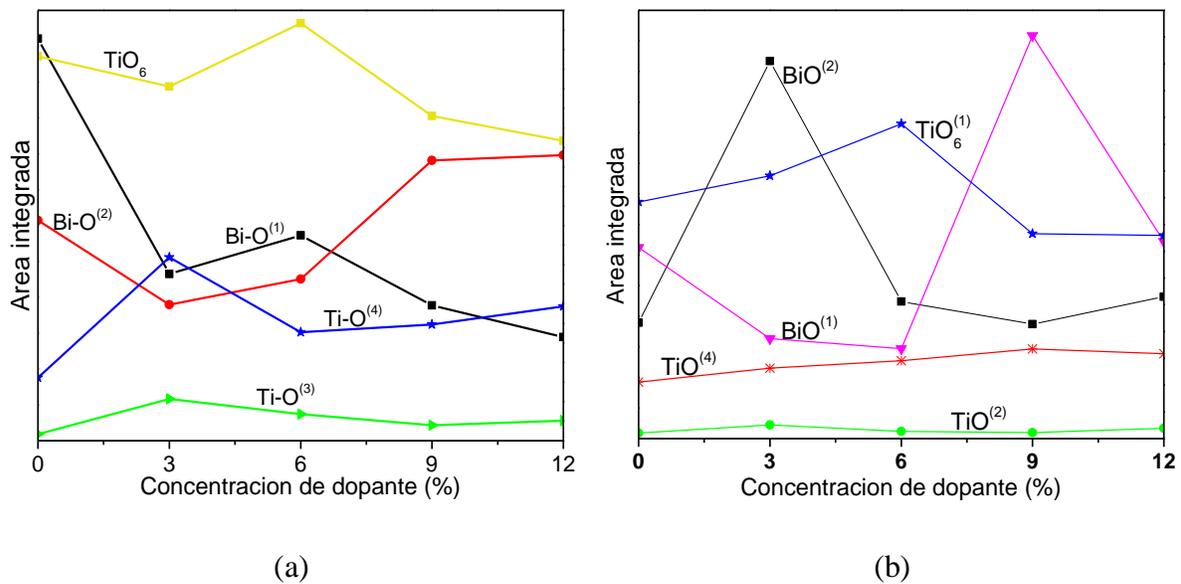


Figura 3.7 Área integrada para las bandas del BNT tratado térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ con diferentes concentraciones de bario ($x = 0.0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$): (a) sintetizado por el método Sol gel y (b) sintetizado por el método Pechini.

Para explicar el efecto de la incorporación de Ba se acude al modelo del oscilador armónico, para el cual la frecuencia de vibración depende tanto de la longitud del enlace como de la masa de los átomos que lo conforman, de acuerdo con la relación

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m_1 [xm_{2i} + (1-x)m_2]}{m_1 + [xm_{2i} + (1-x)m_2]}$$

Los radios iónicos en coordinación 12 son 0.140 nm (Bi^{3+}) [65], 0.139 nm (Na^+) y 0.161 nm (Ba^{2+}), y las masas tienen un valor de $208,98 \text{ g/mol}$ (Bi), $22,99 \text{ g/mol}$ (Na) y $137,33 \text{ g/mol}$

(Ba). La masa del bario es menor que la del bismuto, su radio iónico es mayor, por lo cual se puede concluir que en la alteración de los modos de vibración de la red hospedera, el efecto del tamaño predomina sobre el efecto de la masa. De otro lado se observa que al sustituir Bi por Ba, la diferencia de electronegatividad con el oxígeno aumenta en su porcentaje de ionicidad, siendo que el enlace Ba-O posee un carácter iónico alto, lo que afecta la longitud del enlace y por lo tanto sus modos de vibración.

3.2.2 Espectroscopia Raman

En la figura 3.8 se pueden observar los espectros Raman y la deconvolución para polvos de BNT puro, sintetizados por los métodos sol gel (figura 3.8a) y Pechini (figura 3.8b) en el rango de 100 a 1000 cm^{-1} . Para el proceso de deconvolución espectral, se utilizó la función Pearson VII.

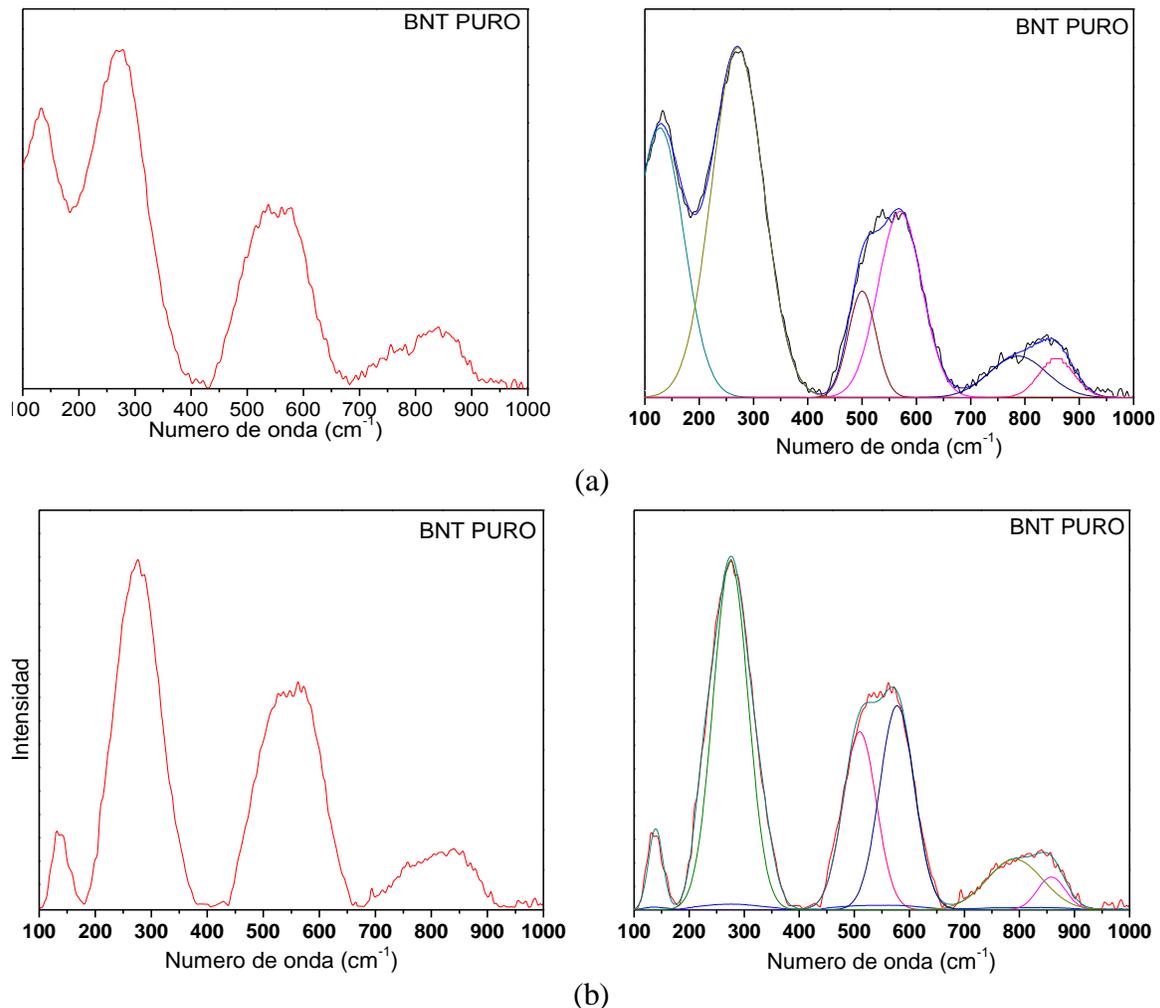


Figura 3.8 Espectros Raman a temperatura ambiente de polvos cerámicos de BNT puro tratados térmicamente a 1000°C/2h, sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini

El espectro de BNT muestra seis modos de vibración centrados en 131, 272, 500, 566, 788 y 858 cm^{-1} , que están de acuerdo con los datos reportados por otros investigadores [66, 67]. El primer modo a $\sim 131 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los enlaces Na-O de la vibración del sitio A en la perovskita ABO_3 . La segunda banda situada a 277 cm^{-1} está asociada a la vibración del grupo TiO_6 y se observa en muchos materiales con estructura perovskita [68], mientras que los modos observados en el rango entre 500 y 566 cm^{-1} están asociados con vibraciones que involucran principalmente desplazamiento de oxígenos. Finalmente, los dos últimos modos (es decir, a 765 cm^{-1} y 842 cm^{-1}) se pueden correlacionar con la presencia de vacancias de oxígeno [69, 70].

Al introducir Ba^{+2} en la estructura del BNT, se observan cambios notables en los espectros Raman sintetizados por ambos métodos. La evolución de la frecuencia de los modos mencionados anteriormente con la adición de BT se muestra en la figura 3.9. Para hacer un análisis más detallado se hizo la deconvolución de estos espectros y son presentados en la figura 3.10. El primer modo ($\sim 130 \text{ cm}^{-1}$), muestra un cambio a bajas frecuencias y una disminución en la intensidad (hasta aproximadamente 110 cm^{-1} para $x = 0,12$). Los cambios de posición y forma se observan de forma más acentuada en las bandas que caracterizan el sitio A en las composiciones de BT (asignadas a la vibración Na/Ba-O), ya que se espera que las vibraciones que afectan al sitio B no se vean afectadas por la sustitución, este modo probablemente esté asociado con el modo $A_1 (\text{TO}_1)$ [71, 72]. Este cambio del modo a frecuencias más bajas se da como resultado de la mayor masa del Ba en comparación con la del Na [73, 74], sin embargo, el ensanchamiento y disminución súbita en su intensidad está relacionado con el debilitamiento del enlace A-O [75].

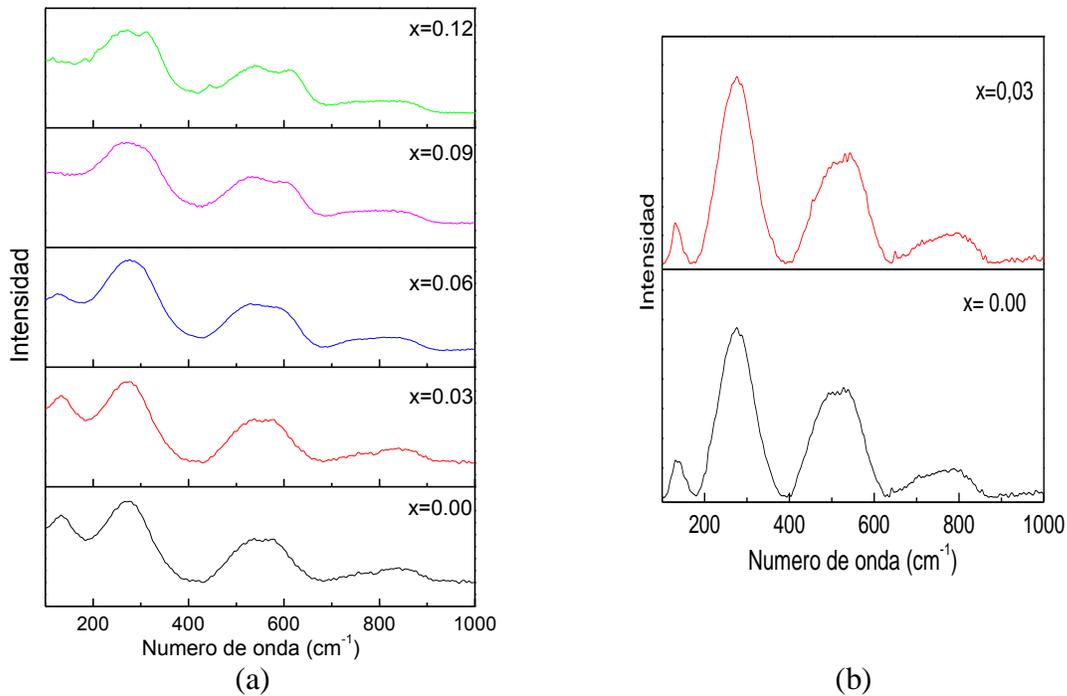


Figura 3.9 Espectros Raman ($100\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$) a temperatura ambiente de polvos cerámicos del sistema BNT-BT, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ y sintetizados por (a) el método Sol gel, (b) el método Pechini.

El modo a 260 cm^{-1} , estrechamente relacionado con la fuerza del enlace Ti-O, experimenta un desdoblamiento con la adición del dopante, lo que revela un cambio en la simetría, a una estructura cuya representación irreducible tiene un número mayor de modos activos Raman; la naturaleza de la mezcla de fases se ve más claramente por los hombros en ambos lados del pico mencionado [75]. El modo Raman asociado con la vibración del grupo TiO_6 comienza a desdoblarse en dos bandas (en $x = 0.06$) y su separación aumenta con el aumento de BT [76]. Para esta composición coexisten las fases romboédrica y tetragonal. Estas bandas muestran un cambio en las intensidades a medida que aumenta el contenido de BT, composiciones que exhiben la fase tetragonal. Es evidente que el surgimiento de la línea adicional ($\sim 317\text{ cm}^{-1}$) está conectado con la aparición de la simetría tetragonal [71].

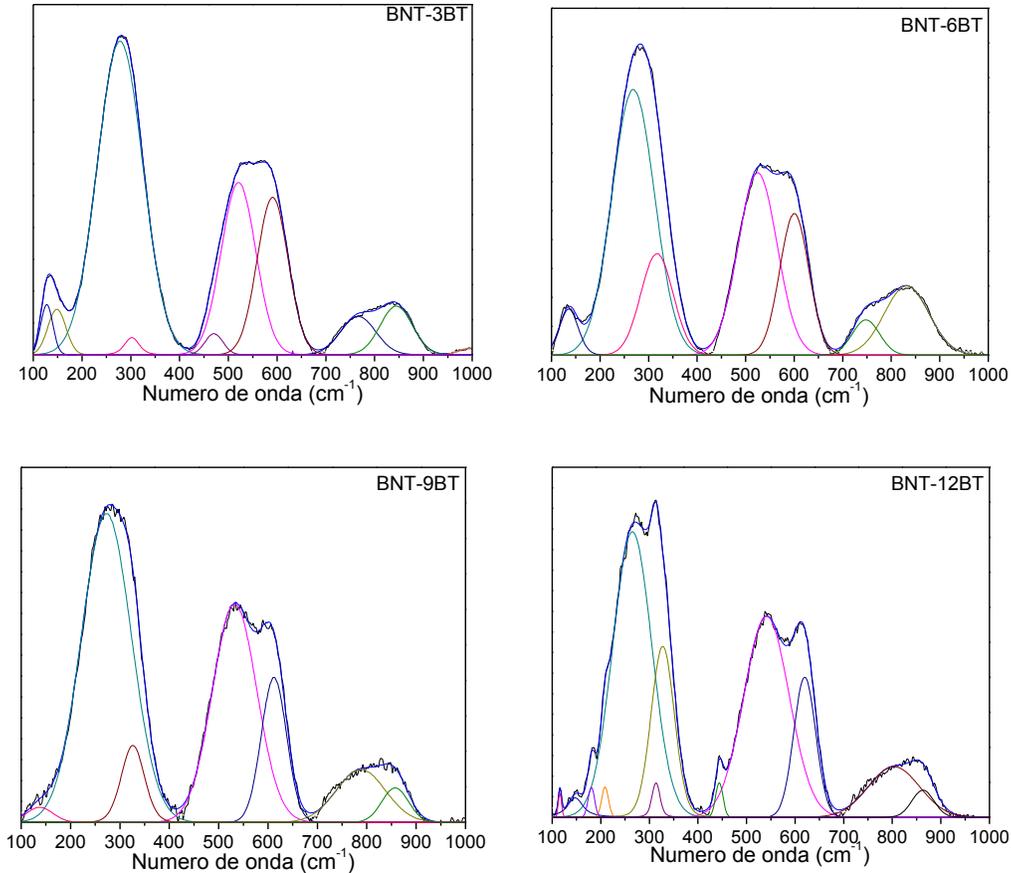


Figura 3.10 Deconvolución de los espectros Raman de los espectros presentados en la figura 3.6.

Las bandas a 500 cm^{-1} y 566 cm^{-1} deben ser sensibles a los cambios de estructura de acuerdo con los resultados de los estudios de otro tipo de materiales con estructura perovskita [73]. Las bandas Raman de alta frecuencia, en el caso de los óxidos, generalmente son causadas por las vibraciones que resultan de alteraciones en los iones de oxígenos, como son las vacancias, la que puede ser alterada debido a la diferencia de valencia entre los iones de la red hospedera y la del ion dopante [69, 74], por esta razón se espera que no dependan de la masa del anión. Hay cambios interesantes en estas regiones, particularmente en lo que respecta a la banda ubicada a 500 cm^{-1} ($x=0$) que experimenta un corrimiento hasta 544 cm^{-1} ($x=0,12$), de la misma forma la banda ubicada a 566 cm^{-1} ; respecto al BNT puro, la banda se desplaza hasta 620 cm^{-1} cuando es adicionado un 12% de BT. Este comportamiento probablemente está relacionado con el cambio en la simetría debido a la transición de fase (de romboédrica a tetragonal).

3.2.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Mediante DRX se caracterizaron las fases presentes en los polvos cerámicos del sistema BNT-BT sintetizados por los métodos sol gel y Pechini. En la figura 3.11 se muestran el patrones de difracción de rayos X correspondientes a la muestra de BNT puro sintetizados por los métodos sol gel (figura 3.11a) y Pechini (figura 3.11b). Mediante la comparación del difractograma con la base de datos del software Crystallographica Search Match se encuentra, para ambos métodos, que el sistema cristaliza en la fase $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, con simetría romboédrica y grupo espacial R3c según el CIF (Crystallographic Information File) número 2103295 [77]. En la figura 3.12 se muestra el refinamiento realizado a los patrones de rayos X de la figura 3.11 usando el programa GSAS. Se observa los valores experimentales (trazos negros), los valores calculados (línea roja), la diferencia de los patrones (línea azul) y la línea base (línea verde). No hay presencia de fases espurias; la fase romboédrica del BNT puro a temperatura ambiente se caracteriza por un único pico (202), característico de esta fase. Por lo anterior se puede afirmar que los dos métodos son eficientes para obtener la fase perovskita pura a la temperatura utilizada.

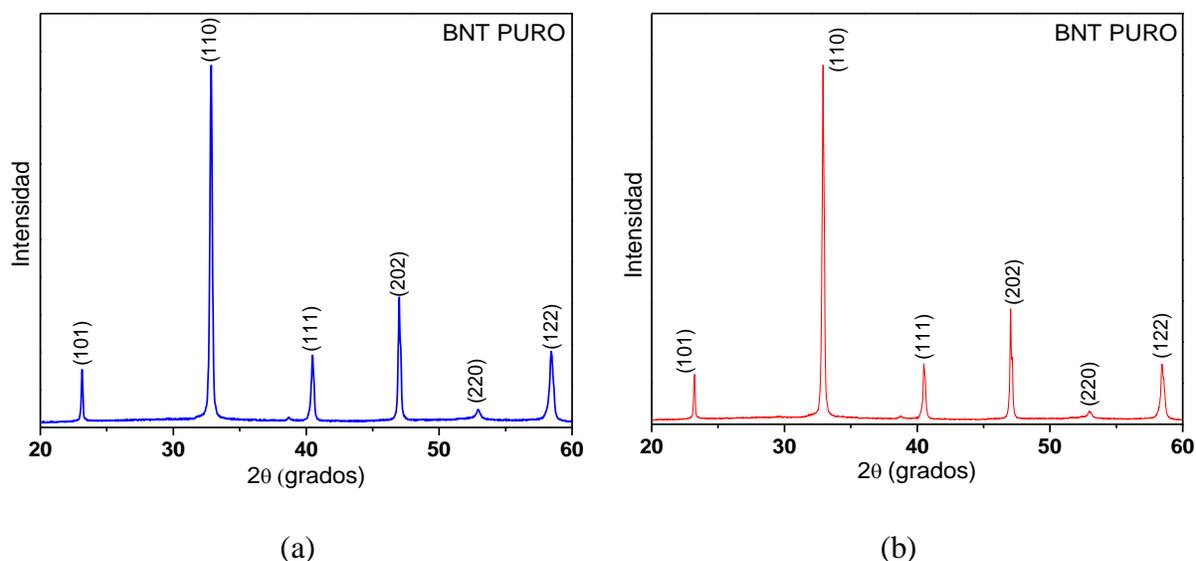


Figura 3.11 Difractogramas del sistema BNT puro sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a 1000°C/2h.

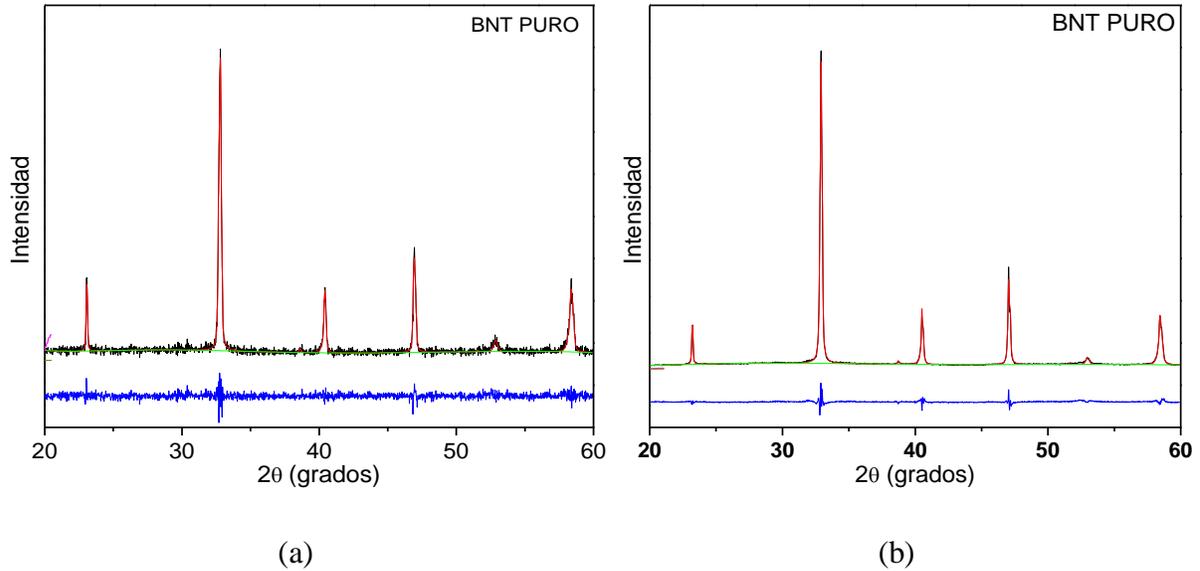


Figura 3.12 Refinamiento Rietveld realizado mediante el programa GSAS del sistema BNT puro sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a 1000°C/2h.

En la figura 3.13 se muestran los patrones de difracción obtenidos para polvos cerámicos del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ (con $x = 0.00, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) sintetizados por los métodos sol gel (figura 3.13a) y Pechini (figura 3.13b), en donde se observa que todas las composiciones presentan todos los picos característicos de la estructura perovskita, lo que implica que el BT difundió en la red del BNT para formar una solución sólida. Sin embargo, en la figura 3.13b, correspondiente a los difractogramas de las muestras obtenidas por el método Pechini, se observa que para las muestras con mayores concentraciones de BT ($x = 0.09$ y $x = 0.12$) hay presencia de picos de fases no deseadas. Por lo tanto se concluye que para estas concentraciones el método Pechini no es efectivo, siendo el método sol gel una mejor alternativa.

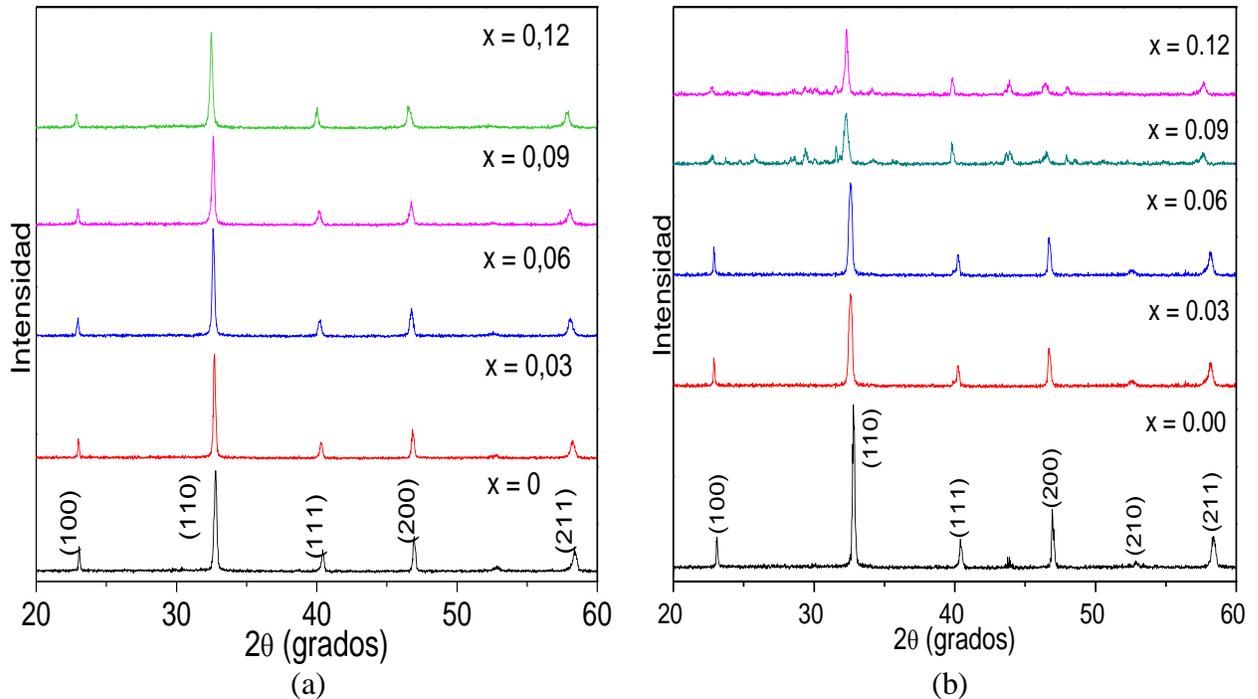


Figura 3.13 Difractogramas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$) sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Haciendo un aumento en diferentes zonas de ambos difractogramas se observa un cambio en la forma de los picos ubicados entre 39 y 41 y entre 46 y 47,5 grados. Para analizar estos cambios, en la figura 3.14 se muestra la modificación experimentada por el pico ubicado entre 39 y 41 grados, y en la figura 3.15 se muestra la modificación experimentada por el pico ubicado entre 46 y 47,5 grados. En estas figuras se observa un claro desplazamiento monótono a medida que aumenta la concentración de BT hacia menores valores de 2θ , lo que indica un aumento en los parámetros de red en la estructura, esto se puede corroborar en la tabla 3.3, donde se presentan los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld. Este comportamiento se observa de manera clara, tanto para las muestras obtenidas por el método sol gel como en las obtenidas por el método Pechini, de tal forma se puede corroborar que el BT adicionado a la muestra está generando una modificación en la estructura de la muestra pura.

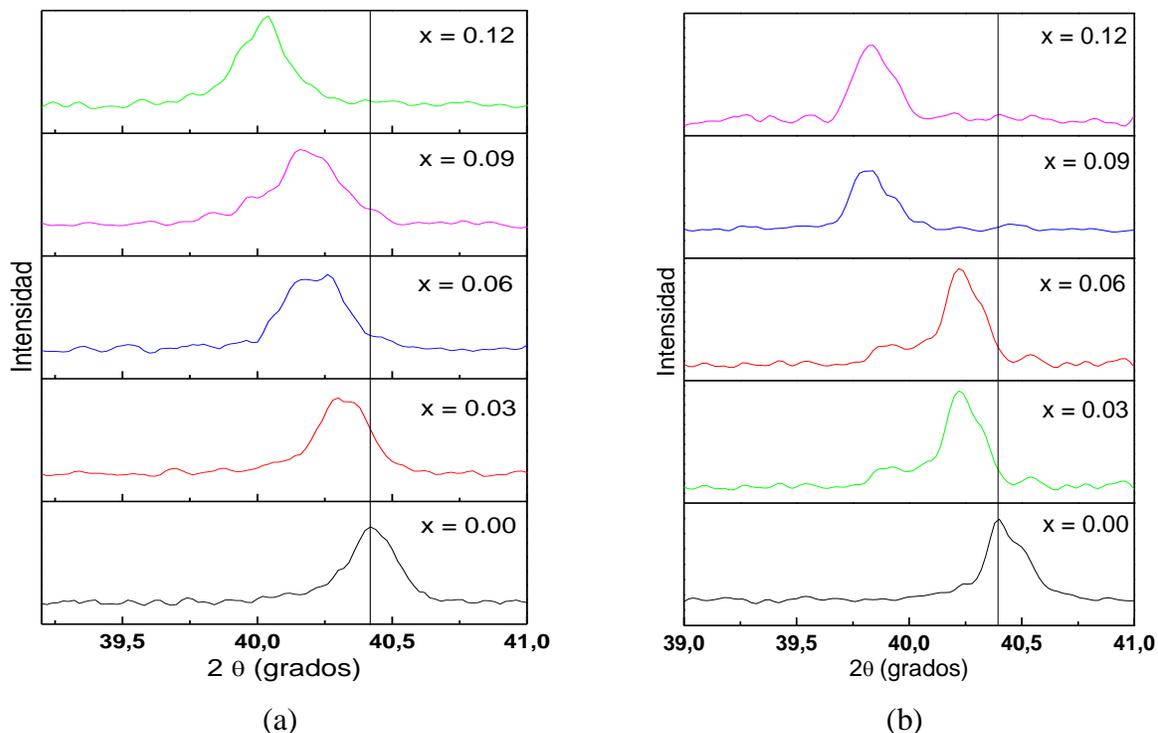


Figura 3.14 Rango 2θ de 39-41 de los difractogramas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$) sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

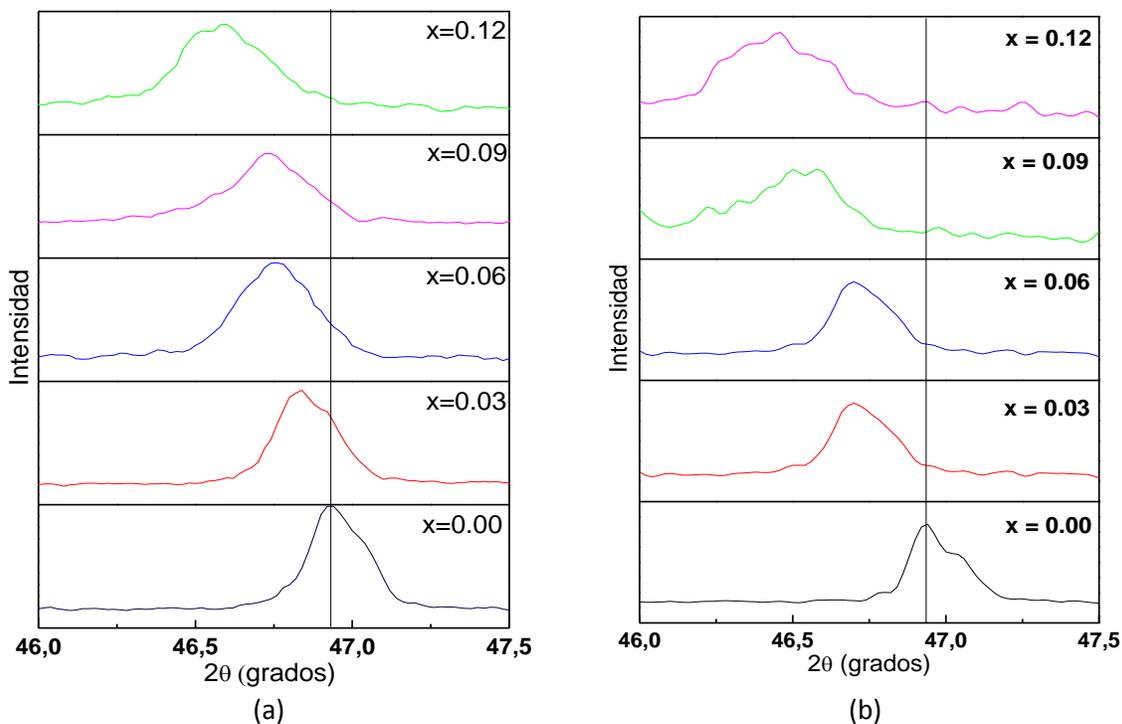


Figura 3.15 Rango 2θ de 46-47,5 de los difractogramas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$) sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Analizando los picos correspondientes a los planos (003) y (021) ($39^\circ < 2\theta < 41^\circ$) y el correspondientes al plano (202) ($46^\circ < 2\theta < 48^\circ$) para los resultados obtenidos por los dos métodos, se puede confirmar la existencia de la estructura romboédrica en el BNT puro, mientras que el resto de las composiciones presentan un desdoblamiento de los picos asociados a la coexistencia entre una simetría tetragonal, con grupo espacial P4mm característico del BT, y simetría romboédrica; la simetría tetragonal en la fase perovskita puede ser deconvolucionada en dos picos gaussianos asociados a los planos (002) y (200). Similar al BNT puro, se puede ver que para $x < 0.09$, el sistema tiene una estructura de perovskita romboédrica, caracterizada por los picos (003) y (021); la fase tetragonal aumenta continuamente. En $x = 0.09$, el sistema adquiere una fase tetragonal pura, esto sugiere que existe un contorno de fase morfotrópico (coexistencia de fases romboédrica y tetragonal) en composiciones con $0.06 < x < 0.09$ entre, lo que es evidente por la división del pico de difracción (202) a los picos (002) y (200).

A continuación se hace un análisis de la deconvolución realizada a los picos (111) y (200) del BNT puro y de los diferentes sistemas obtenidos variando la concentración de BT por el método sol gel. En la figura 3.16 se observa la deconvolución realizada a los picos (111) y (200) del BNT puro, donde se ve claramente que este sistema posee una fase romboédrica.

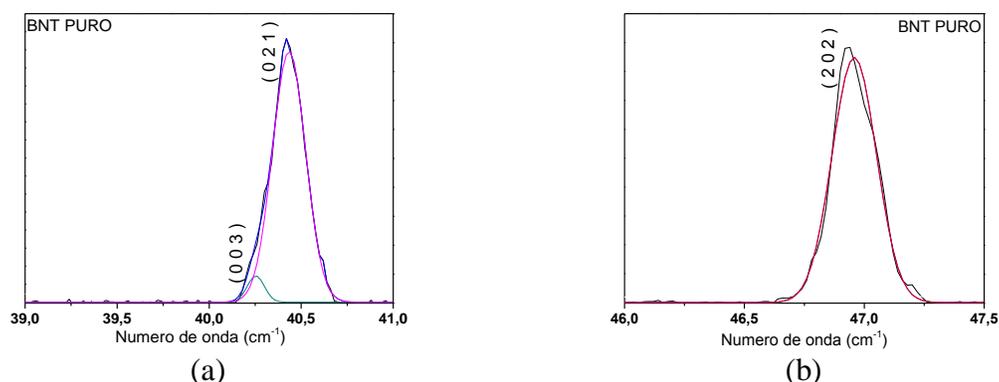


Figura 3.16 Deconvolución de los picos (111) y (200) del difractograma correspondiente al BNT puro.

El desplazamiento de los picos de difracción está asociado tanto con la diferencia en la estructura cristalina de los dos compuestos que forman la solución sólida, así como con la modificación generada en los parámetros de red por la adición del BT, debido a la diferencia en los radios iónicos de los iones que conforman la red hospedera y del que se utiliza como dopante, ya que el bario es el ion que presenta mayor tamaño, también se debe

tener en cuenta la diferencia de valencias del ion que se está incorporando en el sitio A de la estructura, ya que ese hecho puede generar vacancias de oxígeno que pueden alterar la estructura.

Estos análisis se realizaron para todas las concentraciones de BT, observando el mismo comportamiento. Con el fin de analizar el desdoblamiento asociado a la coexistencia entre una fase tetragonal y una romboédrica, en la figura 3.17 se muestra la deconvolución de estos picos para $x=0.06$ de BT.

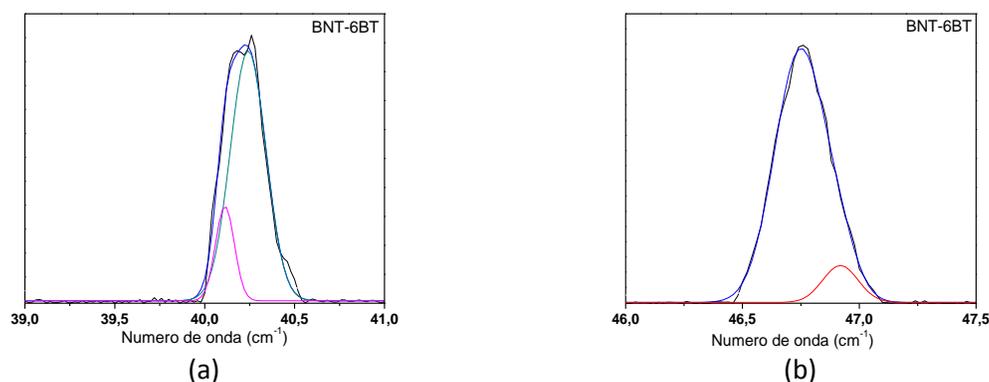


Figura 3.17 Deconvolución de los picos (111) y (200) del difractograma del sistema BNT-BT.

Los planos (002) y (200) también se presentan para muestras con alto contenido de BT ($x \geq 0.06$), este último caracterizado por una fase tetragonal con grupo espacial $P4mm$. Para las muestras que presentan contenidos más bajos de BT ($x \leq 0.06$), el pico correspondiente al plano (111) se asocia con la simetría romboédrica y es más relevante para composiciones con alto contenido de BT ($x \geq 0.06$), lo que indica la estabilización de una simetría romboédrica a bajas concentraciones de BT, mientras que para las muestras con altos contenidos de BT la fase predominante es la tetragonal.

Para complementar el análisis de DRX, se llevó a cabo el refinamiento Rietveld realizado a los patrones de difracción de las muestras sintetizadas por los métodos sol gel y Pechini. En los refinamientos obtenidos para todas las muestras sintetizadas por el método sol gel se observa la misma fase que presenta el BNT puro, mientras que para los obtenidos por el método Pechini se observó una variación en las muestras con concentraciones de BT más altas ($x=0.09$ y $x=0.12$), lo que puede ser debido a que la dispersión local de los iones metálicos en el gel polimérico (en el método sol gel) es más homogénea mientras que en la resina (en el método Pechini) ésta dispersión puede variar, lo que puede estar causando la

generación de estos picos adicionales para dichas muestras. Teniendo en cuenta que los refinamientos de las muestras para las concentraciones entre $x=0.03$ y $x=0.06$ muestran la misma fase con datos muy similares, se presenta a continuación solo el refinamiento para las muestras con concentración de BT más baja ($x=3$) por los dos métodos estudiados. Para las otras muestras con concentraciones más en la tabla 3.3 se consignan los parámetros de red obtenidos para la fase presente en cada composición, así como el volumen de la celda unitaria correspondiente a cada fase para las muestras sintetizadas por el método sol gel y en la tabla 3.4 se consignan los mismos parámetros para las muestras sintetizadas por el método Pechini.

En la figura 3.18 se observa el refinamiento Rietveld realizado a los patrones de difracción presentados en la figura 3.15; en la tabla 3.3 se consignan los parámetros de red obtenidos para la fase presente en cada composición, así como el volumen de la celda unitaria correspondiente a cada fase.

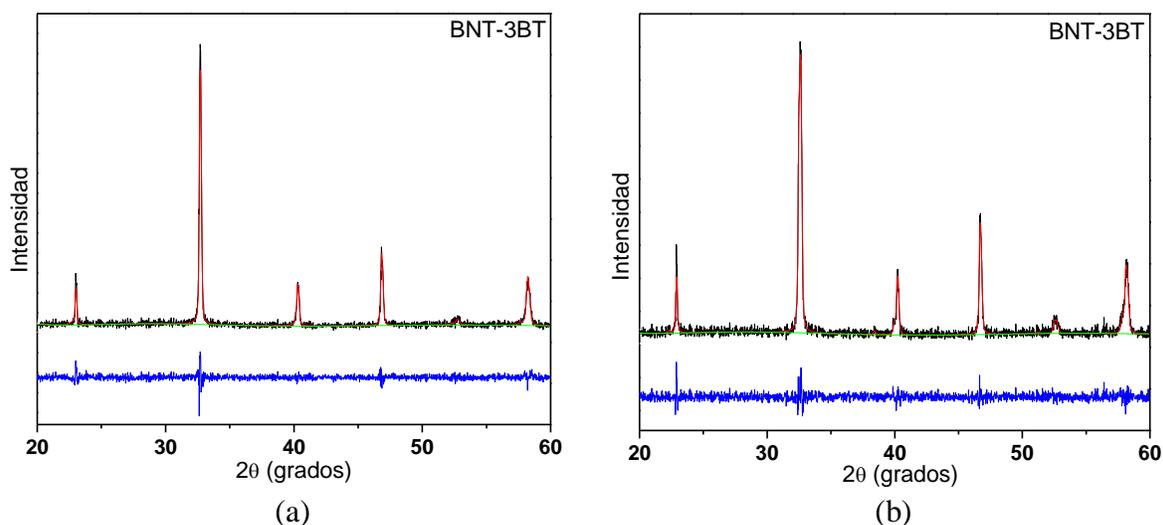


Figura 3.18 Refinamiento Rietveld de los difractogramas del sistema BNT - xBT mediante el programa GSAS, para la concentración de BT más baja ($x = 0.03$) sintetizados por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

Tabla 3.3 Parámetros de red y fases obtenidos del ajuste por refinamiento Rietveld del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sintetizado por el método sol gel, utilizando el programa GSAS.

Parámetro refinado		$(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$				
		$x= 0.00$	$x= 0.03$	$x= 0.06$	$x=0.09$	$x=0.12$
Fase 1	a (Å)	-	3.885644	3.996681	3.929551	3.566770

P4mm	b (Å)	-	3.885644	3.996681	3.929551	3.566770
	c (Å)	-	3.914790	3.998084	3.881586	3.593074
3Volumen P4mm (Å³)		-	59.106	63.863	59.937	45.711
Fase 2 R3c	a (Å)	5.469808	5.489275	5.510563	5.530960	5.527321
	b (Å)	5.469808	5.489275	5.510563	5.530960	5.527321
	c (Å)	13.458717	13.477838	13.515874	13.528717	13.554232
Volumen R3c (Å³)		348.721	351.707	355.440	358.417	358.620
χ^2		1.185	1.152	1.085	1.130	1.231

Tabla 3.4 Parámetros de red y fases obtenidos del ajuste por refinamiento Rietveld del sistema (1-x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-xBaTiO₃ sintetizado por el método Pechini, utilizando el programa GSAS.

Parámetro refinado		(1-x)Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-xBaTiO₃				
		x= 0.00	x= 0.03	x= 0.06	X=0.09	X=0.12
Fase 1 P4mm	a (Å)	-	3.997693	3.999331	4.013438	3.975375
	b (Å)	-	3.997693	3.999331	4.013438	3.975375
	c (Å)	-	3.970636	4.017185	4.185371	4.041492
Volumen P4mm (Å³)		-	63.457	64.253	67.417	63.870
Fase 2 R3c	a (Å)	5.491685	5.474214	5.467391	6.190666	5.534217
	b (Å)	5.491685	5.474214	5.467391	6.190666	5.534217
	c (Å)	13.486046	13.496643	13.473810	15.095163	13.540045
Volumen R3c (Å³)		352.230	350.268	348.804	501.006	359.140
χ^2		3.394	1.129	1.131	2.482	1.939

En las tablas se observa que para las muestras sintetizadas tanto por el método sol gel como por Pechini, el volumen no se modifica de manera monótona, de lo que se puede inferir que, así el BT haya sido completamente soluble en la matriz del BNT, la adición de BT

genera distorsión en la estructura inicialmente romboédrica, esto se debe a la variación en el tamaño de los iones, ya que el Ba^{+2} tiene un tamaño mayor que el Bi^{+3} y el Na^{+} . Según los datos reportados para el BNT-BT por los métodos estudiados, esta distorsión se ve más afectada para el método Pechini (Tabla 3.4), lo que se puede corroborar con los datos del volumen de la celda obtenidos, mientras que para el método sol gel (Tabla 3.3), la variación en el volumen es más pequeña. También la inclusión del bario con su nivel 2s lleno, en comparación con el bismuto que posee un par de electrones solitarios, genera modificación en la longitud de los enlaces presentes y por tanto en los parámetros de red de la estructura cristalina.

Para tener una idea clara sobre el efecto del tamaño de los dopantes en la estructura cristalina, es útil emplear el factor de tolerancia (t) propuesto por Goldschmidt, el cual cuantifica el grado de distorsión de la perovskita en términos del empaquetamiento iónico utilizando la expresión:

$$t = \frac{(1-x)\left(0,5 \times r^{Bi^{3+}}\right) + \left(0,5 \times r^{Na^{+}}\right) + (x)\left(r^{Ba^{2+}}\right) + r^{O^{2-}}}{\sqrt{2}\left(r^{Ti^{4+}} + r^{O^{2-}}\right)} \quad (3.1)$$

Donde $r^{Bi^{3+}}$, $r^{Na^{+}}$, $r^{Ba^{2+}}$ son los radios iónicos del Bi^{3+} , Na^{+} y Ba^{2+} , respectivamente, con número de coordinación 12; por su parte $r^{Ti^{4+}}$ y $r^{O^{2-}}$ son los radios iónicos del Ti^{4+} y O^{2-} considerando como 6 el número de coordinación del Ti^{4+} . Una perovskita ideal presenta un valor de $t=1$, lo que demuestra una estructura sin distorsiones. En la figura 3.19 se muestra la gráfica del factor de tolerancia para el sistema (1-x)BNT-BT en función de la concentración de la sustancia adicionada. Si el ion A es más pequeño que el valor ideal, entonces t se vuelve menor que 1. Como resultado, el octaedro $[BO_6]$ se inclinará para llenar todo el espacio. Al disminuir t , la simetría del cristal se reducirá, en nuestro caso al adicionar BT a la estructura del BNT, el factor de tolerancia aumenta lo que significa que la estructura se modifica hacia una de mayor simetría. Sin embargo, dado que las perovskitas no son compuestos totalmente iónicos y dado que los valores de t también dependen de los valores que se toman para los radios iónicos, el factor de tolerancia solo puede dar una estimación aproximada de la estructura cristalina. En la tabla 3.5 se presentan los valores

del factor de tolerancia calculado para las diferentes composiciones obtenidas de los sistemas BNT-BT.

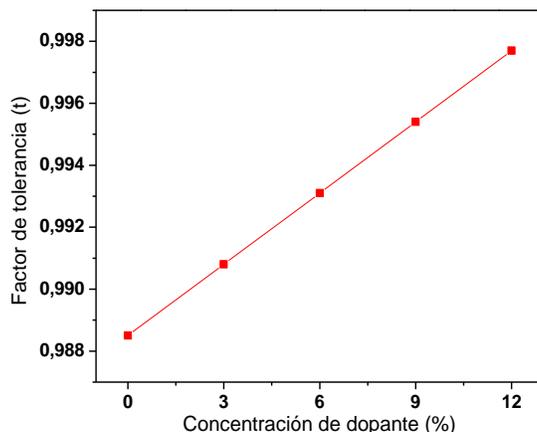


Figura 3.19 Variación del factor de tolerancia frente al porcentaje de BT.

Tabla 3.6 Valores determinados del factor de tolerancia de Goldschmidt “*t*” del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$.

Porcentaje de dopante	$(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$				
	x= 0.00	x= 0.03	x= 0.06	X=0.09	X=0.12
Factor de tolerancia (t)	0,9885	0,9908	0,9931	0,9954	0,9977

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los polvos cerámicos del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ obtenidos mediante los método en estudio, se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB), con el fin de establecer la morfología y el tamaño de partícula.

En las figuras 3.20 y 3.21 se muestran las micrografías obtenidas para el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ con concentraciones de $x= 0.03, 0.06, 0.09$. Como se observa, las partículas presentan una distribución de tamaño entre 1 y 2 μm , distinguiéndose también partículas de menor tamaño. Esta distribución de tamaño puede ser el reflejo de un proceso de presinterización iniciado a la temperatura de calcinación; como consecuencia las partículas tienden a formar

agregados y su tamaño es el resultado de la densificación de varias partículas, como puede apreciarse en la zona encerrada por el círculo verde. Se observa también una forma irregular y que con la inclusión de BT el tamaño se hace más uniforme, tendiendo a $1\ \mu\text{m}$ y menos. En todas las micrografías se observa aglomeración de las partículas.

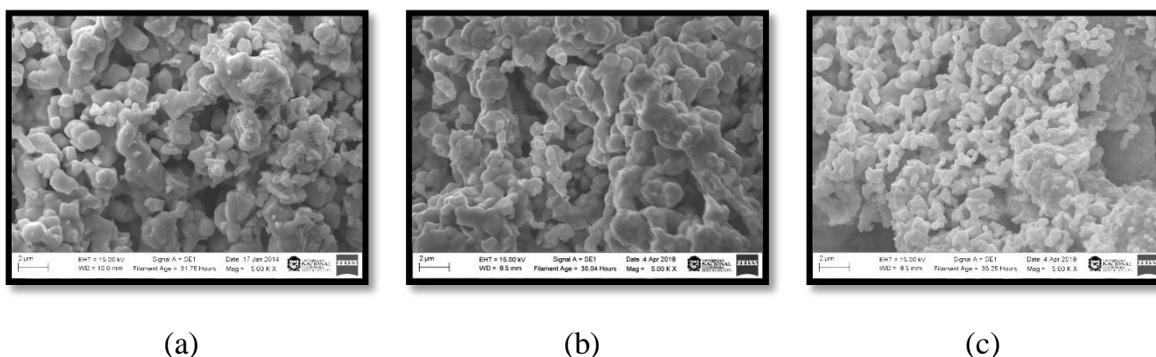


Figura 3.20 Micrografías MEB de las muestras de $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sintetizadas por el método sol gel para las concentraciones de BT: (a) $x = 0.00$, (b) 0.06 y (c) 0.09 .

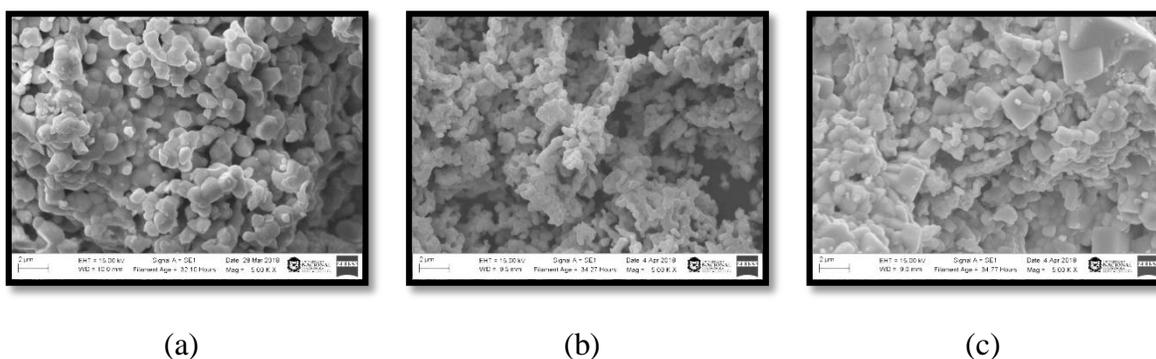


Figura 3.21 Micrografías MEB de las muestras de $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sintetizadas por el método Pechini para las concentraciones de BT: (a) $x = 0.00$, (b) 0.06 y (c) 0.09 .

Como se puede observar en las figuras, hay un mayor control del tamaño de partícula mediante el método sol gel (figura 3.20), encontrando que a medida que aumenta el porcentaje de BT adicionado el tamaño de partícula disminuye, mientras que para los polvos obtenidos por el método Pechini (figura 3.21) no se puede garantizar una disminución o un aumento en el tamaño de partícula al aumentar la concentración, puesto que se observa una mayor irregularidad en el mismo.

Capítulo 4

Síntesis y caracterización de BNT-ST por Sol-gel y Pechini

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones hechas a las muestras de BNT-ST obtenidas por los dos métodos de interés, haciendo los análisis respectivos. Con base en los resultados más relevantes, se presenta una comparación del efecto del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y microestructurales de las muestras.

4.1 Síntesis de los sistemas BNT-ST:

Como se mencionó en el capítulo anterior, para garantizar la formación de los sistemas mencionados y obtener la fase deseada, la síntesis por Pechini se realizó en condiciones básicas, con el fin de favorecer la formación del ligando oxo, el cual presenta una mayor estabilidad que el ligando hidroxilo [78]. Por lo tanto, el control de la acidez en las síntesis desarrolladas se controló con la adición de NH_4OH , hasta llegar al valor de pH de saturación, $\text{pH} \sim 9.0$. Como se observa en la figura 4.1, en donde se muestra la curva de pH para el sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, en donde se identifican tres zonas definidas por la variación en la pendiente de la curva.

En la figura 4.2, se presentan todas las curvas de valoración para los sistemas BNT-ST para los diferentes valores de ST, los cuales fueron sintetizados por el método Pechini. En la figura, se observa que la adición de diferentes porcentajes de ST al sistema BNT presenta el mismo comportamiento que se observó en el sistema BNT cuando se adicionó diferentes concentraciones de BT el cual se analiza en el capítulo anterior, notando que el comportamiento de la solución no cambia frente a la modificación de la acidez.

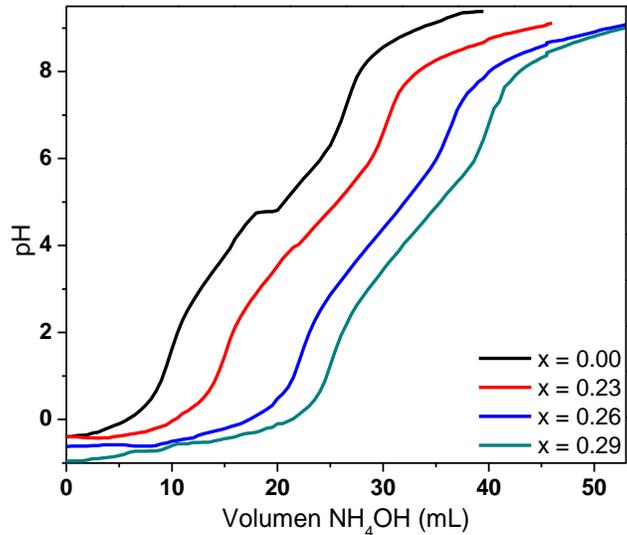


Figura 4.1 Curvas de valoración del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ para $x=0.00, 0.23, 0.26$ y 0.29 .

4.2 Caracterización estructural de los polvos cerámicos de los sistemas BNT-ST:

4.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la figura 4.3 se presenta FT-IR de los polvos cerámicos del sistema BNT-ST analizando las bandas encontradas en la zona de interés para las muestras, y con DRX haciendo refinamiento Rietveld con el programa GSAS.

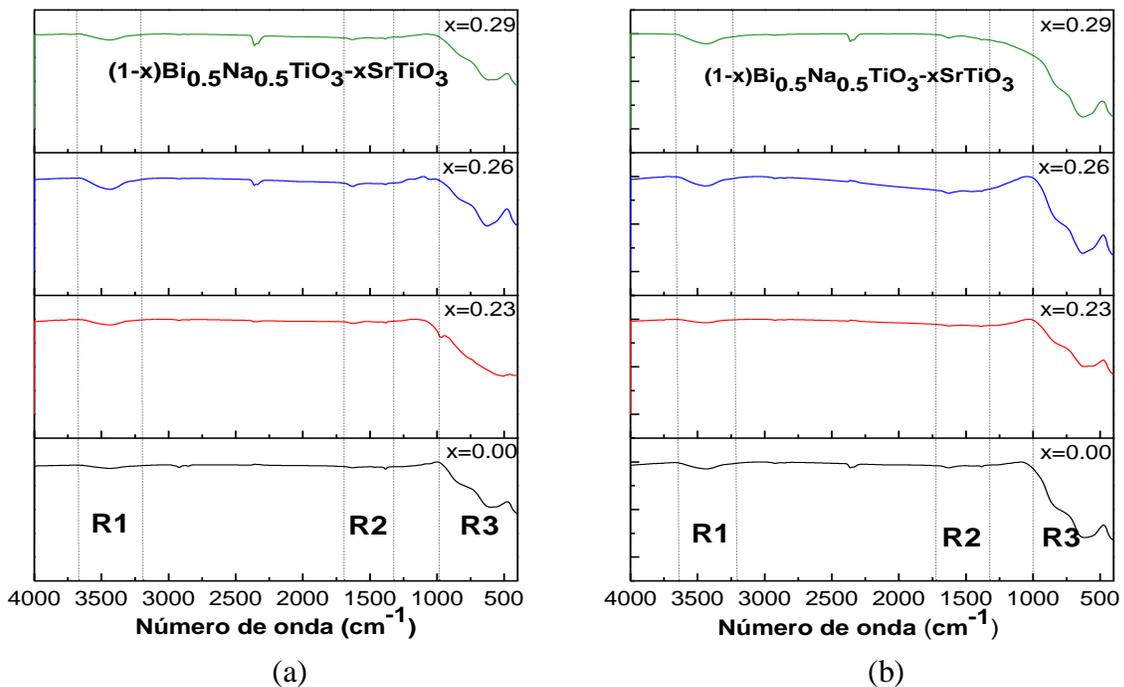


Figura 4.3 Espectros de infrarrojo para los polvos cerámicos de BNT con diferentes concentraciones de ST, sintetizados por: (a) Método Sol-gel y (b) Método Pechini.

En la figura 4.3 se identifican las mismas tres regiones que se identificaron en la figura 3.4, por lo cual, en este capítulo sólo se presenta lo obtenido en la región de interés, es decir, la región 3 entre 1100 cm^{-1} y 500 cm^{-1} que se considera la región de interés debido a que en este rango se presentan las bandas asociadas con los enlaces metal-oxígeno [79].

En la figura 4.4, se observa que para las muestras obtenidas por los métodos de síntesis en estudio, sol gel (figura 4.3a) y Pechini (figura 4.3b), hay una influencia de la estequiometría en la modificación de los enlaces presentes, lo que se corrobora en la leve alteración de las bandas que se muestra en el espectro. Para los dos métodos de síntesis (sol gel y Pechini) se identifican las mismas bandas con una leve diferencia en la intensidad de las mismas, siendo más intensas las bandas de las muestras obtenidas por el método Pechini (figura 4.3b). En la figura 4.4 se muestra la deconvolución de los espectros para las muestras de BNT puro y con el mayor porcentaje de ST ($x=0.23$) obtenidos por los métodos sol gel (figura 4.4a) y Pechini (figura 4.4b), con el fin de obtener un análisis mucho más detallado. Para esto se utilizó la función de perfil tipo Pearson VII con el fin de obtener el ajuste correcto con respecto al espectro original. El análisis de las deconvoluciones realizadas a los espectros de la muestra pura obtenida por los dos métodos estudiados en este trabajo se hizo en el capítulo 3.

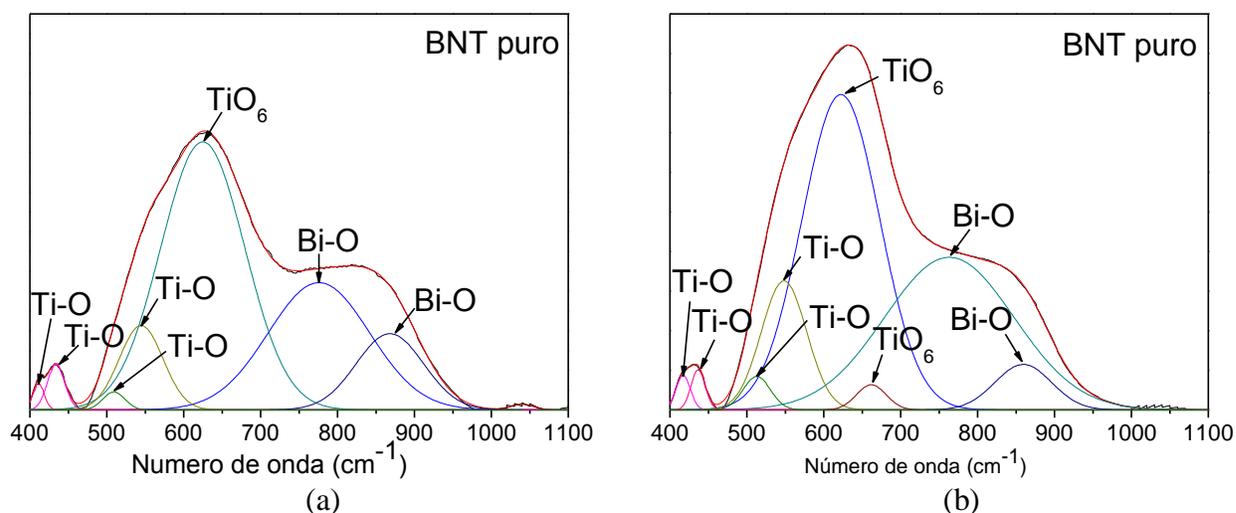


Figura 4.4 Deconvolución del espectro de infrarrojo para la muestra de BNT puro sintetizado por: (a) el método Sol-gel. (b) Pechini.

Como los resultados obtenidos en el proceso de deconvolución de los espectros fueron similares para todas las muestras dopadas con ST por los dos métodos en estudio, sol gel y Pechini, se presenta a continuación el análisis de la muestra con mayor porcentaje de ST ($x=0.29$) obtenida por los dos métodos, lo que se observa en la figura 4.5.

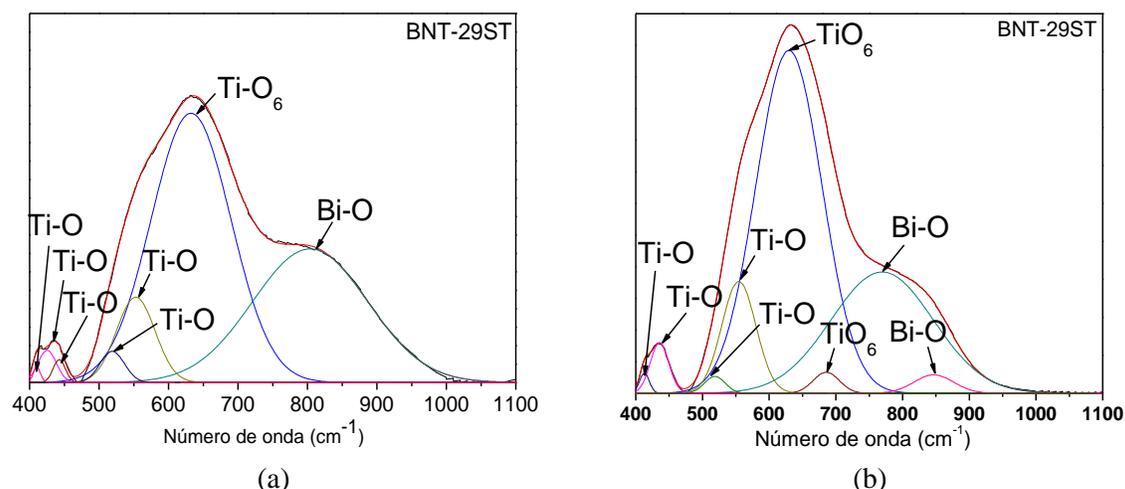


Figura 4.5 Deconvolución del espectro de infrarrojo para la muestra de BNT-ST con la mayor concentración de SrTiO_3 ($x=0.$) 23%, b) 26% y c) 29%, sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini.

En la figura 4.5a se observa la deconvolución para la muestra obtenida por el método sol gel y en la figura 4.5b para la obtenida por el método Pechini. Claramente se puede observar que las muestras presentan algunos picos acordes con los que se observaron en las muestras puras (figura 4.4). En ambos espectros se observa un desplazamiento de bandas presentes con respecto al espectro de la muestra pura correspondientes a las vibraciones de enlace Ti-O hacia $\sim 413 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 435 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 516 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 554 \text{ cm}^{-1}$ y las bandas de enlace Ti-O (TiO_6) hacia $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$; mientras que las bandas características de las vibraciones de los enlaces Bi-O sufren un desplazamiento hacia números de onda $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$. Para la muestra obtenida por el método Pechini se observa una banda adicional en un número de onda aproximadamente de $\sim 685 \text{ cm}^{-1}$ también asociada a las vibraciones de enlace Ti-O en el octaedro $[\text{TiO}_6]$ y otra banda a un número de onda aproximadamente de $\sim 849 \text{ cm}^{-1}$ que se asocia a vibraciones de los enlaces Bi-O. Estas bandas se puede deber a las regiones de carga no uniformes (localmente no neutras) generadas en la resina (método Pechini) que conllevan a diferentes interacciones Ti-O y Bi-O, producto del efecto de la formación de la misma, encontrando así, bandas adicionales en los resultados obtenidos por el método de Pechini; diferente a lo que sucede con la formación del gel, que da lugar a uniformidad de

carga. Finalmente, los modos vibracionales del enlace Na-O se presentan por debajo de $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, fuera del rango de este análisis.

El efecto de desplazamiento de bandas para el sistema BNT-ST sintetizado por los métodos sol gel y Pechini puede atribuirse a: (i) la inclusión de iones de distinta naturaleza genera nuevos enlaces con una constante de fuerza diferente; el corrimiento hacia números de ondas mayores, este comportamiento lo podemos explicar mediante la diferencia de electronegatividad, que es proporcional a la constante de fuerza y esta a su vez es un parámetro que mide la resistencia de una molécula al ser deformada; (ii) La incorporación de ST hace que el porcentaje de bismuto disminuya y se va incrementando el contenido estroncio, el cual posee radio iónico y masa diferentes; la diferencia de las masas atómicas hacen que haya un desplazamiento, ya que la frecuencia está relacionada con la masa reducida del sistema mediante la relación $v = \sqrt{k/\mu}$, donde k es la constante de fuerza de los enlaces presentes y μ la masa reducida. La aparición de nuevas bandas en las muestras sintetizadas por el método de Pechini a medida que se incrementa la concentración de ST se da por el ordenamiento catiónico en posiciones equivalentes y/o a la distorsión de la celda unitaria; también se puede atribuir a la formación de la resina en el método de Pechini, la cual no presenta regiones de carga uniformes lo que permite nuevas interacciones entre Ti-O y Bi-O que en el proceso de sol gel no se presentan. Por lo anterior, se puede concluir que la obtención de BNT-ST por el método de síntesis sol gel es mejor que por Pechini, puesto que presenta mayor uniformidad en las regiones de carga, garantizando la formación de los enlaces que participan en el sistema, de tal forma que la estructura de los sistemas obtenidos no son afectados drásticamente.

En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de los resultados FT-IR para las muestras obtenidas por sol gel y en la Tabla 4.2, lo equivalente por el método Pechini.

Tabla 4.1 Bandas de FT-IR características para el sistema $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ (BNT-ST) sintetizado por el método Sol gel.

Enlace	BNT PURO	BNT-23ST	BNT-26ST	BNT-29ST
Ti-O ⁽¹⁾	410 cm^{-1}	415 cm^{-1}	415 cm^{-1}	410 cm^{-1}
Ti-O ⁽²⁾	433 cm^{-1}	435 cm^{-1}	437 cm^{-1}	424 cm^{-1}
Ti-O ⁽³⁾	--	--	--	442 cm^{-1}

Ti-O ⁽⁴⁾	507 cm ⁻¹	504 cm ⁻¹	516 cm ⁻¹	518 cm ⁻¹
Ti-O ⁽⁵⁾	543 cm ⁻¹	531 cm ⁻¹	552 cm ⁻¹	552 cm ⁻¹
Ti-O ⁽⁶⁾	--	567 cm ⁻¹	--	--
TiO ₆	625 cm ⁻¹	637 cm ⁻¹	630 cm ⁻¹	632 cm ⁻¹
Bi-O ⁽¹⁾	776 cm ⁻¹	776 cm ⁻¹	795 cm ⁻¹	804 cm ⁻¹
Bi-O ⁽²⁾	868 cm ⁻¹	871 cm ⁻¹	--	--

Tabla 4.2 Bandas de FT-IR características para el sistema (1-x)Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-xSrTiO₃ (BNT-ST) sintetizado por el método Pechini.

Enlace	BNT PURO	BNT-23ST	BNT-26ST	BNT-29ST
Ti-O ⁽¹⁾	415 cm ⁻¹	417 cm ⁻¹	412 cm ⁻¹	413 cm ⁻¹
Ti-O ⁽²⁾	438 cm ⁻¹	438 cm ⁻¹	435 cm ⁻¹	435 cm ⁻¹
Ti-O ⁽³⁾	513 cm ⁻¹	515 cm ⁻¹	516 cm ⁻¹	516 cm ⁻¹
Ti-O ⁽⁴⁾	547 cm ⁻¹	549 cm ⁻¹	557 cm ⁻¹	554 cm ⁻¹
TiO ₆ ⁽¹⁾	621 cm ⁻¹	627 cm ⁻¹	627 cm ⁻¹	630 cm ⁻¹
TiO ₆ ⁽²⁾	660 cm ⁻¹	--	739 cm ⁻¹	685 cm ⁻¹
Bi-O ⁽¹⁾	763 cm ⁻¹	776 cm ⁻¹	799 cm ⁻¹	770 cm ⁻¹
Bi-O ⁽²⁾	859 cm ⁻¹	877 cm ⁻¹	870 cm ⁻¹	849 cm ⁻¹

Del análisis de los resultados consignados en las tablas se corrobora la afirmación hecha sobre el efecto de la resina (método Pechini) sobre la distribución de carga local no uniforme, ocasionando que la inclusión del ST se genere de forma diferente en las muestras obtenidas por los dos métodos, lo que se refleja en la aparición de algunas bandas en la tabla 4.2.

Con el fin de enriquecer la interpretación del desplazamiento de bandas mediante la relación de los cambios químicos y la alteración de las propiedades de enlace, en la figura 4.6 se muestra el comportamiento correspondiente al área integrada en función de la concentración molar del ST de las bandas de absorción encontradas en todos los espectros [65]. Mediante el análisis cualitativo del comportamiento del gráfico se puede evidenciar como se afectan los modos de vibración de los enlaces presentes en la estructura por la incorporación del ST en diferentes concentraciones.

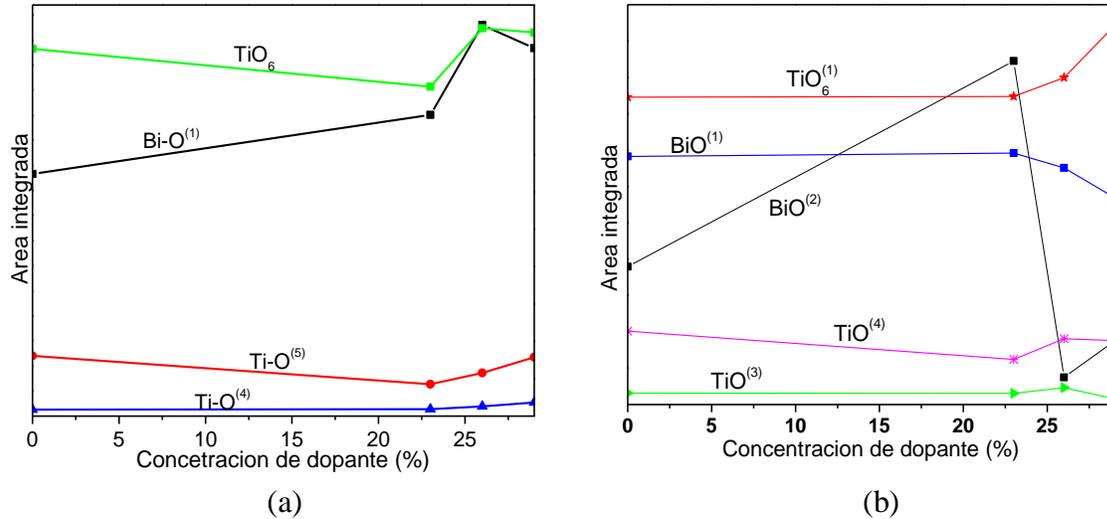


Figura 4.6 Área integrada para las bandas del BNT tratado térmicamente a 1000°C/2h con diferentes concentraciones de bario ($x = 0.0, 0.23, 0.26, 0.29$): (a) sintetizado por el método Sol gel y (b) sintetizado por el método Pechini.

De la figura podemos inferir que los enlaces presentes en el sistema BNT se ven afectados cuando se incorpora diferentes cantidades de estroncio para los dos métodos de síntesis. En la figura 4.6a se observa el área integrada para las muestras obtenidas por el método de sol gel y en la figura 4.6b el área integrada para las obtenidas por el método Pechini, en donde se puede observar que en los dos métodos el enlace más afectado es el de Bi-O, debido a que el estroncio al ser adicionado en la estructura ocupa el sitio A de la perovskita, sitio en donde se encuentran el Bi y el Na, sin embargo, se observa que este enlace es más afectado en el método de Pechini que en el método sol gel, debido a que la incorporación del ión Sr en la estructura mediante el método sol gel se hace de forma más uniforme sobre la región local, esto se lleva a cabo en las fases sol y gel del proceso (descritas en el capítulo 1), lo que garantiza la uniformidad de cargas en la muestra, mientras que en el método Pechini al no haber una uniformidad de cargas, se verá más afectado. Además, la masa del ion Sr es menor que la del bismuto; sin embargo, el tamaño del Sr es mayor que la de los iones mencionados, así vemos que el efecto del tamaño es mayor que el de la masa en la alteración de los modos de vibración de la red hospedera. Las transiciones de fase experimentadas por el BNT al incorporarse ST también son responsables de la modificación de los enlaces presentes en la estructura cristalina; se debe considerar también la diferencia de electronegatividad existente entre el oxígeno y los iones de la red hospedera y la que posee el oxígeno con los iones utilizados como dopantes, ya que al disminuir esta

diferencia el porcentaje de covalencia de los enlaces aumenta y la longitud entre ellos disminuye. Lo anterior para concluir que todos estos factores afectan de manera crítica la inclinación de los octaedros BO_6 , modificando la longitud de los enlaces.

4.2.2 Espectroscopía Raman

En la figura 4.7 se muestran los espectros Raman en el rango de 100 a 1000 cm^{-1} correspondientes al BNT puro, sintetizado por los métodos sol gel (figura 4.7a) y Pechini (figura 4.7b). Para el proceso de deconvolución espectral, se utilizó la función Pearson VII.

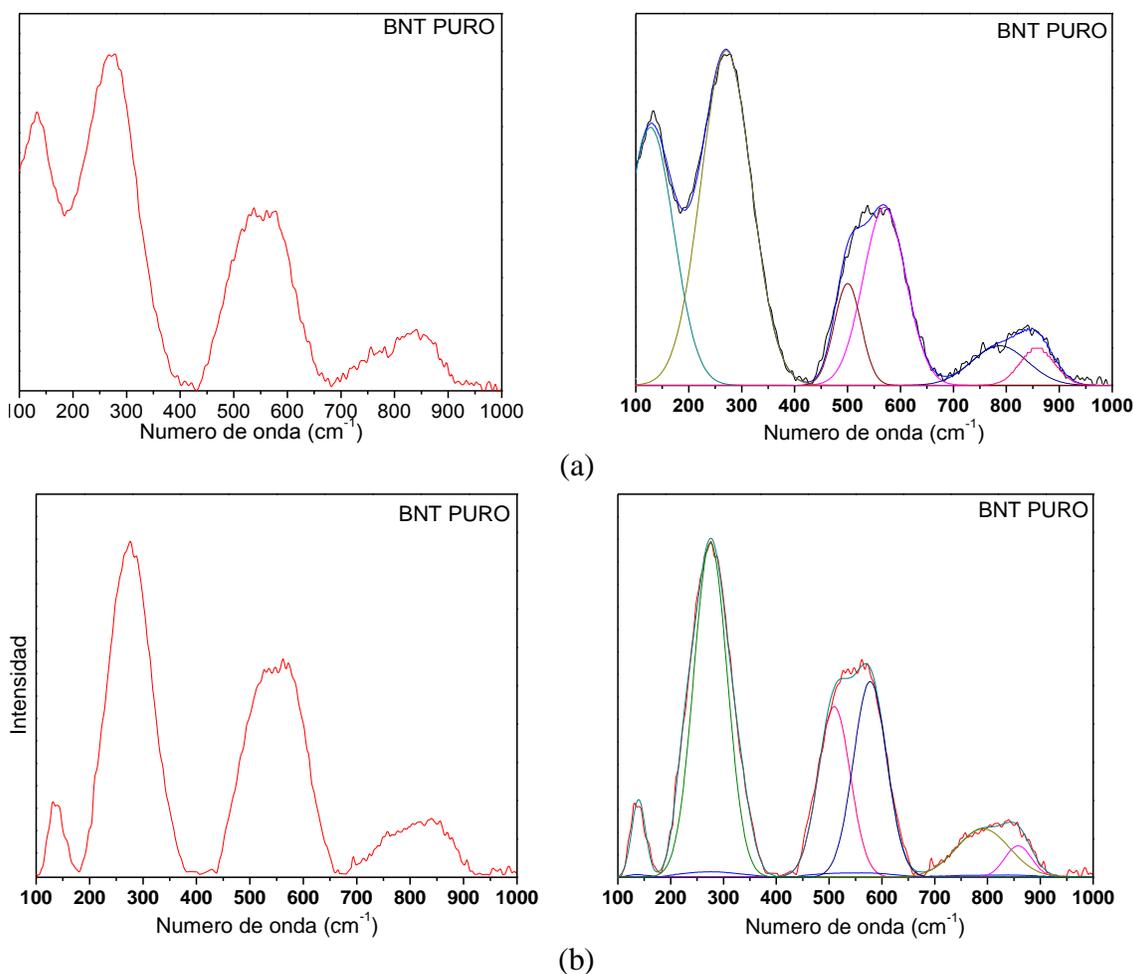


Figura 4.7 Espectros Raman a temperatura ambiente de polvos cerámicos de BNT puro sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini y tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Cabe recordar, como fue discutido en el capítulo anterior que el modo a $\sim 131 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los enlaces Na-O de la vibración del sitio A en la perovskita ABO_3 . La banda situada a 277 cm^{-1} está asociada a la vibración del grupo TiO_6 y se observa en muchos materiales perovskita, mientras que los modos observados en el rango entre 500 y 566 cm^{-1} están asociados con vibraciones que involucran principalmente desplazamiento de oxígenos. Finalmente, los dos últimos modos (es decir, a 765 cm^{-1} y 842 cm^{-1}) se pueden correlacionar con la presencia de vacancias de oxígeno [80, 81].

La evolución de la frecuencia de los modos de vibración presentes en los espectros Raman con la adición de ST se muestra en la figura 4.8. Para hacer un análisis más detallado se hizo la deconvolución de esos espectros y son presentados en la figura 4.9. Para este sistema se lograron obtener los espectros Raman para todas las muestras sintetizadas por el método sol gel, sin embargo para las sintetizadas por método Pechini sólo fue posible obtener espectros Raman de la muestra pura ($x=0.00$) y con la concentración más baja de ST ($x=0.23$).

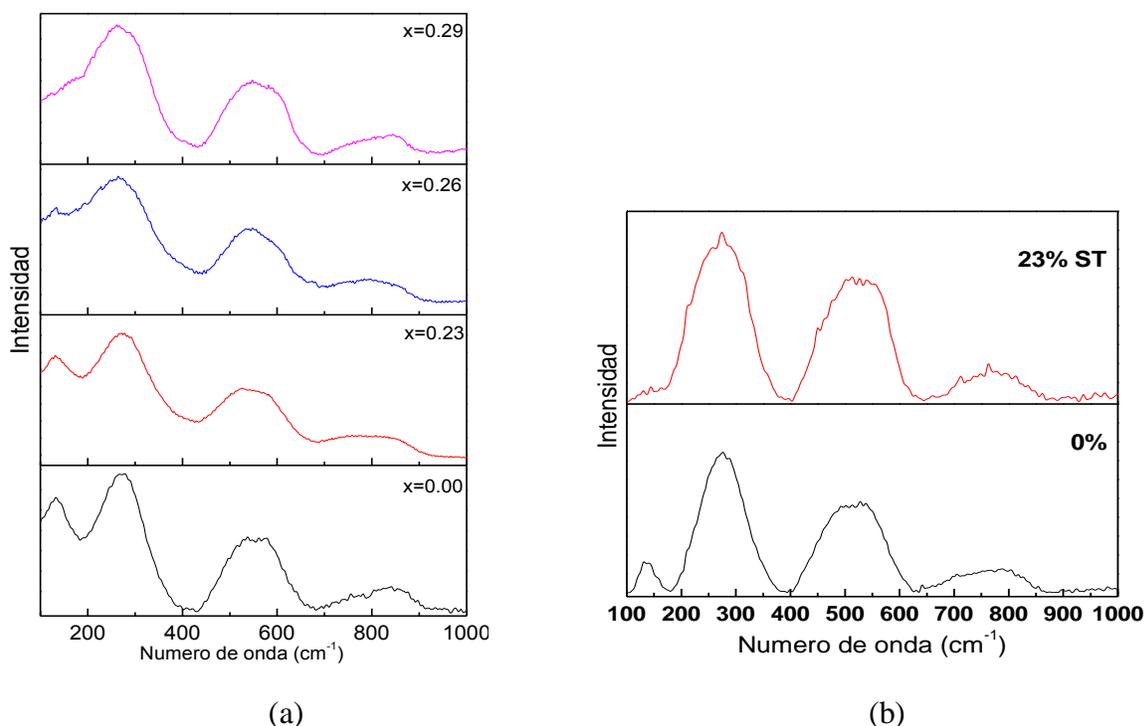


Figura 4.8 Espectros Raman ($100 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$) a temperatura ambiente de polvos cerámicos del sistema BNT-ST, sintetizados por: (a) el método Sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Comparando los espectros de las muestras sintetizadas por el método sol-gel con respecto a las sintetizadas por el método Pechini, es claro que el desdoblamiento de las bandas se da de una forma más acentuada para los polvos obtenidos por el método Pechini. Investigadores han reportado que en el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$ con $0.10 \leq x \leq 0.30$ hay una coexistencia de las fases romboédrica (R3c) y tetragonal (P4mm), mientras que para concentraciones mayores coexisten la fase tetragonal y la pseudo-cúbica, característica del ST. Las características dominantes de los espectros Raman del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$ ($x=0.23, 0.26, 0.29$) son: (i) los picos presentes están ubicados cerca de $\sim 136 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 276 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 548 \text{ cm}^{-1}$, mientras que está presente una banda ancha y de baja intensidad entre $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ y 900 cm^{-1} , (ii) debilitamiento del modo cerca de 136 cm^{-1} y desaparece por completo $x = 0.29$, lo que puede deberse al debilitamiento de los enlaces relacionados con los iones que ocupan el sitio A en la estructura perovskita; esta banda desaparece súbitamente para las mayores concentraciones de ST; (iii) desdoblamiento del modo cerca de 276 cm^{-1} para $x = 0.26$ y 0.29 , (iv) desplazamiento y desdoblamiento del modo cerca de 548 cm^{-1} , (v) desdoblamiento del modo entre $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ y 900 cm^{-1} . El desdoblamiento de los modos y la variación en la frecuencia son evidencia del reordenamiento estructural local. El modo de vibración ubicado $\sim 136 \text{ cm}^{-1}$ se puede asignar a la vibración de los cationes del sitio A.

En la figura 4.9 se observan las deconvoluciones realizadas a las muestras con menor concentración de ST ($x=0.23$) obtenidas por los métodos sol gel (figura 4.9a) y Pechini (figura 4.9b).

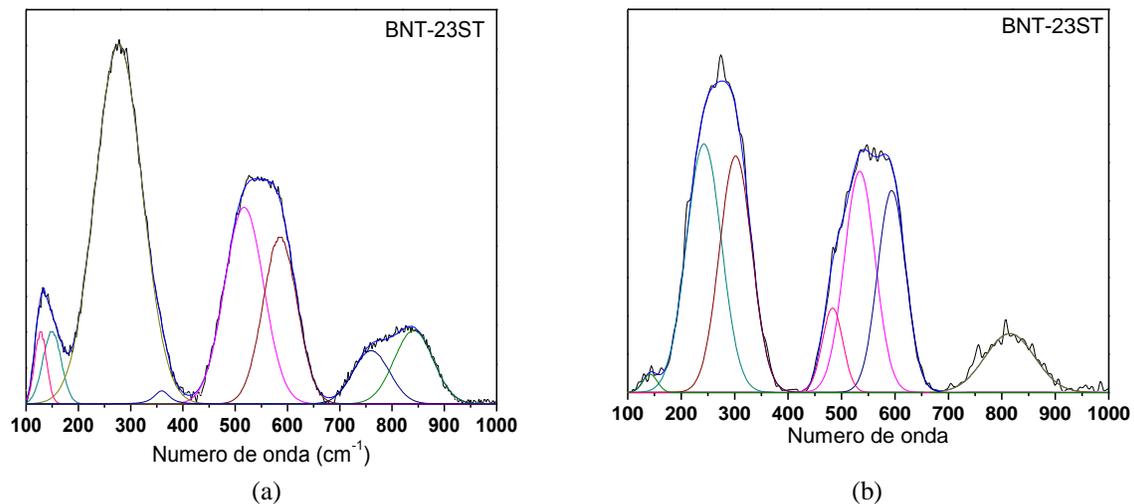


Figura 4.9 Deconvolución de los espectros Raman presentados en la figura 4.7.

En la figura 4.9 se presenta una vista ampliada de los modos normales correspondientes a las vibraciones de los cationes en el sitio A, que son dependientes de la composición del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$ donde se observa claramente que: (i) Para $x < 0.29$, se detectan modos asociados con la vibración del sitios A, correspondientes a clústers de BiO_6 y de NaO_6 y desaparece para $x=0.29$; (ii) la variación de este modo con la incorporación de ST es claramente observable y se atribuye al ordenamiento local de los iones Bi, Na y Sr en el sitio A; (iii) para $x = 0.29$ (en el caso de las muestras obtenidas por sol gel), el modo relacionado con la vibración del grupo NaO_6 desaparece repentinamente; indicando desorden de Na en el sitio A, lo que puede deberse a la presencia del Sr. La interacción local entre Na y Sr es más probable; debido tanto a la estrecha similitud entre el Na y el Sr como a la naturaleza iónica de los enlaces Na-O y Sr-O, comparados con la alta covalencia presente en los enlaces Bi-O, situación que también se esperaría observar en las muestras con $x > 0.23$ obtenidas por el método Pechini. Todo esto conduce a la alteración en el reordenamiento de los iones Sr/Na en el sitio A. Cabe recordar que para $x=0$, la estructura es romboédrica, mientras que en las composiciones $0,23 \leq x \leq 0,29$ se presenta una coexistencia de fases romboédrica y tetragonal.

4.2.3 Difracción de rayos-X

Mediante DRX se caracterizaron los polvos cerámicos sintetizados por los métodos sol gel y Pechini. En la figura 4.10 se muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a la muestra de BNT puro sintetizados por los dos métodos en estudio, sol gel (figura 4.10a) y Pechini (figura 4.10b). Mediante la comparación del difractograma con la base de datos del software Crystallographica Search Match se encuentra que el sistema cristaliza en el sistema $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, con presenta simetría romboédrica y grupo espacial $R3c$ según el CIF (Crystallographic Information File) número 2103295 [82]. Para realizar un análisis más detallado de los difractogramas se utilizó el programa GSAS. En las figura 4.11 se muestra el refinamiento realizado al patrón de rayos X para las muestras sintetizadas por los dos métodos de síntesis, sol gel (figura 4.11a) y Pechini (figura 4.11b) en donde se observa los valores experimentales (trazos negros), los valores calculados (línea roja), la diferencia de los patrones (línea azul) y la línea base (línea verde), para el ajuste correspondiente del

difractograma del BNT puro. Como se puede observar, en la figura no se presentan fases espurias. La fase romboédrica del BNT puro a temperatura ambiente se caracteriza por un único pico para un valor de $2\theta \sim 47^\circ$ el cual correspondiente a la difracción del plano cristalográfico (202).

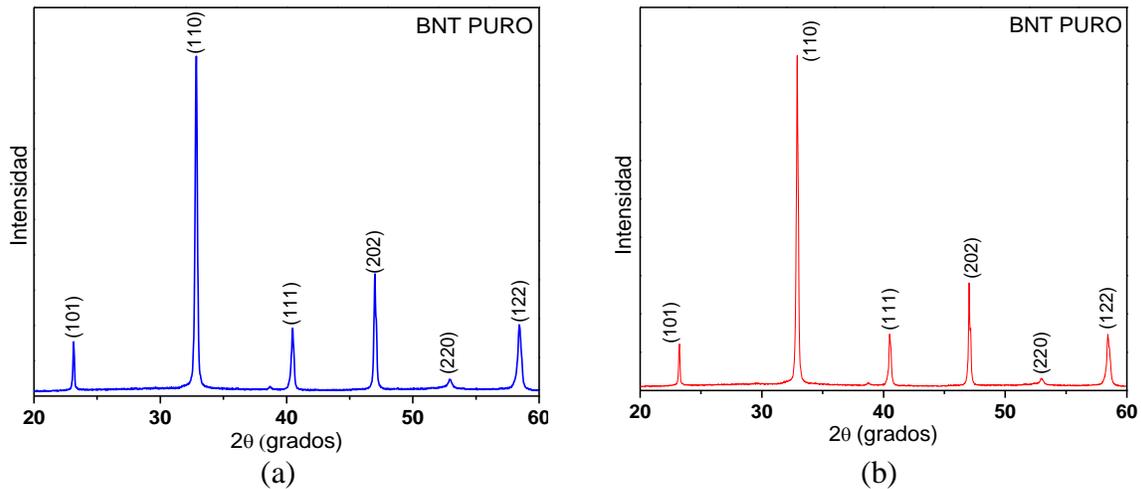


Figura 4.10 Difractograma del sistema BNT puro sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

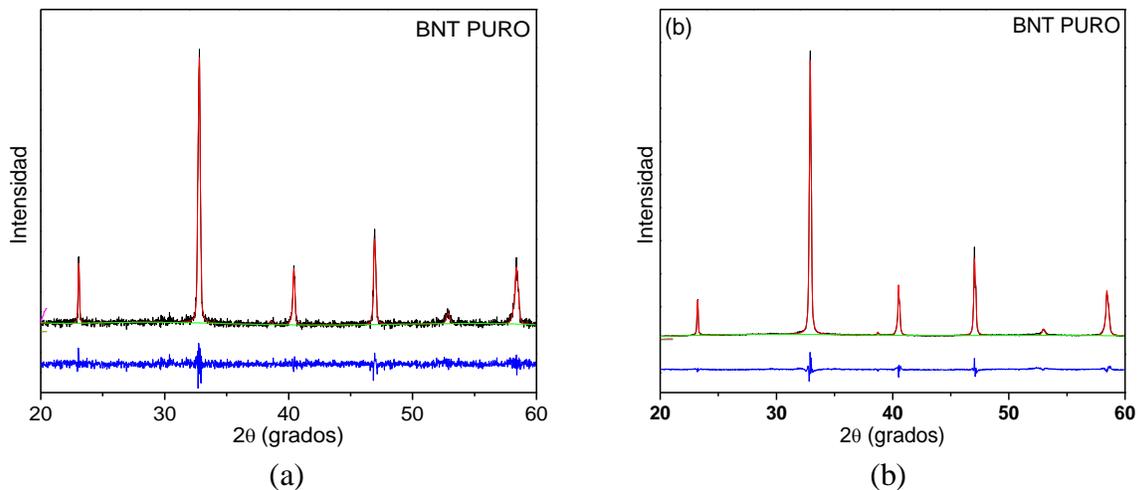


Figura 4.11 Refinamiento Rietveld realizado mediante el programa GSAS del sistema BNT puro sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

En la figura 4.12 se muestran los difractogramas para el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$, (con $x = 0.0, 0.23, 0.26, 0.29$) sintetizados por los métodos sol gel (figura 4.12a) y Pechini (figura 4.12b), en donde se observa que todas las composiciones del sistema tanto para las obtenidas por el método sol gel como para las de Pechini, presentan estructura perovskita

sin presencia de fases secundarias, lo que indica que el ST se ha difundido en la matriz del BNT.

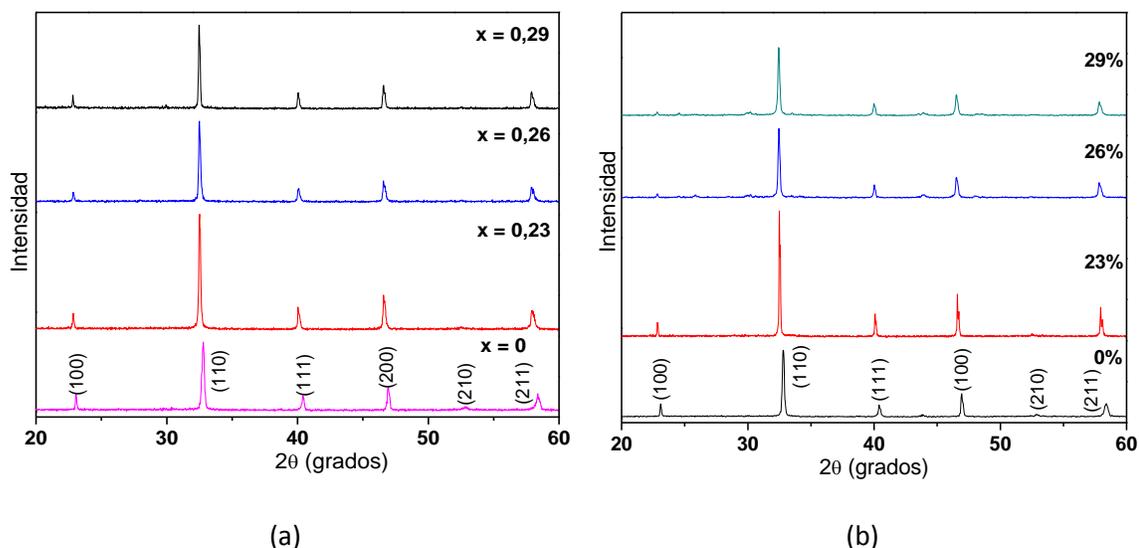


Figura 4.12 Difractogramas del sistema (1-x)BNT-xBT ($x = 0.0, 0.23, 0.26$ y 0.29) sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

Al hacer un aumento en los difractogramas tanto de sol gel como de Pechini, se observa una modificación experimentada en los picos entre 39° y 41° , y entre 46° y $47,5^{\circ}$ grados. En la figura 4.13 se muestran las modificaciones que se presentaron en estos picos para las muestras obtenidas por los dos métodos estudiados, sol gel (figura 4.13a) y Pechini (figura 4.13b). Al analizar los difractogramas se observó que para todas las muestras, tanto para sol gel como para Pechini, se ve que el aumento en la concentración de ST genera un corrimiento de los picos de difracción a ángulos más bajos, lo que corresponde a una disminución de los parámetros de red de la estructura. El desplazamiento de los picos de difracción se ve asociado a: (i) la diferencia en la estructura cristalina de los dos compuestos que forman la solución sólida y (ii) la modificación generada en los parámetros de red por la adición del ST, debido a la diferencia en los radios iónicos de los iones que conforman la red hospedera y aquellos iones de la sustancia que se adiciona, ya que el estroncio es el ion que presenta mayor tamaño, además también se debe tener en cuenta la diferencia de valencias del ion que se está incorporando en el sitio A de la estructura, ya que ese hecho puede generar vacancias de oxígeno las cuales pueden alterar la estructura.

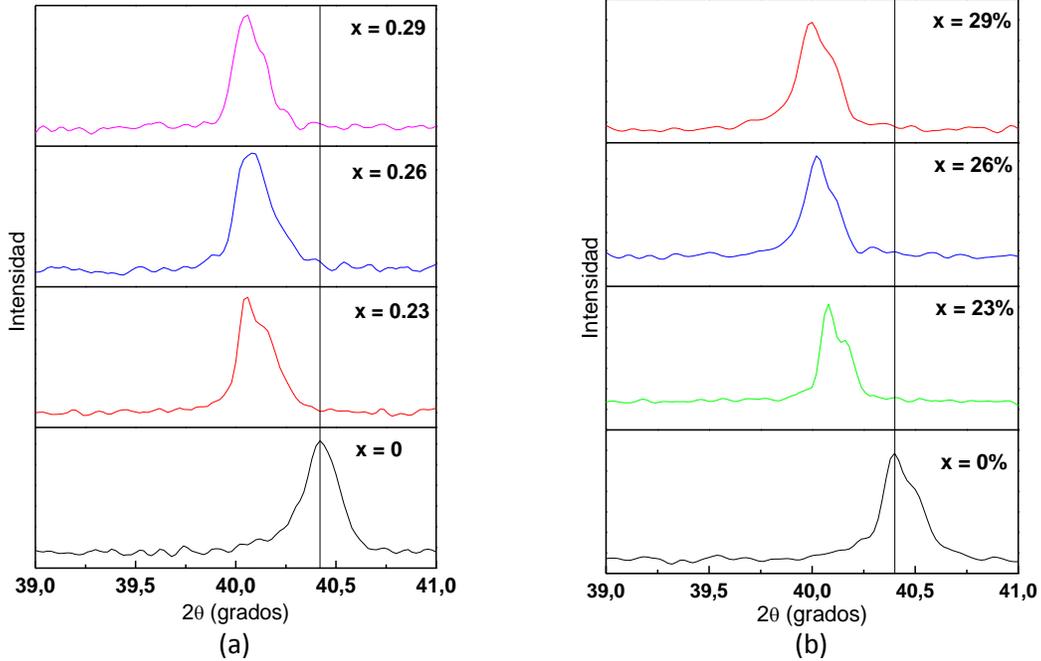


Figura 4.13 Rango 2θ de 39-41 de los difractogramas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$ ($x = 0.0, 0.23, 0.26$ y 0.29) sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

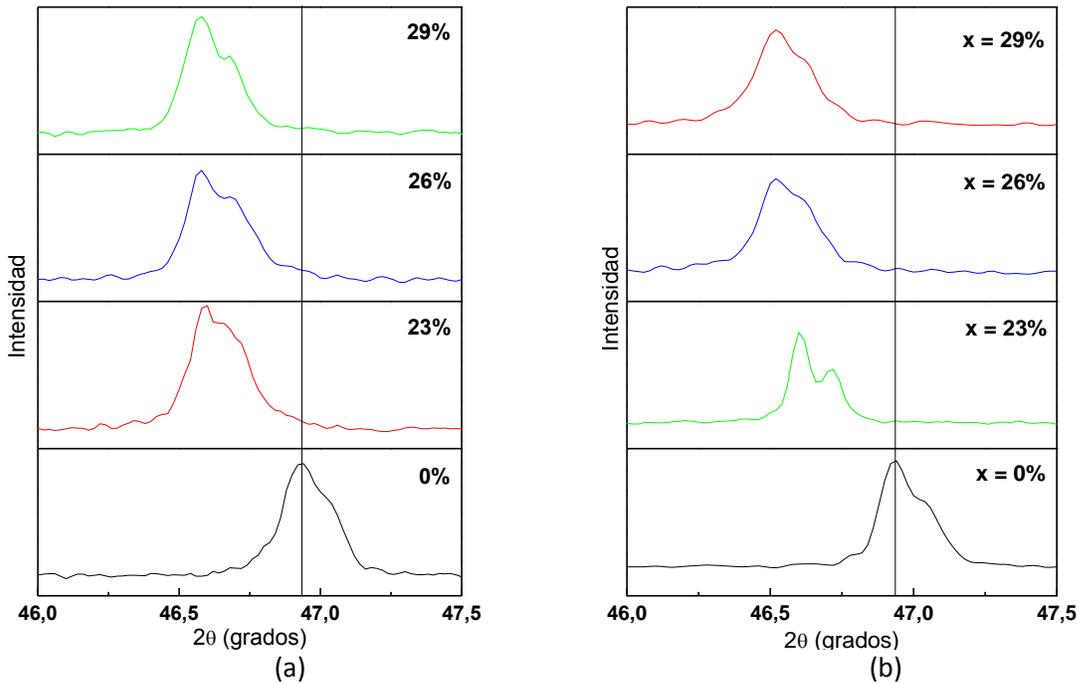


Figura 4.14 Rango 2θ de 46-47,5 de los difractogramas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$ ($x = 0.0, 0.23, 0.26$ y 0.29) sintetizado por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Como se muestra en la figura 4.12, el BNT puro presenta fase romboédrica, como fue discutido anteriormente. Para las composiciones estudiadas se observa un desplazamiento

de los picos con respecto al BNT puro, lo que es evidente tanto para las muestras obtenidas por el método sol gel como en las obtenidas por el método Pechini, sin embargo las tres soluciones sólidas obtenidas no experimentan un marcado desplazamiento al aumentar la concentración de ST. Para $x=23$, se observa un completo desdoblamiento del pico correspondiente a un hombro adicional cerca del pico ubicado entre 46° y $47,5^\circ$, para composiciones mayores los dos picos convergen, lo que puede interpretarse como una nueva transición de fase.

Según los resultados obtenidos, se sugiere que en el sistema BNT-ST hay presencia de las fases romboédrica y tetragonal para concentraciones de ST entre $0.23 \leq x \leq 0.29$, lo que se evidencia por el desdoblamiento del pico de difracción (202) en los picos (002) y (200) (figura 4.13 y 4.14). En estas figuras se ve claramente el corrimiento de los picos mencionados a ángulos menores lo que representa el aumento en los parámetros de red de la estructura. En la figura 4.15 se observa el refinamiento Rietveld realizado al patrón de difracción de la muestra con $x=0.23$ tanto para la obtenida por el método sol gel (figura 4.15a) como por el método Pechini (figura 4.15b), presentados en la figura 4.14. En las tablas 4.3 y 4.4 se consignan los parámetros de red obtenidos para la fase presente en cada composición, así como el volumen de la celda unitaria correspondiente a cada fase.

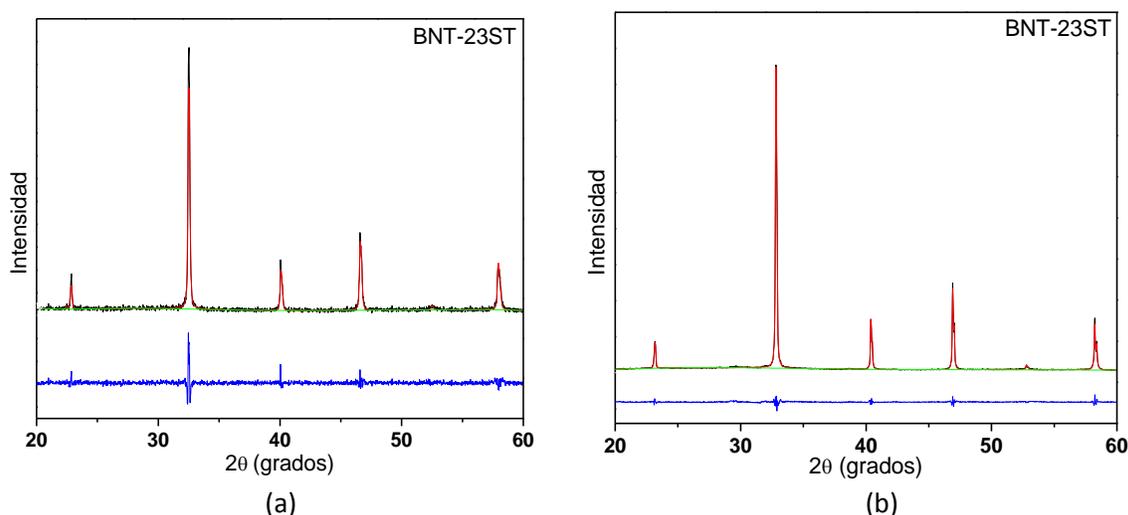


Figura 4.15 Refinamiento Rietveld de los difractogramas del sistema BNT - x ST mediante el programa GSAS, para la concentración de ST más baja ($x = 0.23$) sintetizados por: (a) el método sol gel y (b) el método Pechini, tratados térmicamente a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Tabla 4.3 Parámetros de red y fases obtenidos del ajuste por refinamiento Rietveld del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xSrTiO}_3$ sintetizado por el método sol gel, utilizando el programa GSAS.

Parámetro refinado		$(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xSrTiO}_3$			
		x= 0.00	x= 0.23	x= 0.26	X=0.29
Fase 1 P4mm	a (Å)	-	3.996260	3.983743	3.988047
	b (Å)	-	3.996260	3.983743	3.988047
	c (Å)	-	4.080988	3.986037	4.035508
Volumen P4mm (Å ³)		-	65.174	63.259	64.183
Fase 2 R3c	a (Å)	5.469808	5.515149	5.491369	5.493629
	b (Å)	5.469808	5.515149	5.491369	5.493629
	c (Å)	13.458717	13.509001	13.479003	13.473846
Volumen R3c (Å ³)		348.721	355.851	352.006	352.161
χ^2		1.185	1.275	1.150	1,092

Tabla 4.4 Parámetros de red y fases obtenidos del ajuste por refinamiento Rietveld del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xSrTiO}_3$ sintetizado por el método Pechini, utilizando el programa GSAS.

Parámetro refinado		$(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-xSrTiO}_3$			
		x= 0.00	x= 0.23	x= 0.26	X=0.29
Fase 1 P4mm	a (Å)	-	3.888849	4.000302	3.999900
	b (Å)	-	3.888849	4.000302	3.999900
	c (Å)	-	3.701236	4.015821	4.017000
Volumen P4mm (Å ³)		-	55.974	64.263	64.269
Fase 2 R3c	a (Å)	5.491685	5.502043	5.517420	5.519770
	b (Å)	5.491685	5.502043	5.517420	5.519770
	c (Å)	13.486046	13.471071	13.504479	13.540859
Volumen R3c (Å ³)		352.230	353.168	356.025	357.288
χ^2		3.394	2.023	1.682	1.575

En las tablas se observa que, tanto para las muestras sintetizadas por el método sol gel como para las sintetizadas por el método Pechini, el volumen se modifica de manera monótona, lo que conduce al mismo tipo de conclusión obtenida para BNT-BT: la adición de ST genera distorsión en la estructura inicialmente romboédrica. Esta distorsión se ve más afectada para el método Pechini (Tabla 4.4), lo que se puede corroborar con los datos de los parámetros de red de la celda, mientras que para el método sol gel (Tabla 4.3), la variación en los mismos es más pequeña. También la inclusión del estroncio con su nivel 2s lleno, en comparación con el bismuto que posee un par de electrones solitarios, genera modificación en la longitud de los enlaces presentes y por tanto en los parámetros de red de la estructura cristalina.

Empleando el factor de tolerancia (t) para el ST se tiene la expresión:

$$t = \frac{(1-x)\left(0,5 \times r^{Bi^{3+}}\right) + \left(0,5 \times r^{Na^+}\right) + (x)\left(r^{Ba^{2+}}\right) + r^{O^{2-}}}{\sqrt{2}\left(r^{Ti^{4+}} + r^{O^{2-}}\right)} \quad (4.1)$$

Donde $r^{Bi^{3+}}$, r^{Na^+} , $r^{Ba^{2+}}$ son los radios iónicos del Bi^{3+} , Na^+ y Ba^{2+} , respectivamente, con número de coordinación 12; por su parte $r^{Ti^{4+}}$ y $r^{O^{2-}}$ son los radios iónicos del Ti^{4+} y O^{2-} considerando como 6 el número de coordinación del Ti^{4+} . Para una perovskita ideal el valor de t es igual a 1, lo que indica una estructura sin distorsiones. En la figura 4.14 se muestran las gráficas del factor de tolerancia para el sistema (1-x)BNT-ST en función de la concentración de dopante. Si el ion A es más pequeño que el valor ideal, entonces t se vuelve menor que 1. Como resultado, el octaedro $[BO_6]$ se inclinará para llenar todo el espacio. Al disminuir t , la simetría del cristal se reducirá, en nuestro caso al adicionar ST a la estructura del BNT, el factor de tolerancia aumenta lo que significa que la estructura se modifica hacia una de mayor simetría. La adición de ST en el BNT, también aumenta el valor del factor de tolerancia de la solución sólida BNT-ST debido al mayor factor de tolerancia del ST (1.013) que el del BNT puro (0.988) que indica que la estructura romboédrica del BNT se desvía a una estructura perovskita más simétrica a mayor concentración de ST. Sin embargo, dado que las perovskitas no son compuestos totalmente

iónicos y dado que los valores de t también dependen de los valores que se toman para los radios iónicos, el factor de tolerancia solo puede dar una estimación aproximada de la estructura cristalina. En las tablas 4.5 se presentan los valores del factor de tolerancia calculado para las diferentes composiciones obtenidas del sistema BNT-ST.

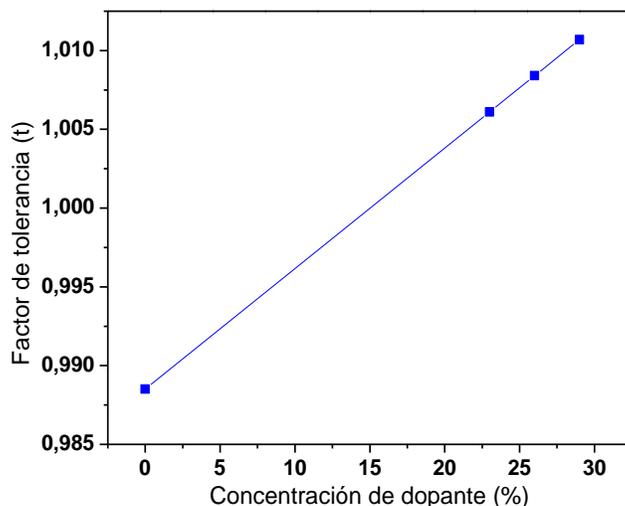


Figura 4.14 Variación del factor de tolerancia frente al porcentaje de BT.

Tabla 4.5 Valores determinados del factor de tolerancia de Goldschmidt “ t ” del sistema $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$.

Porcentaje de dopante	$(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$			
	$x= 0.00$	$x= 0.23$	$x= 0.26$	$x=0.29$
Factor de tolerancia (t)	0,9885	1,0061	1,0084	1,0107

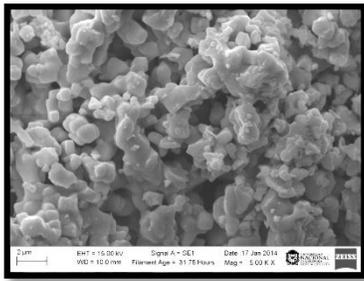
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los polvos cerámicos tratados térmicamente a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ obtenidos mediante los métodos en estudio (sol gel y Pechini), se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB),

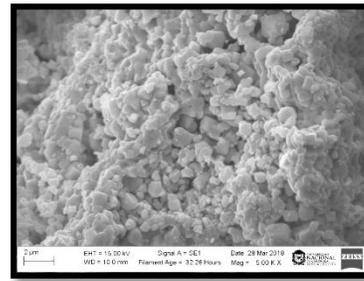
En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran las micrografías de las muestras sintetizadas por los métodos de sol gel y Pechini.

Se observa el mismo comportamiento que para el sistema BNT-BT analizado en el capítulo anterior, con distribución de tamaño de partícula alrededor de $2\mu\text{m}$. En los polvos obtenidos

por el método de sol gel el tamaño de partícula se ve afectado por la concentración de ST, puesto que a medida que se aumenta la concentración el tamaño de partícula en mayor parte de la región local disminuye, mientras que para las muestras obtenidas por el método de Pechini se observa un tamaño aleatorio tanto a bajas como a altas concentraciones de ST, lo que no permite concluir respecto al tamaño de partícula obtenido debido a la irregularidad que se observa. Esta distribución de tamaño puede ser consecuencia de las partículas tienden a formar agregados y su tamaño es el resultado de la densificación de varias partículas. En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran las micrografías obtenidas para el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{ST}$ con concentraciones de $x= 0.00$ y 0.23 , en ellas se observa que tienen una forma irregular y que con la inclusión de BT cambia el tamaño de partícula. En todas las micrografías se observa aglomeración de las partículas.

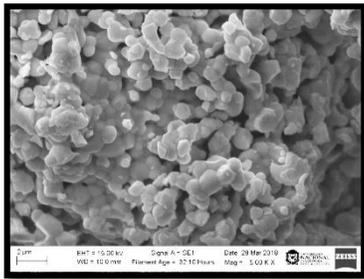


(a)

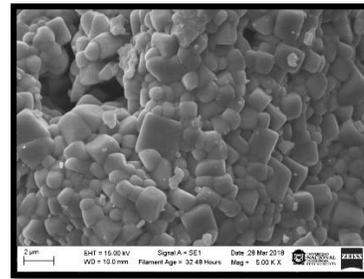


(b)

Figura 4.17 Micrografías MEB de las muestras de $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sintetizadas por el método sol gel para las concentraciones de ST: (a) $x= 0.00$ y (b) 0.23



(a)



(b)

Figura 4.18 Micrografías MEB de las muestras de $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ sintetizadas por el método Pechini para las concentraciones de ST: (a) $x= 0.00$ y (b) 0.23

Capítulo 5

Caracterización eléctrica de BNT-BT y BNT-ST

Uno de los objetivos de este trabajo es el obtener un material que pueda ser utilizado como dispositivo en la recolección de energía. Para conocer la eficiencia del material para ser usando con ese fin se requiere de la caracterización eléctrica adecuada. No obstante, el equipo que se esperaba usar para esta caracterización tuvo problemas técnicos que no han sido resueltos hasta la fecha. Se espera contar con estos resultados pero no es posible presentarlos en este documento.

A solicitud de uno de los jurados de este trabajo, se construyó este capítulo que contiene la información relevante sobre la caracterización eléctrica de materiales piezoeléctricos y se presentan resultados reportados en la literatura para los dos sistemas de interés en la investigación.

5.1 Fundamentación teórica

Se define el **vector polarización** como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen:

$$\vec{p} = \frac{d\vec{p}}{dv} \quad (1.13)$$

En donde, dv debe ser lo suficientemente pequeño para poder ser considerado como infinitesimal pero lo suficientemente grande como para contener un número elevado de dipolos que nos permita hacer esta definición macroscópica. La relación entre el campo eléctrico aplicado y el vector de polarización que aparece puede ser complicada, aunque en la mayoría de los casos dicha expresión podrá ser simplificada. En principio, el momento dipolar inducido sobre cada átomo \vec{p} va a depender del campo local que actúa sobre dicho átomo. Así, la expresión para \vec{p} podrá ser desarrollada en serie de potencias de \vec{E}_{local} [83]:

$$\vec{p} = \alpha(\vec{E}_{local}) + \beta(\vec{E}_{local})^2 + \gamma(\vec{E}_{local})^3 + \dots \quad (5.1)$$

con:

$$\beta = \left(\frac{\partial^2 \vec{p}}{\partial \vec{E}_{local}^2} \right)_{E=0}, \dots$$

En la mayor parte de los casos es posible tener sólo el término lineal y afirmar que el momento dipolar inducido en el átomo es proporcional al campo local que actúa sobre el mismo:

$$\vec{p} = \alpha(\vec{E}_{local}) \quad (5.2)$$

Donde la constante de proporcionalidad se conoce como **polarizabilidad** del átomo.

El vector polarización representa un promedio de los momentos dipolares individuales de un número elevado de átomos contenidos en un cierto volumen. Si promediamos sobre la expresión (5.2) para calcular el vector polarización se obtiene que es proporcional al campo eléctrico macroscópico [84]:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (5.3)$$

La constante de proporcionalidad es el producto entre la permitividad dieléctrica del vacío ϵ_0 y la susceptibilidad dieléctrica χ . Dado que el vector **desplazamiento eléctrico** viene definido como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (5.4)$$

Si sustituimos (1.15) en esta definición podemos relacionar \vec{D} y \vec{E} según:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (1.18)$$

Donde ϵ se conoce con el nombre de **permitividad dieléctrica** o **constante dieléctrica** del medio. En la práctica, es usual utilizar la constante dieléctrica relativa al vacío:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \chi + 1 \quad (1.19)$$

5.1.1 Comportamiento bajo campos armónicos

Cuando se aplica sobre un medio dieléctrico un campo que varía con el tiempo, los dipolos que forman el material tratan de orientarse siguiendo las variaciones del campo, sin embargo, su respuesta no es instantánea. Los dipolos asociados a cada uno de los mecanismos de polarización descritos con anterioridad tienen distinto tiempo de respuesta. El tiempo de respuesta para los procesos de orientación es largo. Los dipolos permanentes de los materiales necesitan un tiempo relativamente elevado para orientarse en la dirección que les marca el campo externo. Si el campo externo aplicado es armónico en el tiempo y su frecuencia demasiado elevada, los dipolos no podrán seguir al campo externo y la polarización orientacional no se producirá. Si la frecuencia del campo de excitación sigue

aumentando, tampoco los dipolos debidos al desplazamiento relativo entre capas iónicas podrán inducirse al mismo ritmo al que oscila el campo. Llegado este punto la polarización iónica dejará de producirse. Por último, a frecuencias muy elevadas también los dipolos electrónicos serán incapaces de inducirse al ritmo que les marca el campo externo y ninguno de los tipos de polarización contribuirá. Supongamos que sobre un medio dieléctrico aplicamos un campo armónico en el tiempo de la forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.20)$$

De manera que, aparece un vector desplazamiento que viene dado por:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{-i(\omega t + \delta)} \quad (1.21)$$

Donde δ es el desfase que puede aparecer entre \vec{D} y \vec{E} debido a la fenomenología citada.

Si se tiene en cuenta la expresión (1.13) y sustituimos en ella los valores armónicos de \vec{D} y \vec{E} se obtiene:

$$\vec{D}_0 e^{-i\delta} = \epsilon \vec{E}_0 \quad (1.22)$$

Donde ahora debemos tener en cuenta que ϵ es una magnitud compleja que la expresamos de la forma:

$$\epsilon = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (1.23)$$

La relación anterior puede separarse en dos ecuaciones igualando las componentes real e imaginaria:

$$\vec{D}_0 \cos \delta = \epsilon' \vec{E}_0 \quad (1.24)$$

$$\vec{D}_0 \sin \delta = \epsilon'' \vec{E}_0$$

De modo que, despejando de estas dos ecuaciones obtenemos la componente real e imaginaria de la permitividad ϵ del dieléctrico

$$\epsilon' = \frac{D_0}{E_0} \cos \delta \quad (1.25)$$

$$\epsilon'' = \frac{D_0}{E_0} \sin \delta$$

De las dos ecuaciones anteriores podemos interpretar ε' y ε'' como la proporción de vector desplazamiento eléctrico que varía en fase y en cuadratura de fase con el campo eléctrico respectivamente. Por otro lado, si ε'' es distinta de cero, la respuesta del medio se está frenando de alguna manera y por lo tanto representará la existencia de una pérdida de energía [83]. Así, estas dos magnitudes contienen información física del dieléctrico, pudiendo definirse también la tangente de pérdidas como:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.26)$$

La tangente de pérdidas es una magnitud adimensional que refleja las pérdidas de energía en un dieléctrico. Esta interpretación es sencilla debido a que únicamente en el caso de que ε'' sea nula la tangente de pérdidas también se anula. La constante dieléctrica del medio va a depender fuertemente de la frecuencia del campo aplicado debido a la diferencia en el tiempo de respuesta de los distintos mecanismos de polarización.

5.1.2. Efecto de la frecuencia y la temperatura

A bajas frecuencias la constante dieléctrica alcanza un valor máximo, porque el mecanismo sigue fácilmente al campo aplicado y las pérdidas son bajas. Al ir aumentando la frecuencia, el mecanismo no puede seguir tan fácilmente al campo aplicado, la constante dieléctrica decrece y las pérdidas aumentan. Cuando el período del campo aplicado se iguala al tiempo de relajación del proceso de polarización, las pérdidas alcanzarán un máximo. Al seguir aumentando la frecuencia todavía más, la constante dieléctrica sigue decreciendo hasta un valor mínimo y las pérdidas disminuyen de nuevo a un valor bajo. La temperatura tiene solamente un efecto pequeño sobre la constante dieléctrica, pero produce efectos apreciables a bajas frecuencias. La movilidad de los iones y de las imperfecciones y la conductividad en corriente continua aumentan con la temperatura y contribuyen a la polarización de carga espacial, que se produce a bajas frecuencias. El factor de pérdidas aumenta, generalmente, al aumentar la temperatura y al decrecer la frecuencia, debido principalmente al aumento de la actividad iónica [52].

5.2 Dispositivos piezoeléctricos como recolectores de energía

Cuando se habla de *recolección de energía*, se hace referencia a sistemas encargados de la recuperación, la reutilización y el aprovechamiento de los diferentes tipos de energía que se encuentran en el ambiente y usualmente se desperdician [85], estos sistemas, también

conocidos como dispositivos para *cosecha de energía*, realizan el proceso de transformación de la energía solar, la térmica, la eólica, el ruido, las vibraciones, entre otras, en energía eléctrica [86]. El principal objetivo de esta tecnología es proveer una fuente remota de energía eléctrica y/o la recarga de dispositivos de almacenamiento, tales como baterías y capacitores, alcanzando de esta manera un impacto ecológico importante debido a que ayuda a reducir los residuos químicos que se producen al sustituir estos dispositivos de almacenamiento tradicionales.

La evolución tecnológica y las tendencias que ésta ha experimentado en los últimos veinte años, ha traído consigo una serie de cambios de gran relevancia; principalmente, en la construcción de un sinnúmero de dispositivos electrónicos, dicha evolución ha generado modificaciones significativas en el tamaño de éstos y en el consumo de potencia, reduciendo ambos en gran escala [87]. Esta evolución, ha hecho que los dispositivos electrónicos sean cada vez más portables [88], lo cual sumado a su alta funcionalidad (reproducción de música, captura de fotos y videos, conexión inalámbrica a internet y en general procesamiento de datos), ha generado la necesidad de trabajar en pro del mejoramiento en el aumento de su autonomía, lo que a su vez ha perfilado estos dispositivos para *cosecha de energía* como una alternativa para dar solución a este problema [87, 88].

Junto con la autonomía, el tema ambiental tiene un papel importante, que hace esta forma de generar energía, una alternativa bastante valiosa y prometedora, ya que en la misma proporción que crece la demanda de aparatos electrónicos portables como celulares, reproductores de música y video, sistemas de posicionamiento global, tabletas, entre muchos otros; también crecen los desperdicios electrónicos; particularmente las baterías, las cuales son un foco potencial de contaminación ambiental que podría mitigarse en cierta medida con la implementación de dispositivos para cosecha de energía como generadores para sistemas autónomos, o como parte de sistemas híbridos embebidos para la recarga de baterías y así ayudar a aumentar el tiempo de recambio de éstas, dando una vida útil mayor y, en consecuencia, contribuyendo a la reducción de la contaminación [89]

5.2.1 Tipos de recolectores de energía

Al observar el ambiente que rodea el entorno de cada persona se pueden encontrar diversas formas de energía interactuando, estos diferentes tipos de energía vistos desde la perspectiva de los dispositivos para cosecha de energía son latentes fuentes de potencia, las cuales por lo general son inutilizadas. Es posible visualizar cinco grupos de recolectores de energía dependiendo la fuente de energía que utilicen: los mecánicos, los magnéticos, los radiantes, los térmicos y los bioquímicos. Dentro de los mecánicos se encuentran los que usan la presión, la cinética, las vibraciones y las diversas actividades humanas como fuente principal de obtención de energía, la cual es transformada mediante generadores DC/AC, elementos piezoeléctricos, electrostáticos o inductivos. Los magnéticos por su parte aprovechan el efecto Wiegand, el cual consiste en la conmutación de la magnetización de la zona central de un hilo ferromagnético cuando éste es sometido a un campo magnético externo intenso [90]. Los radiantes como su mismo nombre lo indica aprovechan la radiación tanto electromagnética como óptica para generar energía eléctrica a partir de celdas fotovoltaicas, inducción de bobinas y antenas. Los térmicos usan elementos piroeléctricos y termoelectricos para su generación, y por último, los bioquímicos lo hacen desde las reacciones electroquímicas.

5.3 Aplicaciones de los dispositivos para cosecha de energía

Algunas investigaciones que se han realizado en la última década han ido explorando y desarrollado prototipos en esta área partiendo de los diversos paradigmas mostrados anteriormente, ejemplo de esto es la generación de energía a partir de las vibraciones, tal como se muestra en el artículo de Minazara, Vasic y Costa [91], éste sugiere una manera de aprovechar las vibraciones a las cuales se somete una bicicleta cuando transita por distintos terrenos, recuperando dicha energía mediante un transductor piezoeléctrico puesto sobre una viga en voladizo, el cual transforma las vibraciones en energía eléctrica para encender una lámpara LED (figura 5.1). Como éste, muchos otros dispositivos han sido diseñados, como el prototipo propuesto por Feenstra, Granstrom y Sodano [92], el cual es una novedosa mochila para cosecha de energía, la cual puede generar energía eléctrica a partir de las fuerzas diferenciales entre el portador y el morral, al excitar varias cerámicas piezoeléctricas apiladas (Stack), mediante un mecanismo flexible. Independientemente de

la clasificación a la cual pertenezcan los dispositivos para cosecha de energía, la gama de aplicaciones que éstos pueden llegar a tener abarcan incontables posibilidades.



Figura 5.1 Generador piezoeléctrico instalado en la manilla de una bicicleta para alimentar una lámpara [91].

5.4 Caracterización eléctrica: fundamentos y reportes

5.4.1 Coeficiente piezoeléctrico de carga constante d_{ij} [m/V , C/N]: está relacionado con la deformación mecánica experimentada por el material debido a la aplicación de un campo eléctrico o alternativamente es la polarización generada cuando es aplicada una tensión mecánica. El primer índice se refiere a la dirección de polarización del material cuando un campo eléctrico es cero, o la dirección del campo aplicado. El segundo se refiere a la dirección de la tensión aplicada o de la deformación experimentada. Como la deformación inducida en el material piezoeléctrico por un campo eléctrico es el producto del valor del campo eléctrico y del valor de d , entonces la constante piezoeléctrica es un parámetro importante para aplicaciones dependientes de la deformación (actuadores).

d_{33} : Relaciona la polarización inducida en la dirección 3, por unidad de tensión aplicada en la dirección 3, o la deformación inducida en la dirección 3 por unidad de campo eléctrico aplicado en esa dirección.

d_{31} : Relaciona la polarización inducida en la dirección 3 (paralela a la dirección de polarización), por unidad de tensión aplicada en la dirección 1 (perpendicular a la dirección

de polarización), o la deformación inducida en la dirección 1 por unidad de campo eléctrico aplicado en la dirección 3.

5.4.1.1 Coeficiente piezoeléctrico del sistema BNT-ST. La figura 5.2 muestra las variaciones en la constante de carga piezoeléctrica (d_{33}) y la constante dieléctrica ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) en función de las concentraciones de ST, reportada por Sora y colaboradores [93]. De la gráfica se puede observar que d_{33} aumentó gradualmente a medida que aumenta la concentración de ST, alcanzado un valor máximo en $x=0.20$. Sin embargo, este valor disminuyó drásticamente de 145 pC/N a 11.5 pC/N en $x=0.25$, mientras que $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ aumentó continuamente. Este fenómeno se relaciona estrechamente con la transición de fase ferroeléctrico-relaxor, lo que se origina con el aumento de la concentración para $x \leq 0.20$ induciendo una disminución en la despolarización T_d , lo que produce una mayor respuesta piezoeléctrica con el aumento de la concentración de ST. Sin embargo, la fase relaxora con $x=0.25$ mostró una respuesta piezoeléctrica casi nula. [93].

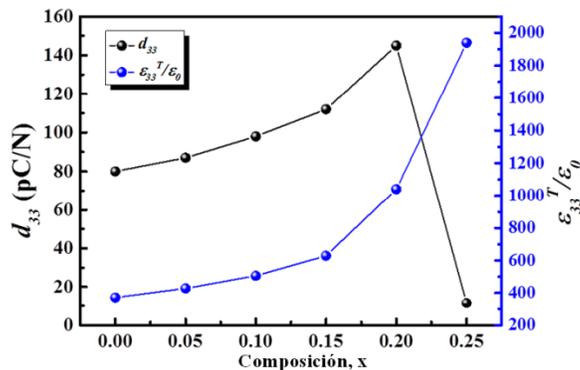


Figura 5.2 Variaciones en la constante de carga piezoeléctrica (d_{33}) y constante dieléctrica ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) de cerámicas de BNT-ST $0 \leq x \leq 0.25$ en función de la concentración de ST. [93]

5.4.1.2 Coeficiente piezoeléctrico del sistema BNT-BT. En la figura 5.3 se observa la dependencia de las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas con la adición de BT, en cerámicas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$, reportada por Xu y colaboradores [94]. Debido al alto campo coercitivo ($E_c=5.69$ kV/mm), las cerámicas de BNT puro son difíciles de polarizar, por lo tanto exhiben una baja piezoelectricidad ($d_{33}=83$ pC /N y $K_p=0.159$). Después adicionar BT al BNT, se observa un gran aumento en el coeficiente piezoeléctrico d_{33} que luego disminuye, obteniéndose un valor máximo de 155 pC/N a $x=0.06$. Similar al comportamiento del coeficiente piezoeléctrico d_{33} , el factor de acoplamiento

electromecánico plano K_p alcanza un valor máximo de 36.7% a $x=0.06$. El valor de la permitividad, ϵ_r , y la tangente de pérdidas, $\tan\delta$, muestran dependencias similares con la concentración del dopante; sin embargo, los valores máximos, $\epsilon_r = 1099$ y $\tan\delta=3.30$, se alcanzan a $x=0.08$ y 0.10 , respectivamente. La mejora significativa en la piezoelectricidad de la cerámica $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ se puede atribuir a la fuerte ferroelectricidad (alta polarización remanente (P_r) y bajo campo coercitivo (E_c). Un campo coercitivo bajo facilita el proceso de polarización de las cerámicas, y una gran polarización remanente favorece las propiedades piezoeléctricas; aumentando y el número de posibles direcciones de polarización espontánea en la región donde se presenta el contorno de fase morfotrópico [94].

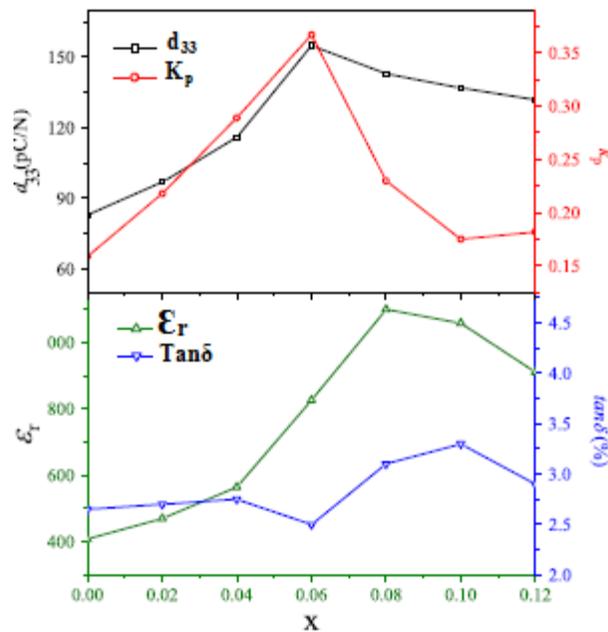


Figura 5.3. Variaciones de la carga del coeficiente piezoeléctrico (d_{33}), K_p , la permitividad relativa (ϵ_r) y la disipación de la carga ($\tan\delta$) para las cerámicas $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$. [94]

5.4.2 Permitividad vs. Temperatura. La constante dieléctrica de un material, también llamada la permitividad de un material, representa la capacidad de un material para concentrar líneas electrostáticas. En términos más prácticos, representa la capacidad de un material para almacenar energía eléctrica en presencia de un campo eléctrico. Todos los materiales, incluido el vacío, almacenan energía cuando se colocan en un campo eléctrico. La permitividad del vacío se define como la constante física ϵ_0 , que es aproximadamente ϵ_0

$= 8.854 \times 10^{-12}$ faradios por metro. Como la mayoría de los condensadores no están hechos de vacío, tiene sentido definir la permitividad para cada material. La permitividad de un material se define como $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, donde ϵ es la permitividad absoluta y ϵ_r es la permitividad relativa; ϵ_r es un número que siempre es mayor que 1, lo que significa que todos los materiales almacenan más energía que espacio libre cuando se los somete a un campo eléctrico. Esta propiedad es bastante útil en aplicaciones de condensadores. Cabe señalar que la permitividad relativa depende de muchos factores, como la temperatura, la presión y la frecuencia. Hay un límite en el voltaje que un aislante puede soportar antes de conducir la electricidad, llamado voltaje de ruptura. Es muy importante no exceder la tensión nominal máxima de un condensador para evitar daños o incluso la destrucción completa. La resistencia dieléctrica para el aire es de aproximadamente 3 megavoltios por metro. En comparación, la resistencia dieléctrica para la mica es de aproximadamente 120 MV/ m. La elección del material dieléctrico es muy importante en algunas aplicaciones donde se esperan altas tensiones, o cuando el grosor del dieléctrico es muy pequeño.

Los métodos usuales de medidas de constante dieléctrica a temperatura ambiente, se basan en la medida de la capacidad, C , de un condensador entre cuyas placas se sitúa la muestra a medir. De esta forma, el cálculo de la permitividad dieléctrica se realiza considerando las muestras con electrodos, como capacitores de placas paralelas de área circular A (en el caso de la geometría de disco), a una distancia igual al espesor de la muestra. Una vez calculada la permitividad eléctrica a través del valor de la capacidad, se puede obtener la constante dieléctrica relativa. A bajas frecuencias, las medidas se realizan en condiciones estáticas o quasi-estáticas, por tanto se sobreentiende que los valores obtenidos son isotérmicos. Para altas frecuencias, se sobreentiende el carácter adiabático de las constantes obtenidas (condiciones dinámicas).

Las pérdidas dieléctricas (tangente de pérdidas o $\tan \delta$). Cuantifica la disipación inherente de la energía electromagnética de un material dieléctrico (por ejemplo, como calor debido a la carga y descarga del condensador). Las pérdidas dieléctricas dependen de la frecuencia y del material dieléctrico. En los sistemas de comunicación, cuanto mayor es la pérdida dieléctrica, mayor es la atenuación y, por lo tanto, es una limitación para la

transmisión a larga distancia. A bajas frecuencias, la conductividad puede estar formada por muchos mecanismos de conducción diferentes, pero la conductividad iónica es la más prevalente en los materiales dieléctricos. La conductividad iónica de los materiales contribuye a las pérdidas dieléctricas.

5.4.2.1 Permitividad vs. Temperatura del sistema BNT-ST. En la figura 5.4 se presentan las propiedades dieléctricas de los estados no polarizados y polarizados, reportadas por Acosta y colaboradores [95]. Claramente se distinguen dos máximos locales en la parte imaginaria de la permitividad (ϵ_r'') señalada como T_{fm} a $\sim 110^\circ\text{C}$ y T_{sm} a $\sim 320^\circ\text{C}$ a 1 kHz. Ambas anomalías se desplazan a temperaturas más altas con el incremento de la frecuencia.

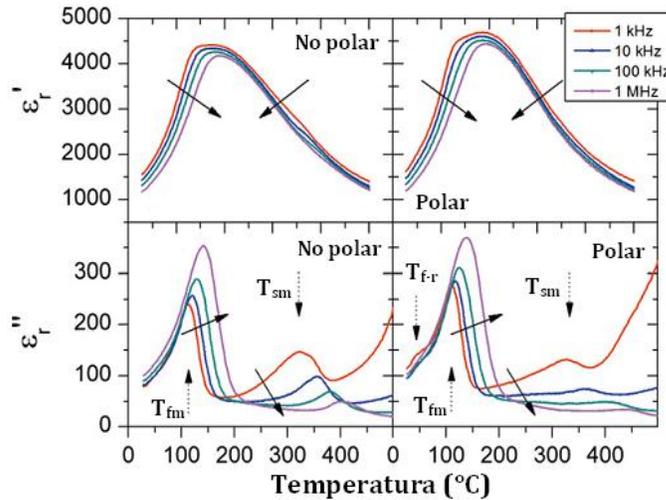


Figura 5.4 Permitividad relativa real e imaginaria como una función de la temperatura y la frecuencia para los estados con y sin polarización [95].

La magnitud de T_{fm} aumenta a medida que aumenta también la frecuencia, mientras que la de T_{sm} disminuye. Cuando la muestra es polarizada aumenta la parte real de la permitividad relativa (ϵ_r') en T_{fm} y se reduce en T_{sm} . El mismo comportamiento en ambas anomalías se observa en ϵ_r'' . Por otro lado, la muestra polarizada presenta un hombro a temperatura ambiente, lo que puede relacionarse con la temperatura en la que la fase ferroeléctrica inducida se transforma en relaxora (T_{F-R}). Se sabe que la T_{F-R} es ligeramente más alta que la temperatura de despolarización en las cerámicas basadas en BNT [95].

5.4.2.2 Permitividad vs. Temperatura del sistema BNT-BT. En la figura 5.5 se puede observar la dependencia de la temperatura de la permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) y la tangente de pérdidas del sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ (BNT-BT) reportado por Xu y colaboradores [94]; en la gráfica se observa la existencia de dos picos de anomalía dieléctrica cercanos a 100-180°C y 250-300 °C. El pico más bajo corresponde a la transición de la fase ferroeléctrica, romboédrica a tetragonal y el pico superior corresponde a la transición de fase tetragonal a cúbica. Al aumentar la concentración de BT hasta $x=0.08$, la permitividad dieléctrica alcanza un valor máximo de 8000. A medida que aumenta el contenido de BT hasta $x=0.1$, la permitividad dieléctrica relativa disminuye.

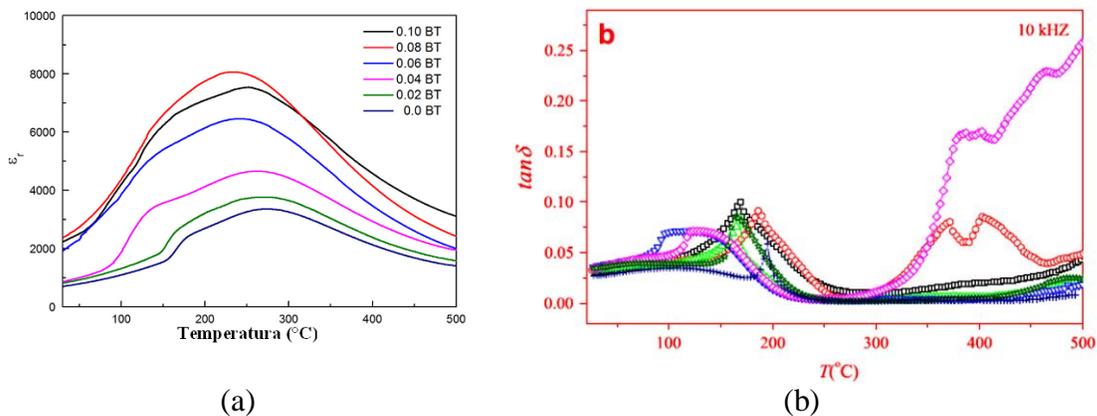


Figura 5.5 Dependencia de la temperatura de la permitividad dieléctrica de las muestras de cerámicas para el sistema $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ con $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ y 0.10 .

5.4.3 Deformación en función del campo eléctrico. La Figura 5.6 muestra el principio macroscópico del efecto de memoria de deformación y un esquema de los estados de dominio de la cerámica ferroeléctrica. La deformación no tiene un efecto de memoria porque la histéresis de deformación tiene solo un estado estable en el campo eléctrico 0. Sin embargo, cuando la amplitud del campo eléctrico aplicado se controla para inducir en una menor curva de polarización, se genera una histéresis de deformación que también llega a tener dos estados estables para un campo eléctrico igual a 0. Un estado es un estado polarizado, y el otro estado es un estado despolarizado. Estos dos estados tienen diferentes deformaciones. En cerámicos ferroeléctricas puede ser inducida la memoria de la deformación. Microscópicamente, esta memoria en la deformación se debe a la reorientación de los dominios que no son de 180°. En campos cercanos al campo eléctrico

coercitivo, la polarización se invierte, y los dominios que no son de 180° con sus ejes polares perpendiculares al campo eléctrico aumentan. A medida que avanza la conmutación de dominios, los dominios que no son de 180° disminuyen porque los dominios rotados que no son de 180° vuelven a ser paralelos al campo eléctrico, aunque su dirección de polarización se invierte. Después de que se completa la conmutación de dominios, el estado de dominios de la cerámica ferroeléctrica es simétrica a la dirección del campo eléctrico bajo una completa conmutación de la polarización. En otras palabras, la fracción de volumen de dominios no cambia. Sin embargo, si se elimina el campo eléctrico aplicado antes de que se complete la conmutación de dominios, el estado de dominios rotado permanecerá incluso después de la eliminación del campo eléctrico porque ambos estados de dominio son energéticamente estables. Como resultado, se presenta una memoria de la deformación.

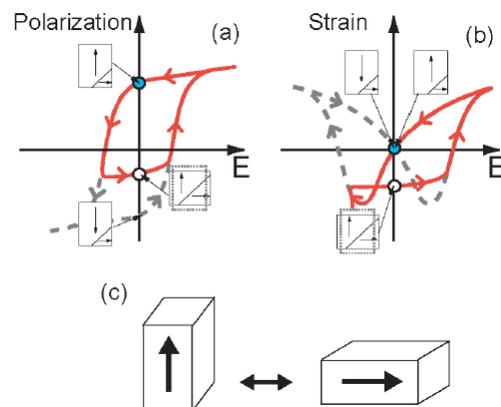


Figura 5.6 Principios macroscópicos y microscópicos del efecto de memoria de deformación. La histéresis de polarización macroscópica (línea punteada) y el bucle menor (línea continua) se muestra en (a), el bucle principal de deformación macroscópica (línea discontinua) y el bucle menor (línea continua) se muestra en (b). Cuando la amplitud del campo aplicado se controla para no provocar una conmutación completa, la curva de deformación (forma de mariposa) se vuelve asimétrica y tiene dos valores de deformación estables. El estado microscópico se muestra en (c). Los dos estados estables corresponden a la rotación del eje polar a la dirección del campo.

5.4.3.1 Deformación en función del campo eléctrico en el sistema BNT-ST. En la figura 5.7 se muestra la deformación y polarización en función del campo eléctrico medidas a una frecuencia de 1 Hz. Los valores máximos de las curvas aumentan progresivamente al aumentar el campo, presentando un cambio abrupto a aproximadamente 3 kV/mm. La polarización remanente tiende a aumentar ligeramente, incluso después de que la polarización alcanza un valor de saturación, indicativo de la presencia de una corriente de fuga. La saturación de las curvas se logra a 4 kV/mm. Para un aumento adicional en la

resistencia del campo eléctrico se obtiene una respuesta lineal, consistente con la saturación de la contribución extrínseca a la deformación. Con el aumento de la temperatura la histéresis tanto de deformación como de polarización desaparece; de lo que se concluye que el aumento de la temperatura desfavorece el ordenamiento ferroeléctrico, incrementando la barrera de energía interfiriendo en la inducción de ferroelectricidad de largo alcance. De lo anterior se puede concluir que el estado ferroeléctrico no es estable por encima de 110°C. La deformación es predominantemente electrostrictiva, con una marcada dependencia de la temperatura, disminuyendo cuando esta aumenta.

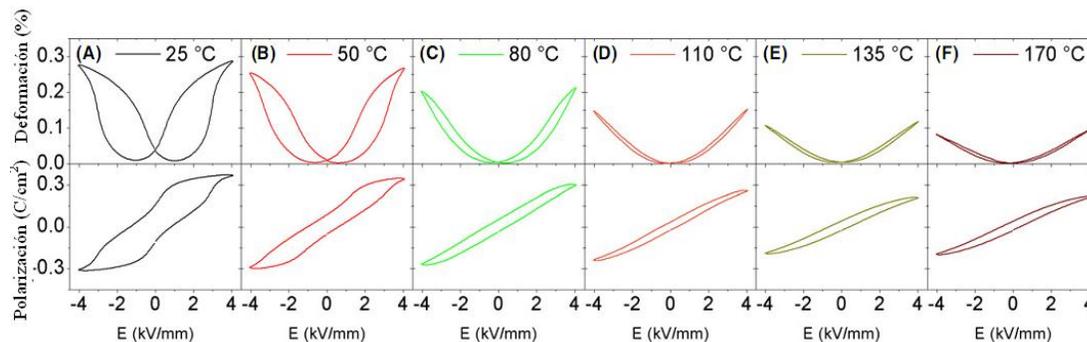


Figura 5.7 Deformación y polarización como función de la temperatura a 1Hz.[95]

5.4.3.2 Deformación en función del campo eléctrico en el sistema BNT-BT.

En las figuras 5.8 (a, b), se presenta la deformación en función del campo eléctrico aplicado (S-E) para las cerámicas de $(1-x)\text{BNT}-x\text{BT}$ a una frecuencia de 1 Hz. Las curvas muestran una forma de mariposa normal con mayor tensión negativa. Los valores de S_{max} aumentan hasta $x=0.08$ y luego decrece; en las curvas (S-E) es observada una ligera asimetría en $x=0.08$, que puede deberse al campo interno inducido por la presencia de defectos. Se puede observar que las propiedades piezoeléctricas a campo bajo exhibieron una fuerte dependencia de la composición y de la fase dentro de la región del contorno de fase morfotrópico (CFM) del BNT-BT. El desarrollo de curvas típicas en forma de mariposa y la existencia de tensión remanente en el BNT-BT cerca del CFM indica su naturaleza piezoeléctrica [96].

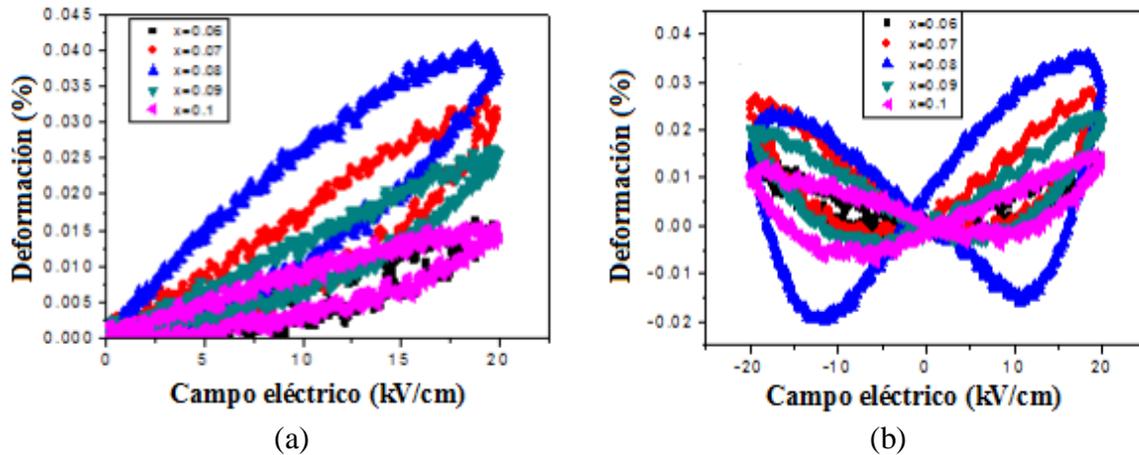


Figura 5.8. Variación del porcentaje de deformación inducida en función del campo eléctrico para las cerámicas de BNT-xBT $x=0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1$: (a) Unipolar (b) Bipolar [96]

De lo anterior podemos concluir que los dos sistemas maximizan sus propiedades en la región donde se presenta la coexistencia de fases, denominado contorno de fase morfotrópico, de esto podríamos inferir que las propiedades de los sistemas BNT-BT y BNT-ST se verían maximizadas para un 6% de BT y un 26% de ST. Cabe anotar que la composición donde se presenta este contorno de fase morfotrópico depende del método de síntesis empleado para la obtención de los polvos cerámicos, que determina las características estructurales y microestructurales de los sistemas sintetizados.

Conclusiones

Se obtuvieron polvos cerámicos monofásicos con estructura perovskita para todas las composiciones analizadas por el método sol gel, evidenciando que se alcanzó una mayor homogeneidad a nivel molecular mediante el método sol gel para todas las concentraciones en los dos sistemas, favoreciendo la formación de la fase deseada; mientras que para el método Pechini, se alcanza a bajas concentraciones.

- Los porcentajes de BT y ST adicionados a la matriz del BNT son completamente solubles en esta matriz, manteniendo la estructura perovskita monofásica; sin embargo genera una variación en los parámetros de red, modificando los porcentajes de las fases estructurales existentes a medida que se incrementa la concentración de BT y ST.
- Mediante la difracción de rayos X y el refinamiento Rietveld de las muestras, se estableció la simetría existente en los sistemas analizados y los parámetros de red, evidenciando la coexistencia de las fases romboédrica (BNT) y tetragonal (BT/ST) para las concentraciones de BT y ST empleadas.
- De las micrografías puede observarse que el método sol gel permite la obtención de partículas con una distribución de tamaño más homogénea que las obtenidas por Pechini; las partículas obtenidas por sol gel también poseen un tamaño menor.

Anexos

Anexo 1: Tabla de acrónimos

Ya que por fallas técnicas que presentó el equipo, las cuales no han podido ser solucionadas hasta la fecha, no se pudo realizar la caracterización eléctrica de los sistemas obtenidos, sin embargo teóricamente se espera que tanto la adición del BaTiO_3 como del SrTiO_3 , el BNT adquiera propiedades que le permitan ser usado como dispositivo para recolección de energía, lo que se puede realizar en un trabajo futuro.

Anexo 2: Tabla de acrónimos

BNT: Titanato de bismuto y sodio.

BT: Titanato de bario.

ST: Titanato de estroncio.

BNT-BT: $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ - Titanato de bismuto y sodio con incorporación de titanato de bario.

BNT-ST: $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ - Titanato de bismuto y sodio con incorporación de titanato de estroncio.

CFM: Contorno de fase morfotrópico.

Bibliografía

- [1] Pereira, A. H. A. (2010): Cerámicas piezoeléctricas: funcionamiento y propiedades. ATCP Engenharia Física, São Carlos – Brasil.
- [2] Kong, L. B.; Li, T.; Hng, H. H.; Boey, F.; Zhang, T.; Li, S. (2014): Waste Energy Harvesting: Mechanical and thermal energies. Springer, 24, doi: 10.1007/978-3-642-54634-1.
- [3] Cook-Chennault, K. A.; Thambi, N.; Sastry, A. M. (2008): Powering MEMS portable devices—a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems, Smart Materials and Structures 17 (4): 1-33.
- [4] Gonzalez, C. G., Franco, V. R., Brennan, M. J., Silva, S., Lopes Jr., V. (2010): Energy harvesting using piezoelectric and electromagnetic transducers. Proceedings of the 9th Brazilian Conference on Dynamics Control and their Applications, 1166-1171.
- [5] Moharana, C. (2009): Synthesis of low loss lead free piezoelectric BNT-BT ceramic. Tesis en ingeniería cerámica, National Institute of Technology, Rourkela,.
- [6] Smolenskii, G.A.; Isupov, A. I.; Agranovskaya, A. I.; Krainik, N. N. (1961): New ferroelectrics of complex composition, Soviet Physics–Solid State, 2(11): 2651-2654.
- [7] Parija, B.; Badapanda, T.; Panigrahi, S.; Sinha, T. P. (2013): Ferroelectric and piezoelectric properties of $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics. J Mater Sci, Mater Electron, 24, 402-410, doi: 10.1007/s10854-012-0764-z.
- [8] Jang, H. W.; Kumar, A; y colaboradores. (2010): Ferroelectricity in Strain-Free SrTiO_3 Thin Films. The American Physical Society, 104 (19), 197601(1) - 197601(4), doi: 10.1103/PhysRevLett.104.197601.
- [9] Jauch, W.; Palmer, A. (1999): Anomalous zero-point motion in SrTiO_3 : Results from γ -ray diffraction, Physical Review B: Condensed Matter And Materials Physics, 60(5): 2961-2963.
- [10] Torres-Luevano, R. M. (2002): Envejecimiento artificial para BaO-TiO_2 , utilizado como elemento dieléctrico en un capacitor. Tesis de Maestro. Facultad de Ingeniería Mecánica y eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León.

-
- [11] Petrovsky, V.; Petrovsky, T.; Kamlapurkar, S.; Dogan, F. (2008): Dielectric Constant of Barium Titanate Powders Near Curie Temperature, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(11): 3590-3592.
- [12] Perez, M.C.; Láminas delgadas de $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ en torno a la frontera de fase morfotrópica preparadas por métodos de depósito químico y fotoquímico de disoluciones. (2016). Universidad de Navarra. Facultad de Ciencias. Pamplona.
- [13] Machado, R.; Valdeci, B.; Ochoa, D. A.; Cerdeiras, E.; Mestres, L.; García, J. E. (2017): Elastic, dielectric and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoceramics at the morphotropic phase boundary region. *Journal of Alloys and Compounds*, 690: 568-574.
- [14] Woo-Seok, K.; Sang-Kwon, L.; Jung-Hyuk, Koh. (2015): AC conductivity and dielectric properties of $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead free ceramics. *Ceramics International*, 41(5-Part B): 6925-6932.
- [15] Lytle, F. W. (1964): X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate, *Journal of Applied Physics*, 35(7):2212-2215.
- [16] Cao, L.; Sozontov, E.; Zegenhagen, J. (2000): Cubic to Tetragonal Phase Transition of SrTiO_3 under Epitaxial Stress: An X-Ray Backscattering Study, *Physica Status Solidi a*, 181(2): 387-404.
- [17] Lee, J.-K.; Hong, K. S.; Kim, C. K.; Park, S.-E. (2002): Phase transitions and dielectric properties in A-site ion substituted $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics (A=Pb and Sr), *Journal of Applied Physics*, 91(7): 4538–4542.
- [18] Hiruma, Y.; Imai, Y.; Watanabe, Y.; Nagata, H.; Takenaka, T. (2008): Large electrostrain near the phase transition temperatura of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ferroelectric ceramics, *Applied Physics Letter*, 92(26): 262904.
- [19] Jo, W.; Dittmer, R.; Acosta, M.; Zang, J.; Groh, C.; Sapper, E.; Wang, K.; Rödel, J. (2012): Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications—status and perspective, *Journal of Electroceramics*, 29(1): 71-93.
- [20] King, G.; Woodward, P. (2010): Cation ordering in perovskites; *Journal of Materials Chemistry*, 20: 5785–5796, doi: 10.1039/b926757c.

-
- [21] Bhalla, A. S.; Guo, R., Roy R. (2000): The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology, *Material Research Innovations*, 4(1), 3-26, doi:10.1007/s100190000062.
- [22] Cuervo, J. A. (2011): Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/3878/1/835101.2011.pdf>.
- [23] Hernández, M. (2011): Perovskitas y sus propiedades eléctricas, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Oaxaca, México.
- [24] Montenegro, A.; Rodríguez-Páez, J. E. (2009): Síntesis óxido de estaño altamente reactivo utilizando como precursor etilhexanoato de estaño. *Revista ingeniería e investigación*, 29 (1), 47-52.
- [25] Rodríguez-Páez, J. E. (2013): Síntesis de óxidos de interés industrial. Samava impresiones.
- [26] Gamba, N. S. (2014): Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de Zr, V y Ti. Tesis. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
- [27] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. (1990): *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic, Inc., New York.
- [28] Farago, O.; Kantor, Y. (2002): Entropic elasticity at the sol-gel transition. *Europhys. Lett*, 57 (3), 458–463.
- [29] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. (1988): Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4): 259-341
- [30] Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. (2016): The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3, 91-112, doi: 10.1039/c5mh00260e.
- [31] Jolivet, J. (2000): *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. John Wiley & Sons, Ltd, New York.
- [32] Pierre, A. C. (2002): *Introducción a sol-gel processing*. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- [33] Palacios-Santos, L. A. (2004): Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería*, 32, 51-61.

-
- [34] Carballo, L. M.; Galindo, H. M. (2001): Estudio de los procesos sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. *Revista de Ingeniería e Investigación*, 48, 57-63.
- [35] Rodríguez-Reyes, M. (2008): Síntesis, caracterización y evaluación bioactiva de híbridos base siloxano con diferentes contenidos de TiO₂ y CaO. Tesis. Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México.
- [36] Fecht, H. J. (1996): *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 89-110.
- [37] Lessing, P. A. (1989): Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*, 68 (5), 1002-1007, doi: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04458.x.
- [38] Kakihana, M.; Yoshimura, M. (1999): Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72 (7), 1427-1443, doi: 10.1246/bcsj.72.1427.
- [39] Cushing, B.; Kolesnichenko, V.; O'connor, C. (2004): Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104 (9), 3893-3946, doi: 10.1021/cr030027b.
- [40] Lalena, J.; Cleary, D.; Carpenter, E.; Dean, N. (2008): *Inorganic Materials synthesis and fabrication*. New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- [41] Allister, W. D., Jr. (1995): *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, S. A., (1), España.
- [42] Moreno, R. (2000): Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 39 (5), 601-608.
- [43] Kalpakjian, S.; Schmid, S. R. (2002): *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Prentice Hall. 4ta edición.
- [44] Randall, M. G. (1976): *Sintering theory and practice*. New York: John Wiley & Sons.
- [45] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch S. R. (2008): *Principios de análisis instrumental*. Santa Fe, México, Cengage Learning Editores.
- [46] Young, R. J. Novell, P. A. (1981): *Introduction to Polymers*. Chapman & Hall. 2da Edición, Londres.

-
- [47] Kumar, C. S. (Ed). (2012): Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Baton Rouge: USA, Springer.
- [48] Lee, B.; Komarneni, S. (2005): Chemical processing of ceramics, Second edition. Boca Raton. USA, Taylor & Francis Group.
- [49] Taraka, Y.; Venkateswara, Rao, K.; Sai Kumar, V. S.; Siva Kumari, B. (2014): X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation, World Journal of Nano Science and Engineering, 4(1), 21-28, doi: 10.4236/wjnse.2014.41004.
- [50] Suryanarayana, C.; Norton, M.G. (1998): X-ray Diffraction: A Practical Approach, New York. Plenum Press, Part II Experimental Modules 6. Doi:10.1017/S143192769800049X.
- [51] Mannheimer, W. A. Microscopia dos materiais. Rio de Janeiro, Brasil. e-papers, 2002.
- [52] Felton, D. A.; (1965): Propiedades dieléctricas en cerámicas; Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 4 (2): 133-145. Disponible en: <http://boletines.secv.es/upload/196504133.pdf>.
- [53] Pechini, M. P. (1966): Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing some. U.S, Patent, 3, 231, p. 218, January 25.
- [54] Tiwari, V.; Srivastava, G. (2015): Structural, dielectric and piezoelectric properties of 0-3 PZT/PVDF composites. Ceramics International, 41, 8008-80013, doi: doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.148.
- [55] Wojdyr, M. (2010): Fityk: a general-purpose peak fitting program. Journal of Applied Crystallography, 43, 1126-1128. doi: 10.1107/S0021889810030499.
- [56] Franco, Y.; Ortiz, C.; Rodriguez, J.; Bautista J. (2010): Obtención y caracterización de recubrimientos de TiO₂ por el método de complejo polimerizable (Pechini); 15 (1): 25-32. Disponible en: <http://revistas.ufps.edu.co/ojs/index.php/respuestas/article/view/176>.
- [57] Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. (2015): The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis; Materials Horizons, 3 (2): 91-112. doi: 10.1039/C5MH00260E.
- [58] Perez, M.D. Láminas delgadas de (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}BaxTiO₃ en torno a la frontera de fase morfotrópica preparadas por métodos de depósito químico y fotoquímico de disoluciones. Tesis. Facultad de Ciencias, Universidad de Navarra.

-
- [59] Jing, L.; Qin, X.; Luan, Y.; Qu, Y.; Xie, M. (2012): Synthesis of efficient TiO₂-based photocatalysts by phosphate surface modification and the activity-enhanced mechanisms. *Applied Surface Science*, 258, 3340-3349, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.101.
- [60] Taylor, P.; Sundek, S.; Lopata, V. J. (1984): Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates. *Canadian Journal of Chemistry*, 62 (12): 2863-2873. Disponible en: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/pdfplus/10.1139/v84-484>.
- [61] González, M.B.; Wu, A.; Vilarinho, P. M. (2006): Influence of solvents on the microstructure and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films prepared by a diol-based Sol-Gel process. *Chem. Mater.*, Vol. 18, No. 7, 1737-1744, doi: 0.1021/cm048029f.
- [62] Li, J. B.; Wang, H.; Hou, Y. D.; Zhu, M. K.; Yan, H.; Yoshimura, M. (2004): Low temperature preparation of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nano whiskers by a sol-gel-hydrothermal method. *Journal Nanot.*, 15(4): 777-780, doi:10.1088/0957-4484/15/7/010.
- [63] Yasnó, J.; Tirado, L.; Kiminami, R.; Gaona, S.; Raigoza, C. (2008): Obtención de polvos cerámicos de BNKT-KNN por el método Pechini. *Boletín de la sociedad española cerámica y vidrio*, 52 (5), 231-236, doi: 10.3989/cyv.282013.
- [64] Khirade, P. P.; Birajdar, S. D.; Raut, A. V.; Jadhav, K. M. (2016): Multiferroic iron doped BaTiO₃ nanoceramics synthesized by sol-gel autocombustion: Influence of iron on physical properties. *Ceramics International*. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint>.
- [65] Karthik, T.; Durga, T.; Srinivas, A.; Asthana, S. (2012): A-Site Cation disorder and Size variance effects on the physical properties of multiferroic Bi_{0.9}RE_{0.1}FeO₃ Ceramics (RE = Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺); Universidad de Cornell, 1-12. Disponible en: <http://arxiv.org/abs/1206.5606>.
- [66] Lidjici, H.; Lagoun, B.; Berrahal, M.; Rguitti, M.; Hentatti, M. A.; Khemakhem, H. (2015): XRD, Raman and electrical studies on the (1-x)(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃ lead free ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 618; 643-648.
- [67] Siny, I. G.; Husson, E.; Beny, J. M.; Lushnikov, S. G.; Rogacheva, E. A.; Syrnikov, P. P. (2000): Raman scattering in the relaxor-type ferroelectric Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃, *Ferroelectrics*, 248(1): 57-78.

-
- [68] Trujillo, S.; Kreisel, J.; Jiang, Q.; Smith, J. H.; Thomas, P. A.; Bouvier, P.; Weiss, F. (2005): The high-pressure behavior of Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ investigated by Raman spectroscopy, *Journal of Physics Condensed Matter*, 17(41): 6587–6597.
- [69] Zannen, M.; Lahmar, A.; Dietze, M.; Khemakhem, H.; Kabadou, A.; Es-Souni, M. (2012): Structural, optical, and electrical properties of Nd-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Materials Chemistry and Physics*, 134(2-3): 829–833.
- [70] Selvamani, R.; Singh, G.; Sathe, V.; Tiwari, V. S.; Gupta, P. K. (2011): Dielectric, structural and Raman studies on $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{(1-x)}(\text{BiCrO}_3)_x$ ceramic, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(5): 55901.
- [71] Suchanicz, J.; Jankowska-Sumara, I.; Kruzina, T. V. (2011): Raman and infrared spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ ceramics, *Journal of Electroceramics*, 27: 45-50
- [72] Buixaderas, E.; Kamba, S.; Petzelt, J.; Drahoukoupil, J.; Laufek, F.; Kosec, M. (2007): Dielectric anisotropy in relaxor ferroelectric $\text{Pb}_{0.775}\text{La}_{0.15}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics, *Applied Physics Letter*, 91: 112909.
- [73] Rout, D.; Subramanian, V.; Hariharan, K.; Murthy, V.R.K.; Sivasubramanian, V. (2005): Raman spectroscopic study of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Yb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics, *Journal Applied Physics*, 98(10):103503-103503-6.
- [74] Kreisel, J.; Glazer, A. M.; Jones, G.; Thomas, P.A.; Abello, V.; Lucazeau, G. (2000): An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12(14): 3267-3280
- [75] Shi, J.; Fan, H.; Liu, X.; Bell, A. (2014): Large Electrostrictive Strain in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ Solid Solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, 97(3): 848-853.
- [76] Saïd, S.; Marchet, P.; Merle-Méjean, T.; Mercurio, J.-P. (2004): Raman spectroscopy study of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--PbTiO}_3$ system, *Materials Letter*, 58(9): 1405-1409.
- [77] Jones, G. O.; Thomas, P.A. (2002): Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Acta crystallographica, Section B, Structural science*, 58(2), 168-178, doi: 10.1107/S0108768101020845.

-
- [78] Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. (2015): The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis; *Materials Horizons*, 3 (2): 91-112. doi: 10.1039/C5MH00260E.
- [79] González, M.B.; Wu, A.; Vilarinho, P. M. (2006): Influence of solvents on the microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by a diol-based Sol-Gel process. *Chem. Mater.*, Vol. 18, No. 7, 1737-1744, doi: 0.1021/cm048029f.
- [80] Zannen, M.; Lahmar, A.; Dietze, M.; Khemakhem, H.; Kabadou, A.; Es-Souni, M. (2012): Structural, optical, and electrical properties of Nd-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Materials Chemistry and Physics*, 134(2-3): 829–833.
- [81] Selvamani, R.; Singh, G.; Sathe, V.; Tiwari, V. S.; Gupta, P. K. (2011): Dielectric, structural and Raman studies on $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{(1-x)}(\text{BiCrO}_3)_x$ ceramic, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(5): 55901.
- [82] Jones, G. O.; Thomas, P.A. (2002): Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Acta crystallographica, Section B, Structural science*, 58(2), 168-178, doi: 10.1107/S0108768101020845.
- [83] Nebot del Busto, E. (2004): Caracterización de dieléctricos a frecuencia de microondas (Tesis de pregrado). Universidad de Zaragoza, España.
- [84] Charles, K. (2006): *Introduction Solid State Physics*; USA, Jhon Wiley & Sons, Inc.
- [⁸⁵] Erturk, A.; Inman, D. J. (2011): *Piezoelectric Energy Harvesting*. John Wiley & Sons.
- [⁸⁶] Park, J.; Lee, S.; Kwak, B. M. (2012): Design optimization of piezoelectric energy harvester subject to tip excitation, *J. Mech. Sci. Technol.*, 26 (1): 137-143.
- [⁸⁷] Mateu, L.; Moll, F. (2005): Review of energy harvesting techniques and applications for microelectronics, *Proc SPIE 5837 VLSI Circuits Syst. II*: 359-373.
- [⁸⁸] Shenck, N. S.; Paradiso, J. A. (2001): Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics, *IEEE Micro*, 21 (3): 30-42.
- [⁸⁹] Rocha, J. G.; Goncalves, L. M.; Rocha, P. F.; Silva, M. P.; Lanceros-Mendez, S. (2010): Energy Harvesting From Piezoelectric Materials Fully Integrated in Footwear, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 57 (3): 813-819.
- [⁹⁰] Areny, R. P. (2004): *Sensores y acondicionadores de señal: prácticas*. Marcombo.

-
- [⁹¹] Minazara, E.; Vasic, D.; Costa, F. (2008): Piezoelectric generator harvesting bike vibrations, energy to supply portable devices, *Renewable Energy & Power Quality Journal*, 1(6): 508-513.
- [⁹²] Feenstra, J.; Granstrom, J.; Sodano, H. (2008): Energy harvesting through a backpack employing a mechanically amplified piezoelectric stack, *Mech. Syst. Signal Process.*, 22 (3): 721-734.
- [93] Sora, J.; Chang-Hyo, H.; Dae, S.; Hyung-Won, K.; Chang, W.; Hyeung-Gyu, L.; Sahn, N.; Wook, J.; Seung, H. (2016): Phase transition behavior and mechanical properties of $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Sensors and Actuators: A Physical*, S0924-4247(17):30390-30394.
- [94] Xu, C.; Lin, D.; Kwok, K.W. (2008): Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Solid State Sciences*, 10: 934-940.
- [95] Acosta, M.; Jo, W.; Rödel, J. (2014): Temperature- and Frequency-Dependent Properties of the $0.75\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3$ Lead-Free Incipient Piezoceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (6): 1937–1943.
- [96] Badapanda, T.; Sahoo, S.; Nayak, P. (2017): Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric study of BNT-BT solid solutions around the MPB region. *Materials Science and Engineering* 178: 1-8.