

*Desarrollo de piezocerámicos libres de plomo
basados en BaTiO₃*



Tesis presentada por

Lic. Ariel O. Di Loreto

para optar al título de Doctor en Física

Director: Dr. Marcelo Stachiotti

Consejero de estudios: Dr. Oscar de Sanctis

*Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura de la
Universidad Nacional de Rosario. Argentina.*

Setiembre 2019

Agradecimientos

A mi director de tesis, Marcelo Stachiotti, por la paciencia y esfuerzo dedicado a contribuir a mi formación durante estos años que permitieron concretar esta tesis. Destaco la libertad que me brindó para que discutiéramos ideas y su capacidad de escucha y consejos, tanto para llevar a cabo las propuestas del trabajo de investigación como las diferentes situaciones de la vida durante el desarrollo del doctorado.

A mi codirector, Oscar de Sanctis, por su atención brindada cada vez que fue necesario y aportar sus consejos provenientes de su enorme experiencia tanto experimental como teórica en la ciencia de materiales.

A la Directora actual del Laboratorio de Materiales Cerámicos, Nora Pellegrini, por su disponibilidad permanente cada vez que necesité consultarla por diversos motivos laborales y personales.

A mi compañero de equipo por tantos años, Agustín Frattini, con quien siempre trabajamos codo a codo para planear desarrollos, construir equipos caseros y resolver situaciones prácticas, de las cuales varias fueron fundamentales para la realización de este trabajo.

A Rodrigo Machado con quien hemos trabajado en temas teóricos, debatido ideas experimentales y analizado profundamente la bibliografía, en particular para fundamentar publicaciones científicas en forma conjunta.

A María Luz Santiago con quien hemos discutido conceptos, ideas, estrategias, etc., dado que la vida nos encontró terminando nuestras tesis en simultáneo durante estos últimos tiempos.

Al resto de los compañeros del laboratorio que han colaborado conmigo siempre que lo he necesitado y que espero haber retribuido en parte esa ayuda, a lo largo del tiempo que hemos compartido hasta hoy.

Al Instituto de Física Rosario por brindarme sus instalaciones para realizar estos estudios y al CONICET y la ANPCyT por el aporte al laboratorio, para financiar su equipamiento y desarrollo.

A los técnicos del IFIR, Aldo Marenzana (†), Hernán Rindizbacher, Federico Mateo, Marcos Calova, Fernando Hugo, Daniel Castellani, Raúl Barrionuevo, Guido Baranello, Javier Cruceño, Flavio Munita, Lucía Di Sarli, que han colaborado en la resolución de problemas prácticos con gran predisposición, aun cuando a veces eran requerimientos de urgencia. En particular, agradezco a los operadores de los microscopios SEM, Pablo Díaz y Pablo Risso, con quienes hemos trabajado buscando tomar buenas imágenes de cerámicos (aislantes). Esto demandó mucho esfuerzo para fotografiar con y sin recubrimiento de oro, puesto que eran nuevas experiencias para nosotros.

Al Dr. Rodrigo Parra (INTEMA - CONICET, Mar del Plata) por guiarme en las mediciones de espectroscopía Raman allí realizadas y al Dr. Felipe Díaz (Fac. Reg. Rafaela, UTN - INTI Rafaela) por facilitar el desarrollo de mediciones de tomografías de rayos X en nuestras cerámicas de BCZT y BCHT.

Al Dr. José Eiras director de grupo de Materiales Multiferroicos, de la UFSCar - São Carlos, SP, Brasil, por permitirnos sinterizar mediante spark plasma algunos de nuestros cerámicos y por

sus valiosos consejos derivados de su vasta experiencia en el campo de los ferroeléctricos, durante mi estadía en su laboratorio. Además, al Dr. Sergio Gwirc (INTI, San Martín, Bs.As.) por realizar mediciones de impedancia acústica en nuestras muestras.

A mi compañero de trabajo docente, Fabio Gandolfo, quien siempre estuvo presente para alentar en los momentos de duda y desánimo, tanto desde el punto de vista profesional como personal.

A mi gran amiga Liliana, por estar siempre y por su apoyo incondicional a lo largo de tantos años.

Agradezco a mis padres que, después de tantos años, están hoy junto a mí para poder compartir este momento especial de mi vida profesional.

Por último y especialmente, a mi hermana, sobrina y cuñado por estar siempre ahí, siendo los afectos más cercanos de mi vida actual.

Resumen

En la actualidad los materiales piezocerámicos de uso comercial están basados en Zirconato Titanato de Plomo ($\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ o PZT). Las manufacturas comerciales y aplicaciones del PZT tienen serios inconvenientes, desde el punto de vista ecológico y de la protección medio ambiental, debido a los altos niveles de toxicidad del plomo. La legislación vigente demanda el desarrollo de piezoeléctricos alternativos que no posean plomo y sean adecuados para aplicaciones específicas, tales como sonares, ignitores, transductores ultrasónicos o de diagnóstico medicinal, entre otras. Sin embargo, los materiales desarrollados hasta el momento presentan inconvenientes (degradación, alta temperatura de sinterización, baja temperatura de Curie, etc.) que limitan su uso comercial. El objetivo principal de esta tesis es contribuir a la resolución de estos problemas mediante la investigación de los efectos de las condiciones de síntesis y del dopaje en las propiedades de piezocerámicos basados en BaTiO_3 .

De acuerdo con lo enunciado precedentemente, se estudiaron los compuestos denominados BZT ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) y BCZT ($\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$), este último con aplicaciones potenciales en el mercado debido a sus notables propiedades piezoeléctricas.

Las muestras cerámicas fueron fabricadas por el método de reacción de estado sólido. Los polvos se obtuvieron a partir de la mezcla de óxidos y carbonatos comerciales. Se utilizó activación mecano-química (usando un *planetary ball milling*) para aumentar la reactividad de los precursores y lograr sinterizar a menores temperaturas que las utilizadas en los métodos convencionales. Determinamos inicialmente las condiciones óptimas para la síntesis y caracterización de los cerámicos investigando: tiempos de molienda de polvos precursores y calcinados, temperaturas adecuadas para calcinado y sinterizado, confección de electrodos, uso de líquidos dieléctricos aislantes para mediciones en alta tensión, etc. El objetivo fue poner a punto las técnicas de fabricación y de caracterización de los mismos. Mostramos que las propiedades eléctricas de las cerámicas de BCZT son muy sensibles a los parámetros utilizados en el método de preparación, debiéndose prestar particular atención al grado de molienda del polvo calcinado. Se estudió además el efecto del MnO_2 como aditivo en la síntesis de BCZT, mostrando que la adición de una pequeña cantidad de este óxido mejora las propiedades eléctricas del material.

A continuación se estudió el efecto del reemplazo de los iones Ca^{2+} y Zr^{4+} (que ocupan los sitios A y B de la estructura de perovskita ABO_3) del BCZT por los iones isovalentes Mg^{2+} y Hf^{4+} . Las características químicas del Zr y Hf son muy similares (Hf está justo debajo del Zr en la tabla periódica y sus radios iónicos son prácticamente iguales). Era de esperar, por lo tanto, que sus respectivos cerámicos poseyeran propiedades estructurales parecidas; por ejemplo, que no alterasen notablemente sus diagramas de fases y las temperaturas de transición. Sin embargo, los procesos que tienen lugar durante la síntesis podrían modificar las características microestructurales. Por ese motivo, se realizó un estudio comparativo de cerámicos de BCZT y BCHT ($\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Hf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) fabricados en las mismas condiciones. Se encontró que el reemplazo de Zr por Hf no altera prácticamente la temperatura de Curie de sistema y facilita la formación de la fase de perovskita a una temperatura menor produciendo, además, una mejora en las propiedades piezoeléctricas. Estas mejoras se deben a que el BCHT es más denso y tiene mayor

tamaño de grano que el BCZT en idénticas condiciones de síntesis. Estas mejores características se atribuyen a la aparición de fase líquida durante el proceso de sinterizado del BCZT.

Para el reemplazo del ion en sitio A, nuestra propuesta fue encontrar un dopante capaz de aumentar la temperatura de despolarización y mejorar a la vez las propiedades piezoeléctricas. Con ese objetivo, se investigó el efecto del dopaje de BZT con Mg^{2+} , esperando que el pequeño radio iónico del ion Mg^{2+} provocara un descentramiento (off-center) de esas impurezas con desplazamientos a lo largo de direcciones [001]. Este efecto buscaría generar una estabilización de la fase tetragonal y el consecuente aumento de la temperatura de Curie, similar a lo observado en el sistema $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) dopado con Li^+ . Estudios anteriores realizados en nuestro grupo mostraron que impurezas off-center de Li^+ en una matriz de KNN desempeñan un rol fundamental en la generación de un borde de fase morfotrópico entre las fases tetragonal y ortorrómbica, produciendo un aumento de la respuesta electromecánica del sistema. Los estudios mostraron también que estas impurezas off-center provocaron un aumento de la temperatura de Curie. La propuesta para esta parte de la tesis fue entonces dopar los cerámicos basados en $BaTiO_3$ con impurezas de radio iónico pequeño, que ocupen el sitio A, y que presenten un fuerte desplazamiento off-center. El candidato seleccionado para realizar los estudios fue el ion Mg^{2+} y, por lo tanto, se investigaron las propiedades estructurales y eléctricas del sistema BMZT ($Ba_{1-x}Mg_xZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$). Los resultados mostraron que la utilización de Mg facilitaba el proceso de sinterización de la fase perovskita y mejoraba la densificación de las cerámicas. Se encontró además que un 1% de Mg produjo un incremento del coeficiente piezoeléctrico d_{33} debido a que la composición $Ba_{0.99}Mg_{0.01}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ se encuentra en las cercanías de un borde de fase morfotrópico ortorrómbico-tetragonal, de manera similar a lo que ocurre con Li-KNN. Desafortunadamente, y en contra de lo esperado, el Mg disminuyó la temperatura de Curie, lo que constituye una desventaja para la utilización de este material en aplicaciones prácticas.

Para dilucidar el origen de la discrepancia mencionada anteriormente, un equipo de investigadores de nuestro laboratorio realizó un estudio teórico-experimental de los efectos que produce la incorporación de impurezas de Mg^{2+} en los sitios A y B de la estructura de perovskita. Debido a la dificultad computacional que presenta la modelización de sistemas complejos como BZT o BCZT, el estudio se realizó utilizando $BaTiO_3$ como material prototipo. Las investigaciones experimentales se confrontaron con simulaciones computacionales basadas en modelos atomísticos con parámetros ajustados a cálculos de primeros principios (es decir, los modelos fueron generados de manera independiente de los experimentos). Se construyeron diagramas de fase temperatura-composición y se compararon las predicciones teóricas con los resultados obtenidos para cerámicos de $Ba_{1-x}Mg_xTiO_3$ y $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$, preparados por el método usual de reacción de estado sólido. Los resultados indicaron que prácticamente todos los iones Mg^{2+} ocupan los sitios de Ti en las muestras que se fabrican para inducir la ocupación del sitio B ($BaMg_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$). Por otro lado, los resultados obtenidos para las muestras preparadas para inducir ocupación de sitio A ($Ba_{1-x}Mg_xTiO_3$) no pueden ser explicados a partir de efectos puramente intrínsecos, lo que nos condujo a proponer las siguientes opciones: a) que los iones Mg^{2+} ocupen simultáneamente los sitios A y B de la estructura de perovskita o, b) que el Mg^{2+} migre hacia el borde de grano generando una vacancia de Ba y una de oxígeno, como fue reportado en cerámicas de $SrTiO_3$.

Los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis han dado lugar a los siguientes artículos publicados en revistas internacionales con referato:

- BCZT ceramics prepared from activated powders, A. Frattini, A. Di Loreto, O. de Sanctis and E. Benavidez, *Procedia Materials* 1, 359-365 (2012).
- Parameter Optimization in the Synthesis of BZT Ceramics to Achieve Good Dielectric Properties, A. Frattini, A. Di Loreto and O. de Sanctis, *Journal of Materials* Volume 2013, Article ID 393017, 6 pags. (2013). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/393017>
- Preparation and characterization of Mn-doped BCZT ceramics, A. Di Loreto A. Frattini, R. Machado, O. de Sanctis and M.G. Stachiotti, *Ferroelectrics* 463, 105–113, (2014).
- Phase transition, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$, R. Machado, A. Di Loreto, A. Frattini, M. Sepiarsky, O. de Sanctis and M.G. Stachiotti, *Journal of Alloys and Compounds*. 621, 256 (2015).
- Improvement of the sintering process in BCZT lead-free ceramics by the replacement of Zr by Hf, A. Di Loreto, R. Machado, A. Frattini, and M.G. Stachiotti, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* 28, 588-594 (2017).
- Influence of post-calcination grinding on the properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ lead-free ceramics, A. Di Loreto, A. Frattini, and M.G. Stachiotti, *Materials Letters* 191, 69-72 (2017).
- A-site magnesium doping effects on structural and electrical properties of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics, A. Di Loreto, A. Frattini, R. Machado and M.G. Stachiotti, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* 29 (23), 19783 (2018).
- Site occupancy effects of Mg impurities in BaTiO_3 , R. Machado, A. Di Loreto, A. Frattini, M. Sepiarsky and M.G. Stachiotti, *Journal of Alloys and Compounds* 809, 151847 (2019).

Ordenamiento de la tesis.

- La tesis está dividida en 6 capítulos que se describen brevemente a continuación:

En el Capítulo 1 se presenta una introducción a los conceptos fundamentales para esta investigación. Se desarrollan conceptos básicos teóricos como una descripción de ferroelectricidad, piezoelectricidad, constante dieléctrica compleja, etc. También se incluye una descripción del estado actual de las normas de protección para la manufacturación y uso de cerámicos basados en Pb y se presentan nuevos cerámicos libres de él ya usados como posibles reemplazantes en aplicaciones tecnológicas variadas (electromecánicas, ferroeléctricas, etc.). Finalmente se especifican, con cierto detalle, las características generales de la perovskita BaTiO_3 y se analiza, en particular, el cerámico BCZT que se destaca por sus excelentes propiedades

electromecánicas para ser un factible reemplazo del PZT. Se presenta allí mismo, la motivación principal de esta tesis.

En el Capítulo 2, se detallan las técnicas de preparación y caracterización completa de los cerámicos utilizados en esta investigación. Luego, en el Capítulo 3, se expone el desarrollo de la investigación realizada sobre cerámicos de BZT y BCZT mostrando un estudio comparativo, entre ambos materiales, de sus condiciones de síntesis y de sus propiedades eléctricas. También se analiza el efecto de la adición de MnO_2 como ayuda de sinterizado sobre sus propiedades. Por último, se discute el efecto de la intensidad de la molienda post calcinado sobre las propiedades dieléctricas de estos cerámicos.

Los resultados más destacados se exponen en los dos capítulos siguientes. En el Capítulo 4, se analiza el efecto del reemplazo de Zr por Hf (es decir, en sitio B) en los cerámicos de BCZT y se discuten las ventajas del mismo. Posteriormente, en el Capítulo 5, se estudia el efecto del reemplazo de Ca por Mg en el sitio A de la perovskita de BCZT. Allí mismo se incluye un análisis comparativo experimental y teórico-computacional de BT dopado con Mg. En pos de esta comparación, motivados por las posibilidades de desarrollo de las simulaciones computacionales, se confrontan los diagramas de fase composicionales y en temperatura simulados con los medidos en cerámicos de BT dopados con Mg tanto en sitio A y sitio B, fabricados a tal efecto.

Finalmente, el Capítulo 6, contiene las conclusiones generales de la tesis y se señalan algunas perspectivas futuras de trabajo emergentes de lo analizado. Debe destacarse sin embargo, que cada capítulo de desarrollo y mediciones (Cap. 2 a 5) incluye análisis de resultados específicos y conclusiones parciales para tratar de cerrar con claridad cada tema investigado.

Índice

Agradecimientos	2
Resumen	4
Índice	8
Capítulo 1	
Propiedades eléctricas de perovskitas oxídicas ABO₃	10
1.1 Propiedades dieléctricas.....	10
1.2 Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad.	20
1.2.1 Piezoelectricidad.....	21
1.2.2. Piroelectricidad.....	23
1.2.3. Ferroelectricidad.....	24
1.2.3.1 Ferroeléctricos del tipo perovskitas BaTiO ₃	33
1.2.3.2 PZT, PMN y otros de su tipo.	39
1.3 Materiales comúnmente usados en el mercado de actuadores y transductores. Búsqueda de cerámicos libres de Plomo.	42
1.3.1 Desarrollo de piezoeléctricos libres de plomo de alta performance.....	46
1.4 Ingeniería composicional versus ingeniería estructural.	49
1.5 El sistema BCZT	55
1.6. Referencias	61
Capítulo 2	
Técnicas y Desarrollo experimental	67
Introducción.....	67
2.1. Precursores	69
2.2 Mezclado y molienda.....	70
2.3 Análisis térmico diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG).	71
2.4 Calcinado de polvos y molienda post-calcinado	72
2.5 Estudios Dilatómétricos.....	74
2.6 Preparación de pastillas: prensado –Binder.....	74
2.7 Sinterizado Convencional y Spark Plasma Sintering.	75
2.8 Métodos de medición de propiedades físicas	78
2.8.1. Determinación de densidad de pastillas.....	78
2.8.2. Difracción de rayos X: análisis estructural.....	78
2.8.3. Estudio morfológico de microestructura y composición: SEM y EDS	78
2.8.4. Espectroscopía Raman	78
2.9 Métodos de medición de propiedades eléctricas	79
2.9.1. Preparación de muestras:.....	79
2.9.2. Constante y pérdidas dieléctricas	80
2.9.3. Ciclo de histéresis	82
2.9.4. Medición de d ₃₃	83
2.10. Referencias	84
Capítulo 3	
Optimización de parámetros para síntesis de muestras cerámicas	85

3.1. Estudio comparativo de cerámicos de BZT y de BCZT.....	85
3.1.1. Síntesis y caracterización morfológica y estructural de cerámicos de BZT y BCZT.....	85
3.1.2. Caracterización dieléctrica y ferroeléctrica de ambos cerámicos.	94
3.2 Adición de una ayuda para el sinterizado: MnO_2 e influencia de la molienda post calcinado.....	98
3.2.1. Efectos de la adición de una ayuda para el sinterizado: MnO_2	98
3.3. Efecto del conformado de electrodos y de la molienda post calcinado.	110
3.4. Principales resultados del capítulo.....	117
3.5. Referencias.....	118

Capítulo 4

Efecto del reemplazo de Zr por Hf en BCZT.....	119
Introducción.....	120
4.1 Síntesis de cerámicos y caracterización morfológica y estructural.....	120
4.2 Caracterización dieléctrica, ferro y piezoeléctrica de las cerámicas.....	124
4.3. Discusión de resultados.	129
4.3.1. Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la micro-morfología de los cerámicos BCZT y BCHT.....	129
4.3.2. Estudio tomográfico de rayos X en cerámicos de BCHT y BCZT.	132
4.4. Principales resultados del capítulo.....	141
4.5 Referencias.....	142

Capítulo 5

Efecto del reemplazo de Ca por Mg en BCZT.....	142
Introducción.....	143
5.1. Estudio de dopado de cerámicos de BZT con Mg.....	143
5.1.1. Síntesis y caracterización morfológica y estructural de las cerámicas.....	143
5.1.2. Caracterización dieléctrica, ferro y piezoeléctrica de los cerámicos.....	148
5.1.3. Modelado computacional del comportamiento de una impureza de Mg en una matriz de $BaTiO_3$. Tendencia <i>off-centering</i> en el sitio A.....	151
5.2- Efectos del sitio de ocupación de la impureza de Mg en $BaTiO_3$	153
5.2.1. Preparación de cerámicos BT dopados con Mg.....	153
5.2.3. Aproximación de potencial interatómico.....	153
5.2.4. Síntesis y caracterización morfológica y estructural de las cerámicas BT y BMT.	154
5.2.5. Caracterización dieléctrica y ferroeléctrica de los cerámicos de BT y BMT.	157
5.2.6. Desarrollo de potenciales interatómicos para BT puro y dopado con Mg.	161
5.2.7. Resultados de las simulaciones de Dinámica Molecular para $BaTiO_3$ dopado con Mg.	164
5.2.8. Discusión y conclusiones.	169
5.3. Principales resultados del capítulo.....	171
5.4 Referencias.....	175

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas futuras.....	176
---	------------

Capítulo 1

Propiedades eléctricas de perovskitas oxídicas ABO_3

Introducción.

En este capítulo se presentan las bases teóricas de fenómenos relevantes para esta investigación; específicamente, se describirán en detalle las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas, ferroeléctricas, etc., fundamentalmente de muestras cerámicas. Luego se discuten las propiedades de los ferroeléctricos de $BaTiO_3$ (estructura perovskita), su competencia en aplicaciones electromecánicas con el $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) y el requerimiento de las leyes actuales de protección del medio ambiente que promueven la eliminación del uso de Pb. Por último, se analiza profundamente el estado de conocimiento actual sobre el sistema compuesto $Ba_xCa_{1-x}Zr_yTi_{1-y}O_3$ (BCZT), que será de suma importancia en esta tesis.

1.1 Propiedades dieléctricas.

1.1.1 Procesos de desplazamientos de cargas en dieléctricos. Dieléctricos en campos eléctricos estáticos.

La respuesta dieléctrica de un material resulta del movimiento de muy corto rango de portadores de la carga bajo influencia de un campo eléctrico externo aplicado, en contraste con la conductividad eléctrica que involucra movimiento de largo rango de los portadores de carga.

Al aplicar un campo eléctrico se producirá una separación de cargas en el interior del material. Se llama polarización eléctrica al desplazamiento finito de cargas ligadas del dieléctrico en respuesta al campo aplicado y/o a la orientación de dipolos moleculares o atómicos, si es que existen en él. La polarización se expresa cuantitativamente como la suma de los momentos dipolares eléctricos por unidad de volumen [C/m^2]. Las propiedades dieléctricas pueden variar ampliamente en distintos sólidos y serán función de la temperatura, frecuencia del campo aplicado, humedad, estructura cristalina y otros factores externos. Además, la respuesta dieléctrica puede ser lineal o no lineal.

Los capacitores con dieléctrico pueden almacenar más carga que los capacitores en aire debido a la polarización dieléctrica \mathbf{P} (ver Figura 1.1). La cantidad física correspondiente a la carga eléctrica almacenada por unidad de área del material se llama desplazamiento eléctrico \mathbf{D} , y se relaciona con el campo eléctrico aplicado \mathbf{E} por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (1.2)$$

Aquí, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ_r es la permitividad dieléctrica relativa del material (o constante dieléctrica) y, en general, es una propiedad tensorial.

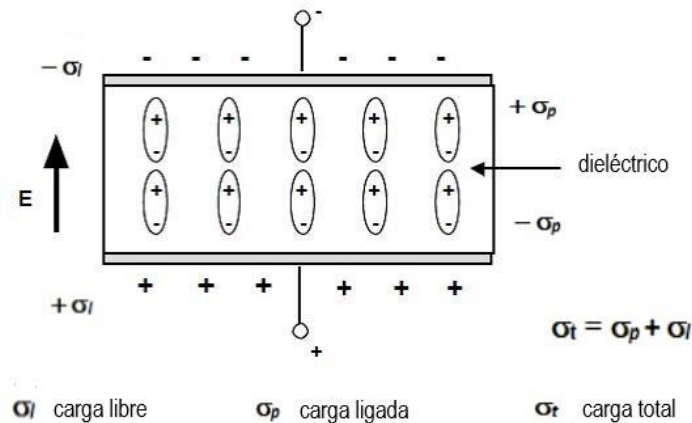


Figura 1.1. Acumulación de cargas en un dieléctrico

Existen varios mecanismos de polarización eléctrica:

- polarización atómica o electrónica, ocurre en todos los materiales y se trata de un pequeño desplazamiento de los electrones relativo al núcleo en un átomo.
- Polarización iónica, ocurre en los materiales iónicos e involucra el desplazamiento relativo de las subredes de aniones y cationes.
- Polarización orientacional, aparece en materiales dipolares (agua por ejemplo); se polarizan debido a que un campo eléctrico aplicado orienta sus dipolos permanentes.
- Polarización espontánea, se presenta en materiales donde, debido a su estructura cristalina, los centros de cargas positivas y negativas no coinciden aún en ausencia de un campo eléctrico externo.
- Polarización de cargas espaciales, se debe a transporte limitado de portadores de carga hasta que son frenados por una barrera de potencial como un borde de grano o un borde de fases.

La siguiente Figura 1.2 indica algunos de estos mecanismos.

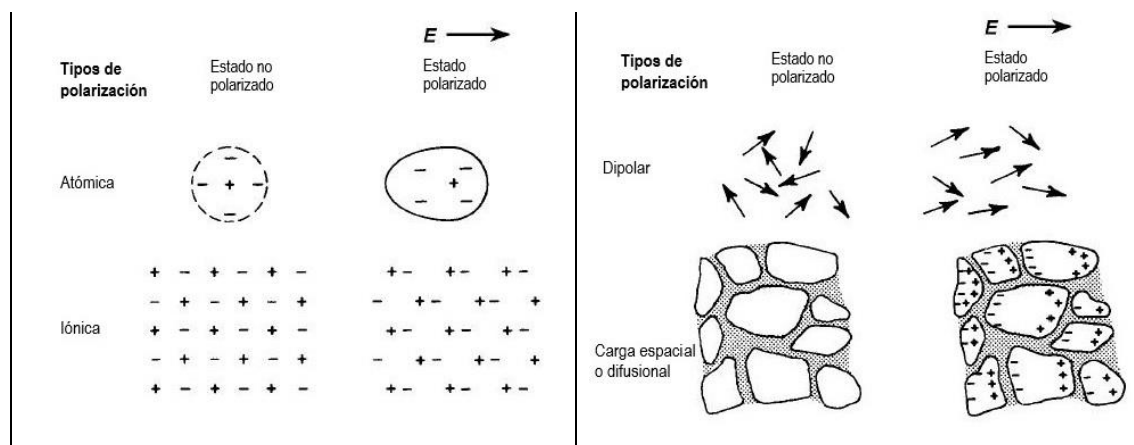


Figura 1.2. Diferentes mecanismos de polarización eléctrica.

1.1.2 Polarización eléctrica y relajación en campos eléctricos dependientes del tiempo.

Cada mecanismo de polarización eléctrica contribuye a la polarización total del material dependiendo de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Por un lado la polarización electrónica puede seguir campos alternos de frecuencias altas hasta THz-PHz (10^{12} - 10^{15} Hz, mayores a las de las ondas del espectro visible) y la polarización iónica responde hasta GHz-THz (10^9 - 10^{12} Hz, región de microondas). La conocida relación entre la permitividad dieléctrica y el índice de refracción n ($\epsilon = n^2$) debe observarse que sólo se cumple cuando el campo eléctrico aplicado tiene una frecuencia del orden de THz o mayor.

Por otro lado, la reorientación de dipolos permanentes puede seguir frecuencias sólo hasta MHz-GHz (10^6 - 10^9 Hz). Por esta razón, los materiales con dipolos permanentes no pueden usarse como dieléctricos para microondas. Sus permitividades dieléctricas son altas en frecuencias relativamente bajas (kHz) pero decrecen significativamente cuando se aumenta la frecuencia de los campos eléctricos aplicados.

La naturaleza discreta de la materia puede manifestarse a partir de su respuesta a campos eléctricos dependientes del tiempo con longitudes de onda comparables a las distancias entre sus partículas constituyentes. En sólidos y líquidos estas distancias son del orden de unos pocos Angstroms, los campos de esas longitudes de onda corresponden a la región de rayos X y tienen energías capaces de ionizar las partículas del material. En nuestro caso, vamos a analizar la respuesta dinámica del dieléctrico a campos eléctricos de longitudes de onda mucho mayores que las distancias interatómicas, de manera tal que el material puede tratarse como un *medio continuo*.

1.1.3. Descripción de dieléctricos lineales. Circuito equivalente. Permitividad dieléctrica compleja.

Dieléctrico ideal

La aplicación de un voltaje sinusoidal $V(t) = V_0 \exp(i\omega t)$ a un dieléctrico ideal (sin pérdidas) resultará en una corriente de carga dada por:

$$I_{carga} = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} = i\omega CV = \omega CV_0 \exp\left(i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)\right)$$

ó

$$I_{carga} = -\omega \epsilon_r C_{vacio} V_0 \text{sen}(\omega t)$$

En otras palabras, la corriente resultante estará $\pi/2$ o 90° fuera de fase con el campo aplicado, lo cual implica que las cargas oscilantes estarán en fase con el voltaje aplicado.

Dieléctrico no ideal

En realidad las cargas nunca están totalmente en fase con el voltaje aplicado por dos razones: 1) la disipación de energía debida a la inercia de las especies móviles y 2) el salto de largo rango de especies cargadas, por ej, conducción óhmica. La corriente total es la suma vectorial (fasores) de I_{carga} e $I_{pérdidas}$:

$$I_{total} = I_{carga} + I_{pérdidas} = i\omega CV + (G_P(\omega) + G_{dc})V \quad (1)$$

donde G es la conductancia del material. $I_{pérdidas}$ se define como:

$$I_{pérdidas} = (G_P(\omega) + G_{dc})V$$

y se escribe así para destacar que G_P es función de la frecuencia mientras que G_{dc} no lo es. En el límite de frecuencia cero, G_P tiende a cero y se recupera la ley de Ohm

$$I_{total} = I_{pérdidas} = G_{dc}V$$

ya que $G_{dc} = 1/R$, donde R es la resistencia del material en corriente continua.

La corriente total en el dieléctrico está formada por dos componentes que están fuera de fase 90° entre sí y deben sumarse vectorialmente (Figura 1.3). En un dieléctrico real, la corriente total estará adelantada al voltaje aplicado en un ángulo igual a $90^\circ - \delta$, donde δ se conoce como ángulo de pérdidas o factor de disipación.

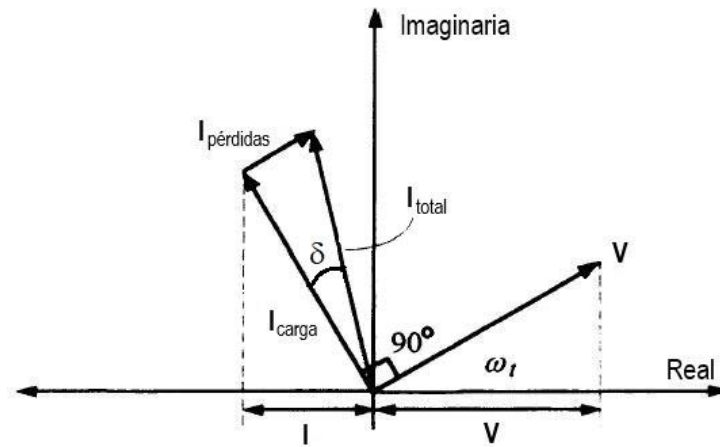


Figura 1.3. Representación vectorial del voltaje aplicado, corrientes de carga, de pérdidas y total. Observar que cuando $\delta = 0$, $I_{total} = I_{carga}$ mientras que cuando $\delta = \pi/2$, $I_{total} = I_{pérdidas}$.

La respuesta dieléctrica de un sólido también se puede representar expresando la constante dieléctrica relativa como un número complejo, con componente real ϵ'_r y componente imaginaria ϵ''_r , dadas por:

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$$

Reemplazando ϵ_r^* en la conocida ecuación $C = \epsilon'_r C_{vacío}$ por ϵ_r^* , usando $C = Q/V$ y notando que $I_{carga} = I_{total} - I(\omega = 0) = dQ/dt$, se obtiene

$$I_{total} - I(\omega = 0) = \frac{dQ}{dt} = \epsilon_r^* C_{vacío} i\omega V = (\epsilon'_r - i\epsilon''_r) C_{vacío} i\omega V$$

y acomodando da:

$$I_{total} = i \omega C_{vacío} \epsilon_r' V + (\omega \epsilon_r'' C_{vacío} + G_{dc})V$$

Comparándola con la ec. (1) indica que

$$G_{ac} = G_{dc} + G_p(\omega) = G_{dc} + \omega \epsilon_r'' C_{vacío}$$

donde G_{ac} es la conductancia en alterna (ac) del material, con unidades de Siemens (S) o Ω^{-1} . La correspondiente conductividad σ_{ac} (S/m) está dada por

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \omega \epsilon_r'' \epsilon_0 \quad (2)$$

Además, a partir de la Figura 1.3, se puede definir $\tan\delta$ como:

$$\tan\delta = \frac{I_{pérdidas}}{I_{carga}} = \frac{G_{dc} + \omega \epsilon_r'' C_{vacío}}{\omega \epsilon_r' C_{vacío}}$$

Se observa que para un dieléctrico con $G_{dc} \ll \omega \epsilon_r'' C_{vacío}$, se cumple que $\tan\delta \approx \epsilon_r''/\epsilon_r'$. Esta magnitud es muy utilizada para caracterizar la disipación de energía en un dieléctrico y se denomina *tangente de pérdidas*.

En la Figura 1.4 se observa una interpretación del comportamiento del material dieléctrico a partir de un circuito eléctrico equivalente y su diagrama de fasores. Observación: área de placas $A = 1$, $I_T = J_T$ (densidad de corriente) y $V = E d$ (E campo eléctrico, d separación entre placas).

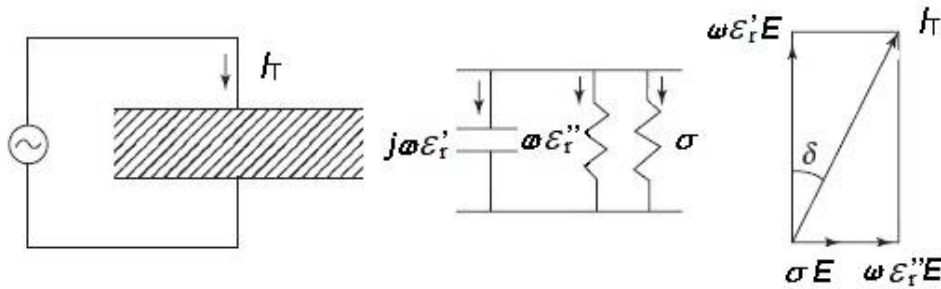


Figura 1.4. Diferentes representaciones del comportamiento de un dieléctrico en voltaje ac.

1.1.4. Disipación de potencia en un dieléctrico.

Las corrientes de pérdida son una molestia porque calientan el dieléctrico y retardan las señales electromagnéticas. La potencia promedio disipada en el dieléctrico es:

$$P_{prom} = \frac{1}{T} \int_0^T I_{total} V dt$$

donde $T = 2\pi/\omega$ es el período de la señal alterna. Para un dieléctrico ideal $I_{total} = I_{carga}$ y

$$P_{prom} = \frac{1}{T} \int_0^T -\omega \epsilon_r' C_{vacío} V_0^2 \text{sen}(\omega t) \cos(\omega t) dt = 0$$

Durante un semiciclo, el capacitor se está cargando y la fuente de tensión hace trabajo sobre él; en el segundo semiciclo, el capacitor se está descargando y hace trabajo sobre la fuente.

Consecuentemente la potencia promedio entregada por la fuente de voltaje alterno es cero, lo cual muestra que el dieléctrico no tiene pérdidas.

En un dieléctrico no ideal, la corriente de pérdidas y el voltaje están en fase y

$$P_{prom} = \frac{1}{T} \int_0^T I_{pérdidas} V dt = \frac{1}{T} \int_0^T (\omega \epsilon_r'' C_{vacío} + G_{dc}) V_0^2 \cos(\omega t) \cos(\omega t) dt = \frac{1}{2} G_{ac} V_0^2$$

Se observa que para condiciones *dc* (corriente continua) o $\omega = 0$, esta expresión es idéntica a la muy conocida pérdida en corriente continua, o sea, $I^2 R$.

La correspondiente pérdida de potencia por unidad de volumen es

$$P_{Vol} = \frac{1}{2} \sigma_{ac} E_0^2$$

donde $E_0 = V_0/d$ es la amplitud del campo eléctrico. Entonces la pérdida de potencia por unidad de volumen (W/m^3) en un dieléctrico está relacionada directamente a σ_{ac} , σ_{dc} , ϵ_r'' y la frecuencia (ver ec. 2).

La situación se puede resumir así: cuando se aplica un campo eléctrico variable a un dieléctrico, las cargas eléctricas responderán de dos maneras. Algunas de las cargas ligadas oscilarán en fase con el campo aplicado y resultarán en carga almacenada, contribuyendo a ϵ_r' . Otra parte de las cargas, algunas ligadas y las que contribuyen a la conductividad *dc*, oscilarán 90° fuera de fase con el voltaje aplicado y resultarán en disipación de energía en el dieléctrico. Esta energía se disipa como calor, calentando el dieléctrico. En un dieléctrico ideal, recordar que el ángulo de pérdidas δ es cero.

En otras palabras, las cargas oscilarán ligeramente fuera de fase con respecto al campo aplicado, específicamente con un ángulo de desfase δ . Por esto, debe enfatizarse que ϵ_r' describe el comportamiento de las cargas ligadas y que σ_{ac} tiene dos contribuciones: las cargas ligadas que están fuera de fase con el campo aplicado para las cuales la conductancia es $\epsilon_r'' \omega C_{vacío}$ y las cargas libres cuya conductancia es simplemente G_{dc} .

A continuación se describe la respuesta temporal de los varios mecanismos de polarización presentes en cerámicos y su dependencia de la temperatura y de la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

1.1.5. El método de análisis de datos en el dominio temporal y en el dominio de las frecuencias.

La respuesta dinámica bajo campo eléctricos variables en el tiempo proporciona mucha más información sobre la estructura del material y su comportamiento dieléctrico, ya sea para estudios fundamentales o para aplicaciones tecnológicas. Se pueden usar dos enfoques para medir esta respuesta dinámica, *el enfoque de dominio temporal o el del dominio de las frecuencias*. Ambos criterios son muy poderosos; desde el punto de vista experimental el enfoque de dominio temporal es más simple que el de frecuencias pero desde el punto de vista de análisis de datos, su uso resulta más complejo.

En el método de *dominio temporal* se mide la polarización en función del tiempo inmediatamente después de la aplicación de un campo eléctrico tipo escalón o se mide el decaimiento de la polarización desde un valor inicial estacionario hasta cero después de la remoción súbita del campo polarizador inicial. Este decaimiento se denomina generalmente *relajación dieléctrica*. Por otra parte, en el enfoque del *dominio de frecuencias*, se miden las constantes dieléctricas en varias frecuencias de los campos de excitación alternos. Ambos métodos están íntimamente conectados y deberían dar, en principio, los mismos resultados.

1.1.6. Dependencia de la temperatura y frecuencia de las propiedades dieléctricas.

a) Efectos de resonancia.

La polarización no ocurre instantáneamente al aplicar un campo eléctrico sobre un dieléctrico debido a la inercia de las cargas. En el caso de polarización electrónica e iónica, los electrones y los iones se comportan, en primera aproximación, como si ellos estuvieran ligados a posiciones de equilibrio por resortes lineales y sometidos a fuerzas proporcionales a su desplazamiento x . Ya que el proceso de polarización está acompañado por disipación de energía, se debe incluir un factor de amortiguación γ en la ecuación de movimiento. Si se asume que la fuerza resistiva es proporcional a la velocidad de la partícula cargada, su ecuación de movimiento será:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2x = QE_0\exp(j\omega t) \quad (3)$$

en la cual m , Q y ω_0 son la masa, carga y frecuencia angular natural de oscilación de la partícula y $E_0 \exp(j\omega t)$ es el campo excitador. El campo apropiado debe ser el campo \mathbf{E} local y sólo en el caso de un gas, sería igual al campo externo aplicado. Consideramos entonces restringir el análisis siguiente a un gas de N átomos hidrogenoides por unidad de volumen para el cual $Q = -e$.

Solucionando la ec. (3) y despreciando términos de estado transitorio, se obtiene:

$$x(t) = -\frac{eE_0\exp(j\omega t)}{m\{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\gamma\omega\}}$$

Ya que $-e x(t)$ es el momento dipolar inducido por átomo, la polarización compleja \mathbf{P}^* está dada por

$$\mathbf{P}^* = N(-e)x(t)$$

y

$$\chi_{e\infty}^* = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\gamma\omega} \right\}$$

de manera que

$$\epsilon_{r\infty}^* = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + j\gamma\omega} \right\} \quad (4)$$

donde el asterisco indica valores complejos. Dado que las resonancias de electrones en átomos y de iones en cristales ocurren en frecuencia ópticas (alrededor de 10^{15} s^{-1} y 10^{13} s^{-1} respectivamente) la susceptibilidad y permitividad se escriben con el subíndice adicional para distinguir las de sus valores medidas a bajas frecuencias.

Igualando parte real e imaginarias, obtenemos desde la ec. (4) que:

$$\varepsilon'_{r\infty} - 1 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \left\{ \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right\} \quad (5)$$

$$\varepsilon''_{r\infty} = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \left\{ \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right\} \quad (6)$$

Estas funciones o comportamientos se observan en la Fig. 1.5.

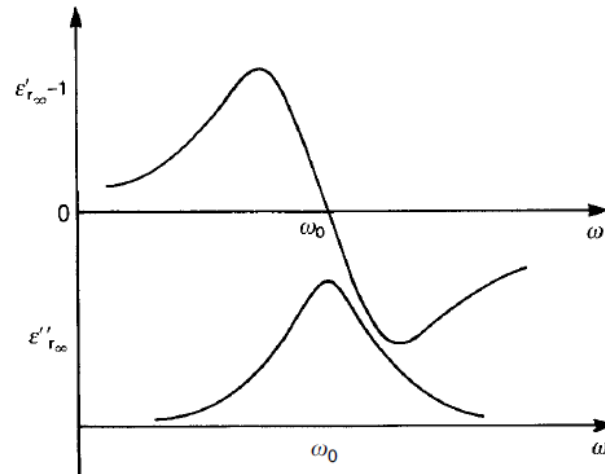


Figura 1.5. Variación de $\varepsilon'_{r\infty}$ y $\varepsilon''_{r\infty}$ con la frecuencia en las cercanías de una frecuencia de resonancia ω_0 .

Este análisis solo vale para un gas, en caso de un sólido se debe usar un campo local \mathbf{E} apropiado en la ec. (3). Afortunadamente, esto no cambia la forma general de las ecuaciones (5) y (6), sólo se produce un desplazamiento en ω_0 . Además, como las fuerzas restauradoras son independientes de la temperatura, ocurre lo mismo para las curvas de resonancia.

b) Efectos de relajación.

El modelo de oscilador armónico forzado y amortiguado resulta inadecuado para algunos procesos de polarización que ocurren en cerámicos. Por ejemplo, la energía potencial de un catión que se mueve en un vidrio se puede observar en la Fig. 1.6 y se debe a la estructura aleatoria de éste.

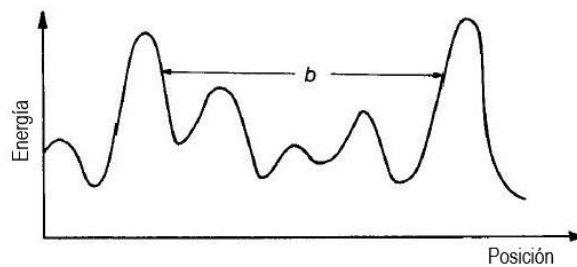


Figura 1.6. Esquema unidimensional de la variación de potencial electrostático en un vidrio.

La aplicación de un campo eléctrico alterno causa la difusión de los iones sobre varias distancias atómicas (longitud b , por ej.), tras superar las pequeñas barreras de energía que se le presentan en su camino. Por lo tanto, debe pasar un tiempo considerable para que se establezca la nueva distribución de cargas luego de aplicar el campo.

A diferencia de la polarización atómica e iónica, los procesos de polarización y despolarización por difusión son relativamente lentos y fuertemente dependientes de la temperatura. También, en cristales iónicos, pueden ocurrir procesos de polarización por difusión activados térmicamente y pueden involucrar migración de iones y cambios de orientación de complejos de defectos. La Figura 1.7 muestra cómo, tras aplicar un campo eléctrico, las polarizaciones atómica e iónica se establecen instantáneamente mientras que la polarización difusiva P_d se aproxima lentamente a su valor estático final P_{ds} .

En ferroeléctricos, los mecanismos de orientación de los dipolos permanentes (existentes debido a la polarización espontánea) también responderán de manera lenta como los procesos de polarización difusiva. [1]

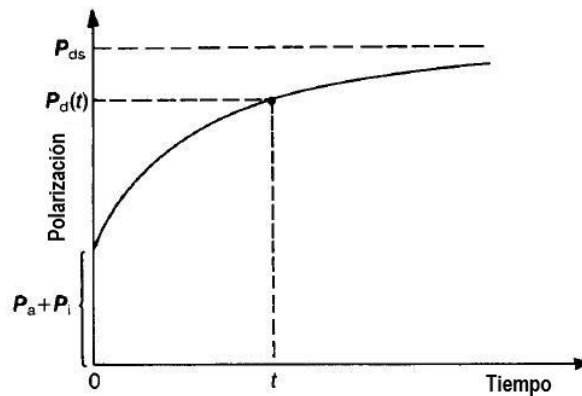


Figura 1.7. Desarrollo de polarización por procesos lentos de difusión, P_a y P_i son los procesos instantáneos de polarización atómica e iónica capaces de responder a campos de muy alta frecuencia (∞).

Asumiendo que en el instante t la polarización $P_d(t)$ se desarrolla con una velocidad proporcional a $P_{ds} - P_d(t)$:

$$\dot{P}_d = \frac{1}{\tau} \{P_{ds} - P_d(t)\} \quad (7)$$

en la cual $1/\tau$ es una constante de proporcionalidad. Al integrar la ec. (7) con la condición inicial $P_d = 0$ cuando $t = 0$, se obtiene:

$$P_d = P_{ds} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}$$

donde τ es un tiempo de relajación.

Lo anterior corresponde a la aplicación de un campo eléctrico estático o constante. Si ahora consideramos el caso de un campo E alterno, P_{ds} ahora dependerá del valor instantáneo del campo

y será entonces $P_{ds}(t)$. Además, como el campo local depende de la posición y del tiempo, su estimación será muy difícil. Sin embargo, si asumimos que el campo polarizador es $\mathbf{E}^* = E_0 \exp(j\omega t)$, se puede demostrar que la ec. (7) se modifica para tomar la forma:

$$\dot{\mathbf{P}}_d = \frac{1}{\tau} \{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 \mathbf{E}^* - \mathbf{P}_d(t)\} \quad (8)$$

en la cual ε'_{rs} es el valor de la permitividad dieléctrica relativa medida en frecuencias bajas o con un campo \mathbf{E} estático. Integrando la ec. (8) se obtiene:

$$\mathbf{P}_d = C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega\tau} \varepsilon_0 \mathbf{E}^* \quad (9)$$

Si se desprecia la componente transitoria $C \exp(-t/\tau)$, la ec. (9) nos lleva a:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_{r\infty} + \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega\tau}$$

o, igualando partes real e imaginaria, llegamos a

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon'_{r\infty} = \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (10)$$

y

$$\varepsilon_r'' = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (11)$$

Las ecuaciones (10) y (11), se conocen como ecuaciones de Debye y se grafican en la Figura 1.8; la frecuencia de relajación es $\omega_r = 1/\tau$.

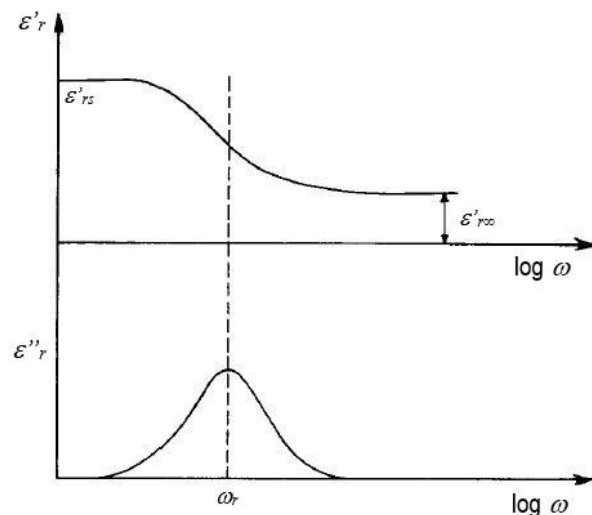


Figura 1.8. Variación de la permitividad con la frecuencia para un dieléctrico que presenta relajación de 'Debye

Debido a que la polarización sucede por los mismos procesos difusivos activados térmicamente que dan lugar a la conductividad dc, la constante de tiempo τ depende de la temperatura en la forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_A}{kT}\right) \quad (12)$$

Se ha demostrado experimentalmente para un amplio rango de tipos de vidrios que los valores de energías de activación ε_A derivados de (12) acuerdan muy bien con aquellos obtenidos de mediciones de conductividad dc y esto da soporte al modelo. En la Figura 1.9 se resumen los varios procesos de polarización que llevan a dispersión dieléctrica y la consiguiente disipación de energía.

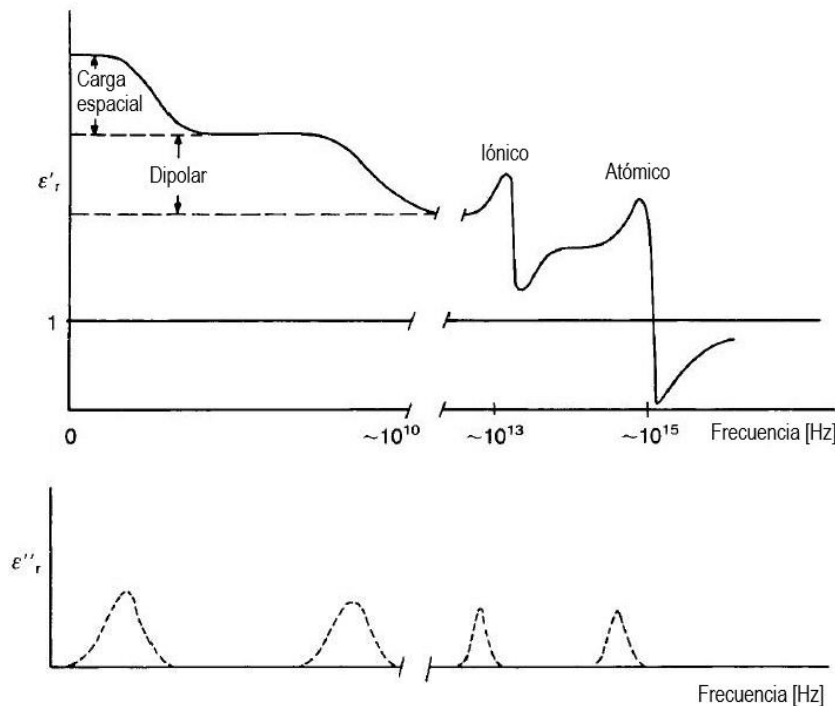


Figura 1.9. Variación de ε'_r y ε''_r con la frecuencia. Las polarizaciones de carga espacial y dipolar son procesos de relajación y dependen fuertemente de la temperatura; las polarizaciones iónica y electrónica son procesos resonantes (ω) y sensiblemente independientes de la temperatura. La disipación de energía es máxima en determinados rangos de frecuencias críticas como se observa en los picos de $\varepsilon''_r(\omega)$.

1.2 Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad.

Los cristales se clasifican en 32 grupos puntuales de acuerdo a su simetría cristalográfica, de los cuales algunos grupos tienen un centro de simetría y otros no lo presentan. Ver Tabla 1-1.

Hay 21 grupos puntuales que no tienen centro de simetría. En cristales de 20 de estos grupos (excepto sólo el grupo 432) se pueden generar cargas positivas y negativas sobre sus superficies al aplicar tensiones mecánicas adecuadas. Estos materiales se llaman *piezoeléctricos*.

Polaridad	Simetría	Sistema cristalino										
		Cúbica		Hexagonal		Tetragonal		Romboédrica		Orto-Rómbica	Mono-clínica	Tri-clínica
No Polar (22)	Centro (11)	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	Mmm	2/m	
		432		622		422						
		$4\bar{3}m$	23	$\bar{6}m2$	$\bar{6}$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}$	32		222		
Polar (Piroeléctrico) (10)	No centro (21)			6mm	6	4mm	4	3m	3	mm2	2 M	1

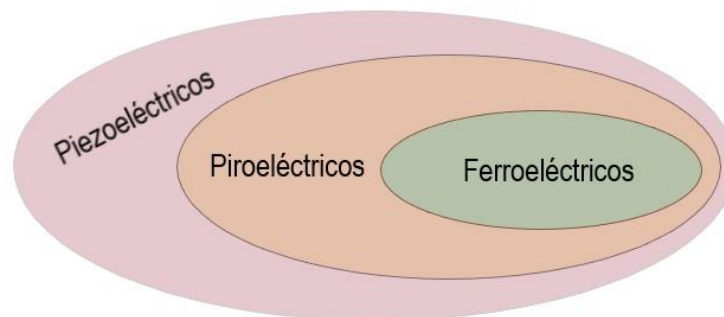
Las simetrías destacadas con fondo celeste corresponden a piezoeléctricos.

Tabla 1-1. Clasificación cristalográfica de acuerdo a simetría centro-cristalina y polaridad.

Entre los piezoeléctricos, algunos materiales presentan *cargas eléctricas sobre sus superficies cuando cambia su polarización espontánea debido a variaciones en su temperatura*. Este fenómeno se denomina *piezoelectricidad*.

Finalmente, entre los materiales piroeléctricos, se llaman ferroeléctricos a aquellos en los cuales *se puede revertir su polarización espontánea por aplicación de un campo eléctrico* (siempre que no exceda la tensión de ruptura dieléctrica del cristal).

En resumen, estas clases de dieléctricos se presentan en el siguiente esquema:



1.2.1 Piezoelectricidad

La piezoelectricidad es el efecto que describe el acoplamiento lineal entre las tensiones mecánicas y la polarización eléctrica (efecto piezoeléctrico directo) o, también, el acoplamiento entre la deformación mecánica y campo eléctrico aplicado (efecto piezoeléctrico inverso).

El coeficiente piezoeléctrico (d) en la dirección de un eje *principal* relaciona la polarización \mathbf{P} con el tensor de tensiones X en el efecto directo ($P = d X$) y la deformación mecánica, x , con el campo eléctrico \mathbf{E} ($x = d E$) en el efecto inverso. Las unidades de d son [C/N] o [m/V] que resultan equivalentes.

Ambos efectos, relacionan vectores \mathbf{P} o \mathbf{E} con tensores de segundo rango, x o X . Los coeficientes piezoeléctricos constituyen un tensor de tercer rango que satisfacen:

$$P_j = d_{ijk}X_{kl} \text{ (efecto directo)} \quad \text{ó} \quad x_{ij} = d_{ijk}E_k \text{ (efecto inverso)}.$$

En general habrá $3^3 = 27$ componentes d_{ijk} pero como el tensor de tensiones X_{kl} es simétrico, éstas se reducen a 18 componentes independientes. Por esta razón, el efecto piezoeléctrico se puede representar por la siguiente matriz de 6×3 .

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix}$$

Es decir, el efecto directo queda descrito así: $P_i = d_{ij}X_j$, donde $i = 1, 2, 3$ y $j = 1 - 6$.

En forma tensorial, como vimos el efecto inverso se describe como $x_{ij} = d_{ijk}E_k$. Los coeficientes piezoeléctricos de ambos efectos, directo e inverso, son los mismos según se obtiene de argumentos termodinámicos.

La matriz que representa el efecto piezoeléctrico inverso es la transpuesta de la matriz del efecto directo [2].

La piezoelectricidad es una propiedad que desaparece en ciertos grupos de simetría. Once de las 32 clases cristalinas (grupos puntuales de simetría) y cuatro de los siete grupos de Curie **no** son piezoeléctricos. La presencia de un centro de simetría elimina todos los coeficientes piezoeléctricos.

En particular en esta tesis nos interesan los cerámicos ferroeléctricos polarizados ('poled') los cuales pertenecen al grupo de simetría ∞m . Este grupo de simetría tiene un eje de simetría ∞ paralelo al Z_3 y un número infinito de planos especulares paralelos a Z_3 . Tres de esos planos son: uno perpendicular al eje Z_1 , otro perpendicular a Z_2 y uno a 45° de Z_1 y Z_2 . Usando los planos especulares de este grupo y el método de inspección directo para coeficientes tensoriales se deriva la siguiente matriz de coeficientes piezoeléctricos para cerámicos ferroeléctricos polarizados:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Interpretación de los coeficientes piezoeléctricos

Los cerámicos polarizados eléctricamente (o *poled*) tienen 5 coeficientes piezoeléctricos (3 diferentes) de acuerdo a su grupo de simetría. Ellos son $d_{31} = d_{32}$, d_{33} y $d_{15} = d_{24}$. Las contribuciones intrínsecas y extrínsecas son muy importantes en estos coeficientes. Los efectos intrínsecos provienen de las distorsiones de la estructura cristalina bajo tensiones mecánicas como se ve en la Figura 1.10.

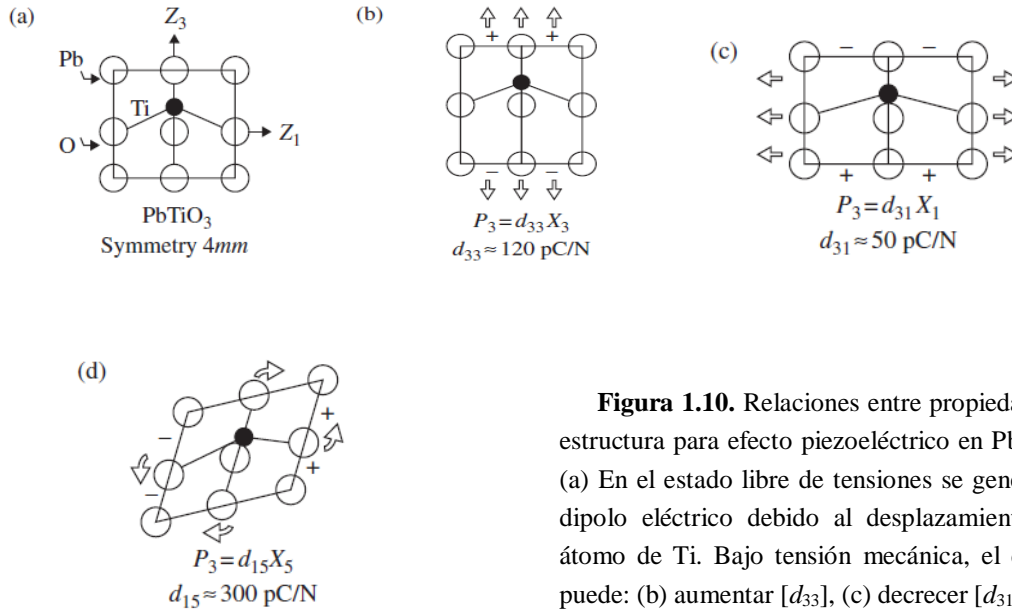


Figura 1.10. Relaciones entre propiedades y estructura para efecto piezoeléctrico en PbTiO_3 . (a) En el estado libre de tensiones se genera un dipolo eléctrico debido al desplazamiento del átomo de Ti. Bajo tensión mecánica, el dipolo puede: (b) aumentar $[d_{33}]$, (c) decrecer $[d_{31}]$ o (d) rotar $[d_{15}]$.

Aplicando tensiones paralelas al momento dipolar, habrá un crecimiento de la polarización a lo largo de la dirección $[001] = Z_3$. Si la tensión se aplica en dirección perpendicular al dipolo, la polarización según Z_3 se reducirá. Los coeficientes involucrados en estos dos casos son d_{33} y d_{31} respectivamente. Cuando el dipolo se deforma por tensiones de corte, aparecen cargas sobre las caras laterales del cristal y, en este caso, se involucra al coeficiente d_{15} .

1.2.2. Piroelectricidad

La piroelectricidad es una propiedad que describe la relación entre el cambio de polarización eléctrica $[\text{C}/\text{m}^2]$ y de temperatura ΔT . También puede expresarse en términos del vector desplazamiento eléctrico ya que no hay campo \mathbf{E} aplicado:

$$P_i = D_i = p_i \Delta T$$

La piroelectricidad se describe entonces por medio de un tensor de primer rango y el cambio de temperatura es un escalar.

Por otra parte, existe el efecto electrocalórico (es el inverso al piroeléctrico) y ambos se describen por el mismo conjunto de coeficientes p_i . La relación para definir aquel es:

$$\Delta S = p_i E_i$$

que expresa el cambio de entropía por unidad de volumen $[\text{J}/\text{m}^3\text{K}]$ causado por aplicar un campo eléctrico \mathbf{E} .

Los coeficientes piroeléctricos se expresan habitualmente en $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ y pueden ser positivos o negativos.

La piroelectricidad desaparece en materiales centrosimétricos. En particular, en cerámicos ferroeléctricos polarizados, que pertenecen al grupo de simetría ∞m , se cumple que $p_1 = p_2 = 0$ y sólo p_3 es no nulo.

1.2.3. Ferroelectricidad

Un material ferroeléctrico se encuentra habitualmente en forma monocristalina o policristalina. Continuaremos ahora con la descripción de materiales ferroeléctricos y, en particular, nos enfocaremos en cerámicos.

Los cerámicos ferroeléctricos tienen mayor constante dieléctrica que los aislantes ordinarios lo cual los hace útiles para aplicaciones en capacitores y almacenamiento de energía. Tiene tan δ relativamente baja y coeficiente térmico positivo de la capacitancia. Además se caracterizan por tener alta resistividad eléctrica específica ($> 10^{13} \Omega \text{ cm}$), ruptura dieléctrica moderada (100-200 kV/cm para 'bulk' y 500-800 kV/cm para films delgados) y comportamientos eléctrico, electromecánico y electroóptico no lineales. También poseen coeficientes piezoeléctricos y de acoplamiento electromecánico muy grandes. Todas estas propiedades transforman a los cerámicos ferroeléctricos en muy buenos candidatos para uso en capacitores de alta constante dieléctrica, transductores piezoeléctricos, aplicaciones ultrasónicas médicas, válvulas de luz electroópticas, memorias ferroeléctricas en films delgados, etc.

Por otra parte, los cerámicos ferroeléctricos tienen las siguientes desventajas: poseen alta ϵ_r en cercanías de la Temperatura de Curie (T_C), entonces la temperatura de uso para capacitores debería estar en esa zona pero como sus propiedades dieléctricas varían muy fuertemente alrededor de T_C , carecen de utilidad como capacitores en un rango amplio de temperaturas.

Como los cerámicos ferroeléctricos son mecánicamente rígidos, no tienen elasticidad o flexibilidad y suelen ser frágiles. Otras desventajas son que requieren altas temperaturas de procesamiento y poseen altos valores de impedancia acústica la cual no ajusta con la del agua o del tejido del cuerpo humano. Además, los ferroeléctricos policristalinos pueden perder su piezoelectricidad en alta temperatura por despolarizado.

La mayoría de los materiales ferroeléctricos sufre un cambio de fase estructural desde una fase de alta temperatura paraeléctrica (no ferroeléctrica) en una fase ferroeléctrica de menor temperatura. La fase paraeléctrica puede ser piezoeléctrica o no y en general no es polar [3]. La simetría de la fase ferroeléctrica es siempre menor que la de la fase paraeléctrica original. La temperatura a la cual se produce esta transición se denomina 'temperatura de Curie' (T_C)

Algunos ferroeléctricos, como por ejemplo titanato de Bario (BaTiO_3), sufren varias transiciones pasando por sucesivas fases ferroeléctricas de menor simetría. La transición ferroeléctrica conlleva la aparición de fuertes anomalías en las propiedades dieléctricas, elásticas, térmicas, etc. del material y también se modifican las dimensiones de la celda unitaria del cristal. La Figura 1.11 muestra algunos cambios que pueden ocurrir en un ferroeléctrico que se transforma desde una fase paraeléctrica cúbica en una fase ferroeléctrica tetragonal.

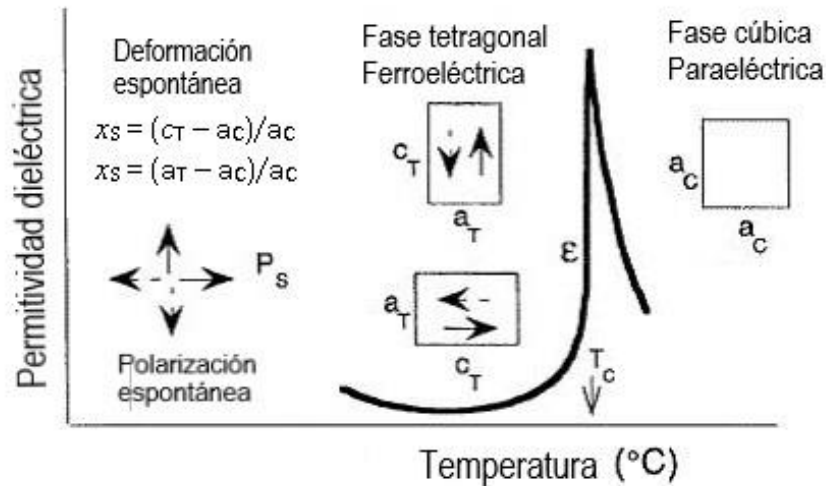


Figura 1.11. Esquema de cambios con la temperatura en un ferroeléctrico que se transforma de una fase cúbica paraeléctrica a una tetragonal ferroeléctrica. La curva corresponde a un cerámico BaTiO₃. Las flechas indican posibles direcciones de la polarización espontánea (en dos dimensiones). La celda unitaria se representa por un cuadrado en la fase cúbica y un rectángulo en la fase tetragonal.

En un dieléctrico normal, la polarización inducida por un campo eléctrico es pequeña (valores de constante dieléctrica ϵ_r hasta 100) y sus efectos sobre otras propiedades físicas son también muy pequeños. Sin embargo, los ferroeléctricos muestran una gran polarización (valores de ϵ_r hasta 10^5) en los alrededores de la temperatura de transición de fases para-ferroeléctrica. Además de la polarización eléctrica espontánea reversible, un cristal ferroeléctrico muestra un ciclo de histéresis que puede apreciarse en un amplio intervalo de temperatura debajo de T_c . En temperaturas mayores, el cristal deja de ser ferroeléctrico y presenta un comportamiento dieléctrico normal. Los ferroeléctricos, usualmente pero no siempre, existen en un estado no polar en temperaturas superiores a T_c .

Curvas típicas de constante dieléctrica y polarización versus temperatura pueden verse en Fig. 1.12

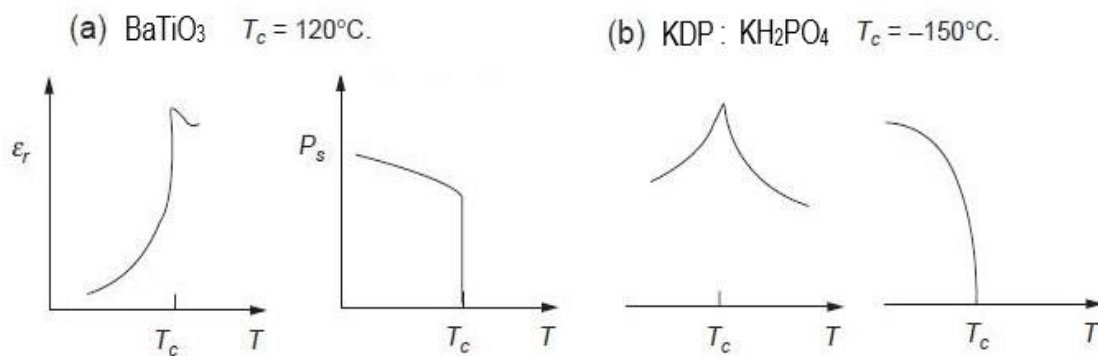


Figura 1.12. Constante dieléctrica y polarización versus temperatura para a) BaTiO₃ y b) KH₂PO₄.

La constante dieléctrica aumenta muy rápidamente con un muy alto valor de pico en T_C . En temperaturas mayores a T_C , este comportamiento anómalo sigue aproximadamente la llamada relación de Curie-Weiss:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_C} \quad (13.4-1)$$

donde C se denomina constante de Curie. No sólo la constante dieléctrica y la polarización se modifican, en los puntos de transición de fase (aún en $T < T_C$, si hay más transiciones en el material) también hay anomalías en las propiedades piezoeléctricas, constantes elásticas, calores específicos e índices de refracción debido al cambio de estructura cristalina.

Como se ha dicho, la polarización espontánea aparece a temperaturas inferiores a T_C en ausencia de campo eléctrico y puede ser invertida mediante aplicación de un campo \mathbf{E} en sentido opuesto. Esta polarización espontánea, P_s , usualmente crece muy rápido al cruzar el punto de transición y gradualmente alcanza un valor de saturación en temperaturas menores.

La polarización espontánea surge en un ferroeléctrico y no desaparece al quitar el campo eléctrico externo. Lo contrario sucede en piezoeléctricos no ferro tales como ZnO, AlN, cuarzo y en antiferroeléctricos, los cuales no retienen su polarización cuando se remueve el campo [4, 5, 6 – 10].

La característica más importante de un ferroeléctrico es la histéresis y la no linealidad en la relación entre la polarización \mathbf{P} y el campo eléctrico aplicado \mathbf{E} . El método más simple de medir la polarización espontánea es el de Sawyer-Tower (ver Figura 1.13), donde C es el capacitor del material ferroeléctrico en estudio y C_0 es un capacitor lineal estándar usado como referencia [11].

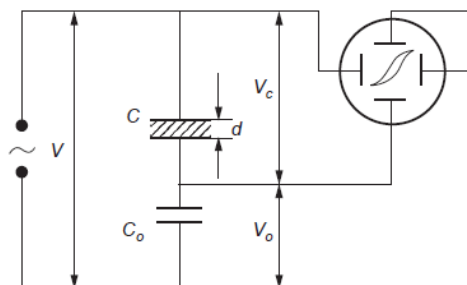


Figura 1.13. Circuito de Sawyer-Tower.

El voltaje sobre C debe ser suficientemente grande para lograr saturar la polarización y así V_0 sería proporcional a la carga de polarización (los capacitores están en serie), o sea $V_0 = AP/C_0$, donde A es el área de las placas. V es el voltaje aplicado y en general es una señal alterna de baja frecuencia (< 60 Hz). El campo aplicado a la muestra es $E = V_c/d = (V - V_0)/d$.

En la Figura 1.14 se muestra un ciclo de histéresis. Cuando el campo es pequeño la polarización aumenta linealmente con el campo. Es sólo polarización inducida porque el campo no es suficientemente intenso para reorientar los dominios (porción OA).

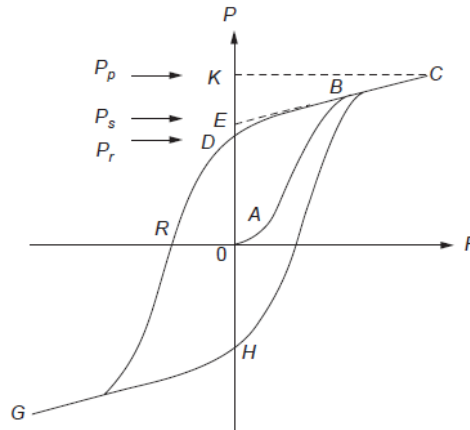


Figura 1.14. Ciclo de histéresis típico de un ferroeléctrico.

Aplicando campos mayores la polarización incrementa en forma no lineal ya que los dominios se empiezan a orientar a lo largo del campo (porción AB). En campos grandes, la polarización alcanza una saturación correspondiente al tramo BC , en la cual la mayoría de los dominios se ha alineado con el campo externo. Si ahora se reduce gradualmente el valor del campo aplicado, la polarización disminuirá siguiendo el camino CBD . Extrapolando la porción lineal CB hasta el eje de polarización, en el punto E , OE representa la polarización espontánea P_s y OD representa la polarización remanente P_r . El incremento lineal desde P_s a P_p se debe a la polarización normal inducida por el campo. P_r es menor que P_s debido a que cuando el campo se reduce a cero (por la deformación producida) algunos dominios regresan a su posición original y dejan de contribuir a la polarización neta.

El campo necesario para llevar a cero la polarización se llama campo coercitivo E_c (porción OR sobre el eje x). E_c depende de la temperatura, de la frecuencia de medición y de la forma de onda del campo aplicado. Cuando el campo aplicado en sentido inverso disminuye hasta cero, la polarización se invierte, indicando que se habían formado dominios antes del poling y que el movimiento de las paredes de dominios resultó en el cambio del sentido de \mathbf{P} . La histéresis proviene de la energía necesaria para invertir los dipolos metaestables durante cada ciclo del campo aplicado. El área del lazo de histéresis representa la energía disipada dentro del material como calor durante cada ciclo. En general el ciclo se mide con campos alternos de baja frecuencia, 50 Hz o menos, para evitar calentamiento de la muestra.

La ferroelectricidad es más difícil de demostrar en policristales, cerámicos por ejemplo, que en monocristales debido a la orientación aleatoria de los cristalitos. Esto es por lo cual en monocristales los ciclos son en general cuadrados por inversión abrupta de la polarización (ver Figura 1.15 *a*) mientras en cerámicos el ciclo es redondeado (Fig. 1.15 *b*), por la inversión más lenta debida parcialmente a los ejes de las celdas unidad en el arreglo desordenado de los cristalitos.

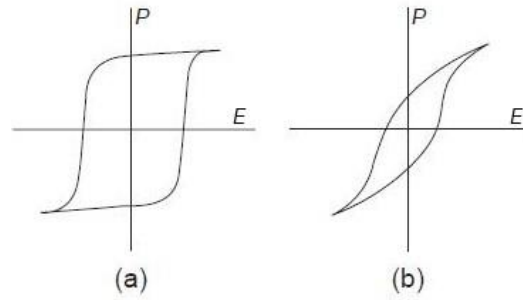


Figura 1.15. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de: (a) un monocristal y (b) de un cerámico.

Obviamente la forma del ciclo de histéresis depende de la temperatura. El lazo se achica (disminuye su área) gradualmente en $T > T_C$, eventualmente degenerando en una línea recta a temperatura bastante mayores a T_C cuando desaparece totalmente el comportamiento ferroeléctrico.

La polarización espontánea en un cristal ferroeléctrico (o en un grano de un film o cerámico ferroeléctrico), en general, no está alineada uniformemente a lo largo de una misma dirección a través de todo el cristal.

Las regiones del cristal con polarización espontánea uniformemente orientada se llaman dominios ferroeléctricos. Las regiones entre dominios recibe el nombre de paredes de dominios (Fig. 1.16).

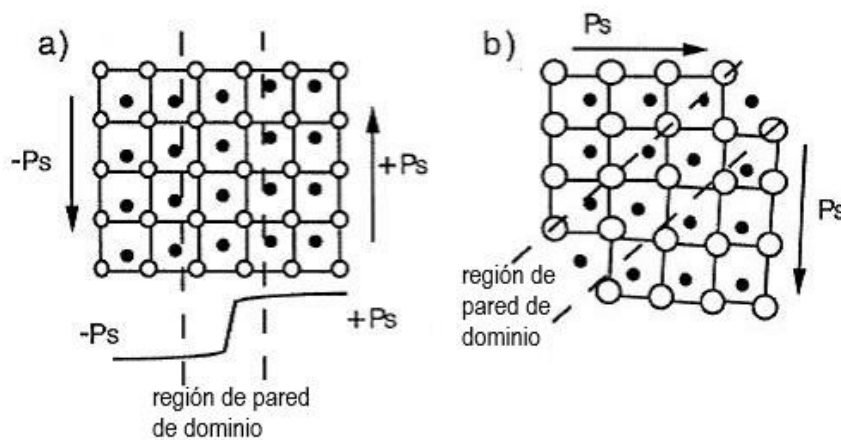


Figura 1.16. Esquema de dominios 180° a) y 90° b) en un ferroeléctrico de tipo perovskita en fase tetragonal. En a) se muestra el cambio de la polarización a través de una pared de 180° y en b), la distorsión de la tetragonalidad en una pared de 90° (algo exagerada para dar claridad).

Las paredes que separan dominios con polarizaciones opuestas se llaman paredes de 180° y aquellas que separan regiones con polarizaciones orientadas mutuamente perpendiculares se denominan paredes de 90° .

Los dominios ferroeléctricos se forman para minimizar la energía electrostática de los campos despolarizantes y la energía elástica asociada con las ligaduras mecánicas que surgen sobre el

material cuando se lo enfría a través de la transición paraeléctrica-ferroeléctrica. La aparición de la polarización espontánea genera cargas sobre la superficie. Esta carga produce un campo eléctrico, llamado campo despolarizante E_d , que se orienta opuestamente a P_s (Fig. 1.17). El campo de despolarización se formará cada vez que hay una distribución no homogénea de la polarización espontánea, por ejemplo, debido a la caída de la polarización cerca de la superficie del ferroeléctrico (polarización es cero afuera del material y no nula dentro del mismo) o debido a un cambio en la dirección de la polarización en bordes de grano. El campo despolarizante puede ser muy grande (del orden de MV/m) haciendo que el estado monodominio sea energéticamente desfavorable [3, 12, 13]. La energía electrostática asociada con este campo puede minimizarse: a) si el ferroeléctrico se divide en dominios con polarización orientada opuestamente (Fig. 1.17) o b) si la carga de despolarización es compensada por conducción eléctrica a través del cristal o por cargas provenientes del entorno del material (por ejemplo de la atmósfera o del circuito eléctrico al cual el material está conectado). El campo de despolarización a menudo no puede compensarse completamente y los cristales ferroeléctricos a menudo exhiben efectos piro y piezoeléctrico reducidos o incluso cero debido a la presencia de los dominios ferroeléctricos.

La división de un cristal ferroeléctricos en dominios puede ocurrir debido a la influencia de tensiones mecánicas (fig. 1.17) [14, 15]. Supongamos que una parte del cristal de $BaTiO_3$ se comprime mecánicamente a lo largo de la dirección cúbica (100) y se enfría a través de la temperatura de transición.

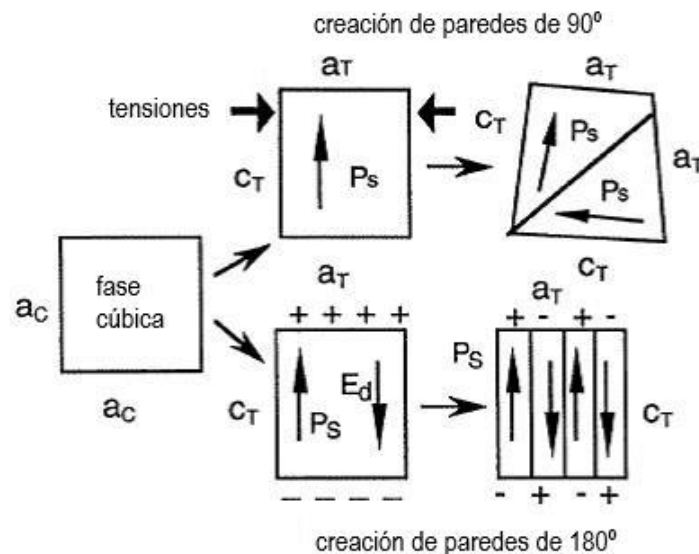


Figura 1.17. Formación de paredes de dominios ferroeléctricos de 90° y 180° en un material de estructura perovskita en fase tetragonal como $BaTiO_3$. La distorsión en la pared de 90° está nuevamente exagerada.

Para minimizar la energía elástica, el eje c_T de la celda tetragonal se desarrollará perpendicularmente a la tensión. En la parte no tensionada del cristal, la polarización puede permanecer paralela a la dirección de la tensión (eje corto a_1 perpendicular a la tensión). Las paredes de dominio en $BaTiO_3$ pueden por lo tanto separar regiones en las cuales las orientaciones de las polarizaciones son anti-paralelas (pared de 180°) o perpendiculares (pared de 90°) entre sí. Las paredes de 90° y 180° pueden reducir los efectos de los campos eléctricos despolarizantes

pero sólo la formación de paredes de 90° puede minimizar la energía elástica. Una combinación general de condiciones eléctricas y elásticas de contorno sobre el cristal conduce generalmente a una estructura de dominios compleja con muchas paredes de 90° y de 180° , cuando se lo enfría a través de la transición de fase ferroeléctrica.

Las paredes de dominios que difieren en orientación del vector de polarización espontánea se llaman paredes de dominios ferroeléctricos y aquellas que difieren en *orientación* del tensor de deformación espontánea se denominan paredes de dominios ferroelásticos. En BaTiO_3 las paredes de 180° son puramente ferroeléctricas porque sólo difieren en la orientación del vector \mathbf{P} . Las paredes de 90° , en cambio, son ferroeléctricas y ferroelásticas ya que difieren tanto en la orientación del vector polarización como en la del tensor de deformación espontánea.

Los tipos de paredes de dominios que pueden ocurrir en un cristal dependen de la simetría de las fases ferroeléctrica y no ferroeléctricas del mismo [16]. Las paredes de dominios ferroeléctricos son mucho más angostas que las paredes de dominios en materiales ferromagnéticos. Observaciones mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) muestran que las paredes de dominios en películas ferroeléctricas son del orden de $1 - 10 \text{ nm}$ [3, 17].

Los granos ferroeléctricos en cerámicos y películas policristalinas siempre se dividen en muchos dominios debido al conjunto complejo de condiciones de contorno eléctricas y elásticas de cada grano (Fig. 1.18). Si la dirección de la polarización espontánea a través del material es aleatoria o distribuida en una forma tal que conduzca a una polarización neta igual a cero, los efectos piroeléctrico y piezoeléctrico de dominios individual se cancelarán y ese material no será piroeléctrico ni piezoeléctrico.

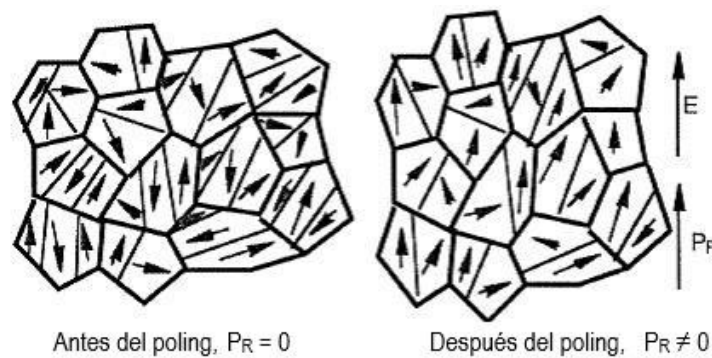


Figura 1.18. Un ferroeléctrico policristalino con granos orientados aleatoriamente antes y después de ser polarizados. Se observan aún muchas paredes de dominios en el material ya polarizado pero la polarización remanente deja de ser nula.

Los materiales policristalinos ferroeléctricos se pueden llevar a un estado polar aplicándoles un campo eléctrico fuerte ($1-10 \text{ kV/mm}$) usualmente en temperaturas elevadas. Este proceso, llamado poling o polarizado, no puede orientar granos pero puede reorientar dominios dentro de granos individuales en la dirección del campo. Un policristal ferroeléctrico polarizado ('poled') presenta propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas aún si todavía hay muchas paredes de dominios. Monocristales ferroeléctricos 'as grown' contienen generalmente muchos dominios y

pueden exhibir débiles propiedades piro y piezoeléctricas. Si se polariza fuertemente un monocristal puede llegarse eventualmente a un estado monodominio.

Debemos recordar que el poling o polarizado se puede lograr sólo en materiales ferroeléctricos. En efecto, un material policristalino piroeléctrico (no ferroeléctrico) o piezoeléctrico con granos orientados al azar no puede ser polarizado para exhibir esas propiedades eléctricas.

Como vimos, la polarización que se mantiene después de remover el campo eléctrico sobre un ferroeléctrico se llama polarización remanente, \mathbf{P}_R . La máxima polarización remanente que puede obtenerse en un policristal ferroeléctrico depende de los estados de dominios disponibles. En un ferroeléctrico que presenta sólo paredes de 180° la máxima P_R es $0,25 P_S$ (polarización de saturación). En un ferroeléctrico tetragonal con seis estados de dominio disponibles $P_{R\text{máx}} = 0,83 P_S$; en un ferroeléctrico romboédrico con ocho estados de dominio posibles, $P_{R\text{máx}} = 0,87 P_S$ y en un ferroeléctrico ortorrómbico con doce estados de dominio posibles, $P_{R\text{máx}} = 0,91 P_S$ [18, 19]. Estos valores son ideales porque se asume una reorientación total de los dominios a lo largo de las direcciones disponibles determinadas por el campo eléctrico aplicado. La polarización real es de hecho siempre menor ya que muchos dominios no pueden reorientarse debido a un conjunto de tensiones internas y campos eléctricos en los granos y, además, porque algunos dominios se invertirán después de la remoción del campo de poling. Si la simetría del ferroeléctrico admite paredes de dominios distintas de 180° , el proceso de polarizado también cambiará las dimensiones de la muestra dado que la reorientación de estos dominios no- 180° involucra cambios en la deformación espontánea (ver Figura 1.16 y 1.17). En cerámicos tetragonales de BaTiO_3 , la polarización de saturación es aproximadamente la mitad del valor de su correspondiente monocristal; esto ocurre por la inhibición de la inversión de dominios de 90° debida a las deformaciones existentes aunque la inversión de los dominios 180° puede ser casi completa.

Además del ciclo de histéresis polarización-campo eléctrico, el switching de la polarización en ferroeléctricos produce un *ciclo de histéresis deformación mecánica-campo eléctrico*, como se ve en la Figura 1.19. Este lazo de histéresis que tiene forma de mariposa se debe a tres efectos. Uno es el efecto piezoeléctrico inverso normal de la red cristalina y los otros dos se deben al switching y movimiento de las paredes de dominios.

Consideremos como ejemplo un monocristal mono-dominio de BaTiO_3 y asumamos que el switching de la polarización puede lograrse instantáneamente por inversión de dominios de 180° . La siguiente descripción ilustra cómo cambia la deformación del cristal durante del ciclado del campo eléctrico [20]. Sin aplicar campo \mathbf{E} la deformación del cristal se toma igual a cero (punto A de la fig. 1.19 a). Para comenzar se incrementa el campo en el sentido de la polarización espontánea (*recordemos que hablamos de un monocristal, o sea, presenta polarización espontánea; si fuera un cerámico, requeriría poling*). El cristal se expande mientras aumenta E por efecto piezoeléctrico inverso como indica la ecuación:

$$x_{ij} = d_{kij}E_k = d_{ijk}^t E_k \quad (13)$$

y la deformación sigue la línea A-B-C. La expansión continúa hasta alcanzar un campo E máximo (punto C). En el punto C el campo empieza a decrecer pero sigue paralelo a \mathbf{P}_s . La deformación de la muestra sigue la misma curva pero en sentido opuesto (C-B-A). En A la deformación vuelve a ser cero y luego el campo \mathbf{E} cambia su sentido, transformándose anti-paralelo a \mathbf{P}_s . A medida que el campo se incrementa en sentido negativo, el cristal se contrae con respecto al punto A de

acuerdo a (13). En el punto D, el campo es suficientemente grande para revertir la polarización espontánea. Después de esto, la polarización se vuelve paralela al campo **E** y la deformación se transforma positiva nuevamente (punto E). Durante un posterior aumento del campo la deformación se incrementa hasta el punto F y luego disminuye regresando hacia el punto A cuando se decrece el campo *E*, de acuerdo a (13). La inversión de la polarización y el repentino cambio de la deformación ocurren nuevamente en el punto G. La curva deformación- campo es lineal, indicando que la deformación es puramente piezoeléctrica excepto en los puntos de inversión D y G.

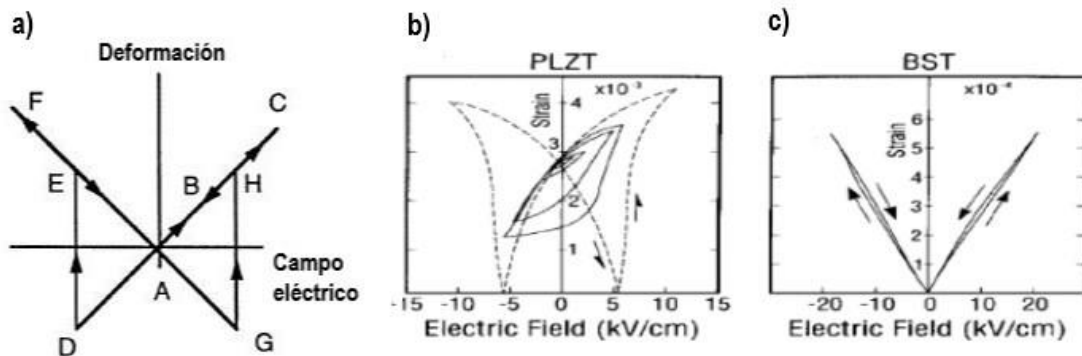


Figura 1.19. Ciclo de histéresis deformación – campo eléctrico en un ferroeléctrico (también llamado ‘ciclo mariposa’). a) Ciclo ideal en un cristal donde sólo se invierten dominios de 180° y b) ciclos reales de deformación medidos en PLZT 7/6/38 y BSnTiO₃ respectivamente.

En realidad, la relación deformación–campo es más complicada como se ve en las Figuras 1.19 b) y c) para un film de PLZT 7/6/38 y BSnTiO₃. [21]

Los cerámicos contienen en general algunos dominios distintos de 180°. El movimiento y switching de paredes de dominios no-180° puede involucrar un cambio significativo en las dimensiones de la muestra además de la respuesta piezoeléctrica pura del material dentro de cada dominio. Por ejemplo, el cambio de los ejes *a* y *c* de la celda unitaria tetragonal en BaTiO₃ es acompañado por una deformación de aproximadamente 1% (*a* = 3,994Å, *c* = 4,034 Å en 20°C) [22]. Claramente, no es posible alcanzar deformaciones tan grandes en un material ferroeléctrico porque sólo algunas partes de la muestra contienen paredes no-180°, su orientación puede ser desfavorable y algunas de esas paredes nunca se invertirán bajo condiciones experimentales realizables.

La contribución a la deformación del switching y movimiento de paredes de dominios no-180 sin embargo puede ser comparable a la deformación inducida piezoeléctricamente. Esto se ha mostrado recientemente experimentalmente comparando la deformación total inducida por campo eléctrico con la deformación debida a switching de paredes de dominios de 90° en cerámicos de PZT [23]. El salto desde una orientación de polarización a otra en un material real es menos brusco que el esquematizado en fig. 1.19 (a) debido a que el campo coercitivo puede variar para diferentes dominios. Durante el ciclado del campo, se puede ver una deformación residual en campo cero si los dominios no vuelven a su posición original de campo nulo [24, 25]. La porción lineal saturada de la curva deformación - campo incluso puede no llegar a ser observada en muchos experimentos,

si no se llega a un estado mono-dominio tras aplicar campos \mathbf{E} muy altos. Por otro lado, la contribución del movimiento de paredes de dominio a la deformación es fuertemente no lineal e histerésica y esta parte de la curva deformación-campo es la que más se observa a menudo en los experimentos.

Las paredes de dominios ferroeléctricos pueden moverse también bajo aplicación de campos débiles o moderados (*campos subswitching*), ya sea por vibración o flexión en torno a una posición de equilibrio o por pequeños saltos a una nueva posición de equilibrio. El desplazamiento de las paredes de dominios en estos campos externos subswitching tiene gran influencia sobre las propiedades dieléctricas, mecánicas y piezoeléctricas de los materiales ferroeléctricos. Pequeños desplazamientos de todas las clases de paredes de dominio afectarán la polarización del material pero el movimiento de las paredes no-180°, además de cambiar la polarización, contribuirá directamente al efecto piezoeléctrico [18]. Estos movimientos de paredes de dominios en campos débiles o moderados es una de las principales contribuciones ‘extrínsecas’ (*no debidas a la red cristalina*) a las propiedades dieléctricas, mecánicas y piezoeléctricas de los ferroeléctricos [18, 26–29] y pueden ser comparables al efecto intrínseco de la red [30, 31].

Cualquier proceso que inhiba la nucleación de nuevos dominios antiparalelos o reduzca el movimiento de las paredes de los mismos afectará las características de los ciclos de histéresis de polarización y deformación. Los ferroeléctricos reales casi siempre contienen defectos eléctricos y elásticos e imperfecciones que pueden interferir de varias formas con las paredes de dominios y la polarización dentro de dominios individuales. En general, los defectos inhiben el movimiento de las paredes de dominio; se dice que estas paredes son ancladas o trabadas por los defectos (pinning de dominios). Algunos ejemplos comunes de esta clase de defectos son vacancias de oxígeno y electrones atrapados en el área pared-dominio.

Por otra parte, un dipolo vacancia de oxígeno-aceptor puede interactuar con la polarización dentro de un dominio y hacer más difícil la inversión del dominio, anclando efectivamente la pared [18, 32]. El desplazamiento de las paredes de dominios también contribuye a las propiedades dieléctricas y mecánicas de los materiales ferroeléctricos y, particularmente cerca de la transición de fase, puede dominar a otros mecanismos de pérdidas. El tamaño de grano, los dopantes, la orientación cristalográfica y estructura cristalina, las tensiones externas, los campos eléctricos y las condiciones de preparación de cerámicos y películas delgadas puede afectar el desplazamiento de la pared de dominio a través de varios procesos.

1.2.3.1 Ferroeléctricos del tipo perovskitas BaTiO₃.

El BaTiO₃ pertenece a la familia de la estructura mineral Perovskita (CaTiO₃). Esta estructura es del tipo ABO₃, donde A y B son metales. La carga total de los iones positivos A y B debe ser +6 y estos iones deben ser de tamaños bastante diferentes; el de menor tamaño, que tendrá la mayor carga debe ser un metal de transición. En este material, el Ti es el elemento de transición 3d y tiene electrones en orbitales *d* que forman enlaces covalentes con sus vecinos. El radio iónico del Ti⁺⁴ es 0,68 Å y el de Ba⁺² es aproximadamente 1,35 Å. Estos iones forman poliedros con coordinación octaédrica mientras los O⁻² se sitúan apartados de ellos. Analizando la geometría de

la estructura, se encuentra que para lograr un ajuste perfecto los radios iónicos deben cumplir la relación:

$$R_A + R_O = 2(R_B + R_O)$$

Como esta relación no se cumple en muchos compuestos de tipo perovskita debido a pequeñas variaciones en los tamaños de los iones A y B, la relación anterior se sustituye por

$$R_A + R_O = t 2(R_B + R_O)$$

donde el factor de tolerancia 't' toma valores entre 0,95 y 1,06. En el SrTiO₃, t = 1. Por otro lado, cuando t ≠ 1, aparecen pequeñas distorsiones en la red (inclinación o 'ladeo' del octaedro) para minimizar la energía de la red. Estas distorsiones tienen un efecto significativo sobre las propiedades dieléctricas.

En temperaturas superiores a la de Curie (> 120 °C) el Ti oscila alrededor del centro de la celda manteniendo la estructura cúbica simétrica como se ve en la Figura 1.20 a.

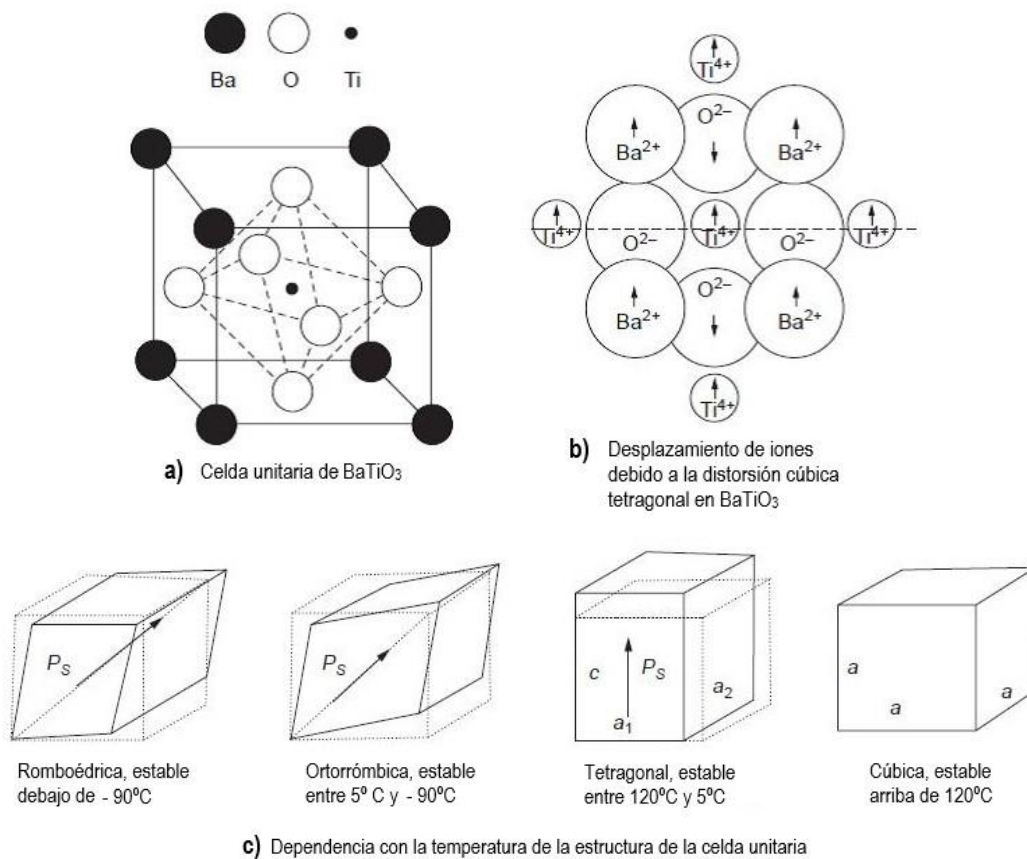


Figura 1.20. a) Celda unitaria, b) desplazamiento de iones en transición de fase cúbica a tetragonal y c) transiciones de fase versus temperatura de la perovskita BaTiO₃.

Sin embargo en cierta temperatura de transición, la estructura se torna inestable y se debe transformar la celda unitaria para estabilizarse. Así, en la temperatura de Curie T_C, la caja octaédrica se deforma y los iones positivos se mueven a posiciones fuera de centro. El cristal toma una forma tetragonal (ver Figura 1.20 b); los iones Ba⁺² se mueven hacia arriba unos 0,05 Å desde su posición original en la estructura cúbica, mientras los iones Ti⁺⁴ suben por 0,1 Å y los

iones O^{-2} bajan unos $0,04 \text{ \AA}$ para formar la estructura tetragonal. Tras estos desplazamientos iónicos, las posiciones de centros de cargas positivas y negativas no coinciden y la celda unitaria se transforma en polarizada permanentemente dando lugar a una *polarización espontánea*.

La dirección de los desplazamientos puede invertirse mediante la aplicación de campo eléctrico suficientemente intenso de polaridad opuesta, ya que el $BaTiO_3$ es ferroeléctrico. En el rango de temperaturas ($5^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$) la estructura es tetragonal y el eje polar (o sea, la dirección de la polarización espontánea) está a lo largo del eje c de la celdas unitarias. En 5°C la celda unitaria tetragonal sufre una nueva transición, para alcanzar mayor estabilidad, a una estructura ortorrómbica. Esta nueva celda surge de un estiramiento de la celda tetragonal original a lo largo de la diagonal de una cara, formando el nuevo eje polar en esa misma dirección. Esta estructura permanece estable en temperaturas entre 5°C y -90°C . Finalmente, enfriando por debajo de -90°C , la estructura más estable resulta ser una celda romboédrica formada por elongación de la celda unitaria ortorrómbica original a lo largo de la diagonal del cuerpo de la celda (ver Figura 1.20 c). La dirección de la polarización espontánea está siempre sobre la de elongación de la celda unidad, también llamada *eje polar ferroeléctrico*.

Los ferroeléctricos del tipo $BaTiO_3$ no son piezoelectricos en el estado paraeléctrico. La simetría cúbica implica que dependiendo de la temperatura, la polarización espontánea puede ocurrir sobre varios ejes; por ejemplo, hay un conjunto de tres ejes (100), un conjunto de seis ejes (110) y un conjunto de cuatro ejes (111). Los tres conjuntos de ejes no son equivalentes.

Las constantes dieléctricas se miden habitualmente con bajos campos AC. En bajas frecuencias, la deformación piezoelectrica puede acompañar el cambio temporal del campo eléctrico aplicado y el cristal puede considerarse mecánicamente libre. La constante medida en este caso se denomina constante dieléctrica medida en condición de cristal *libre* ($\epsilon_r^{\text{libre}}$). En frecuencias mayores a la frecuencia de resonancia del cristal, la deformación piezoelectrica no puede seguir la evolución temporal del campo eléctrico externo debido a efectos de inercia y se dice que la constante dieléctrica se mide en condición de cristal *sujetado* ($\epsilon_r^{\text{clamped}}$). En cristales no piezoelectricos (por ej. el $BaTiO_3$ en el estado no polarizado) la constante dieléctrica es prácticamente independiente de la frecuencia del campo en temperaturas cercanas o mayores a T_C . Pero en cristales piezoelectricos (KDP o sal de Rochelle) la constante dieléctrica depende fuertemente de la frecuencia del \mathbf{E} y puede variar en varios órdenes de magnitud dependiendo de la frecuencia usada en la medición.

La dependencia de ϵ_r del $BaTiO_3$ será diferente en sus distintas fases. En la fase tetragonal, se espera que ϵ_r medida en bajas frecuencias (cristal libre) sea mayor que el valor obtenido a frecuencias mayores que la de resonancia piezoelectrica (es decir, en condición de cristal sujetado). En frecuencias mayores aún, puede esperarse una caída adicional de ϵ_r debida a relajación dieléctrica.

El rango de frecuencia usado en general para medir ϵ_r va desde cero a frecuencias de microondas, en las cuales el cristal todavía puede considerarse mecánicamente libre. El comportamiento de la constante dieléctrica versus la temperatura de $BaTiO_3$ bajo condición de cristal libre se muestra en la Fig. 1.21 [33, 34].

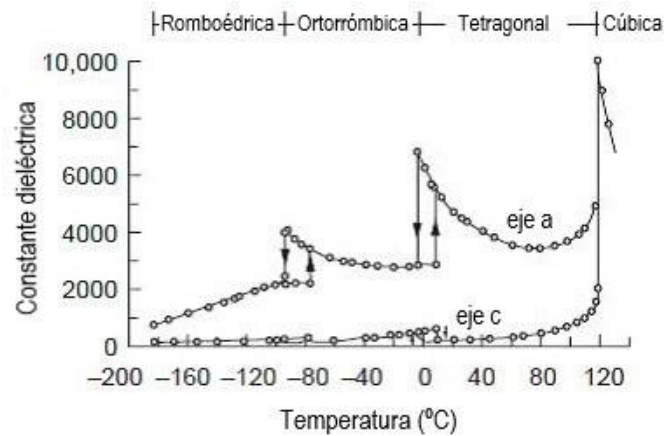


Figura 1.21. Constante dieléctrica de BaTiO_3 en función de la temperatura, medida según eje c y a .

Para temperaturas superiores a T_C , el cristal tiene simetría cúbica y está en el estado no polarizado, paraeléctrico. La constante dieléctrica decrece con el aumento de temperatura siguiendo aproximadamente la relación de Curie-Weiss.

La constante dieléctrica del BaTiO_3 en T_C es del orden de 10000 y los iones se están moviendo con diferencia de fase, correspondiendo así a la polarización espontánea. Por esto, al aplicar un campo eléctrico se producirán desplazamientos relativamente grandes lo cual generará un gran cambio en el momento dipolar, concordante con una constante dieléctrica elevada. La estructura de la celda unidad cambia de cúbica a tetragonal cuando la temperatura disminuye por debajo de T_C (Fig. 1.20 *b* y *c*). Cuando la estructura empieza a cambiar o la polarización espontánea a crecer, el momento dipolar neto en la dirección del campo ac aplicado (y la constante dieléctrica) comenzarán a decrecer (Fig. 1.21).

La constante dieléctrica es fuertemente anisotrópica para todos los cristales en la fase ferroeléctrica, o sea, para $T < T_C$. En el caso del BaTiO_3 , la constante dieléctrica medida a lo largo del eje principal ferroeléctrico (eje c de la estructura tetragonal) es menor que aquella medida en dirección perpendicular (ejes a). Esa gran diferencia sólo se puede observar en cristales monodominio [33, 34]. La explicación radica en que la polarización espontánea a lo largo del eje c está saturada mientras que la polarización según el eje a no lo está.

Los cristales puros en general tienen menor valor de T_C que los impuros. Además, la conductividad eléctrica de un material tiene un efecto de apantallamiento sobre la fuerza cooperativa que lleva al comportamiento ferroeléctrico. Otros materiales similares al BaTiO_3 en su estructura química (PbTiO_3 , KNbO_3 , KTaO_3 , etc.) tienen propiedades dieléctricas y estructurales muy similares con diferentes temperaturas y constantes de Curie.

Como ya se mencionó, la polarización espontánea en un ferroeléctrico genera cargas superficiales y un campo despolarizante E_D (Fig. 1.22a). A consecuencia de ello, el cristal se divide en diferentes regiones inversamente polarizadas (dominios de 180°) para minimizar la energía del sistema incrementada por el campo E_D . (Fig. 1.22b).

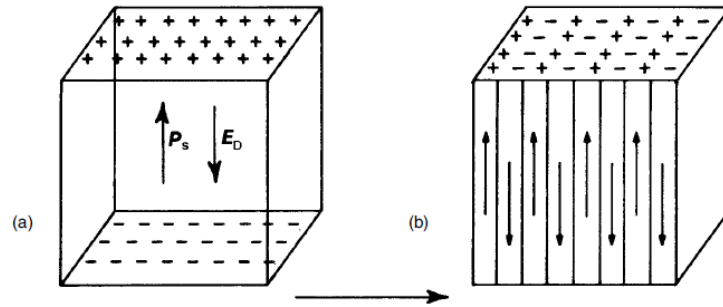


Figura 1.22 a) y b). Formación de dominios en un cristal para minimizar la energía del sistema.

El estado multi-dominio se puede transformar en un estado mono-dominio mediante la aplicación de un campo eléctrico paralelo a una de las direcciones polares. Los dominios con su momento dipolar en el mismo sentido del campo E crecerán a expensas de los que estén orientados al revés, hasta que se alcance el mono-dominio final. Las tensiones mecánicas en el cristal ocasionan el desarrollo de dominio de 90° para minimizar la energía de deformación. En cerámicos de $BaTiO_3$ debajo de su temperatura de Curie, los cristalitas individuales (granos) experimentan tensiones mecánicas que ocasionan dominios de 90° en su interior, Estas configuraciones se pueden modificar aplicando campos eléctricos o tensiones mecánicas sobre el material.

Un cerámico policristalino que no ha sido sometido a un campo eléctrico estático se comporta como un material no polar aunque los cristalitas o granos que lo forman sean polares. Ahora, si el cerámico es ferroeléctrico, se puede transformar en polar aplicando un campo eléctrico estático sobre él ('poling o polarizado del material'). El poling puede suprimirse nuevamente por aplicación de un campo E o tensiones mecánicas (Ver Fig. 1.23)

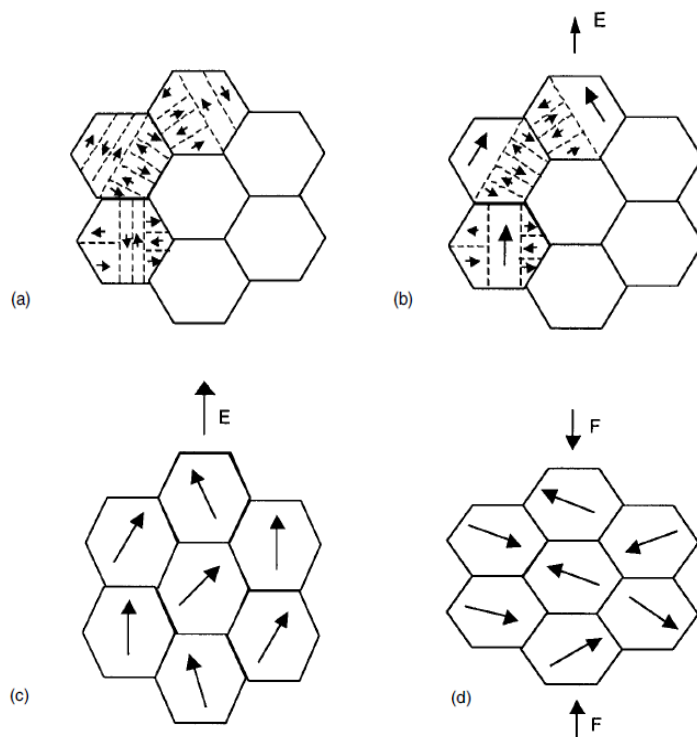


Figura 1.23. El esquema muestra los cambios debido a la aplicación de campo eléctrico y tensiones mecánicas sobre un cerámico ferroeléctrico: (a) cada grano libre de tensiones mecánicas es no polar debido a la cancelación de ambos dominios, de 180° y de 90° ; (b) al aplicar un campo eléctrico, los dominios de 180° se invierten produciendo una polarización neta pero sin cambio de dimensiones o deformación; (c) incrementando el campo E , se invierten dominios de 90° pero ahora acompañados de una pequeña elongación ($\sim 1\%$); (d) desorientación de dominios por aplicar tensiones mecánicas (F). (Notar que los granos señalados en (a) y (b) deberían contener estructuras de dominios similares).

La Figura 1.24 a muestra la estructura de dominios en un cerámico no polarizado de BaTiO₃, revelada por pulido y ataque químico (*‘chemical etching’*). Las principales líneas paralelas características se deben a cambios de 90° en la dirección polar. Las orientaciones presentes en una estructura simple de dominios se muestran esquemáticamente en la fig. 1.24 b. El espesor de la capa o pared que separa los dominios es del orden de 10 nm pero varía con la temperatura y pureza del material. La energía de formación de la pared de dominio es de aproximadamente 10 mJ/mm².

La física de la formación de dominios y relajación de tensiones se puede profundizar en el trabajo de G. Arlt [35].

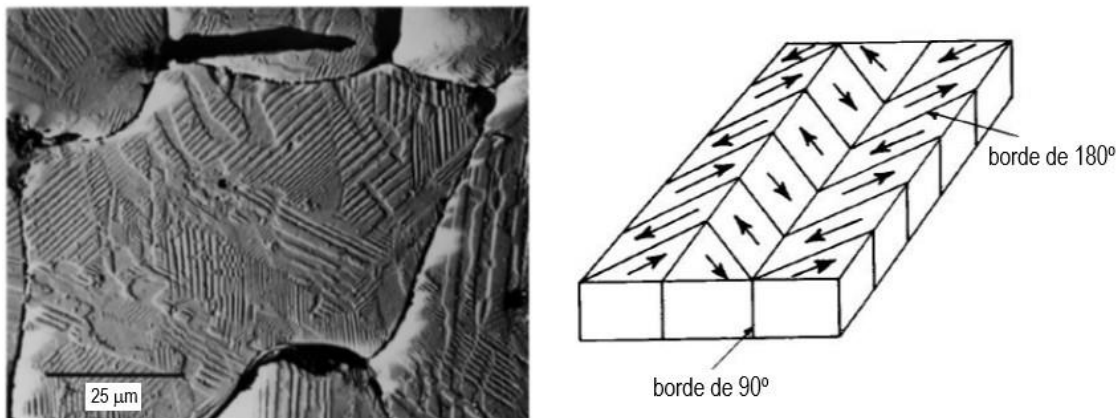


Figura 1.24. a) Dominios en un cerámico de BaTiO₃ no polarizado y b) esquema de las diferentes estructuras de dominios posibles en él.

En la Fig. 1.25 a) se muestra un ciclo de histéresis de un monocristal monodominio de BaTiO₃. Las porciones casi verticales del ciclo se deben a la inversión de la polarización espontánea en cuanto los dominios de 180° invertidos se nuclean y crecen. Las regiones casi horizontales representan estados saturados en los cuales el cristal es monodominio con una permitividad ϵ_r de 160 [33], medida en la dirección polar. El campo coercitivo en temperatura ambiente es 0,1 MV/m (ciclo medido con una fuente de 50 Hz) y la polarización de saturación es 0,27C/m². Cuando se aplican campos en el rango 10 – 100V/mm (o sea, < 0,1 MV/m), el ciclo de histéresis toma la forma de una elipse angosta (*‘lazo de Rayleigh’*) con su eje principal paralelo a la parte casi horizontal del ciclo totalmente desarrollado.

El ciclo para un cerámico varía con su composición y su estructura pero es típicamente de la forma indicada en la Fig. 1.25 b). El campo coercitivo es mayor y la polarización remanente es menor que la del monocristal. Durante un ciclo se producen cambios en las configuraciones de dominios de 180° y 90° pero se ven impedidos por defectos y deformaciones internas dentro de los cristalitos del cerámico.

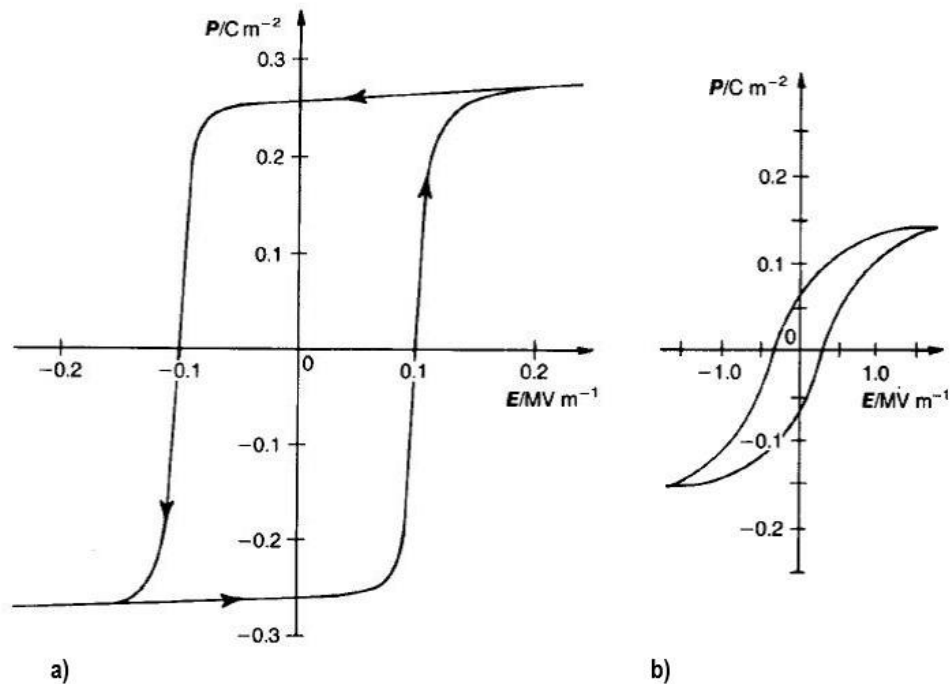


Figura 1.25. Ciclo de histéresis para: a) un monocristal monodominio de $BaTiO_3$ y b) un cerámico de $BaTiO_3$.

Para discutir pérdidas dieléctricas en ferroeléctricos se necesitan distinguir entre tres tipos de mecanismos. El primero involucra la vibración de paredes de dominios, el segundo una traslación limitada de la pared y el tercero refiere a la inversión de la dirección de la polarización de un dominio entero. Sin embargo, estos mecanismos no serán discutidos en este trabajo [36, 37 y 38].

1.2.3.2 PZT, PMN y otros de su tipo.

El ferroeléctrico más usado como actuador es el titanato circonato de plomo ($PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$, PZT) debido a sus excelentes propiedades electromecánicas. La solución sólida se forma combinando el sistema binario $PbTiO_3$ y $PbZrO_3$. El diagrama de fase completo de este sistema se presenta en la Figura 1.26. [22]

El PZT es un ferroeléctrico con estructura perovskita al igual que el $BaTiO_3$. Los átomos de Pb aparecen en las esquinas de la celda unidad y los oxígenos en los centros de las caras (ver Fig. 1.27). Todos juntos conforman un empaquetamiento casi cúbico, de parámetro de red aproximadamente igual a 4 Å. Los iones de Zr o Ti (coordinados octaédricamente) se localizan en el centro de la celda unitaria.

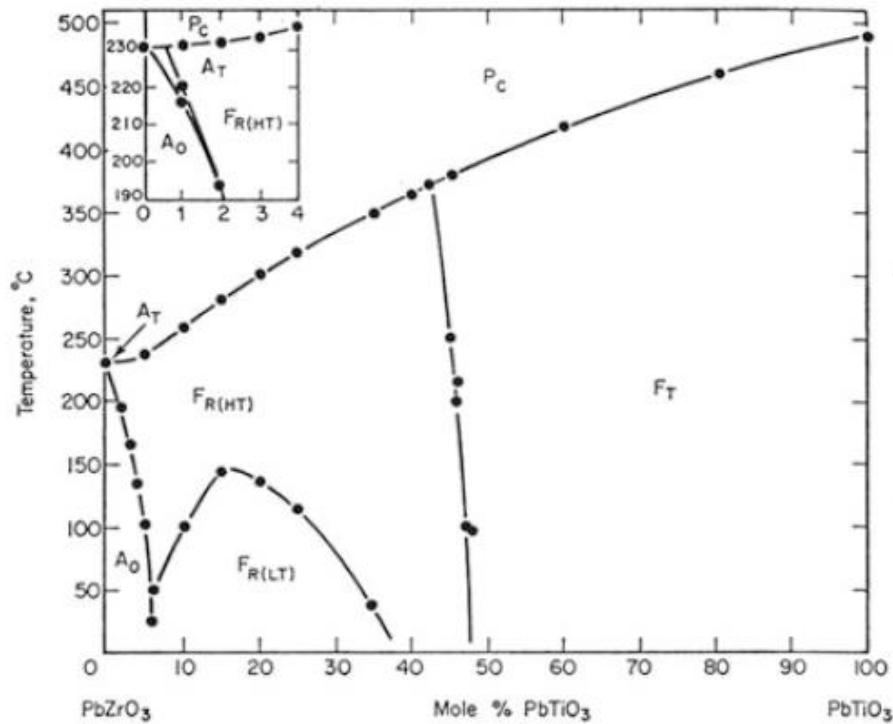


Figura 1.26. Diagrama de fase del sistema binario $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ obtenido de Jaffe et al. [22]. FR (LT): fase Romboédrica de baja temperatura (LT). FR (HT): Fase Romboédrica de alta temperatura (HT). PC: Fase cúbica Paraeléctrica. FT: fase Ferroeléctrica Tetragonal. AO: fase Antiferroeléctrica Ortorrómbica. AT: fase Antiferroeléctrica Tetragonal.

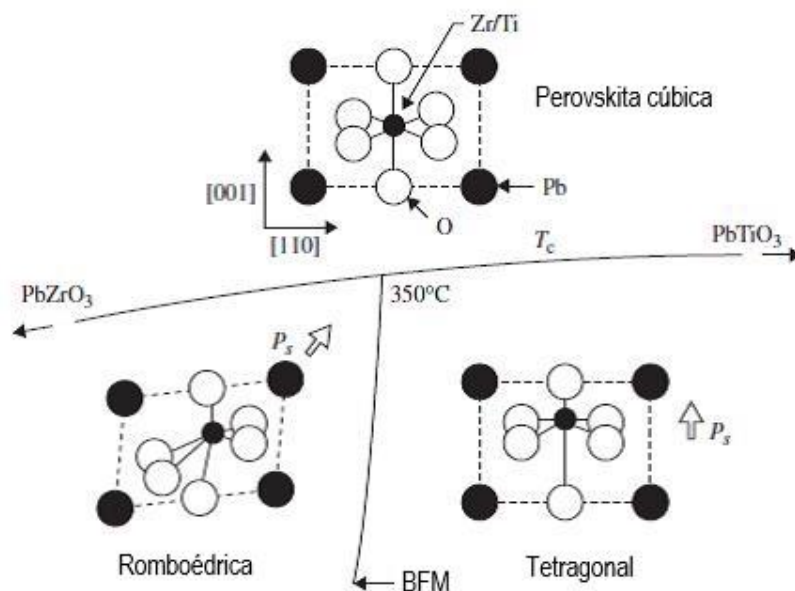


Figura 1.27. Parte del diagrama de fase del PZT mostrando el cambio de estructura en la temperatura de Curie (T_c) y el borde de fase morfotrópico (BFM).

Al bajar la temperatura, la celda unitaria sufre una transformación de fase displaciva con desplazamientos atómicos de aproximadamente $0,1 \text{ \AA}$. Para composiciones ricas en Ti, la simetría puntual cambia de cúbica $m3m$ a tetragonal $4mm$ en la temperatura de Curie. El estado tetragonal

con su eje polar según $Z_3 = [001]$ persiste hasta 0 K. Los cambios de estructura se muestran, ahora con mayor detalle, en la Figura 1.27 y allí se ve que las composiciones enriquecidas en Zr corresponden al grupo puntual romboédrico $3m$, con eje polar a lo largo de una dirección $[111]$.

Este sistema binario, en un porcentaje molar de $\sim 48\%$ de PbTiO_3 , se caracteriza por tener un borde de fase casi independiente de la temperatura entre fases romboédrica y tetragonal que ha sido denominado Borde de Fase Morfotrópico (BFM) [39]. En esta zona, el PZT muestra las mejores propiedades dieléctricas y piezoeléctricas [22, 40, 41]. En el borde, hay 14 direcciones posibles de polarizado (poling): seis direcciones $[100]$ en el estado tetragonal y ocho direcciones $[111]$ en la fase romboédrica. Durante el proceso de polarizado (en composiciones cercanas al borde) ocurren movimientos de paredes de dominios y cambios de fase entre la tetragonal y romboédrica.

Con respecto a sus destacadas propiedades piezoeléctricas, se han reportado coeficientes d_{33} tan grandes como 779 pC/N para PZT modificados, con temperaturas de Curie entre 300 y 400°C [42]. La gran estabilidad térmica de las propiedades eléctricas y la alta T_C de este material permite temperaturas operacionales del orden de 175°C. Además, se puede fabricar un gran rango de piezoeléctricos ‘duros’ y ‘blandos’ de PZT explorando una variedad de dopantes [22].

La sustitución de una pequeña cantidad de Nb^{5+} en el lugar de Ti^{4+} da un PZT ‘blando’ con paredes de dominios fácilmente movibles y, en consecuencia, un gran coeficiente piezoeléctrico. Se usan en hidrófonos (micrófonos para sonares submarinos) y otros sensores. Si se sustituye Ti^{4+} por Fe^{3+} se obtiene PZT ‘duro’ que se usa, por ejemplo, en transductores de alta potencia, debido a que este cerámico no se despolariza bajo la aplicación de campos alternos de gran amplitud.

Otros materiales derivados de la familia PZT con propiedades electromecánicas destacadas son los que tienen comportamiento relaxor. Un ‘relaxor’ es un dieléctrico en el cual la parte real de la permitividad presenta un pico ancho en función de la temperatura, con una fuerte dispersión en frecuencia (ver Fig. 1.28 a). En este caso, esta curva típica corresponde a PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) y evidencia una transición gradual de fase paraeléctrica a ferroeléctrica debajo del pico de la permitividad en la temperatura de Curie.

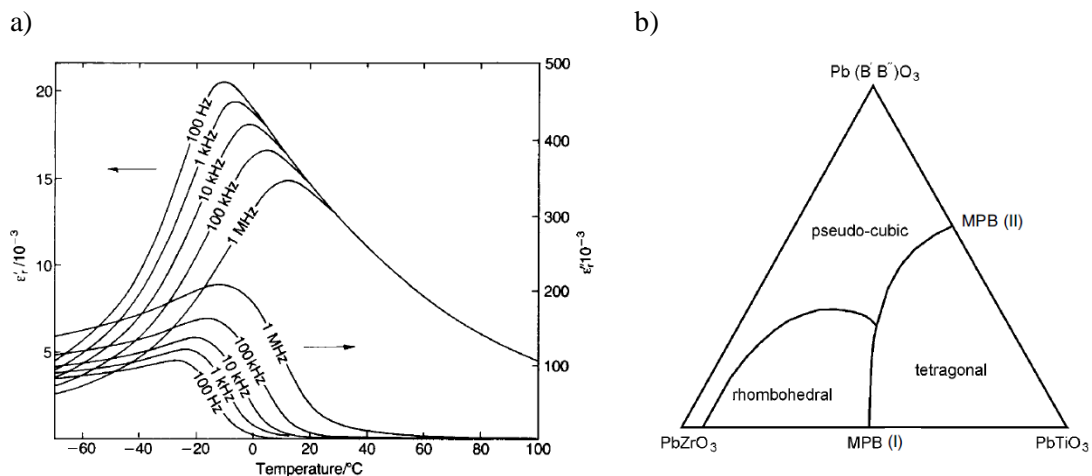


Figura 1.28. a) Comportamiento típico de la constante dieléctrica de un relaxor con la temperatura y frecuencia, ej., PMN y b) diagrama de fase ternario de un relaxor tipo $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$.

En la Fig. 1.28 b) se muestra un diagrama de fase ternario que corresponde a un material relaxor del tipo $Pb(B' B'')O_3$ y es esencialmente un diagrama binario análogo al del PZT, extendido para tener en cuenta otros aditivos adecuados.

Esta familia comprende un cierto número de perovskitas como, por ejemplo, PMN, $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) y $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST), algunas soluciones sólidas como $Pb_{1-3x/2}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ (PLZT) y algunas estructuras de tungsteno bronce como $Sr_{5-x}Ba_xNb_{10}O_{30}$ (SBN).

El sistema muestra ahora dos bordes de fase morfotrópicos, el ya visto para la unión PZ-PT y otro para la unión PT- $Pb(B' B'')O_3$. En composiciones cercanas a este BFM (II) se presentan muy buenas posibilidades de aplicaciones electromecánicas, como se puede observar en la Tabla 1-2, junto con las del PZT.

Composición	x en BFM (II)	k ₃₃	d ₃₃ (pC/N)	$\epsilon_r^X / 10^3$	T _C (°C)
(1-x) PMN-xPT	0,33	0,73	690	5	160
(1-x) PST-xPT	0,45	0,73	655	4	205
(1-x) PSN-xPT	0,43	0,76	504	2,5	248
0,5 PMN - 0,35 PT - 0,155 PZ ^a	0,40	0,8	900	7	(~90 ^b)
(1-x) PZ-xPT ^c	0,48 BFM (I)	0,64 – 0,75	220 - 600	1 – 3,4	195 - 365

PMN = $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PST = $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$; PSN = $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$

PNN = $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$; PZ = $PbZrO_3$; PT = $PbTiO_3$

a) Tomado de [44]; b) estimado; c) el rango de valores de las propiedades citadas se basa en datos tomados de un folleto de un fabricante líder.

Tabla 1-2. Propiedades piezoeléctricas de algunas composiciones ‘base relaxor’ cercanas al BFM (II), datos tomados de [43]

1.3 Materiales comúnmente usados en el mercado de actuadores y transductores. Búsqueda de cerámicos libres de Plomo.

Los materiales piezoeléctricos encontraron cientos de aplicaciones civiles, militares y energéticas. Las industrias automotriz, computacional, médica y electrónica son los principales consumidores de estos materiales.

Hoy, algunas de sus aplicaciones médicas típicas son monitores descartables para pacientes, monitores cardíacos, catéteres y transductores ultrasónicos para imágenes y terapias no invasivas. [4, 5, 6 – 10].

Los piezoelectricos más usados, debido a su eficiencia, están basados en ferroelectricos que contienen Pb como ser: titanato circonato de plomo $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ (PZT), niobato de magnesio y plomo – titanato de plomo $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT) y niobato de magnesio y plomo – niobato de indio y plomo – titanato de plomo $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PIN-PMN-PT) [5, 45 – 48].

Durante los últimos 60 años el PZT ha sido la estrella de la tecnología de transductores. Sonares submarinos, transductor ultrasónico biomédico (ecógrafos), encendedor, actuadores multicapas para inyector de combustible, MEMS (sistemas micro electro-mecánicos), acelerómetro, sensor de presión, válvulas neumáticas bimórficas, etc., todos usan cerámicos polarizados de PZT (ver Figura 1.29).



Figura 1.29. Aplicaciones de piezoelectricos (en general, PZT)

El mercado multimillonario para los piezoelectricos de PZT comprende actuadores multicapas de modo espesor d_{33} , transductores de modo transversal d_{31} y varios tipos de flexores o dobladores. La Figura 1.30 presenta con más detalle algunas aplicaciones típicas, incluyendo fuerzas y desplazamientos para estas tres familias de actuadores. En otros campos tecnológicos, se fabrican transmisores de PZT de alta potencia para sistemas sonar que operan en el rango de kHz y tienen dimensiones hasta de un metro o también, transductores ultrasónicos biomédicos que son mucho más chicos y operan en el rango de los MHz.

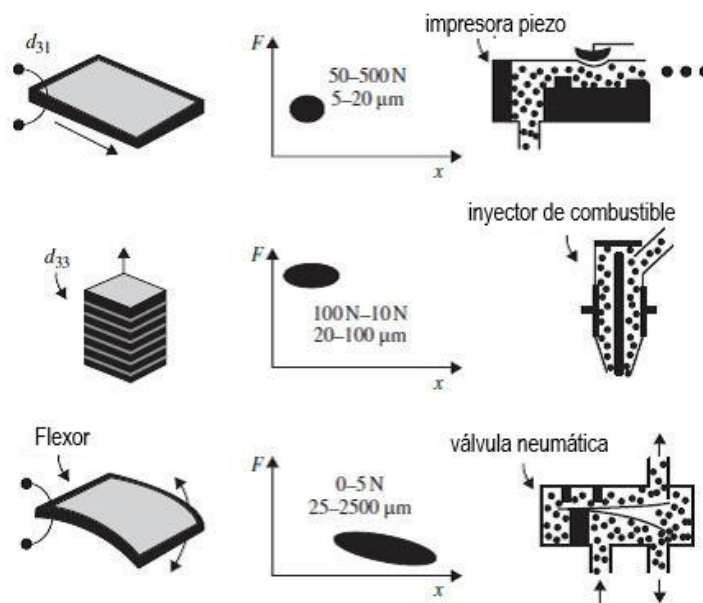


Figura 1.30. Actuadores cerámicos multicapa hechos con capas delgadas cerámicas y electrodos metálicos. Aún voltajes muy bajos producen grandes fuerzas o desplazamientos. El montaje multicapa usando el coeficiente d_{33} entrega fuerzas del orden de kN capaces de mover pesos grandes a través de muy cortas distancias. Por otra parte, flexores bimórficos usan el coeficiente transversa d_{31} para dar grandes desplazamientos (\sim mm) pero fuerzas muy pequeñas.

La manufactura, aplicación y comercio de PZT se ha revisado últimamente debido a temas de salud y protección medioambiental. El plomo es un elemento volátil de baja presión de vapor que se libera a la atmósfera durante procesamiento a altas temperaturas (\sim 900 °C para PZT) o reciclado de piezocerámicos. Puede absorberse directa (inhalación) o indirectamente (comidas contaminadas, lluvia, etc.) en el cuerpo humano y causar daños [46 – 50]. En la Tabla 1-3 se muestran algunos síntomas de envenenamiento por plomo con varios grados de severidad.

Leve	Moderado	Severo
Cansancio y somnolencia	Anemia	Convulsiones
Anorexia	Dolor de cabeza	Coma
Molestias abdominales	Calambres abdominales	Encefalopatías
Dolor en articulaciones	Neuropatía periférica	Falla renal

Tabla 1-3. Síntomas de envenenamiento por plomo

En las últimas décadas, la legislación sobre el uso de compuesto con plomo se ha reforzado en los EEUU y en el estado de California, incluyendo el proyecto de directivas sobre Residuos de Equipos Eléctricos y Electrónicos (WEEE), Restricción de Sustancias Peligrosas (RoHS) y Final de Vida de Vehículos (ELV) [51 – 54].

El Pb se ha dejado de usar en múltiples aplicaciones, por ejemplo: el uso de pintura con plomo empezó a disminuir en 1978 cuando la U.S. Consumer Product Safety Commission prohibió su

uso en viviendas [55]. El consumo cayó en EEUU desde unas 150 mil toneladas anuales a casi cero [56]. Además, la Unión Europea prohibió la venta de estas pinturas a partir de 1992 [57].

Otros países como China, India y Brasil también adoptaron leyes para evitar el uso de pinturas con plomo. Sin embargo, estudios de diversas ONGs indican que la aplicación de esta clase de leyes en países en vías de desarrollo no se ha logrado satisfactoriamente. Otras aplicaciones donde se ha reemplazado el Pb son vidrios cerámicos [58], plomadas para pesca [59], equipos procesadores de alimentos [60], plomería [61, 62] y grasas lubricantes [63]. Así, el uso mundial de Pb ha cambiado desde los años 60 del siglo pasado. Hoy, más del 80% de todo el plomo se usa en la producción de baterías de automóviles convencionales (Fig. 1.31). De esta manera, el incremento del uso del plomo en los últimos 40 años se debe al incremento del uso de estas baterías.

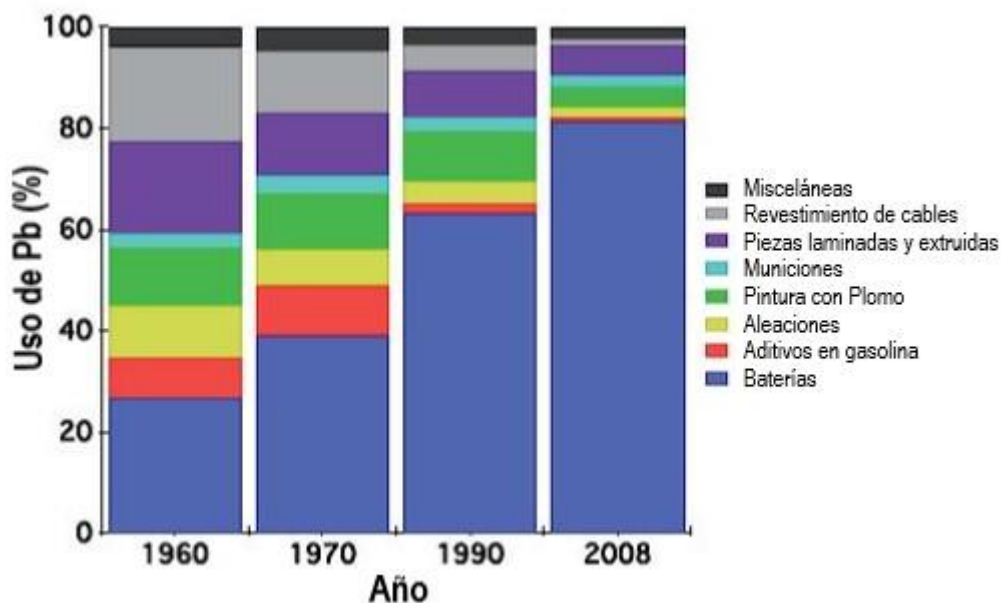


Figura 1.31. Disminución cronológica de uso de Pb.

Por lo tanto, la necesidad de reducir el uso de sustancias basadas en Pb creó un camino para el desarrollo de materiales piezoeléctricos libre de Pb alternativos.

A pesar de grandes progresos recientes, los materiales libres de Pb actuales no poseen ni coeficientes piezoeléctricos (d_{ij}) tan altos ni la estabilidad térmica necesaria para ser viables como reemplazos de los materiales basados en PZT en sus aplicaciones como actuadores [64–66]. Más allá de esto, se han desarrollado algunos prometedores cerámicos libres de Pb para algunas aplicaciones. Por ejemplo, piezoeléctricos libres de Pb ‘blandos’ con alto coeficiente piezoeléctrico y baja TC para actuadores y transductores ultrasónicos. Por otro lado, se han desarrollado piezoeléctricos libres de Pb ‘duros’ con alto factor de calidad electromecánico para uso en equipos de alta potencia, donde se necesita mínima disipación de calor y consumo de potencia [67, 45–47, 68–70].

1.3.1 Desarrollo de piezoeléctricos libres de plomo de alta performance

Existe una variedad de materiales estudiados como alternativas para reemplazar el uso de PZT en distintas aplicaciones. Entre algunos materiales que se estudian actualmente y que presentan buena proyección para futuras aplicaciones tecnológicas pueden citarse BNT ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$), KNN ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x$) NbO_3 , BT (BaTiO_3) y BCZT ($(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$).

La Figura 1.32 muestra la evolución de la investigación (línea negra) y de las aplicaciones tecnológicas (línea azul) en el período 1990 – 2013 y sus proyecciones estimadas a 2030 (en ambas líneas de trazos).

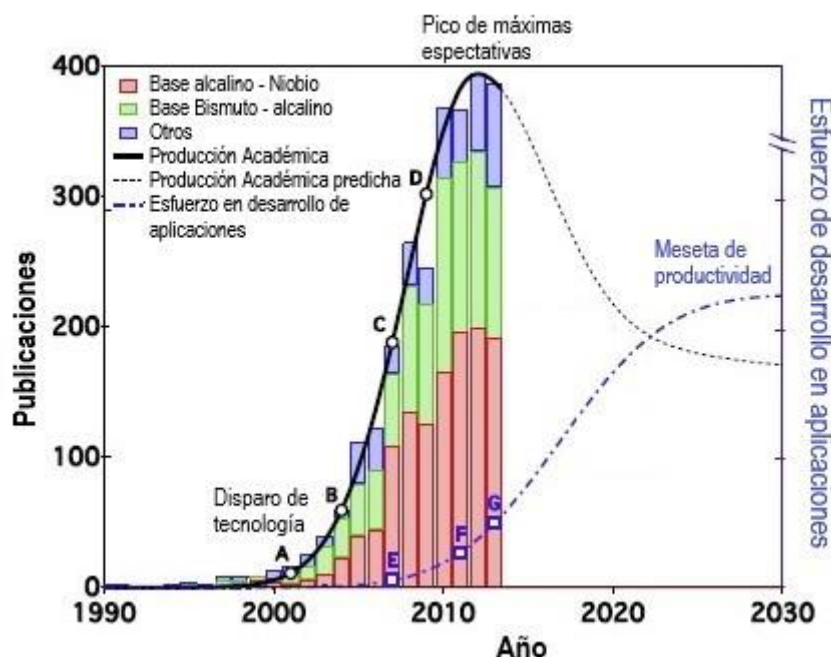


Figura 1.32. Varios puntos destacados están señalados, a saber: **A:** adopción de las regulaciones Europeas RoHS, **B:** publicación de Saito et al, **C:** publicación de Zhang et al, **D:** publicación de Liu y Ren, **E:** desarrollo del primer limpiador ultrasónico comercial usando piezoeléctricos libres de Pb (Honda Electronics, hecho con BNT-BT), **F:** desarrollo de actuador multicapa sobre base acuosa, **G:** producción de cantidades de escala mediana (lotes de 50 Kg) para aplicaciones en transductores tales como medidores de flujo.

Las modificaciones en la legislación de los Estados Unidos y Europa junto con el trabajo de Saito [64] en 2004 dispararon fuertemente la investigación y aumentó la cantidad de publicaciones durante ese tiempo (hasta 2007 aproximadamente). Otros dos hitos fueron las investigaciones de Zhang et al. [71] en BNT-BT-KNN y Liu and Ren [72] en BCZT. Luego ocurrió una cierta saturación en la producción de publicaciones alrededor de 2011 y su número se ha mantenido constante. Para avanzar en estos tópicos, hoy se requiere un profundo conocimiento, metodología avanzada y/o experiencia complementaria. En la gráfica se observan además predicciones de comportamiento de la producción académica hasta 2030, y las máximas expectativas de producción se esperaban para alrededor de 2014 y un posterior descenso de las mismas. Sin embargo, hoy se sigue trabajando activamente en este campo.

Con respecto al desarrollo de aplicaciones tecnológicas de piezocerámicos, se destaca la introducción comercial de un limpiador ultrasónico (Honda Electronics, 2007) como inicio y

luego otros hechos destacados que manifiestan su marcado crecimiento. En este aspecto, se prevé una meseta de productividad tecnológica entre 2020 y 2025.

A continuación se clasifican las aplicaciones, se definen figuras de mérito y se proporciona una comparación entre los piezocerámicos libres de plomo más avanzados y piezocerámicos basados en él.

En la Figura 1.33 se presenta la respuesta piezoeléctrica de ferroeléctricos típicos tanto libres de plomo como basados en él [73]. Claramente los ferroeléctricos basados en plomo con estructura perovskita todavía son los que tienen mejor respuesta piezoeléctrica.

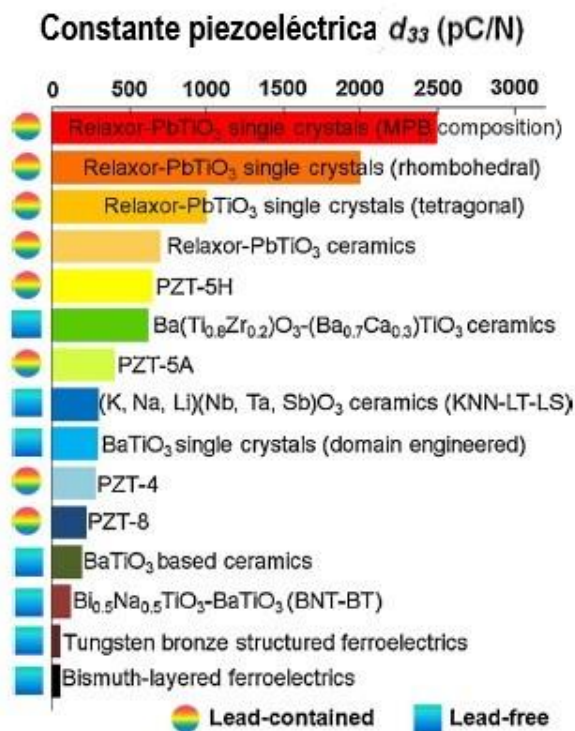


Figura 1.33. Coeficiente piezoeléctrico d_{33} de las familias de los materiales más utilizados en aplicaciones electromecánicas.

Las siguientes gráficas (Fig. 1.34 y 1.35) destacan dos figuras de mérito fundamentales para aplicaciones de piezoeléctricos; ambas figuras están expresadas en función de la temperatura de Curie o la temperatura de despolarización. Estas figuras son: el coeficiente piezoeléctrico de señal grande (por ej. d_{33}^* , importante para aplicaciones en actuadores) y las propiedades de baja señal $d g$ (por ej. d_{33}) usada para evaluar si los materiales son adecuados para utilizarse en modo no resonante como sensores y para aplicaciones de recolección de energía. Se ha demostrado [74, 7] que ambos parámetros tienen fuerte dependencia con la temperatura de despolarización (T_d).

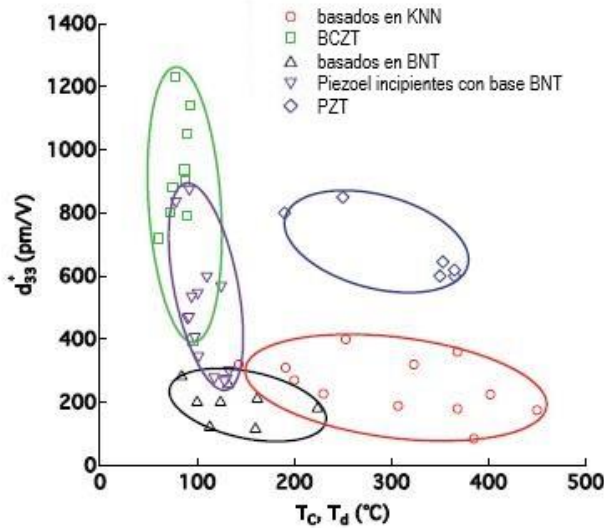


Figura 1.34. Coeficiente piezoeléctrico de señal grande (a temperatura ambiente) en función de la temperatura de despolarización para materiales basados en KNN, en BNT, BCZT y piezoeléctricos incipientes basados en BNT y PZT [75 y sus referencias]. *Obs.: el campo eléctrico máximo aplicado no es el mismo para cada punto.*

A partir de la Figura 1.34, se concluye que los materiales del tipo KNN son piezoeléctricos libre de Pb adecuados para aplicaciones de alta temperatura. Por otro lado, se observa que tanto (Ba, Ca) (Ti, Zr)O₃ (BCZT) como los piezoeléctricos incipientes basados en BNT (Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃) son buenos candidatos para aplicarse en actuadores con temperaturas de uso menores a 100 °C.

El recientemente mencionado coeficiente g se llama coeficiente de voltaje piezoeléctrico (tensor g_{ij} = coeficiente de carga piezoeléctrico / constante dieléctrica) y mide el voltaje de salida que se obtiene al aplicar una dada señal mecánica de entrada al material. Alternativamente, g da una medida del desplazamiento mecánico en respuesta a la densidad de carga acumulada. Este parámetro sirve para caracterizar la sensibilidad de sensores y el funcionamiento de encendedores piezoeléctricos.

El producto $d \cdot g$ de un material es útil para evaluar sus aplicaciones como transductores no resonantes tales como micrófonos y acumuladores de energía.

En la Figura 1.35 se comparan piezocerámicos basados en Pb y libres de él. Nuevamente se deduce que el KNN es competitivo en aplicaciones de alta temperatura y el BCZT es destacable en el rango de temperatura ambiente.

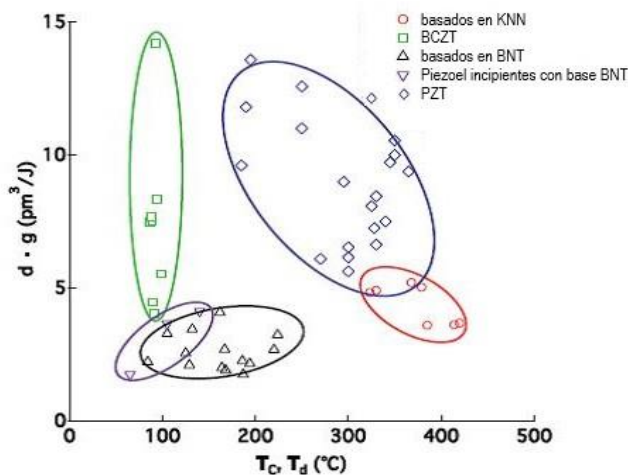


Figura 1.35. Producto $d \cdot g$ en función de la temperatura de despolarización para materiales basados en KNN, en BNT, BCZT y piezoeléctricos incipientes basados en BNT y PZT [75 y sus referencias].

1.4 Ingeniería composicional versus ingeniería estructural.

El aumento de la respuesta electromecánica de materiales piezoeléctricos se realiza habitualmente por medio de uno de dos métodos: ingeniería composicional o ingeniería estructural. En la Fig. 1.36 se observa algún detalle de estos métodos

Estrategias para elevar la respuesta electromecánica	
Ingeniería composicional	Ingeniería estructural
Borde de fase morfotrópico	Ingeniería de granos
Borde de fase polimórfico	Ingeniería de dominios
Punto tricrítico	Texturado
Dopaje	Materiales heterogéneos

Figura 1.36. Estrategias de ingeniería composicional y estructural para optimizar la respuesta electromecánica de ferroeléctricos. Las estrategias con fondo gris claro se usan para aumentar las contribuciones intrínsecas y extrínsecas a la actividad piezoeléctrica mientras que las de fondo marrón modifican mayormente las contribuciones extrínsecas.

a) Ingeniería composicional. Las propiedades electromecánicas y dieléctricas se acrecientan en zonas de inestabilidad de fases [22]. Una inestabilidad de fase indica que el material posee un *polimorfismo*, es decir, que cuenta con dos o más estructuras cristalinas dependiendo de si sufre cambios de composición y/o termodinámicos (p, T). Por otro lado, se define como *isomorfismo* al caso en que los compuestos poseen la misma estructura cristalina aunque tengan diferente composición química. Goldschmidt [76] propuso una distinción entre polimorfos surgidos de cambios en composición de aquellos que provienen de cambios en variables termodinámicas. El borde de fase que indica un cambio en un polimorfo producido composicionalmente se llamó borde de fase morfotrópico (BFM). En cambio, el borde que ocurre debido a variaciones de variables termodinámicas dejando fija la composición química, fue designado como borde o transición de fase polimórfico (BFP o TFP). Debe destacarse que el término BFM también se ha usado muchas veces en la comunidad ferroeléctrica para indicar la incrementada multiplicidad de estados de polarización que contribuyen a las grandes propiedades electromecánicas [77].

En la Figura 1.37 se observan diagramas de fase hipotéticos usados para ingeniería composicional de piezocerámicos basados en TFP y BFM (37 a y b) y su respuesta piezoeléctrica en función de la temperatura muy próxima (38 1c).

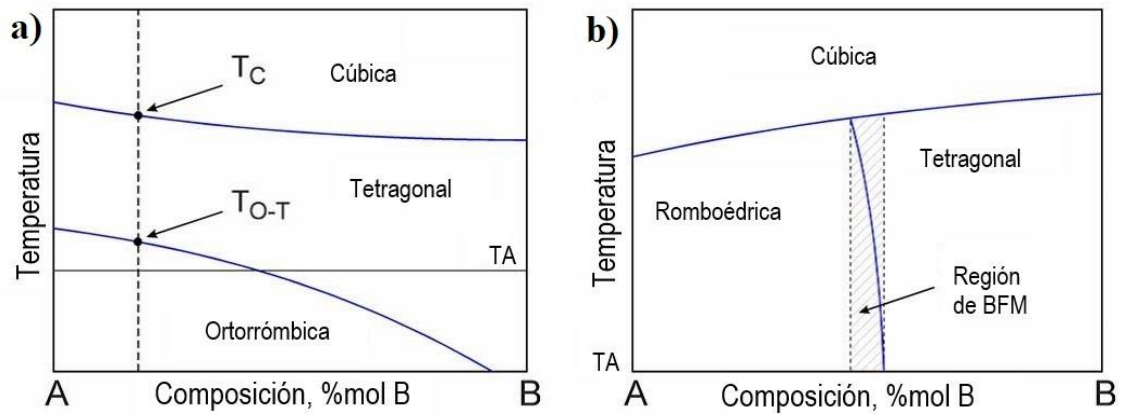


Figura 1.37. Diagramas de fase hipotéticos de piezocerámicos basados en a) TFP y b) BFM.

Las propiedades piezoeléctricas mejoradas provienen, en ambos casos, de una combinación de *i)* un ablandamiento de la red cristalina debido a la existencia de dos fases con energías libres equivalentes y *ii)* un mayor alineamiento de dominios ferroeléctricos tras el poling, facilitado por el gran número de direcciones de polarización equivalentes provenientes de las diferentes simetrías de las dos fases. Como se ve en la Figura 1.38, los piezocerámicos basados en BFM exhiben típicamente una respuesta bastante plana de la dependencia de las propiedades piezoeléctricas en función de la temperatura y un extenso rango de temperaturas de uso, cercano a $\sim \frac{1}{2} T_C$. Por el contrario, los piezocerámicos basados en TFP muestran una gran dependencia de las propiedades piezoeléctricas con la temperatura y una rápida degradación del coeficiente piezoeléctrico polarizado (debido a parcial depoling o despolarizado) cuando la temperatura de la muestra se acerca a la de la TFP.

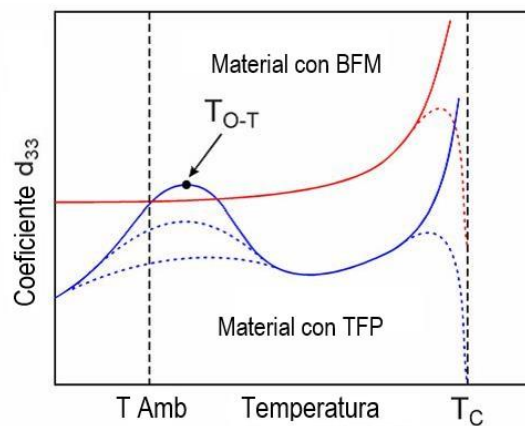


Figura 1.38. Respuesta piezoeléctrica en función de la temperatura.

La temperatura de despolarización T_d se propuso para describir la temperatura en la cual un ferroeléctrico polarizado se despolariza total o parcialmente y se la determina de mediciones piroeléctricas [74]. Típicamente coincide con la temperatura de Curie; sin embargo, en materiales que presentan una o más transiciones de fase polimórficas debajo de la temperatura de Curie pero arriba de la temperatura ambiente, T_d se refiere a la menor temperatura de esas transiciones de fases.

b) El método de materiales preparados por ‘ingeniería estructural’, en contraste al de ‘ingeniería composicional’ se basa en controlar la estructura de un piezoelectrico en la escala micro o nanoscópica.

Se han realizado grandes mejoras en las propiedades electromecánicas por estas técnicas que incluyen crecimiento de grano templado [78, 79] optimización del tamaño de grano [80] e ingeniería de dominios [81 – 83]. La Figura 1.39 señala algunos logros de la ingeniería estructural.

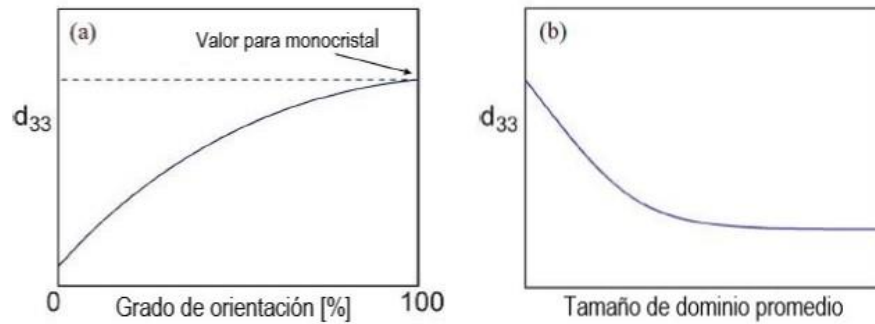


Figura 1.39. Métodos de diseño estructural en materiales cerámicos para aumentar sus propiedades piezoelectricas: (a) un incremento de la textura en cerámicos crecidos con grano templado produce coeficientes piezoelectricos que se acercan al valor del monocristal y (b) ingeniería de dominios para disminuir el tamaño de los mismos y, por consiguiente, aumentar la densidad de pared de dominios.

Estos métodos se han aplicado exitosamente en una gran variedad de piezoelectricos actuales: monocristales y cristales *bulk* de BaTiO₃, cerámicos de PZT, monocristales y cristales *bulk* de Pb(Mg, Nb)TiO₃-PbTiO₃. Se presupone que seguirán siendo usados en el desarrollo de nuevos piezoelectricos de alta performance.

A continuación se incluye una lista de familias de *cerámicos piezoelectricos* basado en perovskitas libres de Pb, incluyendo algunos desarrollos recientes de ingeniería estructural para aumentar sus propiedades electromecánicas.

Las familias incluidas son:

- ✓ materiales basados en perovskitas de titanatos (BaTiO₃, Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃ y Bi_{0,5}K_{0,5}TiO₃) y sus soluciones sólidas,
- ✓ las perovskitas de niobatos alcalinos (KNbO₃ y NaNbO₃) y sus soluciones sólidas y,
- ✓ los materiales basados en perovskitas de bismuto (BiFeO₃ y BiScO₃).

Se describirá con cierto detalle la primera familia, por ser de particular interés en esta tesis.

1.4.1. Titanato de Bario (BaTiO₃).

El coeficiente piezoelectrico d_{33} de BaTiO₃ (BT) fabricado por método convencional de estado sólido es aproximadamente 190 pCN⁻¹ [84]. Antes del descubrimiento de los materiales basados en PZT, BT se usó en aplicaciones navales sonar y puntas de fonógrafos; sin embargo, sus aplicaciones comerciales como actuadores piezoelectricos permanecieron limitadas por la baja

temperatura de Curie ($T_C = 120$ C) [22] lo cual restringe las temperaturas operacionales de esta familia de materiales.

Recientemente, los métodos de ingeniería estructural han llevado a mejorar sustancialmente a respuesta piezoeléctrica de BaTiO_3 . La introducción de dominios ferroeléctricos muy pequeños en cerámicos de BT partiendo de polvos nanométricos y densificados mediante sinterizado por microondas arrojó un alto valor de d_{33} de 350 pCN^{-1} [85 – 87]. Otra publicación ha reportado un coeficiente d_{33} de 460 pCN^{-1} en polvos de alta calidad de BT realizados por síntesis hidrotermal y un proceso optimizado de sinterizado convencional, que produjo cerámicos de grano fino con tamaños del orden de $1\text{--}2\mu\text{m}$ [88, 89]. La tendencia del coeficiente piezoeléctrico a crecer con la disminución del tamaño de dominios también se describe en la literatura [80]. Este gran valor de d_{33} , obtenido en cerámicos de pequeño tamaño de grano y dominios orientados aleatoriamente, se ha combinado con la técnica de crecimiento de grano ‘templado’ para lograr un mayor aumento del coeficiente ($d_{33} = 788 \text{ pCN}^{-1}$ [90] en cerámicos de BT con granos orientados de tamaño de dominio sub-micrométrico [82]). Estos resultados demuestran claramente que se pueden alcanzar respuestas piezoeléctricas mejoradas en cerámicos con preparación optimizada (hasta 460 pCN^{-1} en BT fabricado por síntesis hidrotérmica) y que la ingeniería estructural es un factor clave para aumentar propiedades piezoeléctricas en cerámicos libres de Pb (hasta $\sim 800 \text{ pCN}^{-1}$ en BT con granos orientados).

1.4.2. Titanato de potasio bismuto.

El titanato de potasio bismuto ($\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$ (BKT) es otro cerámico ferroeléctrico libre de plomo muy conocido (temperatura de Curie: 370 °C). En temperatura ambiente, BKT es una perovskita con simetría tetragonal y exhibe una segunda transición de fase a una estructura pseudo-cúbica en alrededor de 300 °C. Estos cerámicos son difíciles de sinterizar [91], aunque se pueden alcanzar densidades de 97% de la teórica por métodos de prensado en caliente (*hot pressing*) produciendo coeficientes d_{33} cercanos a 70 pCN^{-1} [92]. Cerámicos de $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ prensados en caliente presentaron una T_C aumentada del orden de $410\text{--}435$ °C y una temperatura para la 2da transición elevada al rango $315\text{--}340$ °C. Se pueden obtener propiedades piezoeléctricas ligeramente aumentadas usando un proceso de poling optimizado, dando valores de d_{33} de 82 pCN^{-1} [93]. Alternativamente, dopando con bismuto y usando ayudas de sinterizado se ha podido incrementar más el valor de d_{33} hasta 100 pCN^{-1} [94].

1.4.3. Titanato de sodio bismuto.

$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT) es un ferroeléctrico de tipo perovskita en temperatura ambiente y muestra comportamiento relaxor. En el rango $200\text{--}320$ °C presenta una transición de fase difusa correspondiente a cambio de simetría romboédrica a tetragonal [95 – 98]. Es una transición bastante compleja y se piensa que ocurre mediante una fase intermedia ortorrómbica antiferroeléctrica [99]. Es difícil preparar cerámicos densos de BNT ya que se requieren temperaturas de sinterizado mayores a 1200 °C, lo cual conlleva pérdidas de bismuto significativas. El proceso de poling en muestras fabricadas convencionalmente se complica por

las altas corrientes de pérdidas (*leakage currents*) y el elevado campo coercitivo y, consecuentemente, también resulta difícil saturar su polarización.

Sin embargo, se obtienen cerámicos densos de BNT usando exceso de Bi o métodos de sinterización con prensado en caliente para lograr muestras con ciclos de polarización saturados [100]. En cerámicos de $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ así fabricados, se obtuvieron valores de d_{33} de 94–98 pCN^{-1} y una temperatura de despolarización de 200 °C [99 - 101].

1.4.4. Solución sólida de titanato de bismuto potasio–titanato de bario.

El titanato de bario (BaTiO_3) y el titanato de bismuto potasio ($(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$) son ferroeléctricos tetragonales con temperaturas de Curie de 120 y 370 °C, respectivamente. El sistema binario $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 (BKT–BT) se ha investigado para obtener un compuesto con propiedades piezoeléctricas superiores y mayor T_C que el BaTiO_3 puro.

La solución sólida $x(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3 - (1-x)\text{BaTiO}_3$ es una perovskita ferroeléctrica monofase sobre el rango composicional completo y presenta una dependencia casi lineal de la temperatura de Curie sobre la concentración de BKT, como se observa en la Figura 1.40 [102]. En composiciones mayores a $x = 60\%$ molar de BKT, se observa una segunda transición de fase tetragonal a una fase intermedia pseudo-cúbica en temperaturas alrededor de 300 °C y esta temperatura de transición permanece casi independiente de la concentración de BKT.

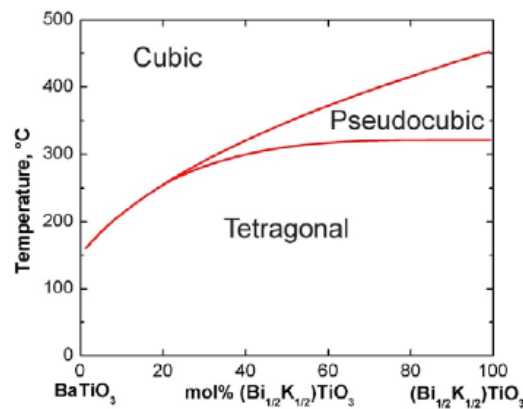


Figura 1.40. Diagrama de fase de $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 sólido.

Los valores del coeficiente d_{33} no cambian significativamente con la composición y están en el rango 60–70 pCN^{-1} . El valor máximo $d_{33} = 100 \text{ pCN}^{-1}$ se obtiene para $x = 5\%$ molar de BKT con agregado de manganeso; sin embargo, esta composición muestra una relativamente baja temperatura de Curie de 168 °C. Las composiciones con $x > 60\%$ molar de BKT muestran buena estabilidad térmica del coeficiente de acoplamiento hasta llegar a su temperatura de despolarización $T_d \sim 250 \text{ °C}$ [102] y se consideran compuestos atractivos para aplicaciones piezoeléctricas a pesar de su bajo $d_{33} \sim 70 \text{ pCN}^{-1}$. La ingeniería estructural en BKT–BT lleva a

valores de d_{33} notablemente mejorados ($d_{33} = 121 \text{ pCN}^{-1}$, para $x = 10\%$ molar de BKT texturado usando la técnica de crecimiento de grano templado [103, 104].

1.4.5. Solución sólida de Titanato de bismuto sodio- titanato de bario.

El sistema binario $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BNT-BT) fue investigado por Takenaka et al [105, 106] y se confirmó la existencia de un BFM en los alrededores de $\sim 7 \text{ mol\% BaTiO}_3$, como se ve en la Figura 1.41. En ese borde de fase se observaron valores grandes de constante dieléctrica, del coeficiente de acoplamiento electromecánico y de propiedades piezoeléctricas ($d_{33} = 125 \text{ pCN}^{-1}$), comparados con los de BNT ($d_{33} = 64 \text{ pCN}^{-1}$) [107, 108].

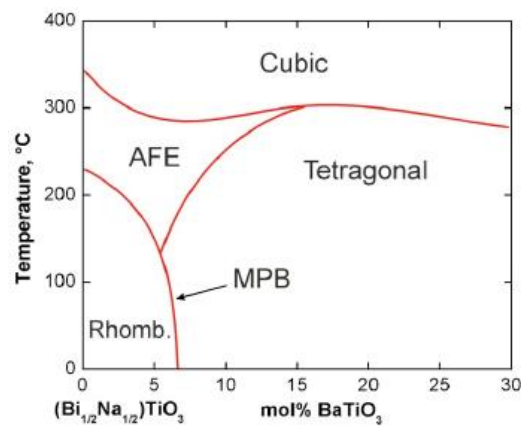


Figura 1.41. Diagrama de fase de la solución sólida $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ([105]).

Varios investigadores encontraron coeficientes piezoeléctricos en el rango $122\text{--}176 \text{ pCN}^{-1}$ en el BFM [109 – 112], como por ej., valores de d_{33} de 208 pCN^{-1} obtenidos en BNT-BT modificado con Li [113, 114]. La composición del BFM para BNT-BT tiene una T_C relativamente alta de 288C pero una baja temperatura de despolarización (T_d) de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Análogamente al miembro final de diagrama $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, la baja T_d ocurre debido a una transición de fase polimórfica a una fase antiferroeléctrica (AFE), como se ha determinado por mediciones dieléctricas en altas temperaturas y mediciones de ciclos de histéresis de polarización [105].

1.4.6. Solución sólida de titanato bismuto sodio - titanato bismuto potasio

La solución sólida de titanato bismuto sodio, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT), y titanato bismuto potasio, $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT), fue sintetizada por Elkechai *et al* en 1996 [115] y se observó un incremento en las propiedades piezoeléctricas en este sistema, próximo al borde de fase morfotrópico romboédrico - tetragonal, mostrado en la Figura 1.42.

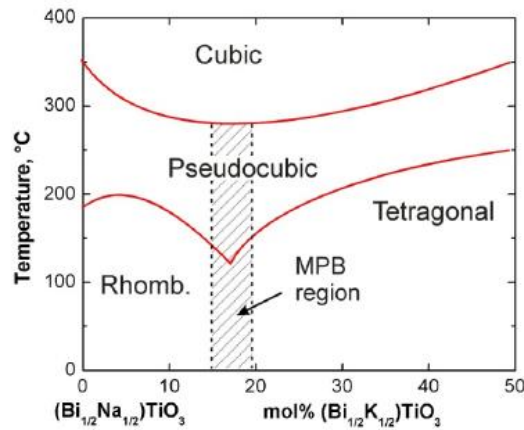


Figura 1.42. Diagrama de fase para la solución sólida de $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (ver [115, 118, 121]).

Este BFM fue confirmado (en el rango composicional 16–20% molar (BNT) por Sasaki et al [116] basado en estudios estructurales que muestran picos en los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y electromecánicos, dependientes de la composición. Estudios más recientes [117 – 122] indican altas propiedades piezoeléctricas (d_{33} entre 140 y 192 pC/N^{-1}) en el BFM.

1.4.7. Solución sólida ternaria de titanato de bario–titanato de bismuto sodio–titanato de bismuto potasio

La solución sólida ternaria $\text{BaTiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BT–BNT–BKT) se ha investigado extensamente debido a sus temperaturas de Curie relativamente elevadas y sus buenas propiedades piezoeléctricas. El BT–BNT–BKT exhibe un borde de fase morfofórico (BFM) tetragonal-romboédrico y mantiene propiedades piezoeléctricas similares a las de sus miembros puros. Los valores de coeficientes piezoeléctricos d_{33} publicados están en el rango 135–191 pC/N^{-1} y son inversamente proporcionales a la temperatura de despolarización observada, la cual es inconvenientemente baja ($T_d = 110$ °C) en el BFM [123 – 125]. Se ha encontrado una performance mejorada en BT–BNT–BKT modificado con Li, el cual mostró un d_{33} de 205 pC/N^{-1} , con una temperatura de despolarización $T_d = 210$ °C [126].

1.5 El sistema BCZT

Las virtudes del sistema libre de plomo $\text{BaZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3 - \text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$ (BZT–BCT) para aplicaciones electromecánicas fueron presentadas por Liu y Ren en 2009 [72] pero la síntesis y propiedades dieléctricas del mismo datan de los años 50 [127]. En la última década, se ha estudiado mucho este material por sus promisorias propiedades piezoeléctricas. Se han reportado excelentes valores de $d_{33} > 500$ pC/N y $d^*_{33} > 1000$ pm/V en 0.5 kV/mm , en un limitado rango de temperaturas y en el rango composicional comprendido por BZT-0,40BCT y BZT-0,60BCT [72]. Además, algunos prototipos tecnológicos [128, 129] y patentes [130 – 132] ya muestran la relevancia de sus aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, hay fuertes discrepancias en las

propiedades electromecánicas reportadas en la bibliografía. Esto se puede atribuir a diferencias en metodologías de síntesis y caracterización usadas [133] por lo cual, actualmente hay mucha atención en este tema.

El mencionado rango de composición de BZT-BCT para aplicaciones como actuadores comprende materiales pseudo-cúbicos con débiles características relaxor [134, 135]. Experimentos muy cuidadosos de difracción de rayos X han permitido revelar la estructura atómica promedio del sistema [136, 137]; debe destacarse que la estructura de corto rango del BZT-BCT difiere de su orden de largo rango de manera similar a lo que ocurre en materiales relaxor [138]. La Figura 1.43 muestra un diagrama de fase pseudo-binario elaborado con datos de varios reportes bibliográficos [72, 139, 137, 140].

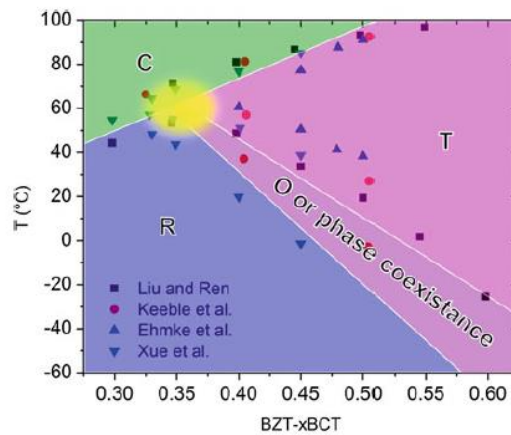


Figura 1.43. Diagrama de fase pseudo-binario elaborado con datos tomados de los trabajos allí indicados. Las áreas coloreadas indican regiones aproximadas de estabilidad de fases. El área borrosa sombreada en amarillo señala la región de coexistencia de fases: R romboédrica, O ortorrómbica, T tetragonal y C cúbica.

Inicialmente, Liu y Ren [72] propusieron la existencia de solo un BFP de fase R a T que convergen con una fase C en un punto triple (ver Fig. 1.44). Este punto fue llamado punto tricrítico aunque aún no se ha dado una prueba directa de ello. Sin embargo, reportes posteriores indicaron la presencia de dos BFP [139, 141, 142, 136, 137, 140], similares a los encontrados en otros materiales basados en BaTiO₃ [143, 144].

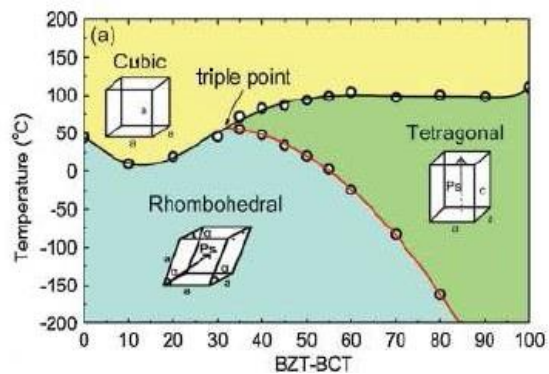


Figura 1.44. Diagrama de fase de BCZT [72].

A pesar del acuerdo en la existencia de una región de intersección entre fase R y T, se requiere aún mayor claridad especialmente tanto en la región de convergencia multi-fase (área sombreada

amarilla) como en aquella zona de intersección. Keeble et al [137] acuñaron el nombre región de convergencia para denotar el área donde las fases *R*, *T*, *O* y *C* parecen unirse. Cálculos recientes han demostrado que deberían existir dos puntos triples en esa región, aunque resultan difíciles de medir debido a su extrema proximidad [145]. Estudios de DRX en Sincrotrón permitieron determinar que la fase *R* se caracteriza por una simetría $R3c$, mientras que la fase *T* muestra una simetría $P4mm$ [136, 137]. Ambas simetrías se originan desde una estructura cúbica prototipo con simetría $Pm\bar{3}m$. Sin embargo, la estructura cristalina de la región de intersección sigue en debate. Algunos autores reportaron una fase *O* con simetría $Amm2$ [142, 137, 146] mientras otros indicaron que esa región es una mezcla de fases *R* y *T* con simetrías $R3m$ y $P4mm$, respectivamente [139, 136, 147]. Mediante estudios de micro-Raman se ha confirmado un cambio gradual de simetría al incrementar la temperatura [148] y por otra parte, se ha especulado con la existencia de una transformación desde fases *R* y *T* a una fase *O* inducida por un campo eléctrico [149], aunque no se ha probado aún.

A continuación se describen algunos ejemplos de preparación de BCZT encontrados en la bibliografía.

Mishra et al [150] realizaron un estudio de síntesis del BZT-0.50BCT. La pérdida de peso durante el calentamiento de polvos no calcinados terminó en 1000 °C, según los resultados de análisis termogravimétrico (ATG). Sin embargo el sistema mostró presencia de fases secundarias hasta temperaturas de calcinado de 1300 °C. Según estudios más detallados, estas fases permanecen presentes hasta mayores temperaturas de calcinado debido a solubilidad limitada [127] y/o fases intermedias cinéticamente estables [151]. La temperatura óptima de calcinado para obtener buenas propiedades electromecánicas sería 1300 °C por 2 h en atmósfera de aire [152]. En cuanto al sinterizado, elevar la temperatura desde 1300 °C a 1400 °C mejoró la definición e intensidad de los picos de difracción de rayos X, indicando incremento de la cristalinidad y del tamaño de grano [150]. También se ha señalado que temperaturas de sinterizado entre 1480 °C y 1550 °C durante períodos de entre 2 a 5 h son óptimas para maximizar las propiedades piezoeléctricas [152 – 153]. Sin embargo, temperaturas excesivas de sinterizado generan fases secundarias [154].

El trabajo disparador de Liu y Ren [72] reportó una síntesis de sus muestras por la ruta de reacción de estado sólido partiendo de $BaZrO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$ y TiO_2 , pero la mayoría de los trabajos han usado ZrO_2 en lugar de $BaZrO_3$ como fuente de partida para el Zr. Las temperaturas de calcinación y sinterización usadas fueron 1350°C y 1450 - 1500°C respectivamente. La composición con $x = 50\%$ en temperatura ambiente (20°C), que separa las fases romboédrica y tetragonal y tiene $T_{Curie} = 93^\circ C$, resultó la del BFM con mayor polarización espontánea, remanente, menor campo coercitivo (168V/mm), mayor constante dieléctrica (3060) y el sorprendente gran valor de $d_{33} \sim 560-620$ pC/N.

Recientemente, un trabajo clarificador de A. Swain et al. [155] analizó el efecto sobre las propiedades electromecánicas tras utilizar dos precursores diferentes (ZrO_2 o $BaZrO_3$) en la síntesis de cerámicos de $0,5(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3-0,5Ba(Ti_{0,9}Zr_{0,1})O_3$. La temperatura de Curie fue 95°C en ambos cerámicos. La muestra fabricada usando $BaZrO_3$ como precursor presentó menor cantidad de fases secundarias y exhibió mayor densidad, gran d_{33} (410 pC/N) y alta polarización remanente (9,2 $\mu C/cm^2$) con lo cual resultó conveniente para aplicaciones piezo-mecánicas. Por

otra parte, la muestra sintetizada desde ZrO_2 produjo parámetros característicos más adecuados para aplicaciones de almacenamiento de energía tales como gran polarización de saturación o máxima ($17 \mu C/cm^2$), baja polarización remanente ($4.1 \mu C/cm^2$) y gran densidad de energía recuperable ($W = 164 \text{ mJ/cm}^3$) con alto porcentaje de eficiencia (74%). La elección de los precursores permite entonces diseñar las propiedades de los materiales para aplicaciones específicas.

B. Li et al [156] presentaron un método de poling de alta temperatura eficaz para mejorar las propiedades piezoeléctricas del sistema BZT-xBCT. Prepararon un cerámico BZT-60BCT en una temperatura de calcinado de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ (por 2h) y una temperatura de sinterizado de $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ (3h). El espectro de difracción de rayos X a temperatura ambiente mostró una fase tetragonal. El valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} obtenido a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ resultó ser $\sim 360 \text{ pm/V}$. El valor efectivo de d_{33} y la magnitud de la deformación se incrementaron en un 40% cuando las muestras fueron enfriadas bajo campo eléctrico aplicado, a través de su temperatura de Curie. Los autores interpretaron esto mediante un campo bias interno, inducido por acumulación de defectos portadores de carga en los bordes de grano, los cuales favorecerían las interacciones entre granos y producirían grandes deformaciones en la red.

Las propiedades funcionales de BT [157, 158] y BZT-BCT [159] dependen de la microestructura. Estudios de microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) en BZT-BCT revelaron una característica morfología de dominios micrométricos en cada fase. La fase *R* se caracterizó por dominios con forma de cuña mientras la fase *T* mostró dominios laminares. La fase *O* se caracterizó por una morfología de dominios jerárquicos (*hierarchical*) de tamaño nanométrico en el interior dentro de dominios laminares. La formación de dominios jerárquicos fue asignada a una anisotropía de energía libre reducida [160]. Estudios TEM in situ dependientes de la temperatura indicaron un cambio considerable en la estructura de dominios jerárquica del sistema [161]. Al calentar, los dominios cuneiformes en la fase *O* desaparecieron progresivamente. Además, los nanodominios situados dentro de los dominios cuneiformes se unieron y transformaron en dominios laminares. La transformación de morfología de dominios sugirió un cambio gradual de simetría *R* a *T*. Bajo enfriamiento, la morfología de dominios volvió a desarrollarse parcialmente indicando una inversión (*switching*) considerablemente irreversible [161]. Estudios TEM in situ bajo campo eléctrico demostraron que el *switching* es bastante importante conduciendo a la formación de un estado monodominio dentro de los granos [149, 135]. La morfología jerárquica de dominios [160] y el *switching* irreversible [161] han sido mencionados como contribuyentes al aumento de las propiedades electromecánicas alrededor del borde de fase polimórfico *O* a *T*.

El tamaño de grano, además de la morfología de dominios, tiene un considerable efecto sobre las propiedades funcionales del BZT-BCT. En la bibliografía se reportan, en general, tamaños de grano entre 5 y $50 \mu\text{m}$ [139, 149, 162 – 168]. Hao et al. [159] realizaron un estudio del tamaño de grano y demostraron que incrementándolo desde $0,4$ a $32,2 \mu\text{m}$ se afectan las propiedades funcionales notoriamente, como se ve en la Fig. 1.45. Todos los bordes de fase decrecieron entre 10°C y 20°C al incrementar el tamaño de grano y las magnitudes de ϵ_r' y $\tan \delta$ se redujeron considerablemente. Las relajaciones dieléctricas en ϵ_r también fueron mucho más notorias en muestras con tamaños de grano menores a $1 \mu\text{m}$. También se observó un aumento del 40% en la polarización y la deformación de salida llegó a aumentar hasta cinco veces con el incremento del

tamaño de grano hasta 20 μm . Mayor aumento del tamaño de grano condujo sólo a pequeñas variaciones de esas magnitudes. El coeficiente d_{33} de baja señal, el coeficiente de acoplamiento planar k_p y el de acoplamiento de modo espesor k_t mostraron similar comportamiento como la deformación de salida de gran señal. Un mayor tamaño de grano también condujo a menor estabilidad térmica. Así, las propiedades funcionales maximizadas y la sensibilidad térmica en muestras con mayor tamaño de grano fueron atribuidas al incrementado switching de dominios y a la reducción de tensiones residuales [159].

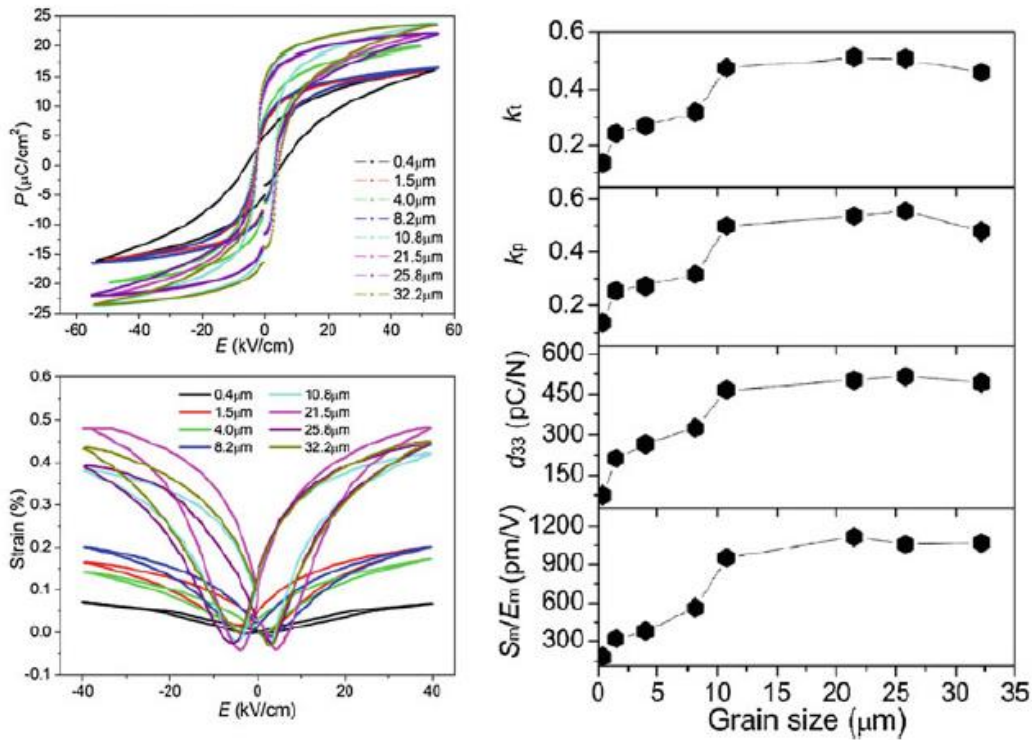


Figura 1.45. a) Polarización bipolar y b) deformación bipolar en función del eléctrico para muestras con distintos tamaños de grano. c) Comportamiento de k_t , k_p , d_{33} y d_{33}^* (S_m/E_m) en función del tamaño de grano. Adaptado de Hao et al [159].

La Tabla 1-4 muestra resultados de algunas propiedades ‘dinámicas’ de pequeña señal de BZT-0,50BCT comparadas con las respectivas de BT y PZT blando (PZT5A) [169]. El BZT-0,50BCT presenta mayor respuesta electromecánica comparado con BT y PZT5A. Sin embargo, los coeficientes de acoplamiento del PZT5A son los más grandes.

Material	d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)	d_{15} (pC/N)	k_{33}	k_{31}	k_{15}	k_t	k_p
BZT-0,5BCT	546	-231	453	0,65	0,31	0,48	0,42	0,53
BT	191	-79	270	0,49	0,21	0,48	-	0,35
PZT5A	374	-171	584	0,7	0,34	0,68	0,49	0,6

Tabla 1-4. Propiedades piezoeléctricas dinámicas de señal pequeña.

La deformación salida de señal grande de BZT-BCT resulta 20 % mayor que la del PZT blando (PZT5H) en 0,5 kV/mm [72]. Sin embargo, debe considerarse que en campos eléctricos elevados, los materiales basados en BT muestran una salida de deformación reducida. El mecanismo de deformación propuesto por Liu y Ren [72] para BZT-BCT ha sido generalmente aceptado en la literatura: sugirieron que cualquier borde de fase originado en un punto tricrítico resultaría en una anisotropía de polarización despreciable y así, esos bordes facilitarían la inestabilidad transversal de P_r^i . No obstante, la anisotropía de la energía libre del sistema no fue demostrada. Cálculos recientes demostraron que una ancha región del diagrama de fase pseudo-binario presenta una anisotropía disminuida de la energía libre y fue asignada a BFP inclinados [145]. También se ha resaltado, recientemente, la importancia del estudio de las propiedades elásticas del sistema ya que éstas se acoplan con sus propiedades piezoeléctricas [140, 141, 170]. La Figura 1.46 muestra a) $\epsilon_r P_r$ y b) d_{33} en función de la composición [142]. Se observa que los valores de $\epsilon_r P_r$ y d_{33} en el BFP O a T son mayores que en el BFP R a O, análogamente a lo reportado en otros materiales basados en BT [143]. Además, el BFP O - T es más elástico que el R - T y presenta similar elasticidad a la encontrada en la región de convergencia [141, 140, 170]. Li et al. [171] reportaron que los coeficientes electrostrictivos del BZT-BCT son $\sim 0,04 \text{ m}^4/\text{C}^2$ y permanecen aproximadamente constantes con la composición y la temperatura. Se comprobó que el switching determina fuertemente las propiedades de señal baja [172] y grande [173]. En particular, se demostró que el switching de dominios reversible se maximiza en el borde de fase O - T, dando una contribución que alcanza el 50 % de la respuesta total en el d_{33} a temperatura ambiente [172].

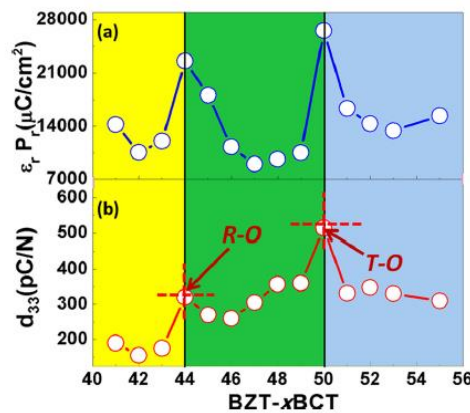


Figura 1.46. Curvas a) $\epsilon_r P_r$ y b) d_{33} versus composición x , medidas a temperatura ambiente. Los dos picos en $x = 50$ y $x = 44$ observados en los perfiles a) y b) corresponden a los bordes de fase T-O y O-R, respectivamente. El borde de fase T-O en $x = 50$ muestra una mayor respuesta piezoeléctrica que el del borde O-R en $x = 44$. Zhang et al [142].

Por último, las propiedades electromecánicas de señal baja y grande son altamente susceptibles a las condiciones de polarizado o poling [173, 162, 165, 174, 175], tensiones mecánicas [163, 167] y variaciones de temperatura [169, 139, 176]. Se ha encontrado que dichas propiedades tienen valores máximos locales alrededor de los bordes de fase, seguido por propiedades disminuidas [133, 176]. Su mayor estabilidad en temperatura se observó generalmente lejos de los bordes de fase aunque con valores disminuidos [177]. En temperatura ambiente, 4 kV/mm llevaron a saturación del grado de poling, dado por el ángulo θ [173]. También se observó un

considerable envejecimiento (*aging*) luego de 10^4 min de poling, conduciendo a un 25% de decaimiento de d_{33} y k_p en atmósfera seca y 30 % en condiciones húmedas [175]. Ehmke et al. [165] notaron que un campo eléctrico 20 veces mayor que E_C llevó a un 50% de aumento en el d_{33} de baja señal y a una asimetría en la deformación de señal grande. Este hecho fue atribuido a la migración de defectos puntuales.

Los efectos del poling y cambios en las propiedades electromecánicas son más pronunciados en la fase R que en la T, lo cual se atribuyó a una reducida distorsión de la red cristalina y un mayor número de posibles direcciones de polarización [165]. La fase R resultó ser más sensible a tratamientos a alta temperatura, lo cual llevó a disminución de su piezoelectricidad [139]. En general, la sensibilidad del sistema a parámetros externos fue explicada por su alta elasticidad ('high elastic softness') que posibilita una rotación fácil de la polarización a lo largo de diferentes orientaciones cristalográficas [178]. Esto ha sido considerado como crucial para el desarrollo de grandes propiedades electromecánicas. El polarizado en altas temperaturas ha probado ser beneficioso para maximizar estas propiedades [162, 174]. Para todas las temperaturas de poling, se observa que a pesar de la modificación de las propiedades funcionales bajo campo eléctrico aplicado, la textura ferroelástica remanente paralela al campo \mathbf{E} permaneció relativamente constante [162, 165]. Esto indicó que la alta respuesta electromecánica después del poling en temperatura, resultó de un aumento de migración de portadores de carga ocurrido al elevar la temperatura [72, 179].

Más allá de las excelentes propiedades electromecánicas del BCZT, la baja temperatura de Curie y su elevada temperatura de sinterizado constituyen dos puntos críticos en la fabricación y aplicación tecnológica de estos cerámicos. Es por eso que uno de los objetivos de esta tesis es tratar de contribuir en mejorar estas falencias explorando, por ejemplo, algunos dopantes en la síntesis de los mismos.

1.6. Referencias

- [1] Kao K. *Dielectric Phenomena in Solids, with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Elsevier Academic Press, (2004)
- [2] Newnham R. *Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure*. Oxford University Press Inc., New York, (2005).
- [3] Lines, M. and Glass, A. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford (1977).
- [4] Damjanovic D. Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials, *The Science of Hysteresis*, ed. G. B. D. Mayergoyz, Chapter 4 (Academic Press, Oxford, 2006), pp. 337–465.
- [5] Haertling G. Ferroelectric ceramics: History and technology, *J. Am. Ceram. Soc.* 82(4), 797 (1999).
- [6] Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics, *Rep. Prog. Phys.* 61(9), (1998) 1267.
- [7] Rödel J., Jo W., Seifert K., Anton E., Granzow T. and Damjanovic D. Perspective on the development of lead-free piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92(6), (2009) 1153.
- [8] Setter N. Electroceramics: Looking ahead, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (10–11), (2001) 1279.
- [9] Shung K., Cannata J. and Zhou Q. Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications: A review, *J. Electroceramics* 19 (1), (2007) 141.

- [10] Tadigadapa S. and Mateti K. Piezoelectric MEMS sensors: State of-the-art and perspectives, *Meas. Sci. Technol.* 20 (9), (2009) 092001.
- [11] Sawyer C. and Tower C. *Phys. Rev.* 35, (1930) 269.
- [12] Burfoot J. and Taylor G. *Polar Dielectrics and Their Applications* (London: Macmillan) (1979).
- [13] Shur V. Fast polarization reversal process: evolution of ferroelectric domain structure in thin films *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, Ed. de Araujo, C., Scott, J. and Taylor, G. (Amsterdam: Gordon and Breach) p 153, (1996).
- [14] Newnham R. *Structure–Property Relations* (Berlin: Springer) (1975).
- [15] Arlt G. *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2655.
- [16] Fousek J. and Janovec V. *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 135
- [17] Stemmer S., Streiffer S., Ernst F. and Rühle M. *Phil. Mag. A*, 71 (1995) 713.
- [18] Cross L. Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications, *Ferroelectric Ceramics*, Ed. Setter N. and Colla E. p 1, (1993)
- [19] Whatmore R. *Rep. Prog. Phys.* 49, (1986) 1335.
- [20] Caspari M. and Merz W. *J. Phys. Rev.* 80, (1950) 1082.
- [21] Uchino K. *MRS Bulletin* 18, 4, (1993) 42-48.
- [22] Jaffe B., Cook W. and Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press London) (1971)
- [23] Tsurumi T., Kumano Y., Ohashi N., Takenaka T. and Fukunaga O. *Japan. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 5970.
- [24] Zipparo M., Shung K. and Shrout T. *IEEE Trans. UFFC* 44, (1997) 1038.
- [25] Uchino K. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65, (1986) 647.
- [26] Zhang Q., Pan W., Jang S. and Cross L. *J. Appl. Phys.* 64, (1988) 6445.
- [27] Zhang Q., Wang H., Kim N. and Cross L. *J. Appl. Phys.* 75, (1994) 454.
- [28] Hagemann H. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11, (1978) 3333.
- [29] Damjanovic D. *J. Appl. Phys.* 82, (1997) 1788.
- [30] Damjanovic D. and Demartin M. *J. Phys.: Condens. Matter* 9, (1997) 4943.
- [31] Bondarenko E., Topolov V. and Turik A. *Ferroelectr. Lett.* 13, (1991) 13.
- [32] Carl K. and Haerdtl. K. *Ferroelectrics* 17, (1978) 473
- [33] Merz W. *Phys. Rev.* 76, (1949) 1221.
- [34] Merz W. *Phys. Rev.* 91, (1953) 513.
- [35] Arlt G. Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief. *J. Mater. Sci.* 25, (1990) 2655–2666.
- [36] Arlt G. Strong ultrasonic microwaves in ferroelectric ceramics. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 45, (1998) 4–10.
- [37] Hall D. Nonlinearity in piezoelectric ceramics. *J. Mater. Sci.* 36, (2001) 4575–601.
- [38] Moulson A., Herbert J. *Electroceramics. Materials, Properties, Applications*. John Wiley & Sons Ltd, England, 2nd Ed. (2003)
- [39] Jaffe, H. *Ind. Eng. Chem.* 42, (1950) 264.
- [40] Sawaguchi E. *J. Phys. Soc. Japan* 8, (1953) 615.
- [41] Yamamoto T. *Japan. J. Appl. Phys.* 35, part 1 (1996) 5104.
- [42] Donnelly N., Shrout T. and Randall C. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, (2007) 490.
- [43] Park S., Shrout T. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics and Frequency Control* 44, (1997) 1140–7.
- [44] Kondo M. et al. Piezoelectric properties of $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 – PbZrO_3 ceramics, *Japan. J. Appl. Phys.* 36, (1997) 6043–5.
- [45] Safari A. and Abazari M. Lead-free piezoelectric ceramics and thin films, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 57 (10), (2010) 2165.

- [46] Leontsev S. and Eitel R. Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11(4), 044302 (2010).
- [47] Takenaka T. and Nagata H. Current status and prospects of lead free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25(12), (2005) 2693.
- [48] Hosono Y. and Yamashita Y. Piezoelectric ceramics and single crystals for ultrasonic medical transducers, *J. Electroceramics* 17 (2–4), (2006) 577.
- [49] Panda P. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J. Mater. Sci.* 44 (19), (2009) 5049.
- [50] Gordon J, Taylor A and Bennett P. Lead poisoning: Case studies, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 53 (5), 451 (2002).
- [51] *Off. J. Eur. Union* 46 (2003) 14.
- [52] *Off. J. Eur. Union* 46 (2003) 4.
- [53] *California Health and Safety Code* 25214.9 – 25214.10.2 (2006).
- [54] *Off. J. Eur. Union* L 269 (2000) 34.
- [55] United States Consumer Product Safety Commission. *Ban of lead-containing paint and certain consumer products bearing lead-containing paint.* 16, vol. CFR (1977) 1303.
- [56] Mielke H. Lead in the inner cities – policies to reduce children’s exposure to lead may be overlooking a major source of lead in the environment, *Am. Sci.* 87, (1999) 62–73.
- [57] EU-Council Directive 89/677/EEC of 21 December 1989 amending for the eighth time Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. *Off. J. Eur. Commun.* L398, (1989) 19 – 23.
- [58] Hinton J. Lead-free glaze for alumina bodies, *Google Patents* (1978).
- [59] Thomas V. Attitudes and issues preventing bans on toxic lead shot and sinkers in North America and Europe, *Environmental Values* 6 (1997) 185–99.
- [60] Smith G. White copper-base alloy, *Google Patents* (2012).
- [61] La Fontaine A., Keast V. Compositional distributions in classical and lead-free brasses, *Mater. Charact.* 57, (2006) 424–9.
- [62] Peters D. New bismuth/selenium red brass alloys solve lead concerns, *Mod. Casting* 87, (1997) 57–9.
- [63] Petro-Chem. Industries. Extreme Pressure Grease (Lead Free).
- [64] Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T. and Nakamura M. *Nature* 432 (2004) 84.
- [65] Zhang S., Xia R., Shrouf T. *J. Electroceram.* 19 (2007) 251.
- [66] Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. *Japan. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 3787.
- [67] Rödel J., Jo W., Seifert K., Anton E., Granzow T., Damjanovic D. Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 92(6), (2009) 1153.
- [68] Maeder M., Damjanovic D. and Setter N. Lead free piezoelectric materials, *J. Electroceramics* 13 (1–3), (2004) 385.
- [69] Ringgaard E., Wurlitzer T. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25(12), 2701 (2005).
- [70] Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K. Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures, *J. Electroceram.* 19, 9035 (2007).
- [71] Zhang S., Kouna A., Aulbach E., Ehrenberg H. and Rödel J. Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system. *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007)112906.
- [72] Liu W., Ren X. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys Rev. Lett.* 103 (2009) 257602.
- [73] Liu G., Zhang S., Jiang W., Cao W. Losses in ferroelectric materials. *Materials Science and Engineering B.* 89 (2015) 1–48,

- [74] ShROUT T., Zhang S. Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT? *J. Electroceram.* 19 (2007) 113–126.
- [75] Rödel J., Webber K., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Jour. of the Eur. Cer. Soc.* 35 (2015) 1659–1681.
- [76] Goldschmidt V. *Naturwissenschaften* 14, (1926) 477.
- [77] Jo W., Daniels J., Jones J., Tan X., Thomas P., Damjanovic D., Rödel J. *J. Appl. Phys.* 109, (2011) 014110.
- [78] Tani T. *J. Korean Phys. Soc.* 32 (1998) S1217.
- [79] Messing G. et al. *Crit. Rev. Solid State. Mater. Sci.* 29 (2004) 45.
- [80] Wada S., Yako K., Kakemoto H., Tsurumi T., Kiguchi T. *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 014109.
- [81] Park S. and ShROUT T. *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 1804.
- [82] Wada S., Takeda K., Muraishi T., Kakemoto H., Tsurumi T., Kimura T. *Ferroelectrics* 373 (2008) 11.
- [83] Park S., Wada S., Cross L., ShROUT T. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2746.
- [84] Bechmann R. *J. Acoust. Soc. Am.* 28 (1956) 347.
- [85] Takahashi H., Numamoto Y., Tani J., Matsuta K., Qiu J., Tsurekawa S. *Japan. J. Appl. Phys.* 2, 45 (2006) L30.
- [86] Takahashi H., Numamoto Y., Tani J., Tsurekawa S. *Japan. J. Appl. Phys.* 45, 1 (2006) 7405.
- [87] Takahashi H., Numamoto Y., Tani J., Tsurekawa S. *Japan. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 8468.
- [88] Karaki T., Yan K. and Adachi M. *Japan. J. Appl. Phys.* 46, 1 (2007) 7035.
- [89] Karaki T., Yan K., Miyamoto T., Adachi M. *Japan. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L97.
- [90] Eitel R., Randall C., ShROUT T., Rehrig P., Hackenberger W., Park S. *Japan. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 5999.
- [91] Wada T., Toyoiike K., Imanaka Y., Matsuo Y. *Japan. J. Appl. Phys.* 40, 1 (2001) 5703.
- [92] Hiruma Y., Aoyagi R., Nagata H., Takenaka T. *Japan. J. Appl. Phys.* 44, 1 (2005) 5040.
- [93] Hiruma Y., Marumo K., Aoyagi R., Nagata H., Takenaka T. *J. Electroceram.* 21 (2008) 296.
- [94] Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. *Japan. J. Appl. Phys.* 46, 1 (2007) 1081.
- [95] Jones G., Thomas P. *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 168.
- [96] Roleder K., Suchanicz J., Kania A. *Ferroelectrics* 89 (1989) 1.
- [97] Suchanicz J. 1995 *Ferroelectrics* 172 (1995) 455.
- [98] Suchanicz J., Roleder K., Kania A., Handerek J. *Ferroelectrics* 77 (1988) 107.
- [99] Sakata K., Masuda Y. *Ferroelectrics* 7 (1974) 347.
- [100] Nagata H., Shinya T., Hiruma Y., Takenaka T. *Ceram. Trans.* 167 (2004) 8.
- [101] Smolenskii G., Isupov V., Agranovskaya A., Krainik N. *Sov. Phys.-Solid State* 2 (1961) 2651.
- [102] Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. *Japan. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 3787.
- [103] Nemoto M., Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. *Japan. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 07GA04-1- 4.
- [104] Nemoto M., Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. *Japan. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 3829.
- [105] Takenaka T., Maruyama K., Sakata K. *Japan. J. Appl. Phys.* 30, 1 (1991) 2236.
- [106] Takenaka T., Nagata H. *Electroceramics in Japan I. Key Engineering Materials* 157-158 (1999) pp 57-64, Trans Tech Publications, Switzerland.
- [107] Takenaka T., Sakata K., Toda K. *Ferroelectrics* 106 (1990) 375.
- [108] Li H, Feng C., Yao W. *Mater. Lett.* 58 (2004) 1194.
- [109] Chen M., Xu Q., Kim B., Ahn B., Ko J., Kang W., Nam O. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 843.
- [110] Xu C., Lin D., Kwok K. *Solid State Sci.* 10 (2008) 934.
- [111] Chu B., Chen D., Li G., Yin Q. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2115.
- [112] Oh T., Kim M. *Mater. Sci. Eng. B* 132 (2006) 239.
- [113] Lin D., Kwok K., Chan H. *Solid State Ion.* 178 (2008) 1930;
- [114] Lin D., Xiao D., Zhu J., Yu P. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3247.
- [115] Elkechai O., Manier M., Mercurio J. *Phys. Status Solidi A* 157 (1996) 499.

- [116] Sasaki A., Chiba T., Mamiya Y., Otsuki E. *Japan. J. Appl. Phys.* 38, 1 (1999) 5564.
- [117] Yang Z., Liu B., Wei L., Hou, Y. *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 81.
- [118] Yoshii K., Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. *Japan. J. Appl. Phys.* 45, 1 (2006) 4493.
- [119] Zhao S., Li G., Ding A., Wang T. and Yin Q. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 2277.
- [120] Zhang Y., Li J., Zhang B. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2716.
- [121] Hiruma Y., Yoshii K., Nagata H., Takenaka T. *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 084121.
- [122] Oh T. *Japan. J. Appl. Phys.* 45, 1 (2006) 5138.
- [123] Hiruma Y., Yoshii K., Aoyagi R., Nagata H., Takenaka T. *Electroceramics Japan IX* Ed. K Katayama et al (Stafa-zurich: Trans Tech Publications) (2006) p 23.
- [124] Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T. *Japan. J. Appl. Phys.* 42, 1 (2003) 7401.
- [125] Zhang S., Shrouf T., Nagata H., Hiruma Y., Takenaka T. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 54 (2007) 910.
- [126] Lin D., Xiao D., Zhu J., Yu P. *Phys. Status Solidi A* 202 (2005) R89.
- [127] McQuarrie M., Behnke F., *J. Am. Ceram. Soc.* 37, (1954) 539
- [128] Yan X., Lam K., Li X., Chen R., Ren W., Ren X., Zhou Q., Shung K., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 60, (2013) 1272
- [129] Shin S., Yoo J., *Trans. Electr. Electron. Mater.* 15, (2014) 226
- [130] Hiroaki M., Atsushi S., Hiroshi T., Dielectric ceramic composition and capacitor using the same. *Patent application* US 20030057405 A1 (2002)
- [131] Kazushige I., Akira S., Electronic device, dielectric ceramic composition and the production method. *Patent application* US 20060160692 A1 (2006)
- [132] Jumpei H, Tatsuo F., Yasushi S., Takanori M., Hiroshi S., Makoto K., Piezoelectric material. *Patent application* WO2013005700 A1 (2012)
- [133] Zhang Y., Glaum J., Groh C., Ehmke M., Blendell J., Bowman K., Hoffman M., *J. Am. Ceram. Soc.* 97, (2014) 2885
- [134] Coondoo I., Panwar N., Amorín H., Alguero M., Kholkin A., *J. Appl. Phys.* 113, (2013) 214107.
- [135] Guo H., Zhou C., Ren X., Tan X., *Phys. Rev. B* 89, (2014) 100104(R).
- [136] Bjotnetun Haugen A., Forrester J., Damjanovic D., Li B., Bowman K., Jones J., *J. Appl. Phys.* 113, (2013) 014103.
- [137] Keeble D., Benabdallah F., Thomas P., Maglione M., Kreisel J., *Appl. Phys. Lett.* 102, (2013) 092903
- [138] Jeong I., Ahn J., *Appl. Phys. Lett.* 101, (2012) 242901.
- [139] Ehmke M., Ehrlich S., Blendell J., Bowman K., *J. Appl. Phys.* 111, (2012) 124110.
- [140] Xue D, Gao J, Zhou Y, Ding X, Sun J, Lookman T, Ren X, *J. Appl. Phys.* 117, (2015) 124107.
- [141] Cordero F., Craciun F., Dinescu M., Scarisoreanu N., Galassi C., Schranz W., Soprunyuk V., *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 232904
- [142] Zhang L., Zhang M., Wang L., Zhou C., Zhang Z., Yao Y., Zhang L., Xue D., Lou X., Ren X., *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 162908
- [143] Wang D., Jiang Z., Yang B., Zhang S., Zhang M., Guo F., Cao W., *J. Am. Ceram. Soc.* 97, (2014) 3244.
- [144] Zhu L., Zhang B., Zhao X., Zhao L., Yao F., Han X., Zhou P., Li J., *Appl. Phys. Lett.* 103, (2013) 072905
- [145] Heitmann A., Rossetti G. Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* 97, (2014) 1661
- [146] Tian Y., Chao X., Jin L., Wei L., Liang P., Yang Z., *Appl. Phys. Lett.* 104, (2014) 112901
- [147] Gao J., Zhang L., Xue D., Kimoto T., Song M., Zhong L., Ren X., *J. Appl. Phys.* 115, (2014) 054108
- [148] Singh G., Sathe V., Tiwari V., *J. Appl. Phys.* 115, (2014) 044103
- [149] Guo H., Voas B., Zhang S., Zhou C., Ren X., Beckman S., Tan X., *Phys. Rev. B* 90, (2014) 014103
- [150] Mishra P., Sonia Kumar P., *J. Alloy. Compd.* 545, (2012) 210
- [151] Hennings D., Schreinemacher H., *Mater. Res. Bull.* 12, (1977) 1221

- [152] Wang P., Li Y., Lu Y., *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, (2011) 2005
- [153] Liu W., Li S., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 22, (2015) 734
- [154] Sun H., Zheng Q., Wan Y., Chen Y., Wu X., Kwok K., Chan H., Lin D., *J. Mater. Sci. Mat. Electron.* 26 (2015) 5270
- [155] A. Bihari Swain, V. Subramanian, P. Murugavel, *Ceram. Int.* 44, (2018) 6861-6865.
- [156] Li B., Blendell J. and Bowman K, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, (2011) 3192.
- [157] Hoshina T., K. Takizawa K., Li J., Kasama T., Kakemoto H., Tsurumi T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, (2008) 7607.
- [158] Tan Y., Zhang J., Wang C., Viola G., Yan H., *Phys. Status Solidi A* 212, 433 (2015)
- [159] Hao J., Bai W., W. Li, J. Zhai, *J. Am. Ceram. Soc.* 95, (2012) 1998.
- [160] Gao J., Xue D., Wang Y., Wang D., Zhang L., Wu H., Guo S., Bao H., Zhou C., Liu W., Hou S., Xiao G., Ren X., *Appl. Phys. Lett.* 99, (2011) 092901.
- [161] Lu S., Xu Z., Su S., Zuo R., *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 032903.
- [162] Li B., Ehmke M., Blendell J., Bowman K., *J. Eur. Ceram. Soc.* 33, (2013) 3037
- [163] Ehmke M., Daniels J., Glaum J., Hoffman M., Blendell J., Bowman K., *J. Appl. Phys.* 112, (2012) 114108.
- [164] Ehmke M., Glaum J., Hoffman M., Blendell J., Bowman K., *J. Am. Ceram. Soc.* 96, (2013) 2913.
- [165] Ehmke M., Glaum J., Hoffman M., Blendell J., Bowman K., *J. Am. Ceram. Soc.* 96, (2013) 3805.
- [166] Ehmke M., Khansur N., Daniels J., Blendell J., Bowman K., *Acta Mater.* 66, (2014) 340.
- [167] Ehmke M., Schader F., Webber K., Rödel J., Blendell J., Bowman K., *Acta Mater.* 78, (2014) 37.
- [168] Tutuncu G., Li B., Bowman K., Jones J., *J. Appl. Phys.* 115, (2014) 144104
- [169] Xue D., Zhou Y., Bao H., Zhou C., Gao J., Ren X., *J. Appl. Phys.* 109, (2011) 054110
- [170] Damjanovic D., Biancoli A., Batooli L., Vahabzadeh A., Trodahl J., *Appl. Phys. Lett.* 100, (2012) 192907
- [171] Li F., Jin L., Guo R., *Appl. Phys. Lett.* 105, (2014) 232903
- [172] Gao J., Hu X., Zhang L., Li F., Zhang L., Wang Y., Hao Y., Zhong L., Ren X., *Appl. Phys. Lett.* 104, (2014) 252909.
- [173] Wu J., Xiao D., Wu W., Chen Q., Zhu J., Yang Z., Wang J., *J. Eur. Ceram. Soc.* 32, (2012) 891
- [174] Li B., Blendell J., Bowman K., *J. Am. Ceram. Soc.* 94, (2011) 3192
- [175] Su S., Zuo R., Lu S., Xu Z., Wang X., Li L., *Curr. Appl. Phys.* 11, (2011) S120
- [176] Kosec M., Kolar D., *Mater. Res. Bull.* 10, (1975) 335
- [177] Bao H., Zhou C., Xue D., Gao J., Ren X., *J. Phys. D Appl. Phys.* 43, (2010) 465401
- [178] Benabdallah F., Simon A., Khemakhem H., Elissalde C., Maglione M., *J. Appl. Phys.* 109, (2011) 124116.
- [179] Glazer A., *Acta Crystallogr. Sect. B*, B28, (1972) 3384.

Capítulo 2

Técnicas y Desarrollo experimental

Introducción.

En este capítulo se describirán las técnicas experimentales y las rutas de síntesis de cerámicas empleadas en esta tesis.

Además, se detallarán las distintas herramientas de caracterización (térmicas, estructurales, micro-estructurales, dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas utilizadas en los cerámicos que fabricamos. El conjunto de estas técnicas incluye análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y ATG), dilatometría lineal (LVDT), densimetría, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), tomografía de rayos X, espectrometría Raman, mediciones de impedancia dieléctrica, histéresis ferroeléctricas y medición de constantes piezoeléctricas, las cuales serán brevemente explicadas.

La síntesis de cerámicos juega un rol principal en el diseño ‘a medida’ de sus propiedades físicas y eléctrica [1,2]. Permanentemente se buscan nuevas técnicas para obtener materiales de alta calidad con bajo costo y poco tiempo de síntesis. El conocimiento de la química cristalina, termodinámica, cinemática de reacciones y equilibrio de fases desempeña un rol fundamental en la síntesis del material [3] y las propiedades y estructura obtenidas dependen del procesamiento de los cerámicos [4].

La síntesis de materiales policristalinos es mucho más fácil que la obtención de monocristales [5]. Además los cerámicos policristalinos son más estables que los monocristales y sus propiedades ferroeléctricas también pueden ser muy comparables entre ambos. En este trabajo sintetizamos electrocerámicos policristalinos.

El tradicional proceso para fabricar cerámicos simplemente requería calentar la mezcla. Los electrocerámicos modernos de diseño tienen mejores propiedades pero requieren de técnicas de preparación más sofisticadas comenzando con polvos de alta pureza y pequeño tamaño de partículas para generar una distribución uniforme de tamaño.

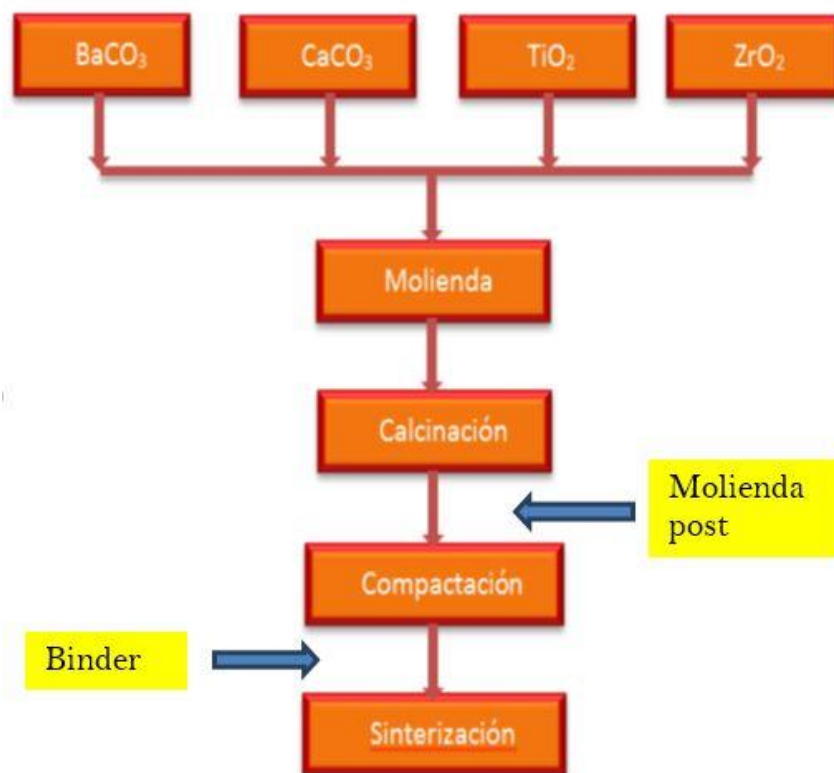
Los métodos de síntesis de cerámicos policristalinos pueden agruparse en 3 clases dependiendo de si los materiales de partida están en fase gaseosa, líquida o sólida [6]. En particular, la síntesis en fase gaseosa puede clasificarse en tres tipos: 1) la reacción química entre especies gaseosas por método de deposición de vapor, 2) la reacción entre un gas y un líquido referida como oxidación metálica directa y 3) reacción entre un gas y un sólido por enlace de reacción. En la fase líquida, una solución del compuesto se convierte en un cuerpo sólido. Hay 5 métodos para síntesis desde fase líquida para polvos cerámicos y, entre ellos, el sol-gel se considera el más interesante para la producción de óxidos cerámicos modernos. En cuanto a la síntesis a partir de fase sólida, los cerámicos resultan de las reacciones entre ensambles de óxidos/carbonatos precursores finamente divididos en polvos de partida. Hay tres tipos de

reacción química entre sólidos: oxidación y reducción de un sólido, descomposición térmica de un sólido y reacción de estado sólido entre dos tipos de sólidos [7].

Finalmente, la síntesis de polvos cerámicos puede realizarse por dos procesos: un método mecánico y otro químico. El proceso mecánico incluye reacción de estado sólido y diferentes procesos de molienda con bolas (*ball milling*), etc. Los métodos químicos son sol-gel, síntesis hidrotérmica, co-precipitación, combustión, reacción de fase líquida y gaseosa, etc. [7]. Obviamente cada método tiene ventajas y desventajas. Las ventajas de los métodos químicos son alta pureza, pequeño tamaño de partícula y gran homogeneidad química. Sin embargo, estos métodos tienen aplicabilidad limitada, consumen mucho tiempo de preparación, involucran procesos de reacción complejos, generan poca cantidad de material y los materiales precursores son muy caros [8].

Entre los diferentes métodos de síntesis mecánica, el de reacción de estado sólido es comparativamente el más barato (se usan precursores de bajo costo) y fácil de implementar por lo cual se lo utiliza habitualmente para producción de cerámicos en escala industrial [9]. La ruta o método de reacción de estado sólido es la más usada y efectiva para sintetizar cerámicos. Los materiales precursores normalmente usados son óxidos y carbonatos; como no reaccionan a temperatura ambiente deben calentarse a temperaturas en el rango 1000 – 1400 °C para promover la reacción. Los cerámicos utilizados en esta tesis han sido preparados por la ruta convencional de síntesis de estado sólido.

El proceso completo se presenta en el siguiente esquema:



2.1. Precursores

La pureza de los materiales precursores es muy relevante para garantizar la reproducibilidad de los resultados de las síntesis y posteriores mediciones en los cerámicos. Todos los reactivos de partida utilizados para preparar los polvos fueron de alto grado de pureza, mayor a 99%. Los compuestos y óxidos usados en esta tesis han sido BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , MnO_2 y MgO provenientes de Sigma Aldrich, (99,9%). En particular, ambos carbonatos y el óxido de Mg son altamente higroscópicos por lo cual requieren un secado ($230\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h) previo a su pesaje y una manipulación en atmósfera de aire seco ($< 10\%$ de humedad) hasta concluir el pesaje estequiométrico.

Los carbonatos presentan mayor tamaño de partículas que los óxidos por lo cual ambos fueron molidos con una pequeña cantidad de alcohol etílico, previo a su uso en la síntesis.

En la Figura 2.1 se muestra la diferencia de tamaños entre los carbonatos (prismas alargados con alturas de $0,5$ a $5\text{ }\mu\text{m}$) y los óxidos (granos irregulares de radios menores a $0,5\text{ }\mu\text{m}$).

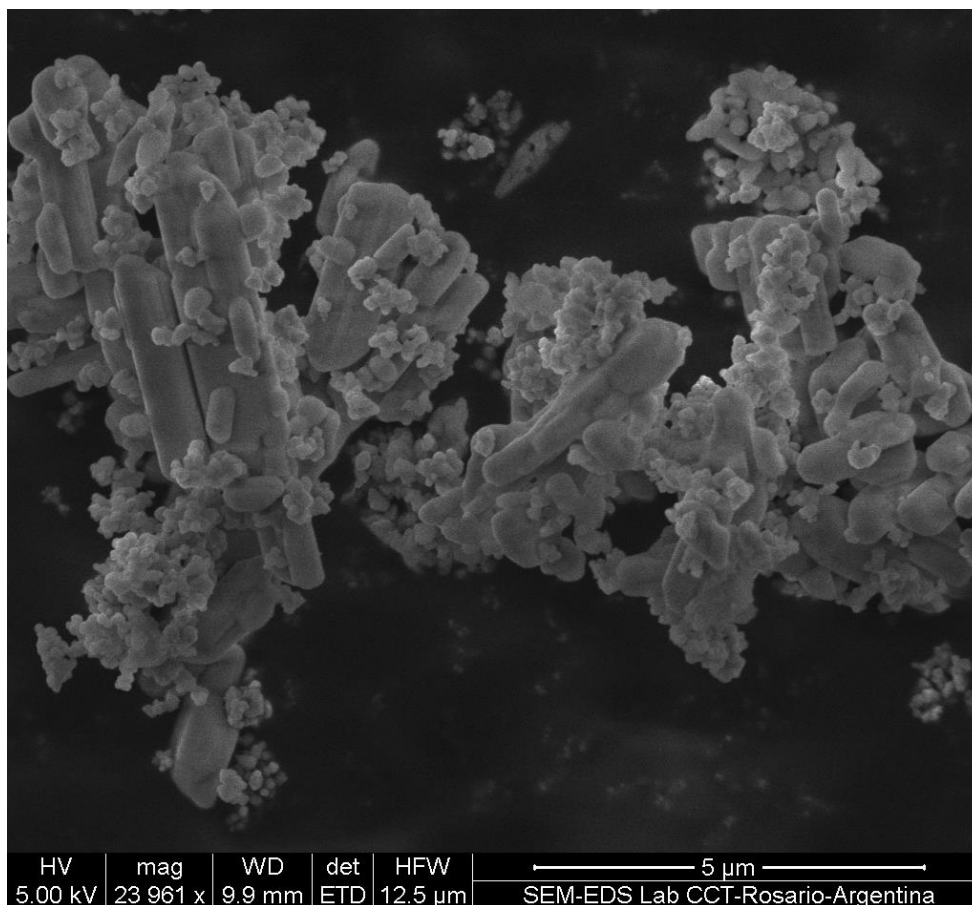
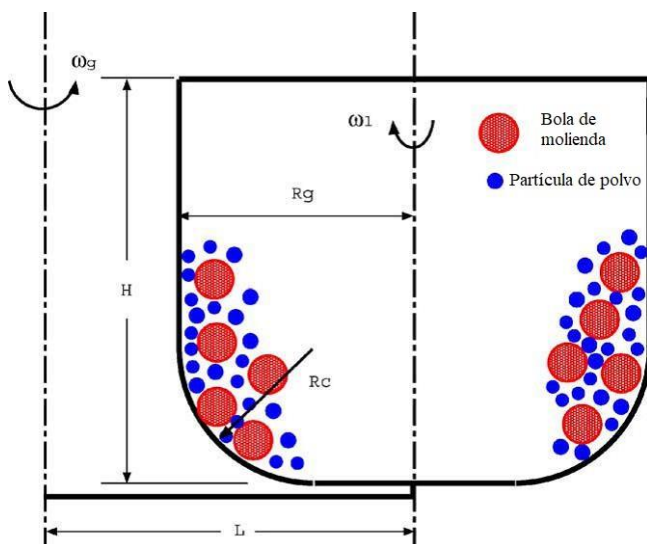


Figura 2.1. Polvo preparado desde los precursores mezclados sin moler. Diferencias de tamaño de partículas entre carbonatos y óxidos usados para producir cerámicos de BCZT.

2.2 Mezclado y molienda

Una vez pesados los precursores, se procede a mezclarlos en jarras de un molino planetario de alta energía. El objetivo de esta molienda es disminuir y uniformizar el tamaño promedio de las partículas para darles más reactividad en la siguiente etapa de calcinación.



La diferencia entre las velocidades de las bolas y los recipientes produce una interacción entre las fuerzas de roce y de impacto, lo cual produce altas energías dinámicas.

Figura 2.2. Diagrama de jarra y plato del molino. ω_g : velocidad angular del plato, ω_j : velocidad angular de la jarra, L : radio de giro del plato, R_g : radio de la jarra, R_c : radio de curvatura del piso de la jarra, H : altura de la jarra.

Es conocido que el BZT no puede sintetizarse por reacción mecano-química a partir de una molienda intensa y prolongada, debido a la plasticidad de los carbonatos [10, 11]. Sin embargo al disminuir el tamaño de partículas se facilita la difusión activada térmicamente al calentar los precursores reactivos.

El equipo usado fue un molino Torrey Hills Technologies ND 0.4L con velocidades máximas de 350 rpm en el plato y 700 rpm en c/u de los cuatro satélites (relación fija x2). Las jarras empleadas han sido de polietileno, ágata o circona y las bolas de ágata o circona y diferentes diámetros.



Figura 2.3. Jarras y bolas de circona y molino Planetario.

El tiempo de molienda, la velocidad de rotación y la relación peso de bolas / peso de polvo son los parámetros más importantes para establecer el grado de molienda a efectuar. Habitualmente usamos una relación bolas / peso polvo = 10, una velocidad de 200 rpm en el plato y tiempos de molienda de 4 h como protocolo. Debe destacarse que el tiempo de molienda ha sido el parámetro ajustable en pos de optimizar los polvos resultantes. Se ha estudiado esta variable aplicando tiempos de molienda de 1, 2 y 4h a los polvos idénticos, calcinándolos a 1200 °C por 2 ó 4 h y observando los espectros de rayos X para ver qué grado de cristalización del cerámico buscado se había obtenido. Puntualmente se busca encontrar la fase perovskita y evaluar la cantidad de fases secundarias, si las hubiera.

El polvo puede molerse en seco o en una solución con ~ 10 ml alcohol. En el primer caso se logra un polvo nanométrico (300 a 500 nm) que se adhiere fuertemente a las jarras y bolas de circona mientras en la molienda líquida las partículas son de 1 a 2 μm y prácticamente no se adhieren. Existe además la posibilidad de que con una molienda en seco intensa, la reactividad de los polvos aumente de manera tal que prosperen reacciones indeseadas y se formen fases secundarias no deseadas, como veremos en otra sección posterior.

Para recuperar el polvo se lo extrae mediante humectación con alcohol y posterior secado (si se molió en seco) o directamente evaporando el alcohol lentamente en estufa a 70 °C.

2.3 Análisis térmico diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG).

Este estudio se ha utilizado como complemento para investigar la formación del cerámico en función de la temperatura del horno o del tiempo de recocido. Particularmente se aprecian las etapas de liberación del carbono gaseoso (CO_2) y las transformaciones de fase finales, sin pérdida de masa, arriba de los 1000 °C. A partir de esto puede elegirse un rango de temperaturas como punto de partida para realizar la calcinación de los polvos.

La Figura 2.4 a) muestra un esquema básico de un equipo de análisis térmico diferencial. La muestra bajo estudio y una referencia inerte (polvo de alúmina) están situadas dentro de un horno y tienen adosadas termocuplas idénticas debajo de cada una. Se programa una rampa habitualmente lenta y se mide la diferencia $\Delta T = T_{\text{muestra}} - T_{\text{ref}}$ en función de la temperatura del horno, que se mide con otra termocupla (termocupla 3 en Fig. 2.4 a). Simultáneamente, el contenedor de la muestra (*pan*) está situado sobre una balanza muy sensible que mide cualquier cambio de masa que pueda producirse durante la evolución térmica de la muestra (termogravimetría).

En la Figura 2.4 b) se muestran resultados típicos de ATD; mientras la muestra y la referencia sean inertes al variar la temperatura del horno, ambas tienen la misma temperatura y $\Delta T = 0$. Sin embargo, si la muestra absorbe (proceso endotérmico) o libera (proceso exotérmico) calor cambiará su temperatura con respecto a la registrada por la termocupla situada en la referencia. Por ejemplo, una fusión de material sólido (proceso endotérmico) aparecerá como un pico hacia abajo o depresión durante el calentamiento. El punto de fusión es la temperatura en la cual aparece el pico descendente. Por el contrario, si realizamos un enfriamiento de la muestra, la congelación (proceso exotérmico) se observará como un pico ascendente.

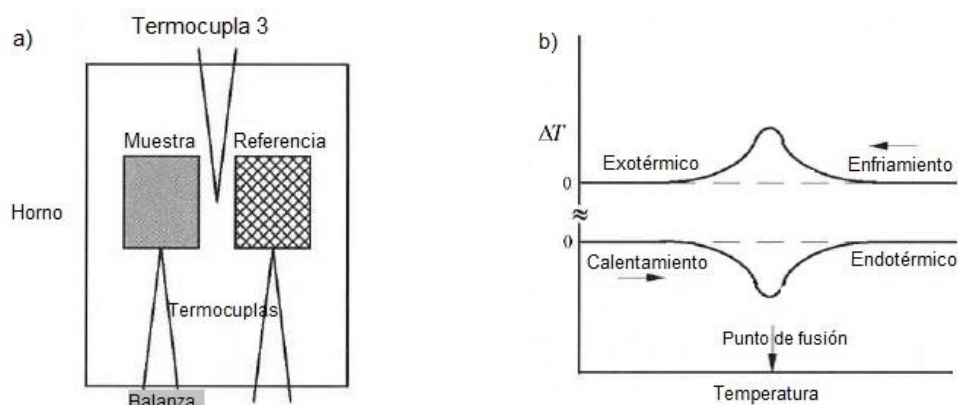


Figura 2.4 a) Esquema de un equipo de ATD, b) Curvas típicas de ATD bajo calentamiento (inferior) y enfriamiento (superior)

La balanza situada bajo la muestra en estudio monitorea su masa durante todo el proceso térmico para detectar, si ocurre, liberación de gases cuando se realiza un calentamiento.

En este trabajo, se empleó un equipo Shimadzu DTG-60 en el rango 30 – 1500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de O₂ de 50 mL/min. La cantidad de muestra necesaria es de unos 20 mg y debe estar uniformemente distribuida en el pan de Pt. La muestra de referencia inerte es alúmina en polvo colocada en un pan de alúmina. Se debe destacar que es necesario utilizar un pan de Pt en cerámicos de la familia del BZT para evitar la reacción del Ba con el pan de alúmina (se funden en la superficie de contacto).

2.4 Calcinado de polvos y molienda post-calcinado

El polvo ya molido y secado se calcina en un horno a temperatura del rango [1100 - 1300 °C] según el material, por un tiempo de 4h. (Figura 2.5)



Figura 2.5. Calcinación de polvos. Crisol de ZrO₂.

Transcurrido este proceso se logra sintetizar cristalitas del compuesto deseado y se pueden observar varios cuellos de sinterizado entre los mismos. Por ejemplo, en la Figura 2.6 se muestran imágenes de SEM polvos calcinados de BCZT en 1200 °C durante 4 h. Aquí puede verse que tras calcinar, los polvos se aglomeran, se forman los cuellos y el tamaño de grano permanece estable sin crecer apreciablemente.

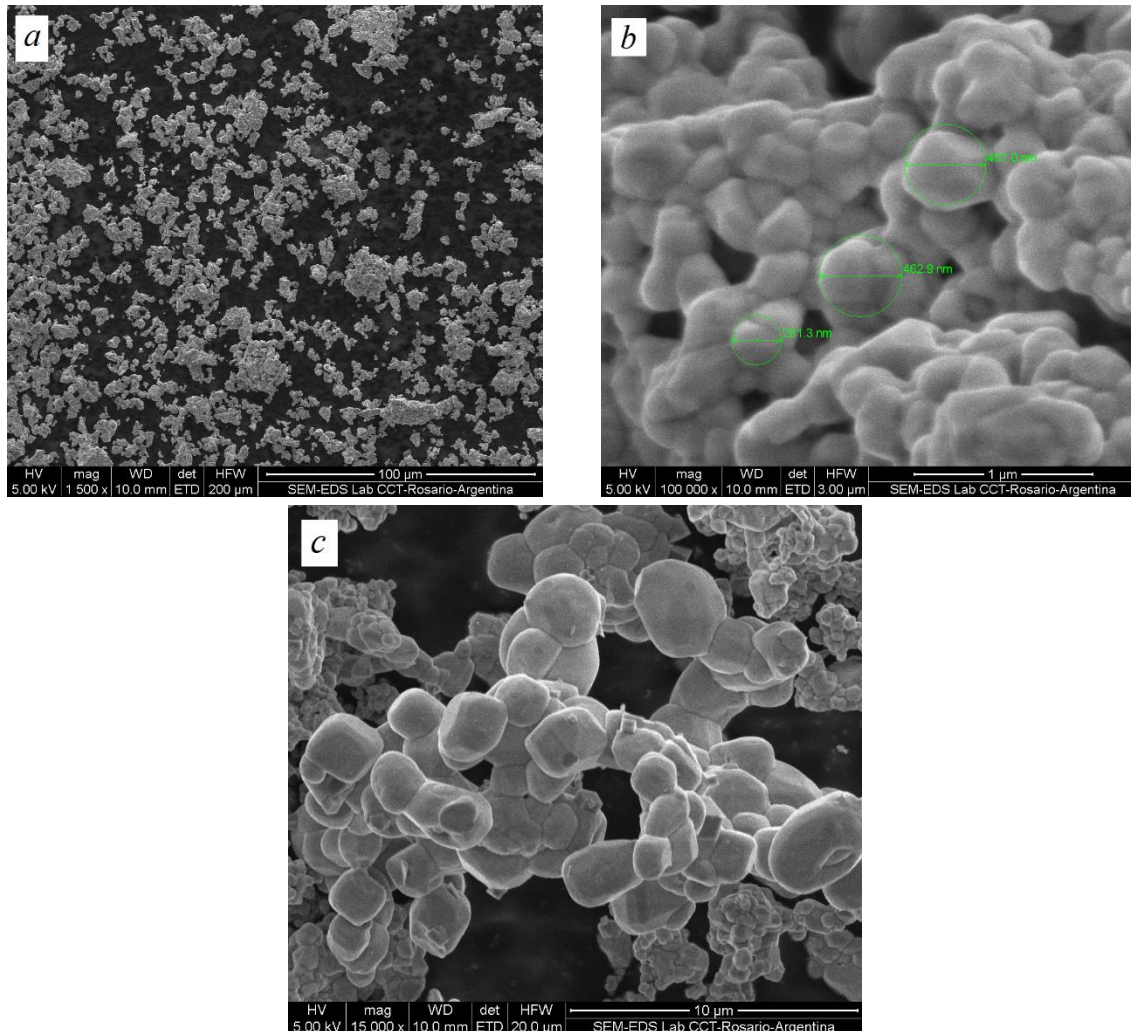


Figura 2.6. a) Imagen de SEM panorámica de polvos de BCZT calcinados a 1200 °C por 4 hs, b) determinación de tamaño de cristalitas (250 a 500 nm) en el polvo calcinado y c) cuellos de sinterización entre granos ya calcinados. Observar las diferentes magnificaciones de las fotografías

Luego este polvo se debe moler nuevamente para quebrar esos cuellos y redondear los cristalitas para evitar que queden poros y que se magnifiquen en la etapa posterior (sinterizado). Si esto sucede, quedarán agujeros atrapados lo cual deteriorará drásticamente las propiedades eléctricas y disminuirá su tensión de ruptura dieléctrica. Veremos más adelante (sección 3.3) que la intensidad de esta molienda post-calcinación tiene un rol crucial en la calidad del material que se obtiene y en particular en sus propiedades eléctricas.

2.5 Estudios Dilatométricos

La dilatometría consiste en medir la evolución de la longitud de una muestra, inicialmente ‘en verde’, en función de la temperatura. Se trata de una medición dinámica (en el tiempo) y nos indica cuándo se contrae el material y con qué velocidad, en un determinado intervalo de temperatura. La muestra se coloca en un horno, dentro de un LVDT (*Linear Variable Displacement Transducer*) que permite registrar su posición para cada temperatura de la muestra. El equipo usado es un Theta Dilatronic y el rango de temperaturas empleado fue [25 – 1500 °C] con una rampa de ascenso de 5 °C/min. Un esquema se muestra en la siguiente figura.

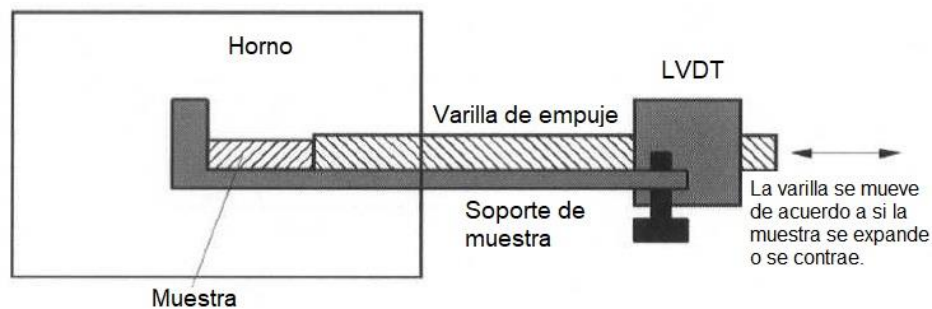


Figura 2.7. Esquema de medición con un dilatómetro

Este estudio es de suma utilidad ya que determina en qué temperaturas el material se contrae fuertemente y ayuda a diseñar el tratamiento térmico apropiado para el sinterizado de la cerámica.

2.6 Preparación de pastillas: prensado -Binder

La preparación de las pastillas se realiza por prensado uniaxial en frío. En primer lugar se mezcla el polvo calcinado con una solución de isopropanol y polivinyl butyral (solución 6 P/V). La relación peso solución/polvo usada habitualmente en nuestro trabajo es de 3%. La mezcla se uniformiza bien mediante una espátula hasta que se evapora el alcohol excedente (natural o forzadamente con ayuda de una lámpara halógena) y luego, la pasta húmeda se seca definitivamente en una estufa a 70°C. A continuación, se procede a introducir una muestra del polvo (0,5 a 0,9 mg) en una matriz de acero de 10 mm de diámetro y se la aprieta uniaxialmente mediante un pistón cilíndrico de acero y una prensa hidráulica. La presión habitualmente aplicada es de 150 a 200 MPa. (ver Figura 2.8)

El prensado se realiza en dos etapas: se aplica una presión de unos 50 MPa (~1 Tonelada) por unos 15 segundos y luego se libera para permitir la evacuación del aire encerrado en la muestra de polvo. En segundo lugar, se aplica una presión de 2 ton (~100 MPa) por 2 min y finalmente se mantiene durante 1 min a 3 ton (150 MPa). Este tiempo es necesario para que la longitud final quede estable, o sea, no ceda más, lo cual fue comprobado haciendo el ensayo en una Inkstrom). La muestra compactada se extrae con mucho cuidado de la matriz para evitar desgranamiento de los bordes o fractura y está lista para su sinterizado.

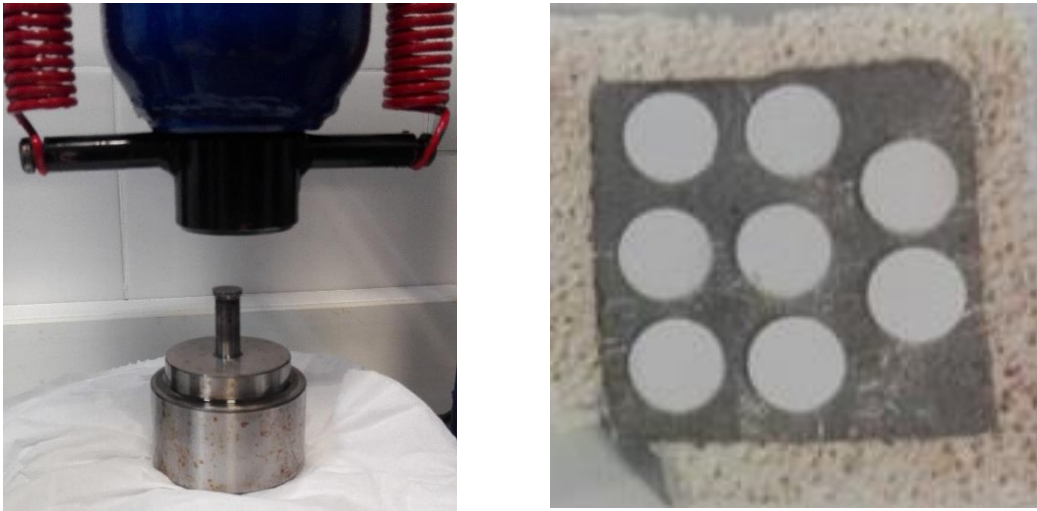


Figura 2.8. Prensa y matriz utilizadas para preparar pastillas mediante prensado uniaxial (izquierda). Pastillas ‘en verde’, conformadas por polvo y binder, listas para sinterizar (derecha).

2.7 Sinterizado Convencional y Spark Plasma Sintering.

Se trata de la etapa final de la elaboración del cerámico y consiste en cocinar la muestra a una temperatura aproximadamente igual a $2/3$ de la temperatura de fusión durante un tiempo adecuado. Su objetivo es densificar el material eliminando sus poros remanentes de la etapa del prensado y darle rigidez, al mismo tiempo que se logra dotarlo de buenas propiedades eléctricas. En otras palabras se trata de unir rígidamente los cristalitas de polvo calcinado, lubricados con binder y prensados, obteniendo un cerámico compacto con la menor cantidad de poros posibles (maximizar su densidad).

Esto se puede lograr, entre otros mecanismos, por sinterizado convencional (SC) o sinterizado mediante chispa y plasma (SPS: spark plasma sintering). Estos son los dos métodos utilizados en esta tesis.

El primero (SC) consiste en realizar un tratamiento térmico prolongado para lograr la densificación a través de diferentes tipos de difusión en el material. La Figura 2.9 muestra las cerámicas de la figura anterior luego de ser sinterizadas.



Figura 2.9. Pastillas sinterizadas a temperaturas del orden de 1400°C .

En nuestro caso, el proceso térmico habitual es el mostrado en la Figura 2.10 donde el tiempo de permanencia se ha variado entre 2 y 6 h, con algunos ensayos excepcionales de 12 h. A medida que se prolonga el tiempo de recocido se agranda el tamaño de grano pero simultáneamente puede crecer el tamaño de poros ocluidos en el material por lo cual hay que adoptar un tiempo adecuado.

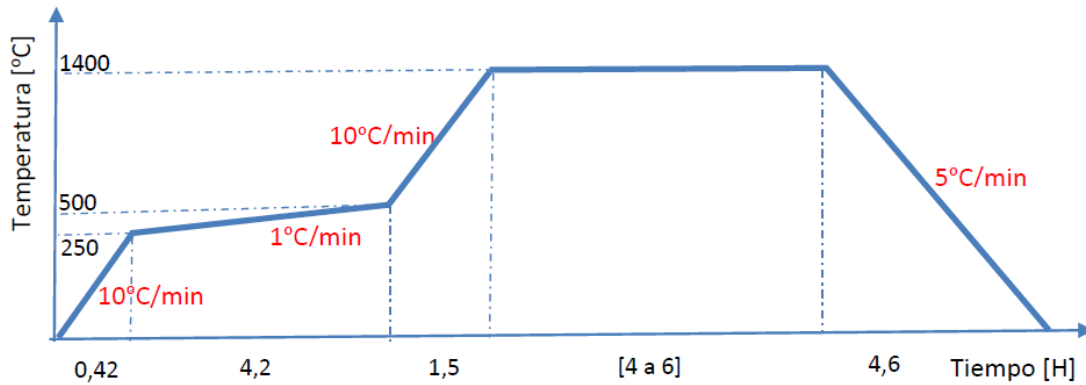


Figura 2.10. Gráfica de ciclo térmico de sinterizado convencional

Básicamente el proceso térmico consta de 5 etapas bastante evidentes en su significado. El segmento donde se eleva la temperatura a 1°C /min tiene por objetivo evaporar el binder de manera muy lenta para que no se generen poros en el compacto. Las moléculas orgánicas del interior deben difundir lentamente hacia la superficie sin explotar en su camino. Luego se eleva la temperatura hasta el valor de sinterizado elegido a una velocidad entre 5 y 10 °C/min, se alcanza la temperatura de meseta y finalmente se desciende a una velocidad lenta tratando de evitar producir grandes tensiones mecánicas.

Un análisis térmico realizado por DTA-TG (ver Figura 2.11) ha mostrado que el pico de quemado del binder se sitúa en ~ 325 °C y tiene un ancho de aproximadamente 100 °C. Por este motivo, se implementó la ya mencionada etapa de calentamiento a 1 °C/min.

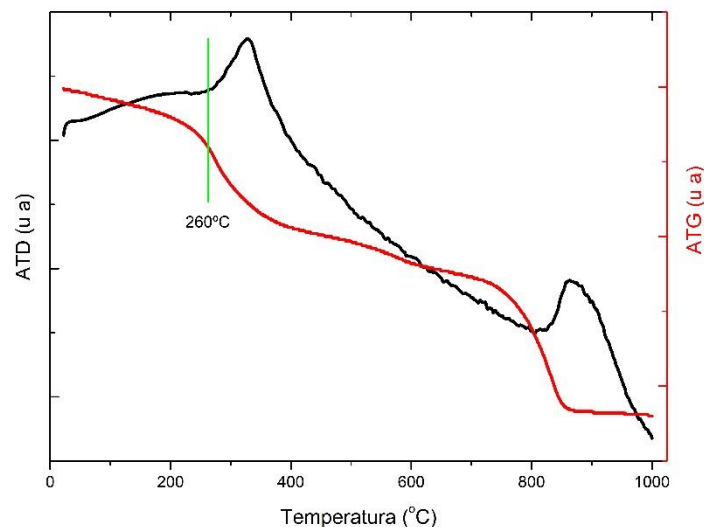


Figura 2.11. Prueba de quemado de binder a través de Análisis térmico diferencial y termogravimetría.

Los tratamientos térmicos se han realizado en tres hornos: SIMCIC Argentina (con resistencia de Kantal hasta 1250°C), Thermal Ceramics (horno tubular con resistencias de SiC hasta 1500 °C) y horno Xinjoo (con resistencias de MoSi₂, hasta 1700 °C).

Por su parte, el SPS consiste en pasar una corriente muy alta (~600 A) por la muestra durante un intervalo corto de tiempo (5 min por ej.) mientras se la mantiene a una presión constante. La muestra está inmersa en un envoltorio cilíndrico de grafito conductor, el conjunto se coloca entre dos electrodos capaces de hacer circular una corriente elevada por su superficie exterior. A medida que la muestra se calienta por efecto Joule, ésta se vuelve conductora y la corriente empieza a circular por su interior produciéndose altos campos eléctricos en la región intergranular y eventualmente chispas por descargas eléctricas. Se genera así localmente un plasma en el material que logra unir los cristales o sea, sinteriza el material. Este procedimiento dura tan poco tiempo (5 a 10 min) que no puede ocurrir ningún proceso de difusión y los granos del material no pueden crecer. (Ver Figura 2.12)



Figura 2.12. Vista parcial del equipo de Spark Plasma Sintering (izquierda) y vista de la cámara de sinterizado en funcionamiento (derecha).

El equipo de SPS usado en este trabajo fue Dr. Sinter 1020, SPS SYNTEX INC., Yokohama, Japan, situado en el Departamento de Materiales Multiferróicos, de la UFSCar, San Carlos - SP, Brasil, cuyo director es el Dr. José Eiras.

2.8 Métodos de medición de propiedades físicas

2.8.1. Determinación de densidad de pastillas

La densidad de las pastillas se determinó por el método de Arquímedes y en algunos casos donde la geometría de las pastillas era muy regular (discos bien conformados) se determinó además por medición de sus dimensiones y pesaje directo. Para el método de Arquímedes se utilizó una canasta construida por hilo de cobre delgado la cual se sumergió en xileno para determinar el peso aparente de la muestra cerámica. El método consistió en el habitual pesaje en seco y luego el registro del peso aparente, para finalmente determinar la densidad del material mediante cálculo directo.

2.8.2. Difracción de rayos X: análisis estructural

Los estudios de rayos X en esta tesis se realizaron con un equipo Philips X'Pert Pro, usando la radiación de la línea α de Cu $\lambda = 1,54$ nm, un paso de $0,02^\circ$ y 1 min por división, en general, midiendo en un rango 2θ de 20 a 70° y apertura de rendija 3×3 mm². En el caso de mediciones finas de un solo pico, se varió el ángulo en un rango de 1° ó 2° , con un paso de $0,01^\circ$ y un tiempo de 3 min por división.

2.8.3. Estudio morfológico de microestructura y composición: SEM y EDS

La morfología de los polvos y pastillas cerámicas se investigó a través de SEM, usando un FEI Quanta 200 FESEM Environmental. Este equipo cuenta con un detector EDAX que se utilizó para realizar EDS (espectroscopía de dispersión de electrones) y determinar la composición química de las muestras. Otro punto a destacar es que las fotos de pastillas corresponden a tomas de la superficie de la muestra sin preparar porque un lijado intenso o corte con sierra de diamante dejan la cara con una cubierta de material arrastrado o deformado que oculta los granos del material. Posiblemente esto se debe a que el material es demasiado blando en la región intergranular debido al sinterizado con fase líquida que ocurre en varias ocasiones (en particular en muestras con Hf, BCHT).

2.8.4. Espectroscopía Raman

Se realizó un estudio de espectroscopía Raman con un equipo Renishaw in Via, usando un haz laser de Ar de 514nm (10W de potencia nominal), en el laboratorio de materiales de INTEMA, Facultad de Ingeniería, Mar del Plata, en el marco de proyecto de colaboración de la red Ferroeléctrica Argentina. El objetivo fue investigar la posibilidad de observar variaciones locales de estructura en los cerámicos y seguir la evolución de transiciones de fase en temperatura.

2.9 Métodos de medición de propiedades eléctricas

2.9.1. Preparación de muestras:

a) Electrodo

La preparación de muestras para realizar mediciones eléctricas requiere mucha atención. Es necesario manipular las mismas con guantes para evitar transferencia de grasa de las manos a su superficie. Esto puede afectar la adherencia del sputtering que debe realizarse para electrodarlas.

El proceso de electrodo adecuado para nuestras mediciones fue el siguiente: un primer paso es el depósito de Ag mediante sputtering (Sputter Coater Cressington 108 Auto, Ted Pella, Inc.) y un posterior recubrimiento con pintura de plata (Electroquímica Delta, Ind. Argentina, tamaño medio de partícula: 23 μm).

El depósito por sputtering se realiza usando una máscara de papel adhesivo o pintura de Liquid Paper (agua, dióxido de Ti) depositada sobre la cara lateral o espesor de la pastilla, se recubre todo y luego se retira la máscara por fricción. Se depositan 3 capas de metal por lado, usando el modo automático ('cycle') del equipo que aplica 40 mA y deposita durante 5 min por cada descarga (en una atmósfera controlada de Argón) y se obtienen electrodos de igual diámetro que la pastilla.

El recubrimiento posterior con pintura de Ag tiene por objetivos darle mayor resistencia mecánica al rayado de la superficie depositada y mejorar el comportamiento en frecuencia de la constante dieléctrica de la muestra. Se ha observado que con electrodos provenientes sólo de sputtering, la superficie se raya, dañándolos en los ensayos vibratorios de medición del coeficiente piezoeléctrico (Berlincurt). La constante dieléctrica medida en estas condiciones decae fuertemente cuando la frecuencia de medición supera los 500 kHz, al mismo tiempo que crecen las pérdidas dieléctricas. Esta situación se resolvió al recubrir esos electrodos con pintura de Ag (ver sección 3.3). Se puede suponer que la combinación de ambos electrodos disminuye la resistencia eléctrica de contacto entre el cerámico y el metal (Ag) además de brindar un contacto mecánico más firme (o grueso) para la punta del piezómetro.

b) Poling o polarizado

Dado que en este trabajo se analizan cerámicos necesitamos realizar un polarizado o 'poling' para medir algunas de sus propiedades físicas como, por ejemplo, coeficientes piezoeléctricos, piroeléctricos, elastoópticos, electroópticos, etc.

El proceso consiste en aplicar un campo eléctrico suficientemente intenso para poder dar una polarización neta al material, mediante el alineamiento de los dominios ferroeléctricos. A tal efecto la muestra cerámica se introdujo en aceite de siliconas y mediante un soporte adecuado se aplicó un campo eléctrico estático durante unos 30 minutos a temperatura ambiente. El campo frecuentemente aplicado fue 2 kV/mm aunque se hicieron ensayos variando entre 500V y 3,5 kV. Este campo de poling debe superar en cierto múltiplo (3 a 5 veces) al campo coercitivo de la muestra para saturar la polarización. Durante el poling se midió permanentemente la corriente de

pérdida en el circuito de polarización de alto voltaje cc. Para asegurarse un buen resultado del poling se ha controlado que la corriente fuese nula, dentro de un límite inferior de detección de $1 \mu\text{A}$, durante los 30 minutos de duración del proceso.

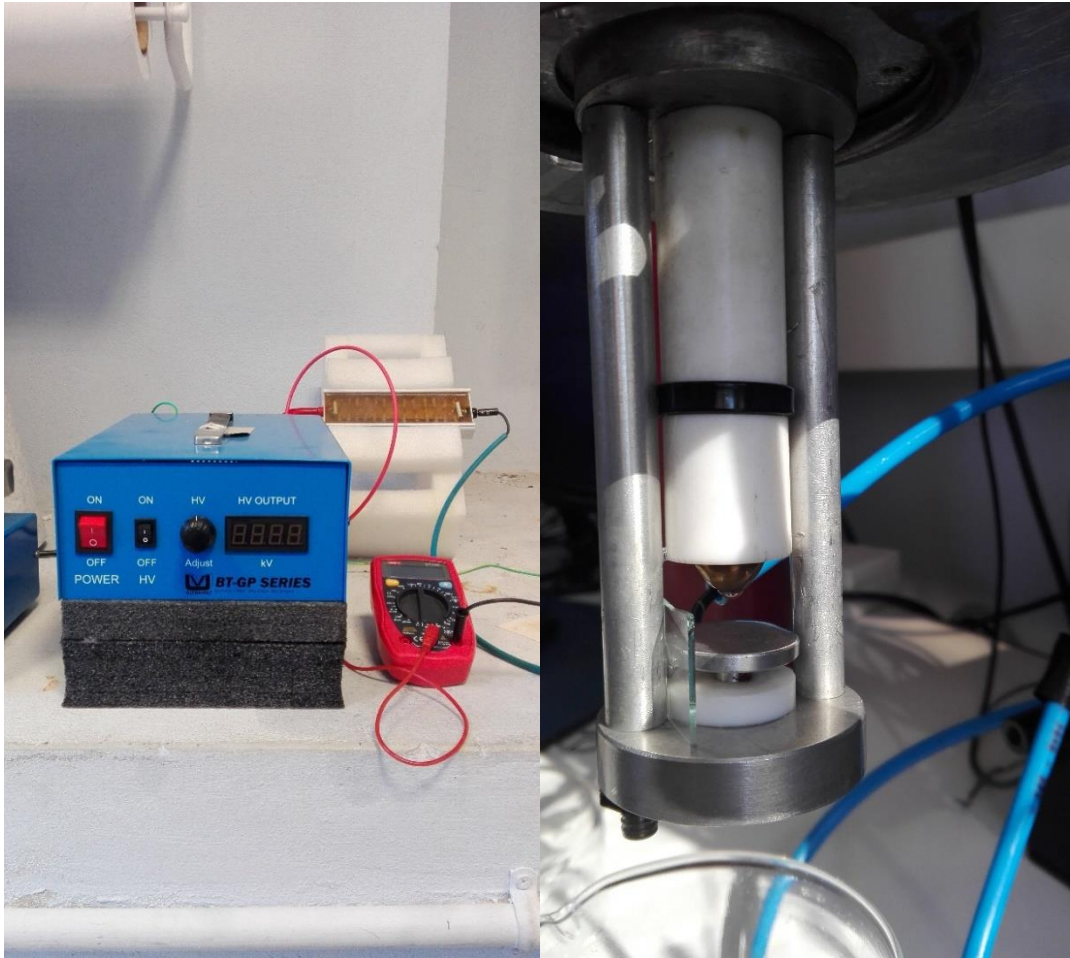


Figura 2.13. Equipo para poling de muestras cerámicas. [Izquierda] Fuente de alta tensión continua (30 kV), resistencia protectora ($39 \text{ M}\Omega$) y amperímetro a conectar en serie con el portamuestras. [Derecha] portamuestras para sumergir en aceite de siliconas, en el vaso de precipitado visible al pie de la figura.

2.9.2. Constante y pérdidas dieléctricas

Para medir la constante y pérdidas dieléctricas se utilizó un impedancímetro Quadtech 7600 Plus, un horno tubular casero (hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$) y un termómetro digital Uni-T UT803 (Fig. 2.14^a). Un programa (escrito en LabView) registró en pc la información de los parámetros eléctricos (C y $\tan \delta$, por ej.), frecuencia y temperatura de la muestra durante las corridas.

La mayoría de estas mediciones fueron realizadas con velocidad de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ por min (‘on heating’) y, en algunas ocasiones, se midió en proceso de enfriamiento natural apagando el horno (Fig. 2.14 b).

En otra serie de mediciones fue necesario trabajar en temperaturas bajo cero para lo cual se utilizó un criostato de fabricación casera, diseño propio de nuestro laboratorio, que se observa en la Fig. 2.15. Funciona con un baño externo de N_2 líquido y con N_2 gaseoso en su interior, para evitar la condensación de humedad del aire. Este equipo tiene también una resistencia calefactora con lo cual puede calentarse la muestra hasta $180^\circ C$ mientras se realizan las mediciones dieléctricas, por lo cual resultó muy adecuado para las mediciones dieléctricas en el rango $-120^\circ C$ a $180^\circ C$.



Figura 2.14 a. Vista general del equipo utilizado para mediciones dieléctricas. Impedancímetro Quadtech y multímetro Uni -T usado como termómetro digital junto con termocupla K.

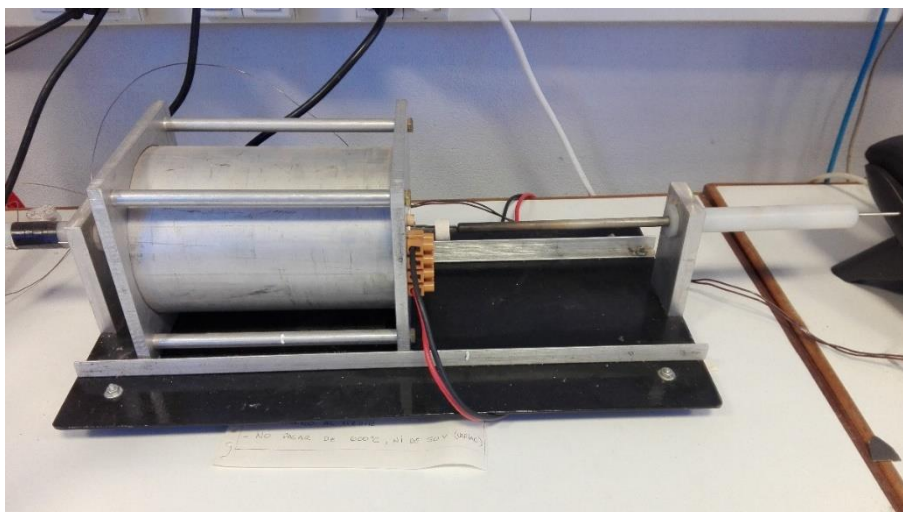


Figura 2.14 b. Horno tubular usado para medidas dieléctricas (hasta $800^\circ C$) con varillas de sujeción de muestra hechas de Inconel (súper-aleación de níquel-cromo apta para utilizar en altas temperaturas).



Figura 2.15. Crióstato casero que trabaja con N_2 líquido y trabaja entre $-120^\circ C$ y $180^\circ C$.

Los portamuestras utilizados sujetan la muestra por su propio peso (para mediciones en frecuencia sólo a temperatura ambiente) o mediante un resorte muy débil (horno tubular) o ajuste suave por tornillos (crióstato) para medir la constante dieléctrica en condiciones de tensión mecánica cero o sea libre para deformarse (*'uncampled'*).

2.9.3. Ciclo de histéresis

Las mediciones de ciclos de histéresis se efectuaron a través de un circuito de tipo Sawyer-Tower construido en nuestro laboratorio (Fig. 2.16). El equipo trabaja a 50 Hz y se puede variar el campo aplicado a la muestra mediante una fuente de voltaje sinusoidal de amplitud variable hasta 30 kV. Además cuenta con 4 capacitores de referencia de valores 0.01, 0.1, 1 y 10 μF que se seleccionan para ajustarse según las distintas capacidades de las muestras medidas (debe cumplirse que el valor del capacitor de referencia sea ~ 1000 veces superior al de la muestra bajo

estudio). La muestra se introduce en aceite de siliconas, como en el poling, para evitar ruptura dieléctrica del aire y descargas que dañen la muestra.

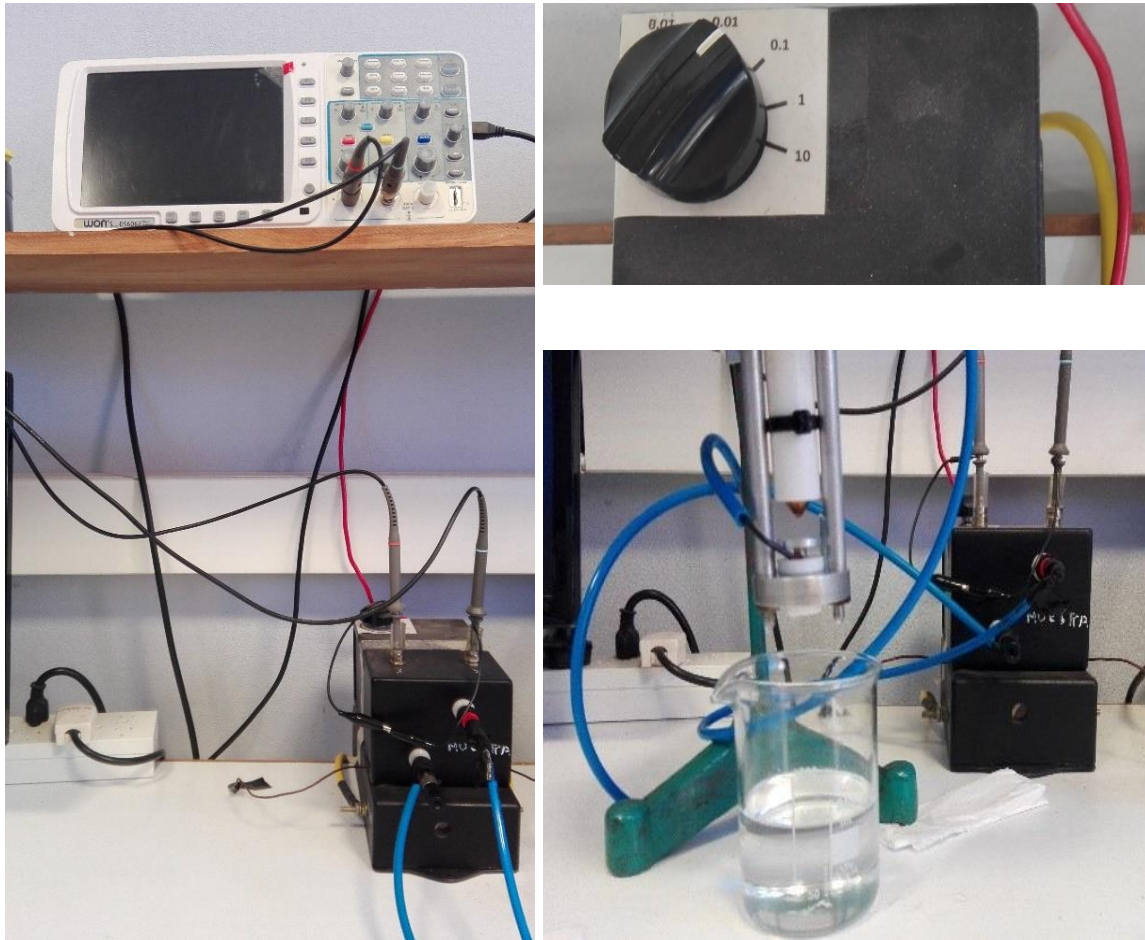


Figura 2.16. Equipo Sayer Tower para medición de ciclos de histéresis ferroeléctrica.

En una ocasión particular, se midieron ciclos de histéresis con fuente de tensión cc de frecuencia variable entre 0,1 y 60 Hz, para comparar y analizar diferencias con nuestro equipo de 50 Hz. Estas mediciones se realizaron en el laboratorio de Materiales Multiferroicos - UFSCar, a cargo de J. Eiras, en São Carlos, S. P., Brasil.

2.9.4. Medición de d_{33}

La medición del coeficiente piezoeléctrico d_{33} se realizó mediante un equipo comercial tipo Berlincourt (KCF technologies, mod. PM3001) que aplica sobre la muestra una fuerza constante de 0,25 N (mediante un tornillo en un cabezal de sujeción) y frecuencia 110 Hz (oscila la plataforma inferior de apoyo). El equipo se muestra en la Figura 2.17.



Figura 2.17. Piezómetro comercial usado para medir el coeficiente piezoeléctrico d_{33} .

En esta medición son cruciales los electrodos: se probaron electrodos depositados por sputtering de Au, Pt y Ag. Los de oro se desprendían fácilmente debido a la vibración mecánica y fricción en el contacto con las mordazas del piezómetro, con lo cual no resultaron aptos para la medición y fueron descartados. Los electrodos de Ag y Pt tuvieron mayor resistencia al desgaste por fricción pero sin embargo los valores del coeficiente piezoeléctrico eran bastante inferiores a los esperados según la bibliografía.

Al recubrir cualquiera de estos electrodos (Ag o Pt) con pintura de plata las mediciones fueron mejores. Habitualmente se usan electrodos de *pasta* de Ag, los cuales se untan sobre las caras del cerámico y se recocen unos minutos en temperaturas el orden de 600 – 800 °C. Estos electrodos de pasta tiene un espesor bastante mayor al depositado por sputtering lo cual mejora el acoplamiento entre la vibración de las mordazas del piezómetro y la muestra (la punta de las mordazas se incrusta levemente en el electrodo grueso). Esta vibración es la que produce cargas en la superficie del cerámico debido a que logra deformarlo (efecto piezoeléctrico directo) y esas cargas son recogidas por el piezómetro para evaluar el coeficiente d_{33} .

Debe destacarse que la *pasta* de plata es muy costosa (aprox. us\$ 3000 por 250 g, Ted Pella) por lo cual se procedió a probar con *pintura de escamas* de Ag (Electroquímica Delta) para recubrir los electrodos delgados de Ag, depositados previamente por sputtering. De esta forma se logró una buena adherencia entre la superficie de la muestra y la pintura gruesa de Ag, al mismo tiempo que se mejoró el acoplamiento de las vibraciones del piezómetro y la cerámica.

2.10. Referencias.

- [1] T. Yamamoto, Am. Ceram. Soc. Bull. 71, (1992) 978.
- [2] G. Arlt, Ferroelectrics. 104, (1990) 217.
- [3] K. Patil. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials-Combustion Synthesis, Properties and Applications (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2008).
- [4] C. Carter and M. Norton, Ceramic Materials: Science and Engineering (Springer, 2007).
- [5] W. Bonner and G. Zydzik, J. of Crystal Growth. 7, (1970) 65.
- [6] T. Ring, Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis (Chapter- II, PP. 81, 1985).
- [7] M. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering (Second Edition, 2003).
- [8] A. Jonscher, Journal of Physics D: Applied Physics. 32, (1999) 57.
- [9] M. Lines and A. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. (Clarendon Press, Oxford, 1977).
- [10] L. Kong, T. Zhang, J. Ma, F. Boey. *Progress in Materials Science* 53 (2008), 207–322.
- [11] Stojanovic B, Jovalekic C, Vukotic V, Simoes A, Varela J. Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate. *Ferroelectrics* 319 (2005):65–73.

Capítulo 3

Optimización de parámetros para síntesis de muestras cerámicas

En este capítulo se describen los estudios realizados para determinar las condiciones óptimas para la síntesis de los cerámicos, investigando: tiempos de molienda de polvos precursores y calcinados, temperaturas adecuadas para calcinado y sinterizado, confección de electrodos, uso de líquidos dieléctricos aislantes para mediciones en alta tensión, etc. El objetivo fue poner a punto las técnicas de fabricación y caracterización de los mismos, trabajando en este caso con muestras de BZT ($\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$) y BCZT ($\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$). Se muestra que las propiedades eléctricas de las cerámicas de BCZT son muy sensibles a los parámetros utilizados en el método de preparación, en particular, al grado de molienda del polvo calcinado. Se investigó además el efecto del MnO_2 como aditivo en la síntesis de BCZT, mostrando que la adición de una pequeña cantidad de este óxido mejora las propiedades eléctricas de material.

3.1. Estudio comparativo de cerámicos de BZT y de BCZT.

3.1.1. Síntesis y caracterización morfológica y estructural de cerámicos de BZT y BCZT.

Los primeros estudios apuntaron a determinar la temperatura de calcinación adecuada en las muestras de $\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$ (*designado* BZT05) y el efecto del tiempo de molienda de alta energía de los polvos, entre 1 y 4 h, sobre la calcinación. A tal fin, se analizaron los espectros de rayos X de los polvos molidos y tratados térmicamente en diferentes condiciones. Los resultados se muestran en la Figura 3.1, los cuales corresponden a tiempos de molienda de alta energía de 0, 1, 2 y 4 h y calcinación a 1200°C por 2h.

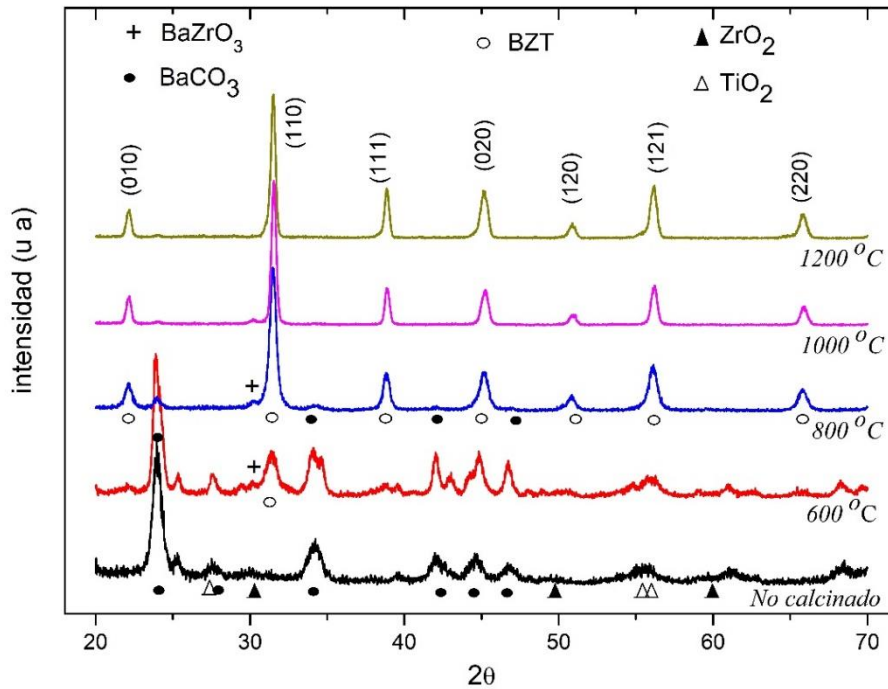


Figura 3.2. b) DRX de polvos molidos durante 4 h en función de la temperatura de calcinado.

Las Figuras 3.3 a) y b) muestran los resultados de análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG) sobre una mezcla de precursores molidos por 1 y 4 h, respectivamente, sometidos a un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, lo cual permite seguir la evolución térmica del BZT durante la síntesis.

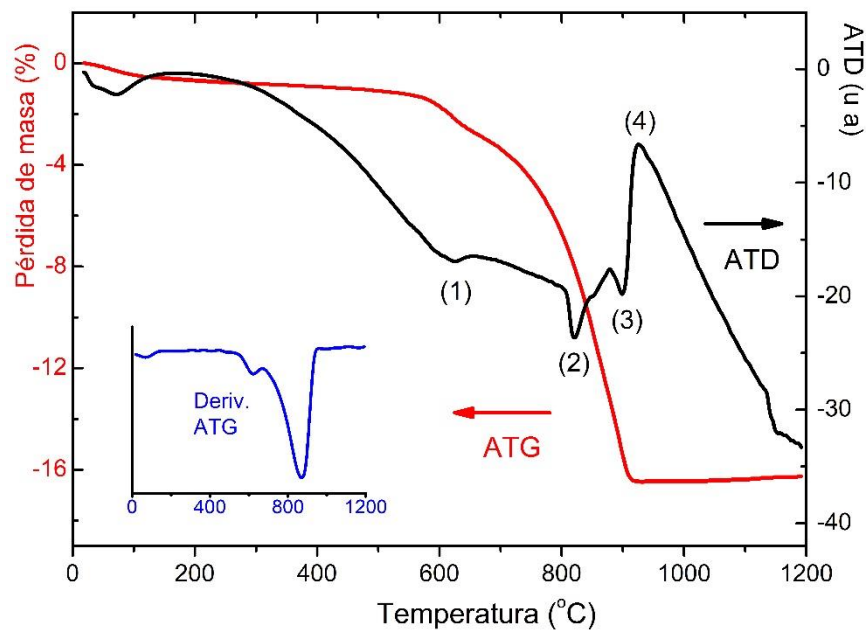


Figura 3.3. a). Curvas ATD-TG de polvo de BZT molido por 1 h (velocidad de calentamiento 10 °C/min, peso de muestra = 30.158 mg).

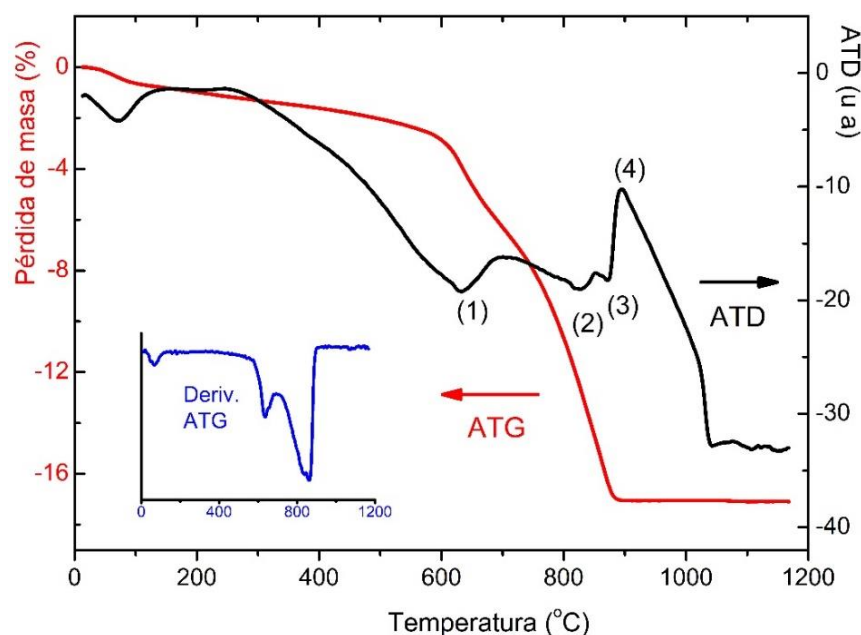
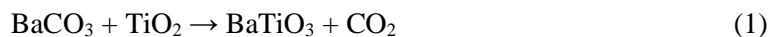
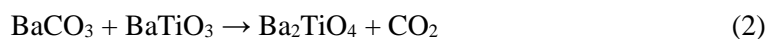


Figura 3.3. b). Curvas ATD-TG de polvo de BZT molido por 4 h (velocidad de calentamiento 10 °C/min, peso de muestra = 28.135mg).

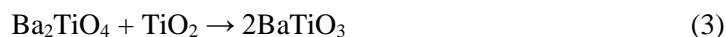
Se observan tres picos endotérmicos (designados como (1), (2) y (3)) en ambas curvas. Los primeros dos picos conllevan pérdidas de peso asociadas mientras en el último no se ve pérdida alguna. Los picos (1) y (2) corresponden a las reacciones de descomposición del BaCO_3 y síntesis de BaTiO_3 [1, 2], incluyendo la formación de una fase transitoria de Ba_2TiO_4 . Las reacciones son las siguientes:



donde la emisión de CO_2 causa la primera pérdida de peso notada en la curva TG (alrededor de 600 °C), luego



donde también hay pérdida de peso por emisión de CO_2 y finalmente



la cual no tiene pérdida de peso asociada. Comparando ambas figuras, vemos que el pico (1) es más ancho y profundo en la Fig. 3.3b lo cual indica un mayor desarrollo de la reacción 1 en la muestra molida por 4h y concuerda con la mayor pérdida de masa (casi el doble) observada en la curva TG. Este comportamiento también es coherente con dos hechos: la menor profundidad del pico (2) en la fig. 3.3b ya que se ha descompuesto más carbonato y, por otro lado, con los difractogramas de 800 °C (Figs. 3.2 a) y b)) donde se ve claramente que hay menos BaCO_3 remanente en la muestra molida durante 4h.

Debe notarse que la formación de la fase de Ba_2TiO_4 ocurre en el rango de temperaturas entre 600 °C y 900 °C debido a la naturaleza difusiva de esa reacción [1]. El pico (2) en la Figura 3.3a es bastante angosto ya que superpone la transición alotrópica del BaCO_3 (en 827 °C) [3] con la reacción (2). Comparando con la Fig. 3.3b, notamos que este pico no es tan profundo ya que la

transición es ocultada por la deformación de la red inducida por el mayor tiempo de molienda. Por otra parte, en esta figura, se ve un incremento en la velocidad de pérdida de masa (observar la derivada de la curva TG en el recuadro) motivado por las mayores reactividad de los polvos y cinética de la reacción. Además, la pérdida de masa finaliza en 885 °C en la muestra BZT-4h y en 920 °C para la BZT-1 h. Revisando los gráficos de ATD, notamos que sólo la reacción (3) podría presentarse desde estas temperaturas hasta el máximo de la joroba (4). Esta temperatura define entonces la síntesis del BaTiO₃ tras finalizar todas las reacciones descriptas. Berbenni et al. [4] encontraron un plateau final en su curva TG en 730 °C aplicando molienda de alta energía durante 159 h sobre polvos de BZT. Nuestros resultados y los de Berbenni indican que la cristalización comienza a menores temperaturas si se entrega más energía desde la molienda (analizando la temperatura donde finaliza la pérdida de masa). En otras palabras, los polvos adquieren mayor reactividad al incrementar el tiempo de molienda debido a su menor tamaño de partículas y mayor área superficial. Comparando el final de la joroba (4) en ambas curvas de ATD concluimos que la muestra molida por 4h cristalizó completamente a 1040 °C mientras que la molida por 1h parece haberlo logrado a 1200 °C. Finalmente, observando ambas figuras, podemos esperar que el Ba₂TiO₄ y el BZT coexistan solamente en muestras calcinadas en el rango de temperaturas [700 - 900 °C].

Posteriormente se prepararon polvos de Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O₃ (BCZT) tomando como referencia parámetros de tratamiento ya establecidos en el estudio de la síntesis del BZT. Las Figuras 3.4 y 3.5 muestran los espectros de rayos X del BCZT y la deconvolución de picos característicos.

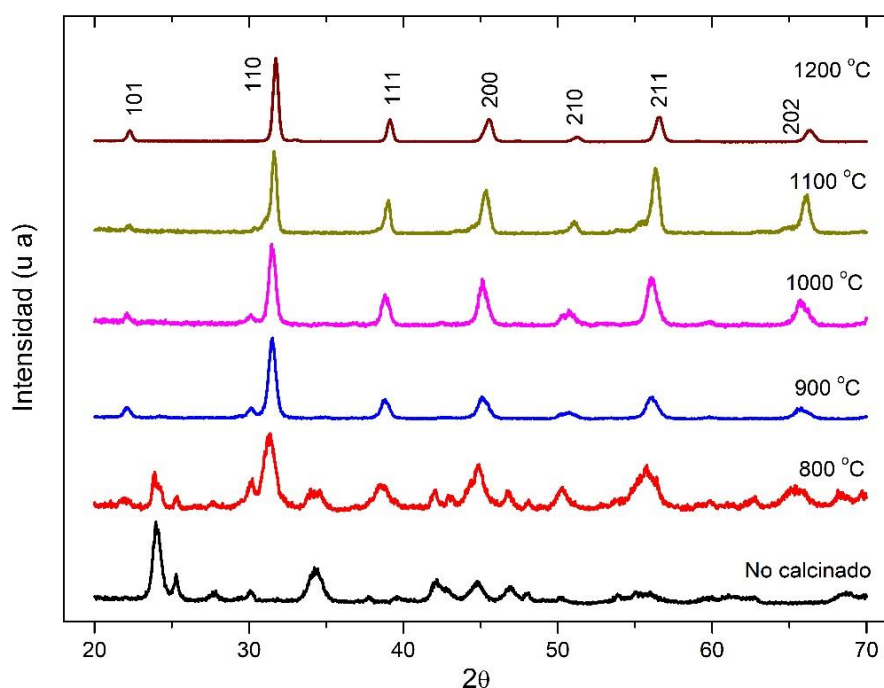


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de polvos molidos (4h) de BCZT, sin calcinar y recocidos por 2h desde 800 a 1200 °C.

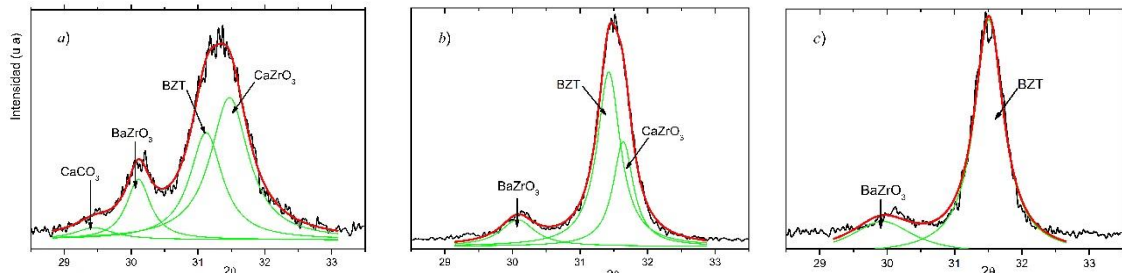


Figura 3.5. Picos (110) de polvos de BCZT calcinados en: a) 800, b) 900 y c) 1000 °C. En trazo de color negro se presentan los datos experimentales y en línea roja la curva de ajuste mediante funciones multi Lorentzianas.

El ensayo de ATD-TG se muestra en la Figura 3.6 y no presenta grandes diferencias con respecto al de BZT, ya mostrado en la Figura 3.3b.

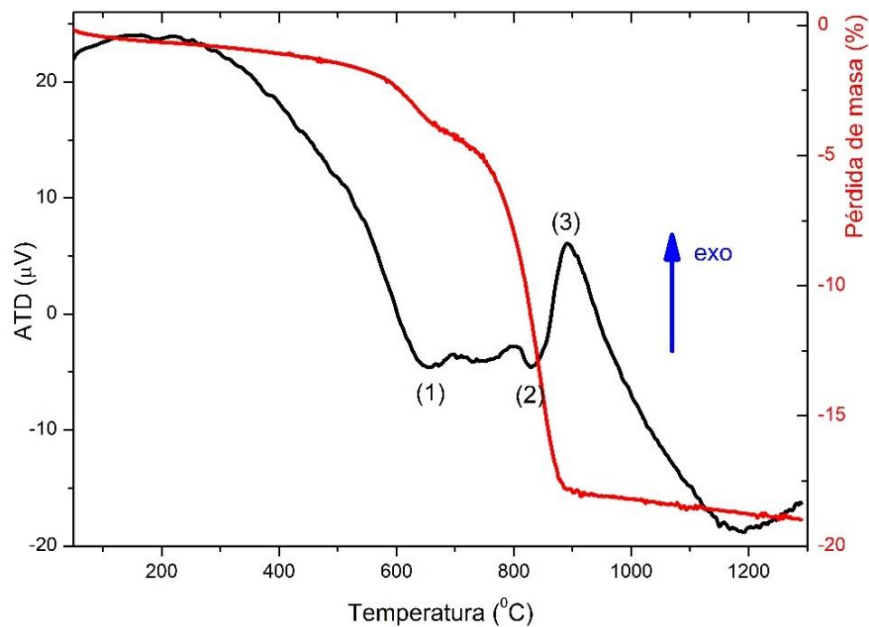


Figura 3.6. Curvas de ATD y TG de polvos de BCZT molidos por 4 h. No se observan diferencias destacables con respecto a las correspondientes a polvos de BZT (revisar Fig. 3.3b)

Para determinar una correcta temperatura de sinterizado se analizaron las dilatométrías de ambos materiales y se muestran comparativamente en las Figuras 3.7.

BZT

Las curvas de contracción lineal y su derivada con respecto a la temperatura ($(\Delta L/L_0)/dT$) para una muestra de BZT, ambas en función de la temperatura, se observan en la Figura 3.7a). La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y se usó atmósfera de aire. La primera contracción entre 750 °C y 900 °C indica aglomeración de polvo durante el sinterizado debido a procesos que ocurren dentro de los aglomerados y entre ellos [5]. La densificación luego se incrementa

abruptamente ($\sim 20\%$) en el rango $1250\text{ }^{\circ}\text{C} - 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de estos datos, se eligieron los valores de temperaturas $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ como los adecuados para el sinterizado de los cerámicos.

Cabe destacar que una prueba de sinterización a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando crisoles de Alúmina de densidad moderada (algo porosos), mostró un resultado sorprendente. La pastilla se fundió y difundió dentro del crisol. Esto llevó a utilizar una lámina de Pt como soporte para las pastillas en el horno de sinterización en temperaturas superiores a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

BCZT

Debido a nuestros resultados de cristalización en BZT (*Fig. 3.2b*), las muestras de BCZT se prepararon a partir de polvos calcinados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ buscando optimizar la temperatura de calcinación. La dilatometría en BCZT efectuada hasta $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, realizada con los mismos parámetros ya descritos, muestra un máximo de la derivada de la curva de contracción en $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de este dato, se eligieron temperaturas de trabajo entre 1200 y $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para sinterizar las pastillas, por la posibilidad de que existiera fase líquida en el punto de máxima velocidad de contracción.

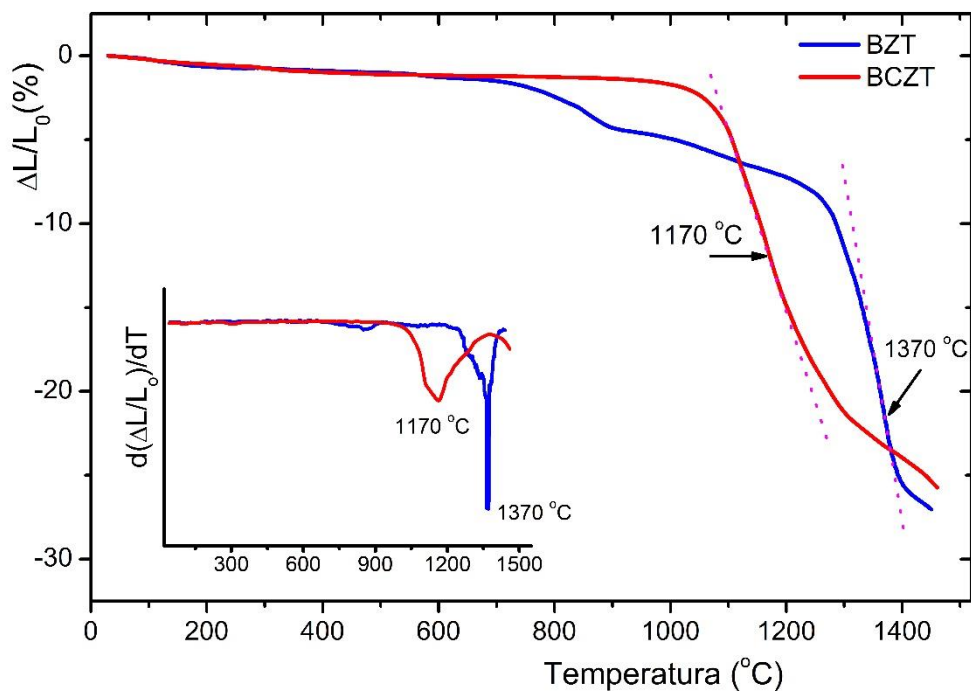


Figura 3.7. Dilatometría lineal de muestras de BZT y BCZT (velocidad de calentamiento $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en atmósfera de aire).

La morfología superficial se ha analizado mediante SEM y al comparar ambos tipos de cerámicos se nota un grano muy pequeño en BZT comparado con los de BCZT.

En la Figura 3.8a se aprecia un tamaño promedio de grano de 250 nm para cerámicos de BZT sinterizados a $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h, lo cual indica que los granos no crecieron durante el sinterizado con respecto al tamaño inicial de los cristalitos en lo polvos (ver Fig. 3.8b). Sin embargo se observa una cierta porosidad en las micrografías debida presumiblemente a evaporación rápida de binder y/o

inhomogeneidad residual en la forma de los cristalitas calcinados. En verdad, si los cristalitas calcinados son irregulares en su formato, previos al prensado, se observará una mayor porosidad en el cerámico ya sinterizado.

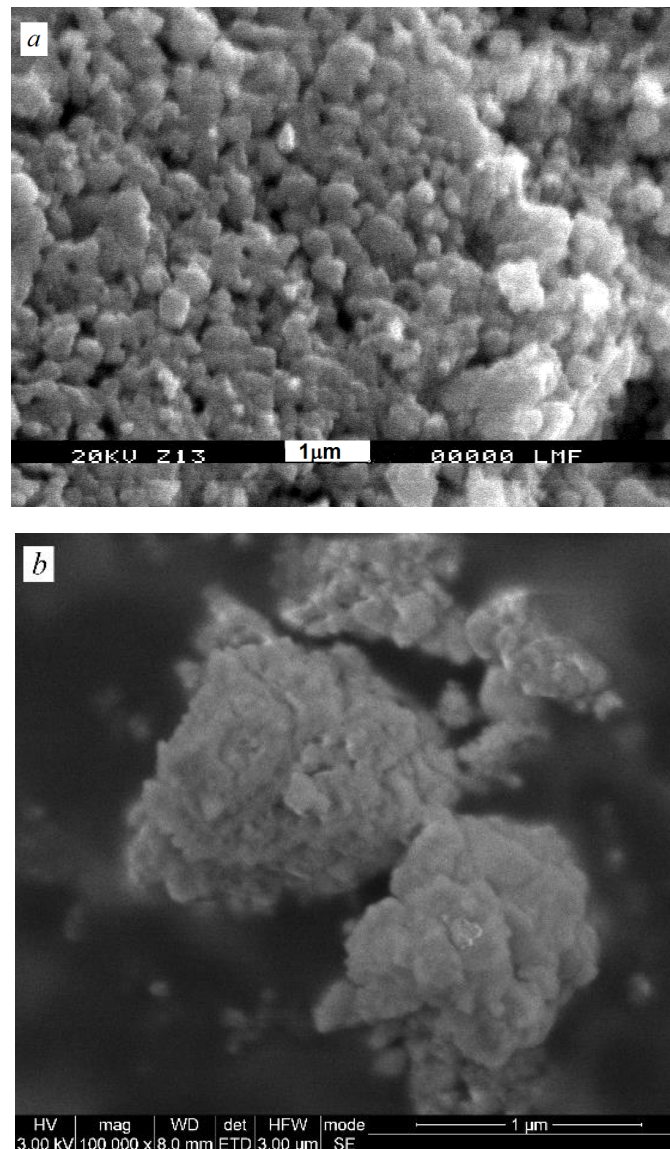


Figura 3.8. a) SEM de cerámicos de BZT sinterizados a 1350 °C, b) HRSEM de polvos molidos por 4h.

En las imágenes SEM de pastillas de BCZT (Fig. 3.9 a y b) se observa sinterizado con fase líquida (aspecto de granos ‘derretidos’ con bordes de grano indefinidos) casi sin crecimiento de grano ($\sim 1\mu\text{m}$) en todas las temperaturas del rango [1250 - 1350 °C] y diferentes tiempo de permanencia en horno, con excepción del sinterizado a 1400 °C por 2h. En esta temperatura, el tamaño de grano aumentó significativamente (5-15 μm) y los bordes de grano están muy bien definidos, sin presencia de fase líquida. Además se observa una mejor densificación dada la ausencia de poros apreciables (Fig. 3.9 c y d).

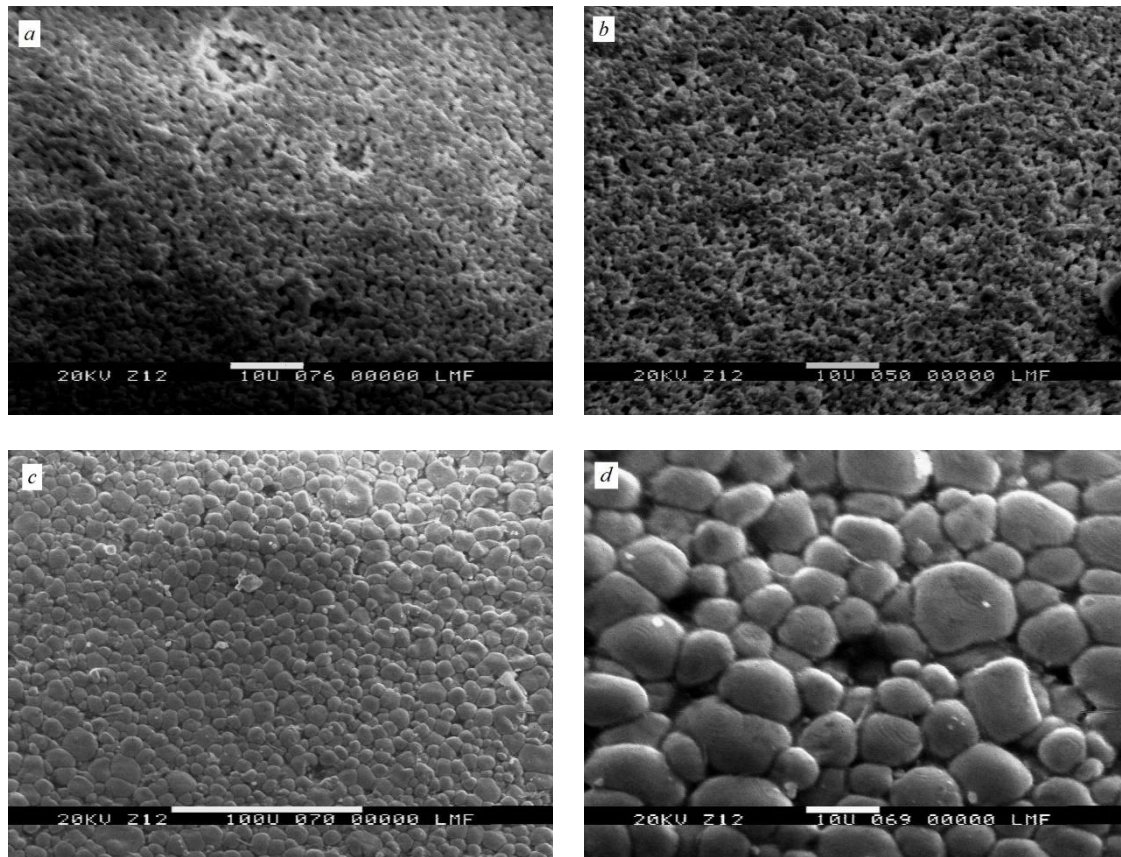


Figura 3.9. Imágenes SEM de cerámicos de BCZT sinterizados durante: a) 1h en 1250 °C, b) 2h en 1300 °C, c) y d) 2h en 1400 °C. (Todas las imágenes son de 2000x excepto la 9c correspondiente a 500x).

Debe destacarse que al preparar las muestras de BCZT se hizo un mejor control de aplicación del binder. En el caso del BZT se usó una barbotina conformada por alcohol con el binder disuelto en ella (~ 200 ml de solución) lo cual imponía un mal control de relación binder vs peso polvo (el binder flotaba y no se mezclaba con el polvo, tras decantar un tiempo suficiente). Para mejorar esto, se aplicó la solución de alcohol y binder (6% P/V) en gotas, con relación 3% en peso con respecto al polvo, ahora de BCZT. Este procedimiento permitió un empaquetamiento más denso de los cristalitos previos al sinterizado y una mejor sinterización facilitando la difusión y provocando así un mayor crecimiento de grano.

En resumen, debemos resaltar el hecho de que se buscó optimizar parámetros para la fabricación de estos cerámicos y por tal motivo se calcinó a 800 °C y sinterizó a temperaturas de 1350 – 1400 °C. En el caso de BZT no sinterizó bien en 1350 °C y mejoró notablemente a 1400 °C aunque resultaron cerámicos de moderada densidad y bajo tamaño de grano. Al agregar más elementos en la composición (Ca en cerámicos de BZT) pudo verse que el material se densifica mejor y crece el grano, ya que se reduce la temperatura de sinterizado (1400 °C en este caso, Figura 3.7b). Además debe notarse el breve tiempo de sintering, 2h, lo cual avala el hecho de que se ha facilitado el sinterizado.

3.1.2. Caracterización dieléctrica y ferroeléctrica de ambos cerámicos.

Como era de esperar, los valores de constante dieléctrica y pérdidas son mejores en la muestras de BCZT como consecuencia del mayor tamaño de grano, ya descrito en la sección anterior. Todo esto proviene de las mejoras implementadas en la preparación de estas muestras, derivadas del aprendizaje logrado en la fabricación de nuestras cerámicas pioneras de BZT.

La temperatura de sinterizado tiene una influencia significativa sobre las propiedades dieléctricas de las muestras de BZT como se ve en la Figura 3.10. El comportamiento de la constante dieléctrica con la frecuencia [1 kHz - 1 MHz] es similar en ambas muestras (sinterizadas a 1350 °C y 1400 °C) pero sus valores son siempre mayores para la segunda, sinterizada a 1400 °C que es la única mostrada. En el recuadro se muestra en detalle la comparación entre ambas muestras en el rango 1 kHz - 10 kHz. Además se aprecia que las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) de ambas muestras decrecen con la frecuencia en ese rango, siendo menores las de la sinterizada a 1400 °C. Esto se debe a una mayor densificación (menos porosidad) esperada en la muestra sinterizada a mayor temperatura.

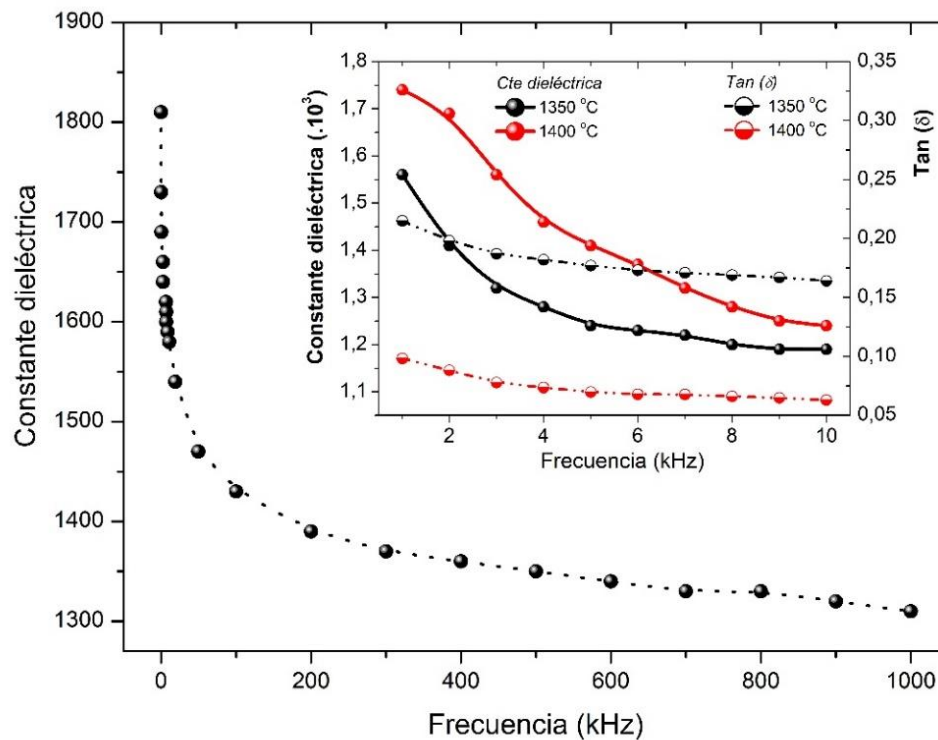


Figura 3.10. Constante dieléctrica en función de la frecuencia para BZT sinterizado en 1400 °C. Recuadro: zoom para el rango [1-10 kHz]. Notación: círculos llenos: cte dieléctrica y círculos semi-llenos: pérdidas dieléctricas. Negro; muestras tratadas a 1350 °C y rojo: muestras tratadas a 1400 °C

En la Figura 3.11 se ve el efecto de diferentes temperaturas de sinterizado sobre la dependencia de la constante dieléctrica en función de la frecuencia de cerámicas de BCZT. En el rango mostrado (1 kHz a 100 kHz), en todas las muestras, hay muy poca variación de ϵ_r con la frecuencia. Sin embargo, el valor de la constante dieléctrica varía significativamente con el tiempo de sinterizado.

La muestra tratada en 1250 °C por 3h muestra un valor 1,5 veces mayor que la sinterizada por una hora en esa misma temperatura. Además, la constante dieléctrica se incrementa con la temperatura de sinterización, en particular, la constante de la muestra sinterizada en 1400 °C (2h) es cuatro veces mayor que la de una muestra sinterizada en 1250 °C por una hora. Este hecho concuerda con lo visto en las fotos SEM, donde se ve que la estructura final de las cerámicas de BCZT está optimizada.

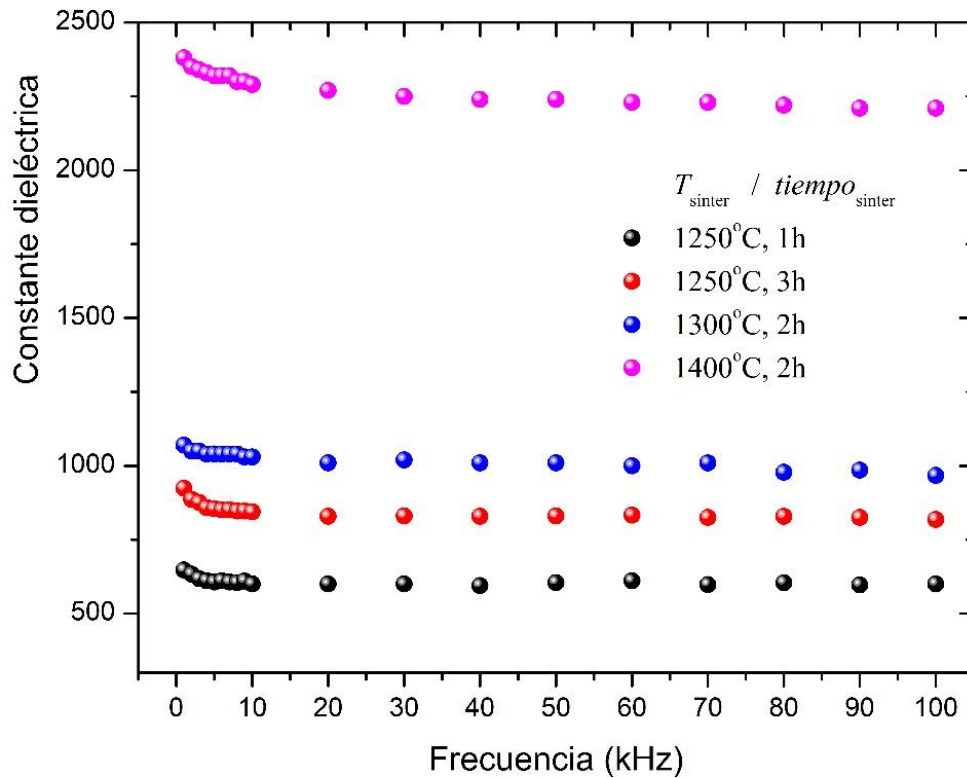


Figura 3.11. Dependencia de la frecuencia para la constante dieléctrica de muestras de cerámicas de BCZT, sinterizados bajo diferentes tratamientos térmicos

La Figura 3.12a muestra la evolución de la constante dieléctrica con la temperatura de un cerámico de BZT (sinterizado a 1400 °C), donde la tres curvas corresponden a mediciones en 10, 50 y 100 kHz. Se destacan las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal (O-T) en ~60 °C y tetragonal-cúbica (T-C) en ~125 °C) evidenciadas en los cambios abruptos de la constante dieléctrica, lo cual es el comportamiento ferroeléctrico típico de este material [6 – 8].

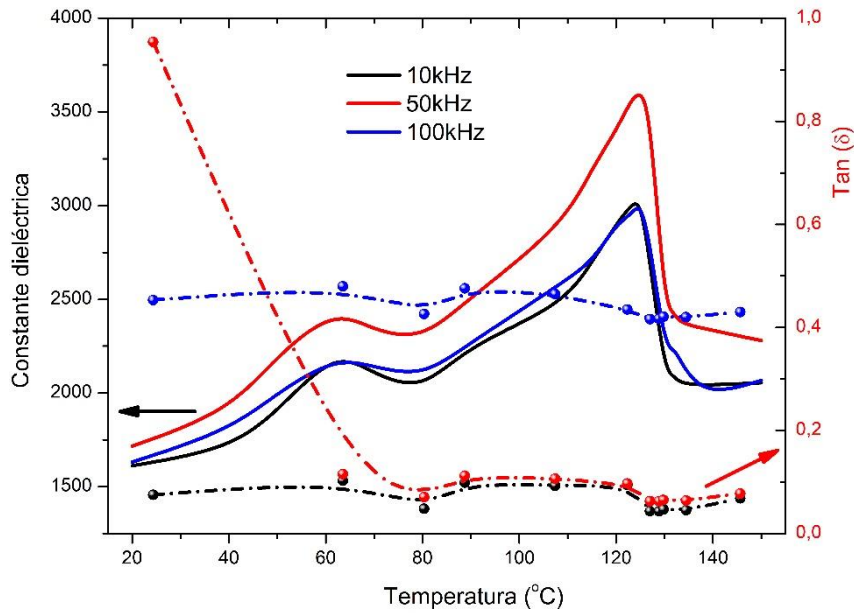


Figura 3.12 a. Evolución de la constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas con la temperatura y frecuencia de E aplicado, para cerámicos de BZT05 sinterizados a 1400°C.

Por otra parte, no se observa corrimiento de la temperatura de Curie T_C con la frecuencia del campo eléctrico, lo cual acuerda con un ferroeléctrico normal, no relaxor.

Se puede notar también que T_C aumenta ligeramente con la temperatura de sinterizado de la pastilla (Figura 3.12b). Más aún, la transición O-T (~ 60 °C) es más evidente en la muestra sinterizada a 1400 °C.

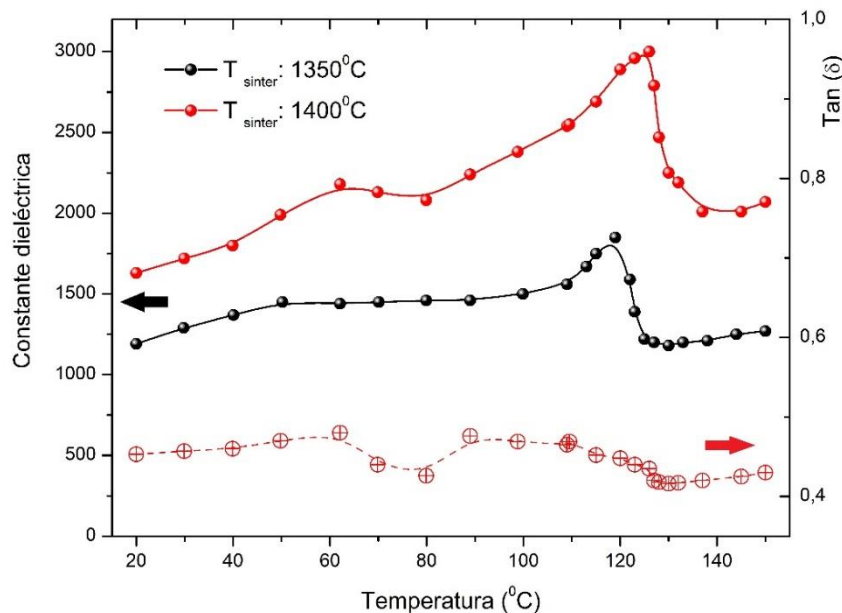


Figura 3.12 b. Efecto de la temperatura de sinterizado de una pastilla de BZT sobre el comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura de medición. Se muestra también la evolución de las pérdidas dieléctricas (eje de la derecha) para la pastilla sinterizada a 1400 °C. Frecuencia de medición: 100 kHz.

En cuanto al valor de las pérdidas dieléctricas se mantienen bastante constantes pero en un valor un orden de magnitud por encima de lo esperado en estos materiales. Veremos más adelante, que los valores de pérdidas para nuestras cerámicas rondan valores del rango [0,02 - 0,04]. En este caso, los resultados pueden atribuirse a la baja calidad de las pastillas obtenidas, principalmente por su baja densidad y presencia de poros, además del bajo tamaño de grano logrado y la observación de cierta cantidad de fase líquida en el sinterizado final (granos ‘amorfizados’).

El ciclo de histéresis medido en 50Hz y temperatura ambiente para dos cerámicos de BZT (sinterizados en las dos diferentes temperaturas ya indicadas) se muestra en la Figura 3.13. Se aprecia el comportamiento típico de un ferroeléctrico normal aunque su polarización no está totalmente saturada. La muestra sinterizada a 1400 °C alcanza una polarización remanente (P_r) de $\sim 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y tiene un campo eléctrico coercitivo (E_c) de alrededor de 2,5 kV/cm, mientras el cerámico sinterizado a 1350 °C presenta menores valores en estos parámetros.

La saturación de la polarización no se pudo lograr debido a fallas de aislación del aceite de siliconas y/o bajo coeficiente de ruptura dieléctrica de la muestra cerámica. Nótese que la tensión aplicada fue inferior a 1 kV/mm.

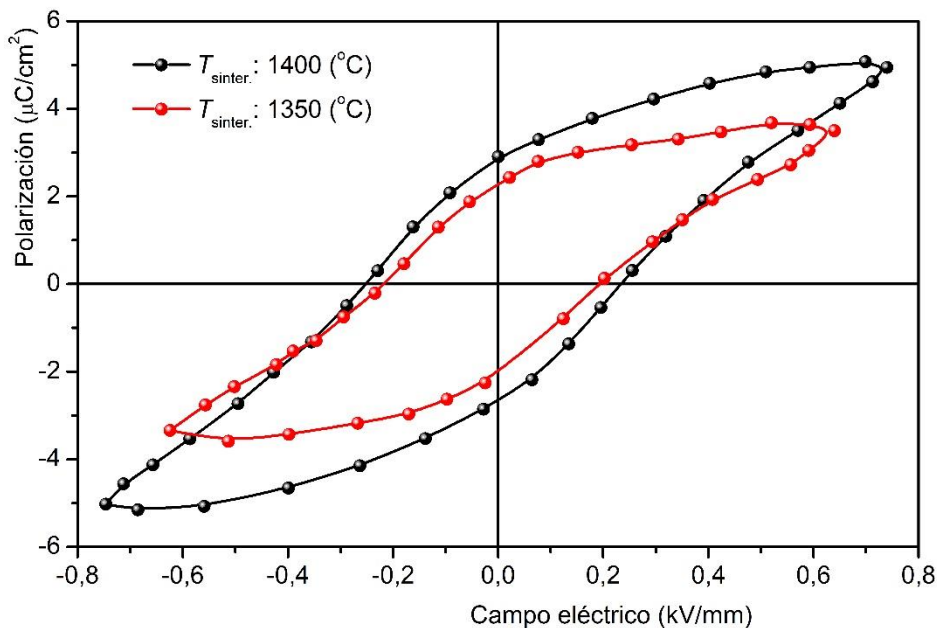


Figura 3.13. Polarización versus campo eléctrico aplicado para cerámicos de BZT sinterizados a 1400 °C, medidos en 50 Hz y temperatura ambiente.

En el caso de cerámicos de BCZT, se pudo aplicar mayor voltaje sobre la muestra (hasta 2 kV/mm) debido a su mayor coeficiente ruptura dieléctrica y se alcanzó una saturación completa del momento dipolar eléctrico. Los valores de P_r y E_c obtenidos en temperatura ambiente fueron 5,7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 3,7 kV/cm, respectivamente. Además, al incrementar la temperatura se pudo apreciar el esperado cambio de área del lazo de histéresis, con una disminución suave de la polarización remanente, conforme nos aproximamos a la fase paraeléctrica. En particular, el valor de P_r en 80 °C es 2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ver Figura 3.14).

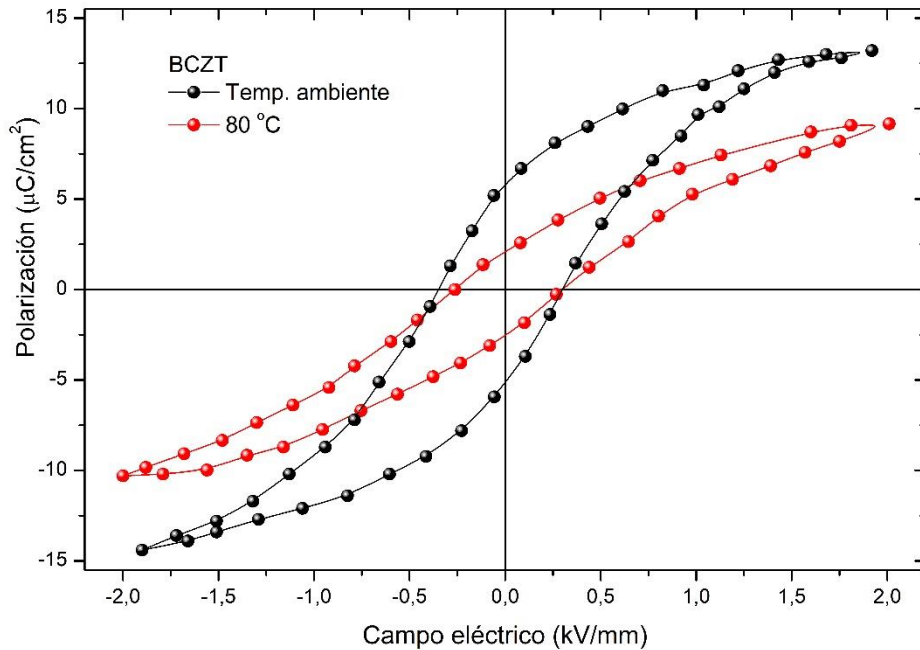


Figura 3.14. Ciclo para BCZT en temperatura ambiente y $80\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Adición de una ayuda para el sinterizado: MnO_2 e influencia de la molienda post calcinado.

3.2.1. Efectos de la adición de una ayuda para el sinterizado: MnO_2 .

Para analizar el efecto de adición de dopantes en pos de disminuir la temperatura de sinterización se agregó MnO_2 en las siguientes proporciones: 0,25, 0,5, 0,75 y 1 % en peso en los polvos de BCZT y se sinterizaron pastillas en temperaturas de 1400 y 1500 $^\circ\text{C}$.

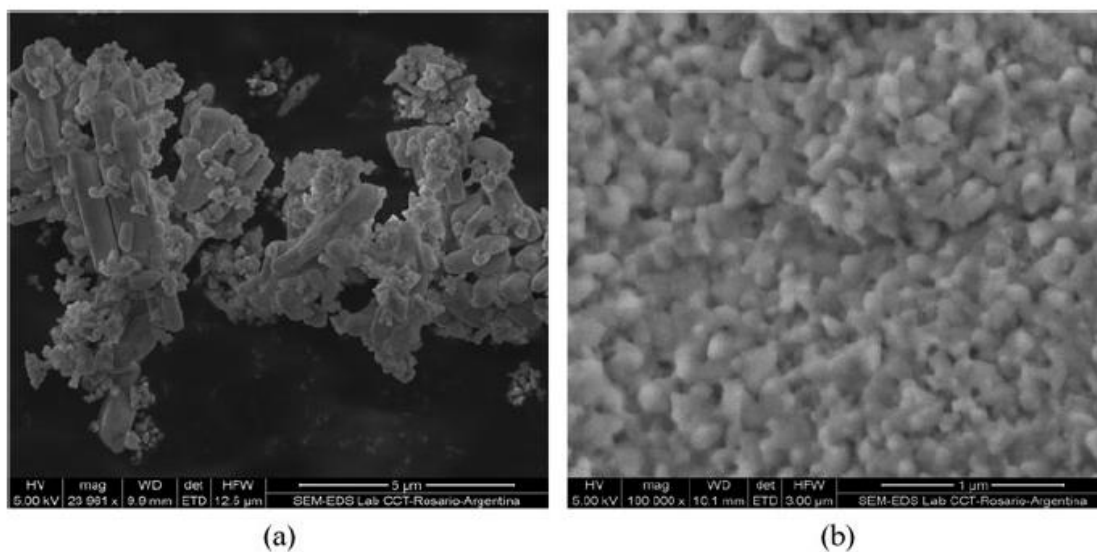
Es para destacar que en estas pastillas no se usó binder porque el polvo era muy fino por haber tenido muchas horas de molienda (unas 24 h de molienda en seco antes de calcinar). Por esta razón, las pastillas sinterizadas a 1400 $^\circ\text{C}$ quedaron porosas y/o frágiles y se arruinaron en el proceso de medición de ciclo de histéresis debido a ruptura dieléctrica o se fracturaron durante mediciones de coeficiente piezoeléctrico, al oscilar mecánicamente. Podemos suponer que si hubiéramos usado binder se habría observado un efecto de reducción de la Temperatura de sinterización; no obstante se observó claramente que las propiedades dieléctricas mejoran con un ligero dopado en las pastillas sinterizadas a 1500 $^\circ\text{C}$.

3.2.1.1. Caracterización morfológica y estructural.

En las Figuras 3.15 y 3.16 se observan las fotografías SEM y difractogramas de rayos X de los polvos puros (sin dopaje de MnO_2) durante diferentes etapas del proceso de molienda. La mezcla de precursores sin moler se caracteriza por picos de difracción agudos debido a su buena cristalinidad y gran tamaño de partículas. La vista panorámica (Fig. 3.15 *a*) de estos polvos muestra partículas alargadas de BaCO_3 ($3 \mu\text{m}$ de longitud) junto con partículas más isotrópicas de menor tamaño correspondientes a los óxidos. Después de una molienda de 24 h (velocidad 600 rpm), las partículas adoptan un tamaño menor y más homogéneo (Fig. 3.15 *b*). Esta reducción se refleja también en los espectros de rayos X, donde los picos se ensanchan y reducen su intensidad (ver Fig. 3.16 *a*) comparados con los de la muestra no molida. Se puede notar que no aparecen picos de la estructura perovskita del BCZT en el difractograma del polvo molido durante 24 h. Esta es una característica de los mecanismos de reacción mecano-química de mezclas de carbonatos y óxidos, donde se forma un complejo amorfo de carbonato que se descompone sólo tras un largo tiempo de molienda [9].

Después de calcinar a 1250°C por 4h, se obtiene una única fase de BCZT con un espectro de difracción de rayos X bien desarrollado (Fig. 3.16 *b*). En la Figura 3.15 *c* se ve una imagen SEM de los polvos calcinados de BCZT donde se advierten muchas partículas ligadas por cuellos de sinterización. Tras moler por 24 h, los picos de difracción se ensancharon notoriamente y redujeron su intensidad (Fig. 3.16 *c*) indicando que el tiempo de molienda impacta sobre el refinamiento del tamaño de partícula y rompe los cuellos de sinterización (Fig. 3.15 *d*).

Además aparecen algunos picos secundarios en el difractograma de la muestra molida 24 h luego de calcinada (Figs. 3.15 *d* y 3.16 *c*) lo que indica que la molienda excesiva degrada el cerámico de BCZT ya obtenido tras calcinar solamente.



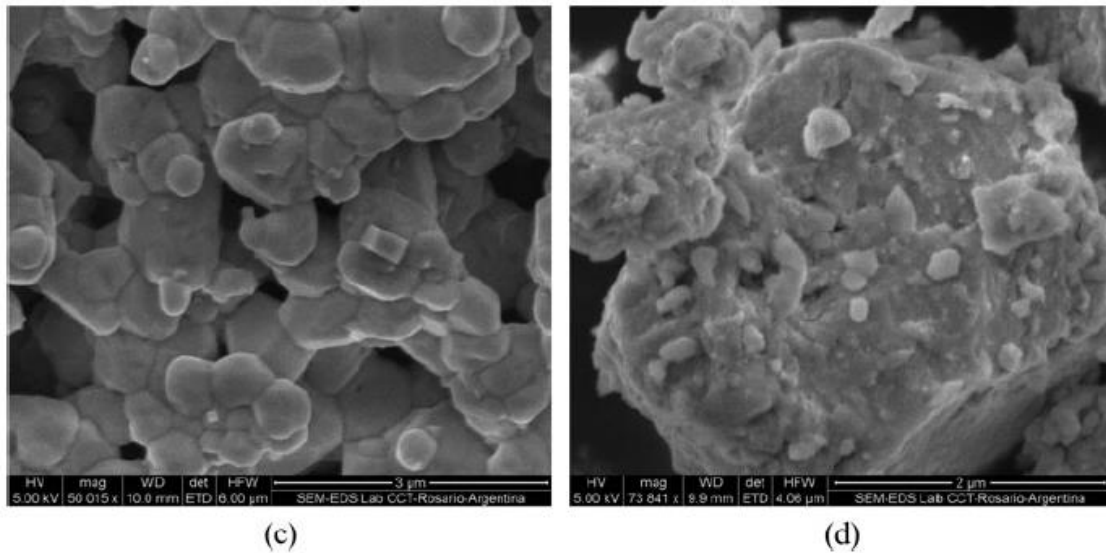


Figura 3.15. Fotografías de SEM de polvos de BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 y ZrO_2 : (a) no molidos, (b) molidos durante 24 h, (c) luego del calcinado y (d) molidos nuevamente por 24 h luego de calcinar.

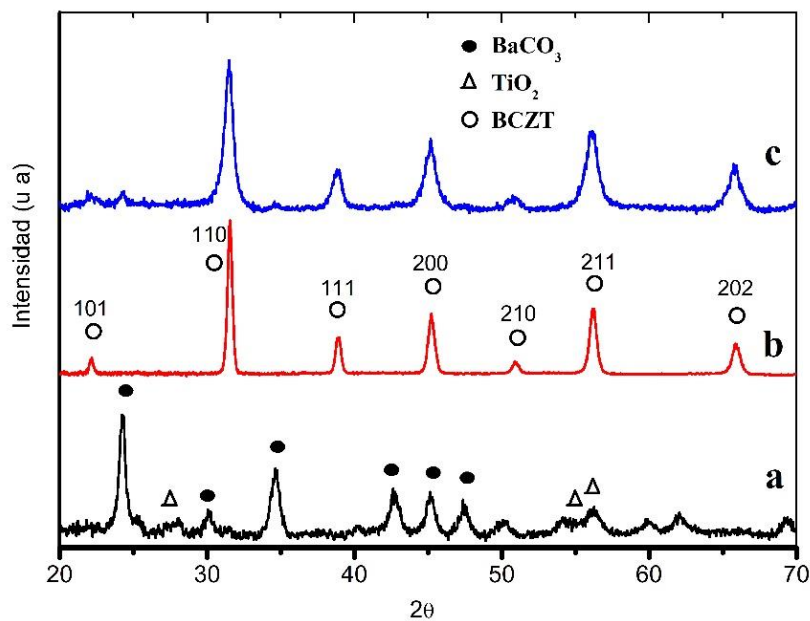


Figura 3.16. Difractogramas de rayos X de polvos de BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 y ZrO_2 : a) molidos por 24 h, b) luego del calcinado a 1250°C y c) nuevamente molidos por 24 h, luego de calcinar.

Para investigar los efectos de MnO_2 como ayuda de sinterizado se agregaron diferentes cantidades de este óxido (en el rango 0 a 1,5 % molar) a los polvos calcinados. Luego éstos se molieron durante 24 h (velocidad 250 rpm) y fueron prensados (200 MPa) para hacer pastillas con forma de discos. La Figura 3.17 muestra los espectros de rayos X de los cerámicos de BCZT (dopados con Mn y puro) sinterizados a 1500°C . Se puede apreciar una fase única perovskita en casi todas las muestras y se puede concluir que el Mn se incorpora a la estructura de la red cristalina

(o va a los bordes de grano) puesto que no se aprecian picos de fases secundarias en las cerámicas dopadas.

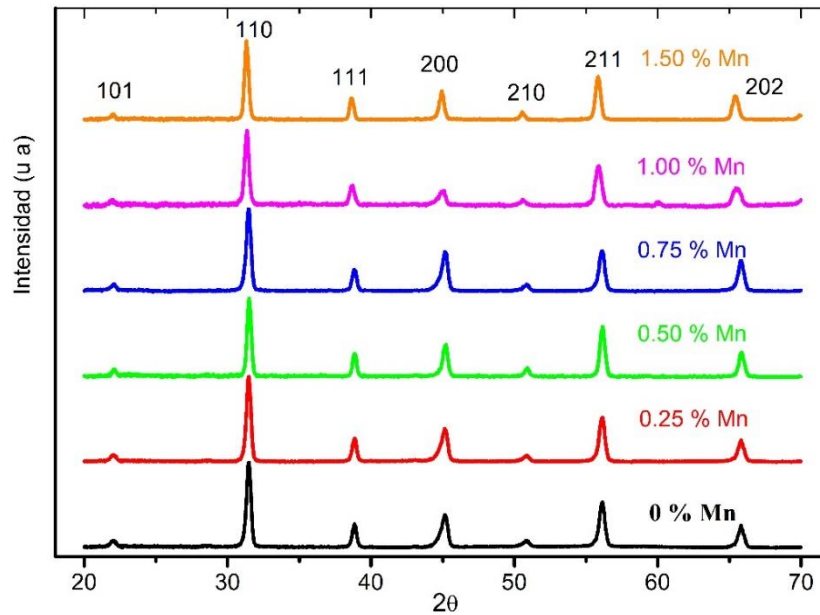


Figura 3.17. Difractogramas de rayos X de pastillas cerámicas de BCZT puro y dopado con Mn.

También se sinterizaron pastillas de BCZT dopados con Mn a 1400°C por 2h. En la Figura 3.18 se muestran los difractogramas de rayos X de los mismos. Se puede notar que se presentan fases secundarias acompañando la estructura perovskita dominante. Esos cerámicos muestran inhomogeneidades en su estructura, con abundante presencia de pequeños cubos dispersados sobre granos bien conformados los cuales se supone que son fases segregadas a consecuencia de excesiva energía entregada en la molienda post calcinado. Esta afirmación se basa en analogías con estudios nuestros de composición (EDS), realizados en cerámicos similares y que se describen en una sección posterior de esta tesis (sección 3.3).

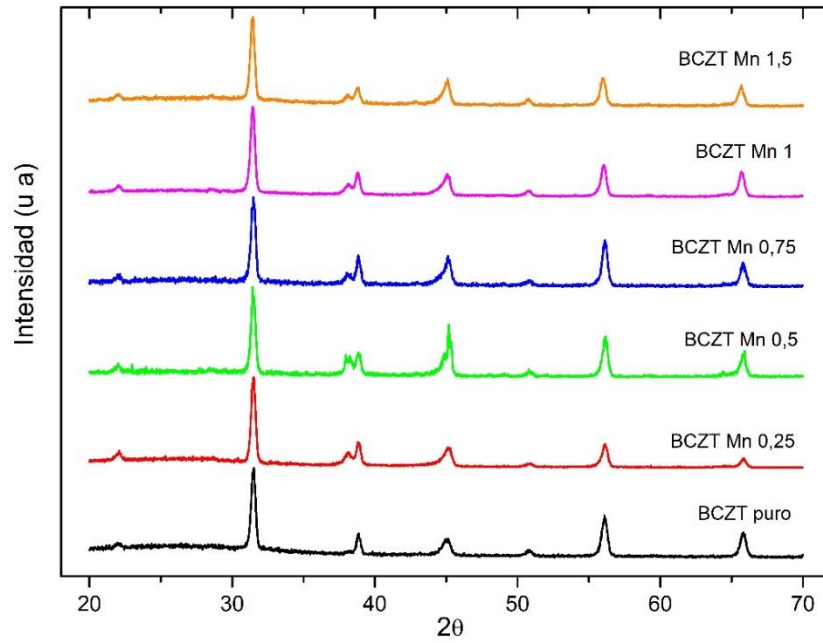
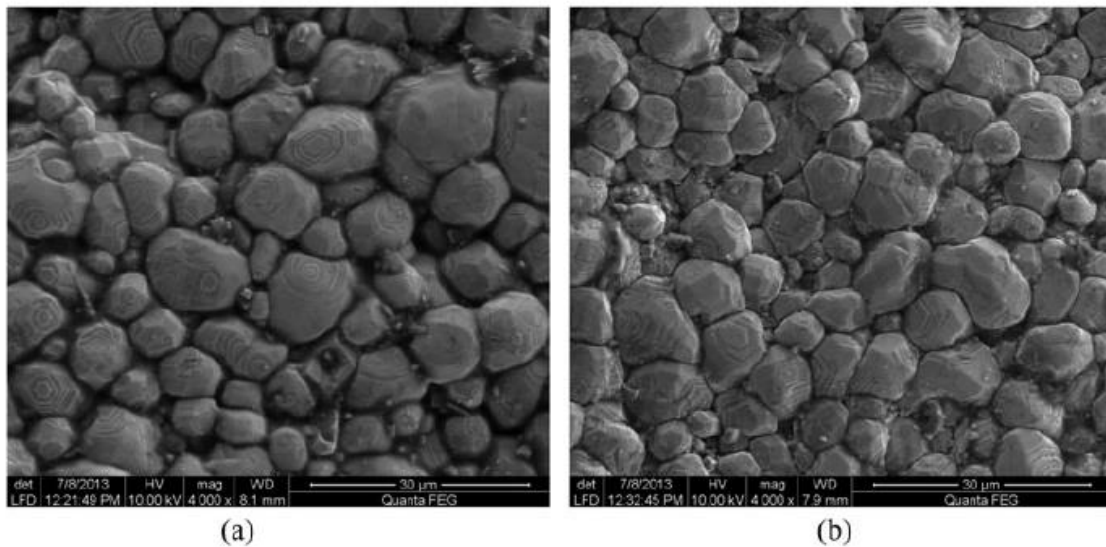


Figura 3.18. Difractograma X del conjunto de muestras de BCZT pura y dopadas con Mn, sinterizadas a 1400°C por 2 h.

La Figura 3.19 presenta imágenes SEM de las muestras pura (a) y de los cerámicos de BCZT dopados al 0,25% (b), 0,5% (c) y 0,75% (d).



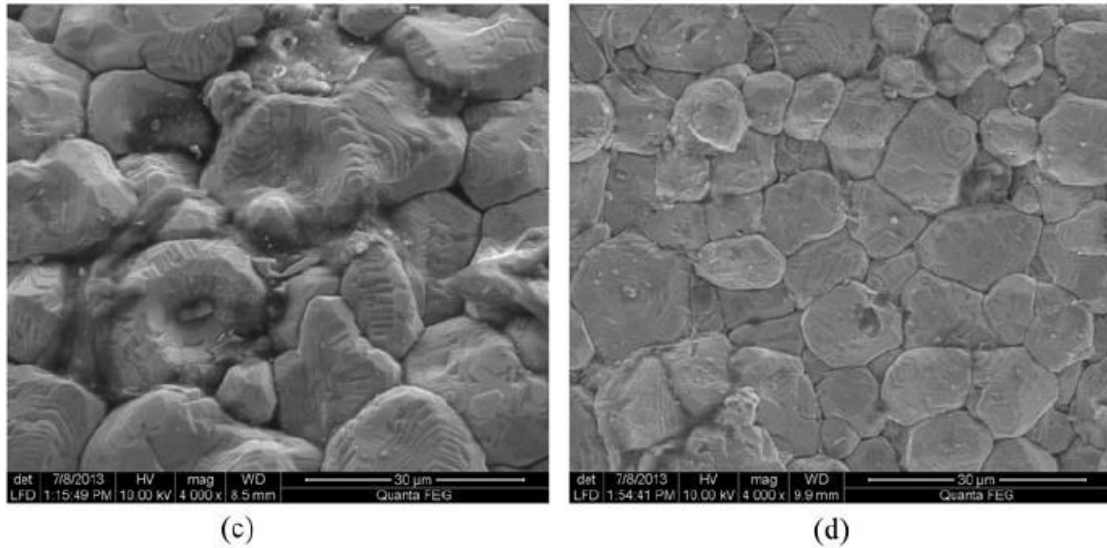
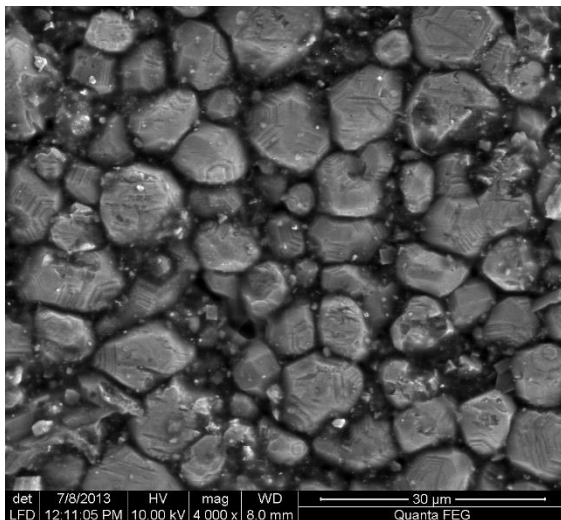


Figura 3.19. Imágenes de SEM de cerámicos de BCZT puro y dopados con Mn: (a) puro, (b) 0,25%, (c) 0,5% y (d) 0,75%, todos sinterizados a 1500 °C.

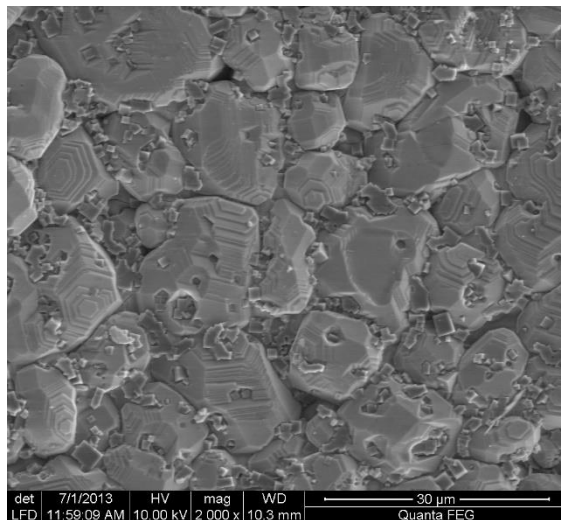
Claramente el agregado de pequeñas cantidades de MnO_2 (0,25 y 0,5%) favorece la coalescencia de los granos, la cual promueve su crecimiento. Sin embargo, el exceso de MnO_2 ($x > 0,5\%$) suprime el crecimiento del grano como se ve en la fig. 3.19 d). Una posible explicación es que la concentración de Mn al exceder un cierto límite de solubilidad inhiba el crecimiento de grano debido a la acumulación del exceso de iones de Mn en los bordes de grano [10].

A continuación, en la Figura 3.20 se comparan las muestras sinterizadas a 1400 y 1500 °C a través de su morfología superficial ‘as grown’ obtenida por SEM.

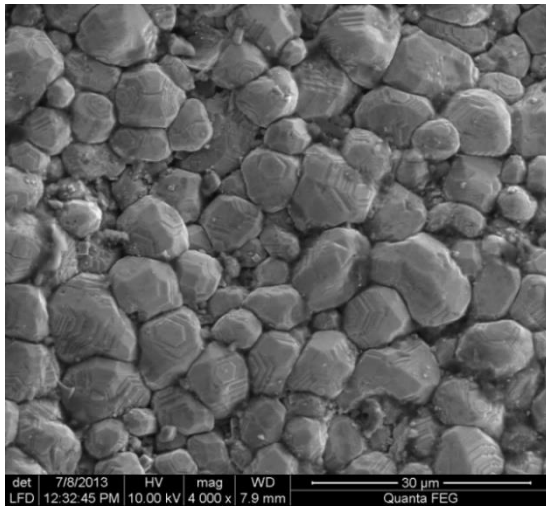
a) BCZT 1500°C – puro



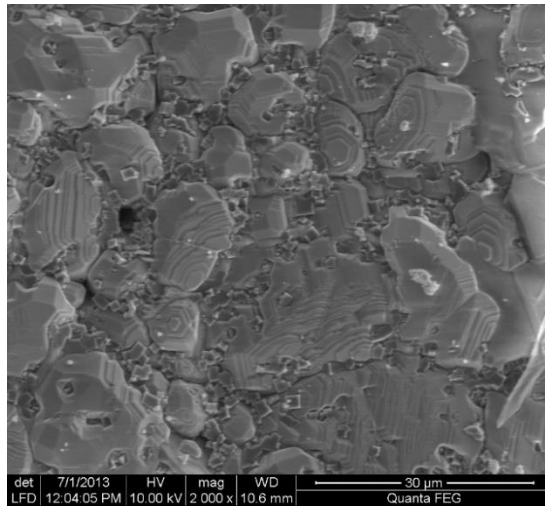
b) BCZT 1400°C – 0% MnO_2



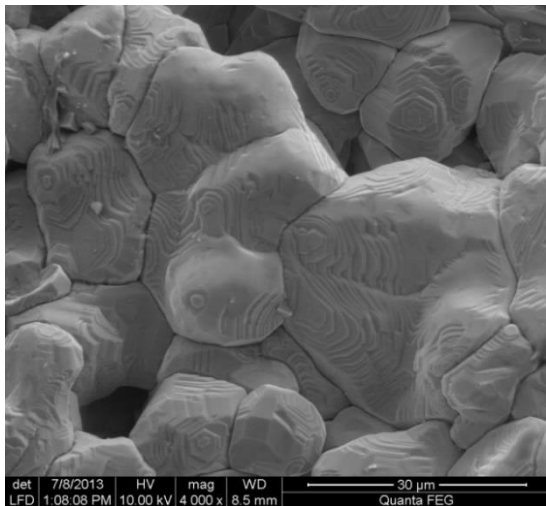
c) BCZT 1500°C – 0,25% MnO₂



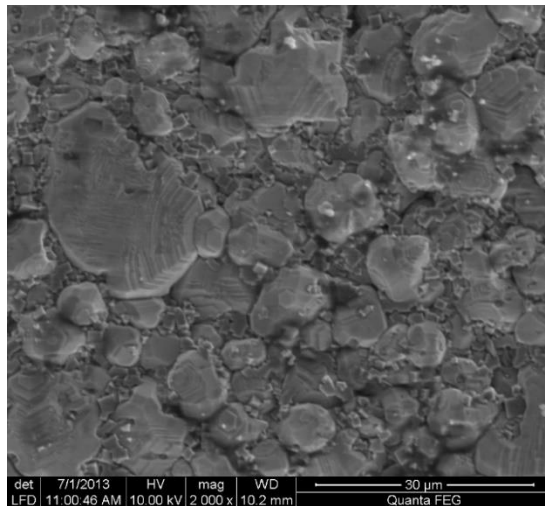
d) BCZT 1400°C – 0,25% MnO₂



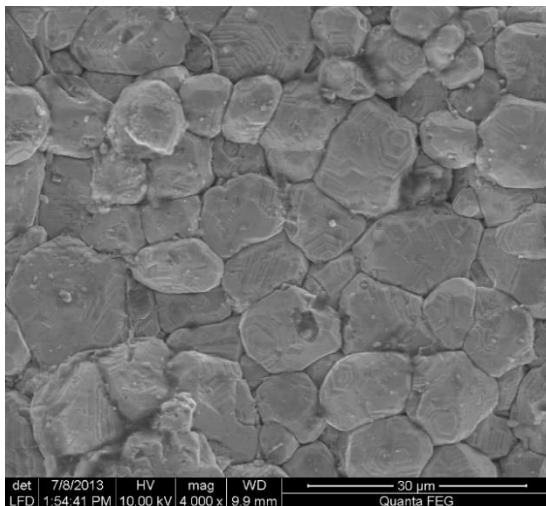
e) BCZT 1500°C – 0,5% MnO₂



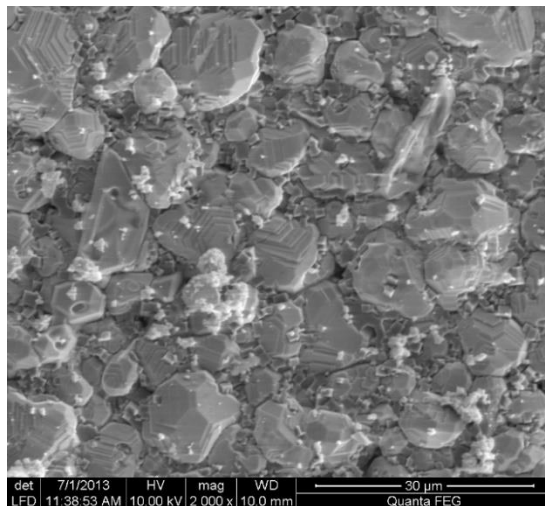
f) BCZT 1400°C – 0,5% MnO₂



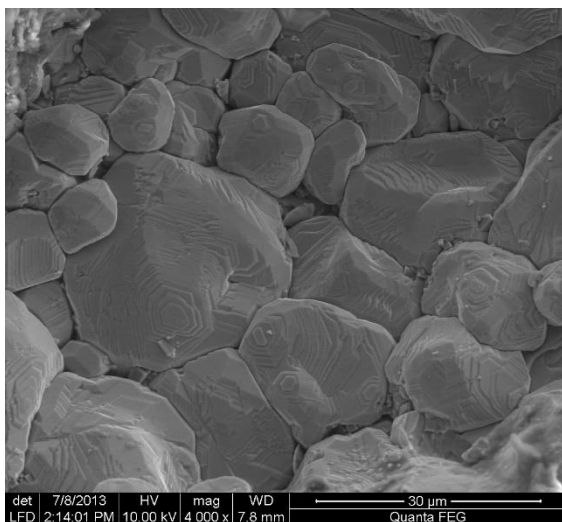
g) BCZT 1500°C – 0,75% MnO₂



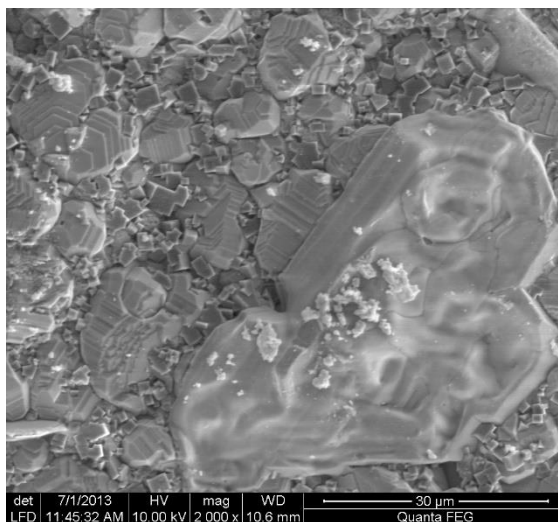
h) BCZT 1400°C – 0,75% MnO₂



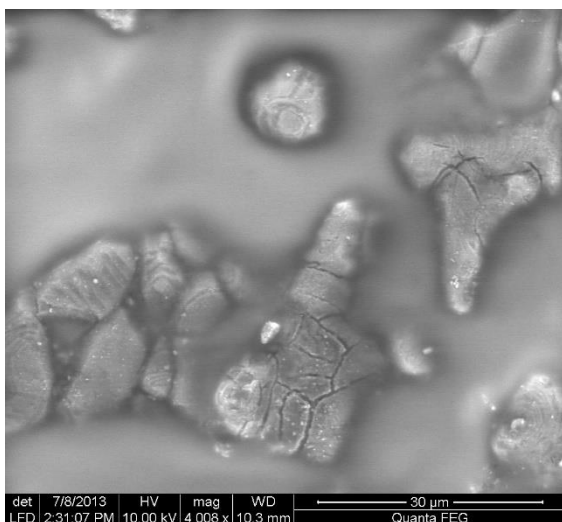
i) BCZT 1500°C – 1% MnO₂



j) BCZT 1400°C – 1% MnO₂



k) BCZT 1500°C – 1,5% MnO₂



l) BCZT 1400°C – 1,5% MnO₂

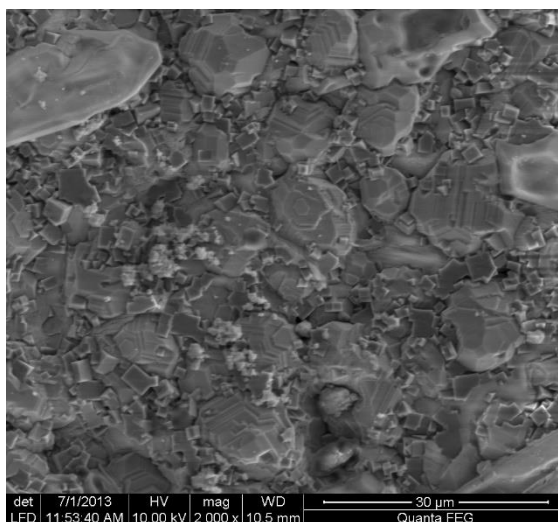


Figura 3.20. Comparación de muestras de BCZT puras y dopadas sinterizadas a 1400 y 1500 °C.

En el caso de las muestras sinterizadas a menor temperatura se ve que, en todas las composiciones, aparecen muchos cubos pequeños sobre granos de hábito normal que se supone que tienen composición diferente a la del BCZT diseñado, como se ha mencionado recientemente en la página anterior. Más aún, al aumentar la concentración del dopante parece aumentar la cantidad de fase secundaria (cubitos) y aparecen zonas amorfas que parecen estar fundidas (se las observa como un velo que cubre granos normales en las dos últimas fotos). Esto indicaría que se ha excedido el límite de solubilidad de Mn en la estructura perovskita para esa temperatura de sinterizado.

En las muestras tratadas a 1500 °C parece que estos cubos han sido reabsorbidos en el grano normal ya que desaparecieron.

Por otro lado, la muestra de mayor concentración de Mn (Mn 1,5 %, 1500 °C) no se pudo focalizar lo cual se debe a que se cargaba con los electrones incidentes del haz del equipo SEM. Debe destacarse que estas fotografías fueron tomadas sin recubrimiento de sputtering sobre los

cerámicos (que no son conductores) y esto es una dificultad que requirió una minuciosa puesta a punto con el grado de vacío y tensión de trabajo en la cámara de medición.

3.2.1.2. Caracterización dieléctrica.

La caracterización dieléctrica de las pastillas sinterizadas a 1400 °C no se incluye en este trabajo porque se presentaron fallas en la adherencia de los electrodos y en la rigidez dieléctrica del material debido a su porosidad. El reporte que sigue corresponde entonces a cerámicas sinterizadas a 1500 °C.

La dependencia de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas con la frecuencia del campo eléctrico aplicado, medidas a 17 °C, se presentan en la Figura 3.21. Se destaca que no hay prácticamente diferencia entre la pastilla de BCZT pura y la dopada al 0,25% mientras que la constante dieléctrica (ϵ_r) decrece considerablemente al aumentar el dopaje. Sin embargo, la muestra dopada al 1% muestra un fuerte incremento de ϵ_r . Es interesante remarcar que el agregado de MnO_2 reduce notoriamente la dispersión en frecuencia de ambas, constante y pérdidas dieléctricas. Estos resultados indican que el dopaje con Mn frena el desarrollo de vacancias de oxígeno; un posible mecanismo podría ser el siguiente: el ion Ti^{+4} es poco estable químicamente y se transforma fácilmente en Ti^{+3} mediante la reacción $Ti^{+4} + \frac{1}{2}O_O^x \rightarrow Ti^{+3} + \frac{1}{2}V_O^{\bullet}$ [11]. Durante el sinterizado, la difusión de los iones Mn^{+4} promueven la oxidación de iones Ti^{+3} ($Mn^{+4} + Ti^{+3} \rightarrow Mn^{+3} + Ti^{+4}$) y esto disminuye la concentración de vacancias de O. En cerámicos de BZT, también se ha observado también una mejora similar de las pérdidas dieléctricas debida al dopaje con Mn [11].

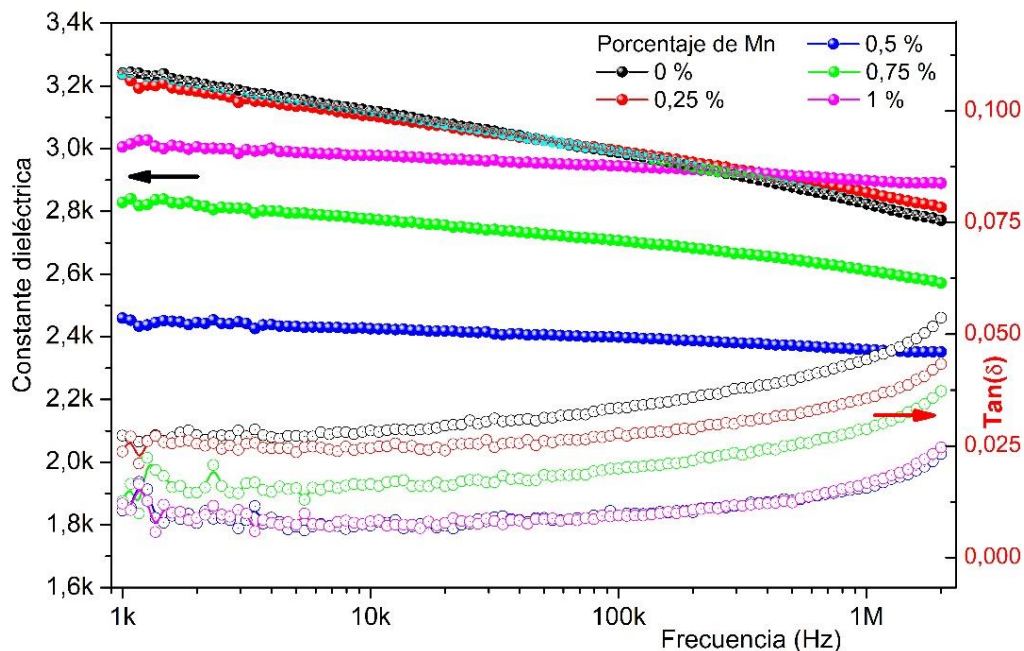


Figura 3.21. Dependencia de la constante dieléctrica y pérdidas de la frecuencia del campo aplicado, en cerámicos de BCZT puros y dopados con Mn ($T_{sinterización}$: 1500 °C), medida a 17 °C.

En esta figura se puede apreciar un aumento de las pérdidas dieléctricas y descenso de la constante (o capacitancia) de las muestras a medida que aumenta la frecuencia del campo eléctrico aplicado en las mediciones. La causa de este comportamiento puede ser que se usaron electrodos de oro depositados por sputtering y, como se ha indicado, se saltaban fácilmente al friccionar con los soportes de la celda usada con el impedancímetro, el piezómetro o el equipo Sayer Tower o no brindaban un buen contacto eléctrico especialmente a altas frecuencias. No se usó pintura de Ag sobre los electrodos depositados, lo cual podría haber mejorado la estabilidad del contacto eléctrico. Este punto fue estudiado y resuelto como se explica en la sección 3.3.

La Figura 3.22 presenta la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura (Fig. a), medida a 100 kHz y en proceso de calentamiento, y las correspondientes pérdidas (Fig. b). La muestra de BCZT no dopada exhibe dos picos de transición de fase: el primero correspondiente a la transición O-T cerca de 54 °C (40 °C en proceso de enfriamiento, no mostrado aquí) y el segundo asociado a la transición T-C en 100 °C (83 °C, en enfriamiento). La constante dieléctrica alcanza su máximo valor de aproximadamente 6700 en la T_{Curie} . El dopaje con MnO_2 reduce la temperatura de Curie y hace casi imperceptible el pico de la transición O-T. La cerámica dopada con 0,25% de Mn presenta un pico de transición en T_{Curie} más elevado ($\epsilon_r = 7700$).

Cuando aumenta el contenido de Mn en las cerámicas, el pico de transición T-C se dispersa, disminuye su intensidad y se corre ligeramente hacia temperaturas menores. Por otro lado, se observa que el dopaje con Mn reduce considerablemente las pérdidas dieléctricas en todo el rango de temperaturas (Fig. 3.22 b).

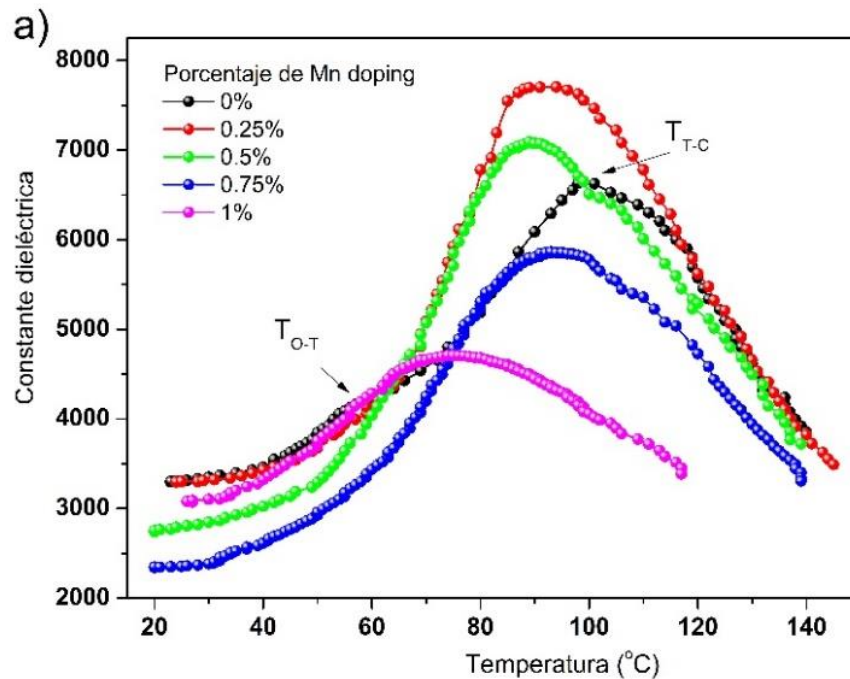


Figura 3.22. a) Evolución de la contante dieléctrica en función de la temperatura de cerámicas de BCZT-Mn, medidas a 100 kHz

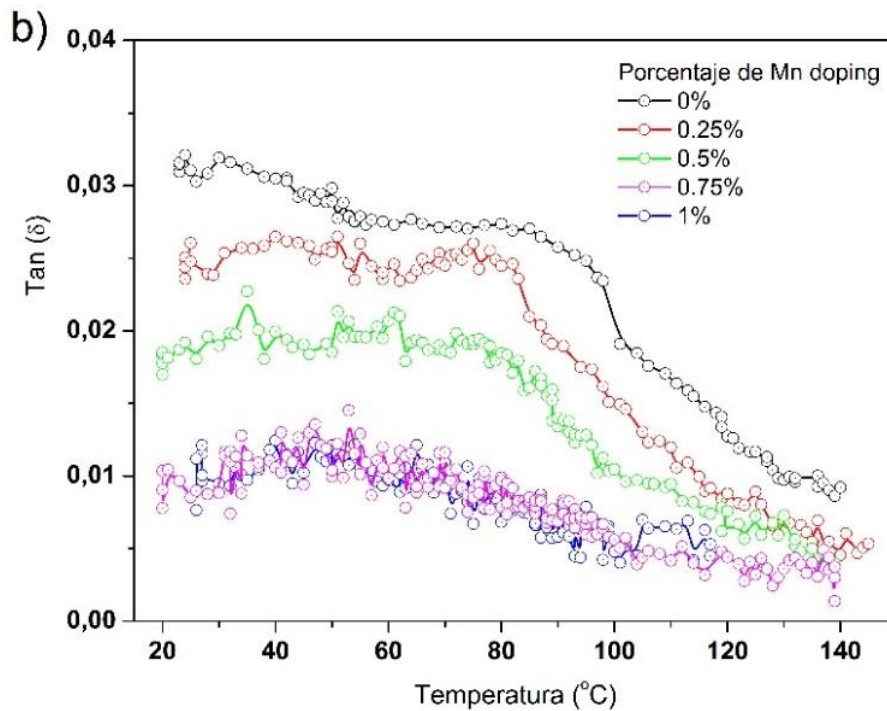


Figura 3.22. b) Evolución de las pérdidas en función de la temperatura de cerámicas de BCZT-Mn, medidas a 100 kHz

En resumen, el dopaje con Mn mejora la constante dieléctrica y las pérdidas en BCZT dopado al 0,25 y 0,5% en peso. Luego, a mayor concentración de Mn, la constante dieléctrica decae si se la compara con la muestra de BCZT puro pero las pérdidas siguen disminuyendo monótonamente.

Un hecho conflictivo en ese momento era que los valores medidos de la constante dieléctrica en T_C no superaron 6000 y los picos eran muy anchos, lo cual no concordaba con lo reportado habitualmente en la bibliografía. Estos problemas aparecían reiteradas veces y se intentó establecer posibles causas de los mismos. La discusión se presenta luego en la sección 3.3.

3.2.1.3. Ciclo ferroeléctrico.

Las curvas de histéresis ferroeléctrica se muestran en la Figura 3.23 y puede observarse que todas las cerámicas muestran saturación de la polarización eléctrica cuando se aplica un campo de ~ 2 kV/mm. La muestra no dopada presenta una polarización remanente de $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo de aproximadamente 365 V/mm. La adición de una pequeña cantidad de manganeso (0,25%) incrementa la polarización remanente en un 10% y el campo coercitivo llega a 390 V/mm. Los ciclos de histéresis de las cerámicas dopadas con 0,5 y 0,75% de Mn son muy similares a la pura mientras una mayor concentración de MnO_2 produce un notable deterioro de las propiedades ferroeléctricas del material. La muestra dopada al 1% presenta una polarización remanente de $2,7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo de 275 V/mm.

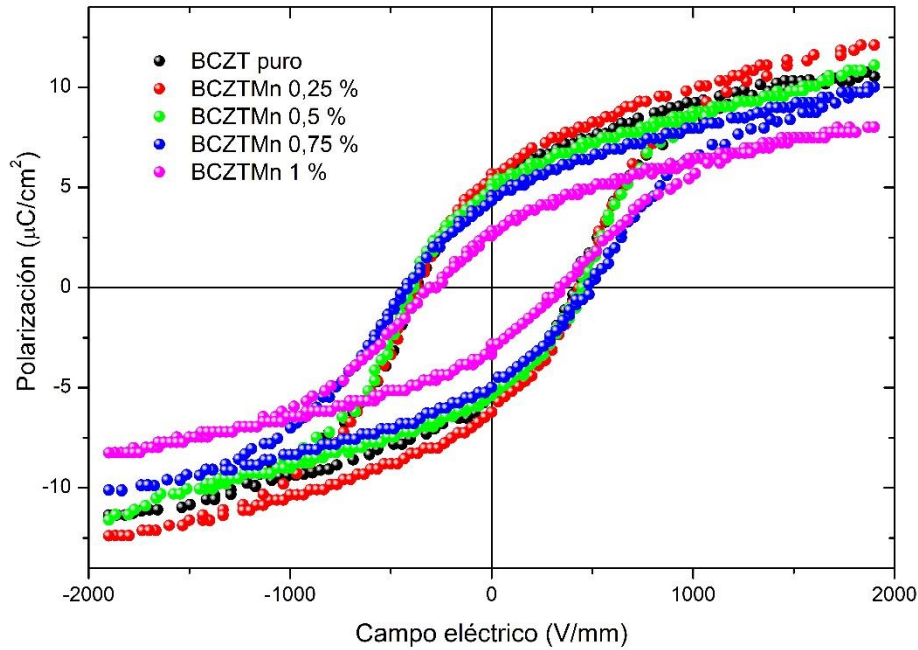


Figura 3.23. Ciclos de histéresis de cerámicos BCZT puro y dopados, medidos en 50 Hz y temperatura ambiente.

3.2.1.4. Coeficiente dieléctrico d_{33} .

Los resultados obtenidos midiendo con el piezómetro en estas cerámicas se presentan en la siguiente tabla:

% Mn	0	0,25	0,5	0,75	1
d_{33}	120	185	190	150	110

Las mejoras de los valores del coeficiente piezoeléctrico d_{33} pueden atribuirse a una mejor densificación de las muestras en esos valores de dopaje y/o al mayor tamaño de grano de esos cerámicos. Por otro lado, cuando el nivel de dopado supera el 0,75% recién vimos que las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas se deterioran y el comportamiento piezoeléctrico también es concordante con ello.

La razón de la disminución de las pérdidas dieléctricas con el aumento del dopaje es presumiblemente el hecho de que algunos átomos de Mn cancelan las vacancias de oxígeno que aparecen en la matriz original de BCZT. Esta situación será tratada en detalle en la sección 5.2, donde se investiga y discute el dopado de BaTiO_3 con Mg.

3.3. Efecto del conformado de electrodos y de la molienda post calcinado.

Existían dos problemas importantes hasta este momento de la investigación:

- 1) baja repetibilidad de algunos resultados y
- 2) falta de concordancia con ciertos valores reportados en bibliografía en mediciones dieléctricas (constante y pérdidas fundamentalmente).

Con respecto al primer punto, se investigó sistemáticamente la incidencia del uso de electrodos hechos por sputtering de oro o plata, pintura de plata comercial de uso electrónico (Delta) y combinación de electrodos de Ag por sputtering recubiertos por una capa de pintura. En estos casos de electrodo doble, la pintura fue recocida en tratamientos de 250 °C durante 2h lo cual brindó fijación al electrodo.

Como ya se indicó en el capítulo 2, los electrodos depositados se desgastaban por fricción al contactar con los electrodos de los portamuestras, en particular el oro se desprendía después de una o dos mediciones en el portamuestras vibratorio del medidor de d_{33} de tipo Berlincourt. El sputtering de Ag duraba más pero se iba rayando progresivamente.

Además de estas ventajas mecánicas los electrodos mixtos de sputtering y pintura mostraron una notable mejora en las mediciones a altas frecuencias (hasta 2 MHz) como se ve en las Figuras 3.24a) y 3.24b).

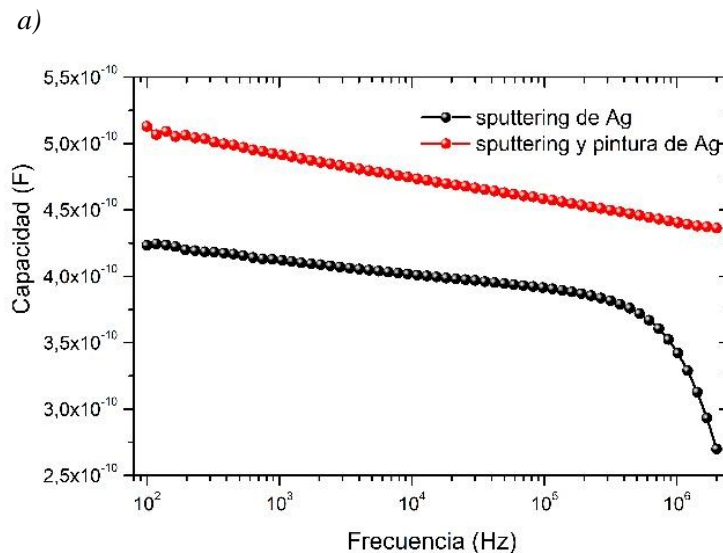
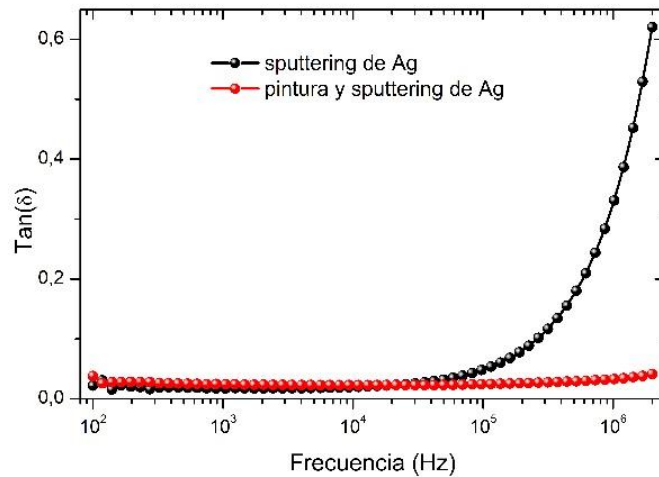


Figura 3.24. a) Efecto de la conformación de los electrodos sobre los valores de constante dieléctrica en función de la frecuencia del campo aplicado

Figura 3.24. b) Efecto de la conformación de los electrodos sobre los valores de pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia del campo aplicado



Como conclusión, se utilizaron electrodos mixtos (sputtering y pintura de Ag) para todas las restantes mediciones eléctricas en esta tesis.

Con respecto al segundo tema, existían resultados desconcertantes al medir la constante dieléctrica en función de la temperatura (valores bajos de ϵ_r en T_C , picos muy anchos y descenso marcado de T_C) e incluso se notaron cuando empezamos a sustituir Zr por Hf al preparar el BCHT. Se hicieron pruebas de molienda usando jarras y bolas de Agatha, otra moliendas usando bolas de Zr y jarras de polietileno y dos tipos de moliendas: en seco y húmedo (alcohol isopropílico). Las Figuras 3.25 a) y b) evidencian la situación conflictiva.

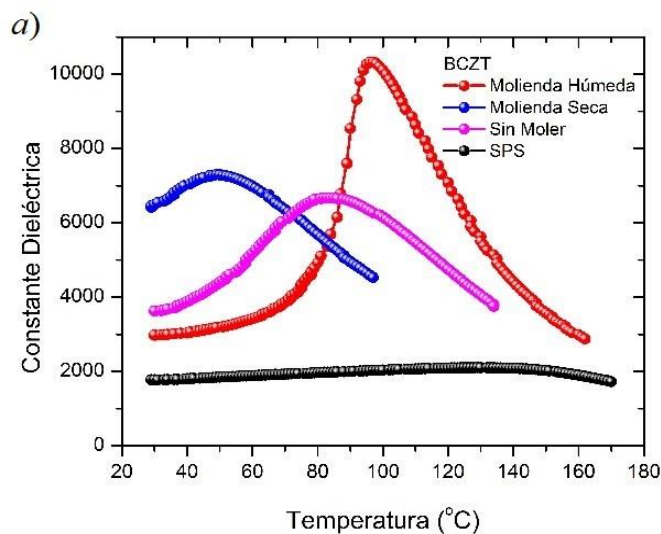
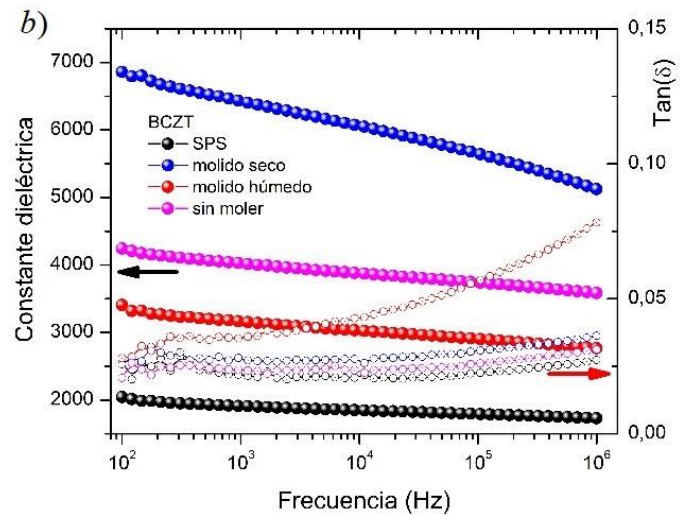


Figura 3.25. a) Variaciones de la constante dieléctrica de cerámicos de BCZT en función de la temperatura (10 kHz), preparados en distintas condiciones. Se incluye una muestra designada 'SPS', la cual corresponde a una muestra sinterizada por spark plasma (†).

(†) **Muestra SPS:** Esta muestra fue sinterizada mediante la técnica designada como Spark Plasma Sintering, descrita en capítulo anterior de técnicas experimentales. El objetivo era fabricar cerámicos de BCHT y BCZT para comparar las técnicas de sinterización. El proceso de SPS sinteriza en pocos minutos (5 a 10 minutos en total, con 2 min de permanencia en alta temperatura). Como era de esperar, este corto tiempo impediría el crecimiento de grano durante el sinterizado y así resultaron esos cerámicos. Esto se visualizó en el comportamiento de la constante dieléctrica, la cual arrojó valores muy inferiores a los de muestras sinterizadas en tratamiento térmico convencional. Por otra parte es destacable que se presenta un marcado plateau en su comportamiento con la temperatura, lo cual entregaría una gran estabilidad para aplicaciones capacitivas de estos materiales.

Figura 3.25. b) Variaciones de la constante dieléctrica en distintas mediciones sobre cerámicos de BCZT tanto en función de la frecuencia (a temperatura ambiente). La sigla SPS corresponde a una muestra sinterizada por spark plasma.



Tras un análisis minucioso del procedimiento se estableció que la etapa crítica debía ser la molienda post calcinación. Los resultados de difracción de rayos X de los polvos calcinados y no molidos nuevamente, eran concordantes con los reportados en bibliografía para los distintos cerámicos fabricados.

Al probar el efecto de aplicar distintas horas o velocidad de rotación del molino (es decir, energía mecánica entregada al polvo) en la molienda post calcinado, se observaron efectos drásticos (sobre T_C , difusividad de picos de transición de fase, valores de d_{33}) en varios casos. Se investigó metódicamente este hecho y se pudo concluir que una molienda intensa en esta etapa deteriora la composición estequiométrica del material obtenida en la calcinación previa, segregando fases secundarias por acción mecano química. Los cerámicos resultantes mostraron un decaimiento sistemático en sus propiedades dieléctricas. Este estudio se detalla a continuación.

El procedimiento desarrollado para esta investigación particular se describe en los siguientes párrafos:

- 1) El polvo de BCZT se formó a partir de los precursores habituales usando el molino planetario. Fue molido en medio líquido con bolas de circona, secado y posteriormente calcinado a 1300 °C durante 4 h.
- 2) Después, el polvo calcinado se dividió en dos partes iguales y se realizaron dos tipos de moliendas identificadas como ‘molienda húmeda’ y ‘molienda seca’. La primera se realizó empleando 3 g de polvo y 10 ml de alcohol. Ambas moliendas se hicieron con bolas de circona (relación peso bolas/polvo = 10) durante 6 h. Los polvos resultantes se mezclaron con una solución de binder (PVB) y se prensaron uniaxialmente en discos (ϕ 10mm x 2mm). Las pastillas luego fueron sinterizadas a 1400 °C durante 5 h.
- 3) Se utilizaron los métodos, procedimientos y equipos ya descriptos en el capítulo de Técnicas experimentales para efectuar la caracterización de las cerámicas obtenidas.

La Figura 3.26 a muestra los espectros de rayos X y las imágenes SEM de los polvos calcinados con los diferentes tratamientos previos: sin moler (SM), molido en medio líquido (ML) y molido

en seco (MS). Todos los polvos muestran estructura perovskita con presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias. El polvo Sin moler (Fig. 3.26 b) presenta un tamaño promedio de partícula de 300 nm, observándose la formación típica de cuellos de sinterización entre las mismas. Por su parte, el polvo molido en medio líquido muestra un tamaño similar de partículas pero ahora se han quebrados los cuellos de sinterización debido a la energía entregada por la molienda (Fig. 3.26 c). Finalmente, la Figura 3.26 d indica que la molienda más agresiva ha disminuido el tamaño de las partículas (se observan partículas menores a 100 nm). Este efecto de reducción también se refleja coherentemente en el ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X (Fig. 3.26 a).

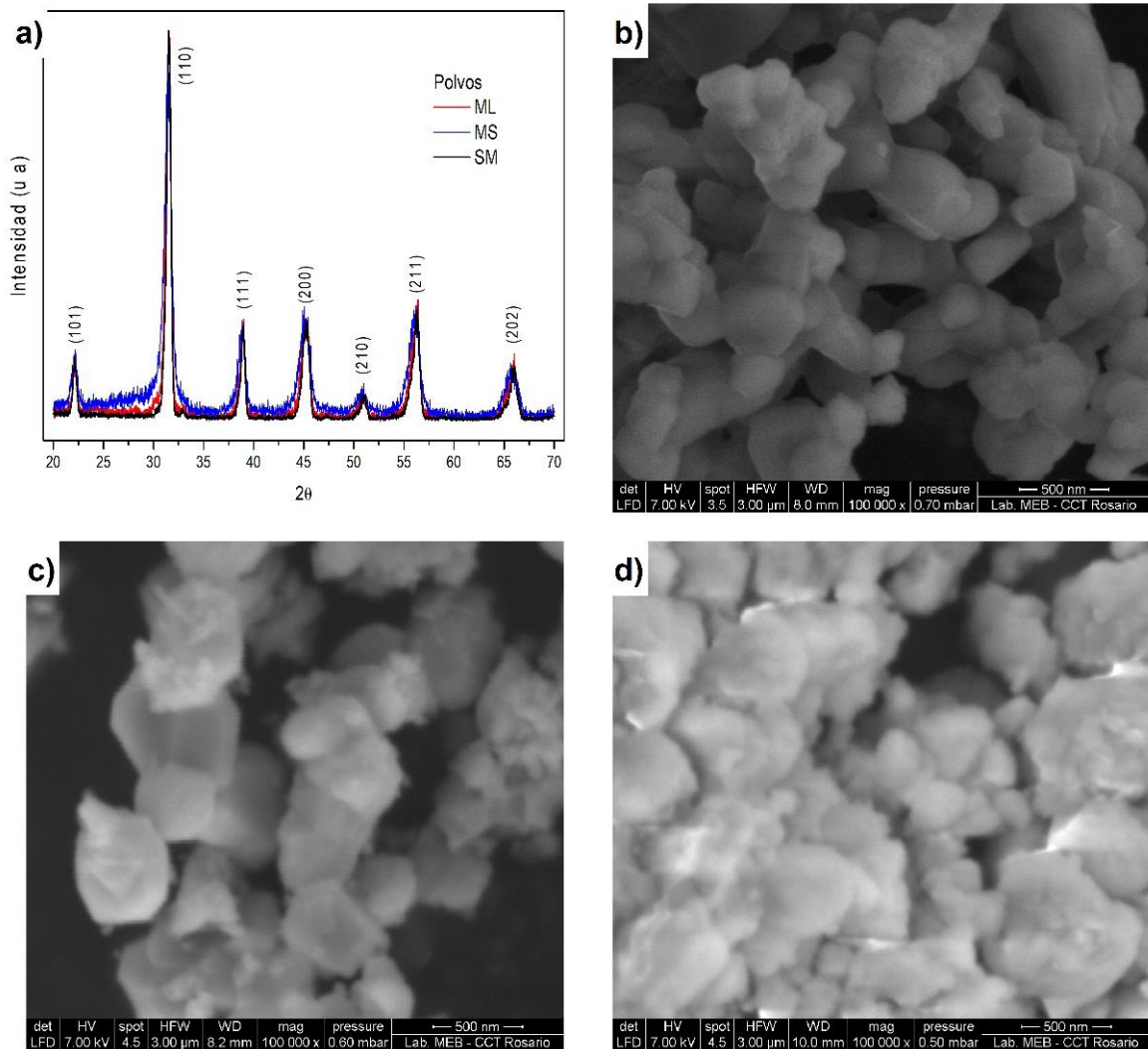


Figura 3.26. a) Difractograma de rayos X y fotos SEM de polvos calcinados con diferentes tratamientos: b) sin moler (SM), c) molido en medio líquido (ML) y d) molido en seco (MS).

La Figura 3.27 presenta los difractogramas de rayos X de las pastillas fabricadas con los polvos molidos en medio líquido y seco. Se destaca que el tratamiento térmico estabiliza una sola fase perovskita en la muestra ML, es decir, las fases secundarias observadas en los polvos calcinados ya no son detectadas en la cerámica. La situación es muy diferente en la muestra molida en ‘seco’ donde los picos de impurezas detectados en el polvo calcinado, permanecen después del sinterizado. Esos picos vistos en $\sim 33^\circ$, $47,5^\circ$ y 59° son asignados a CaTiO_3 . Además, en valores

bajos de ángulo de scattering, el difractograma muestra un pequeño hombro en la línea de base lo cual señala la presencia de una fase amorfa.

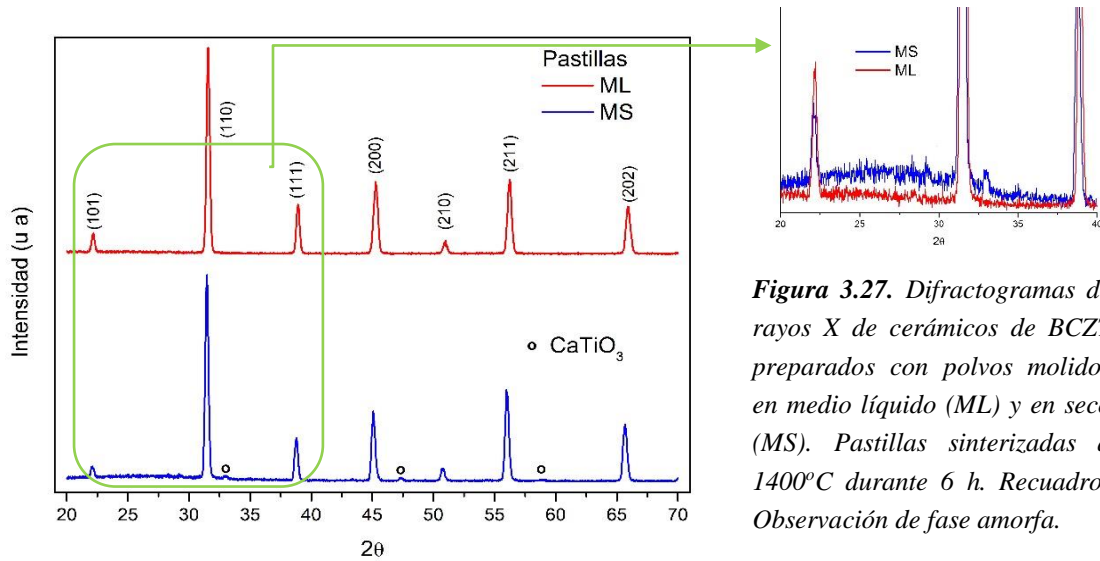


Figura 3.27. Difractogramas de rayos X de cerámicos de BCZT preparados con polvos molidos en medio líquido (ML) y en seco (MS). Pastillas sinterizadas a 1400°C durante 6 h. Recuadro: Observación de fase amorfa.

La Figura 3.28a muestra la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura para las dos clases de pastillas cerámicas fabricadas. Las correspondientes pérdidas dieléctricas (no incluidas) son todas menores al 3%. Se ve claramente que la T_{Curie} depende del proceso de molienda de los polvos calcinados. Mientras la cerámica ML tiene el pico de transición de fase en 96°C, la muestra MS presenta un marcado desplazamiento del pico ferroeléctrico hacia la región de menor temperatura (máximo en ~ 40 °C). El pico se ensancha y muestra señales de un comportamiento tipo relaxor.

Las curvas de histéresis de polarización eléctrica a temperatura ambiente se presentan en la Figura 3.28b. El efecto de la molienda también es notorio: la pastilla ML posee un ciclo ferroeléctrico bien formado y amplio mientras que la MS presenta un ciclo menor, es decir, más fino. Además, su polarización remanente es casi la mitad de la de la cerámica ML.

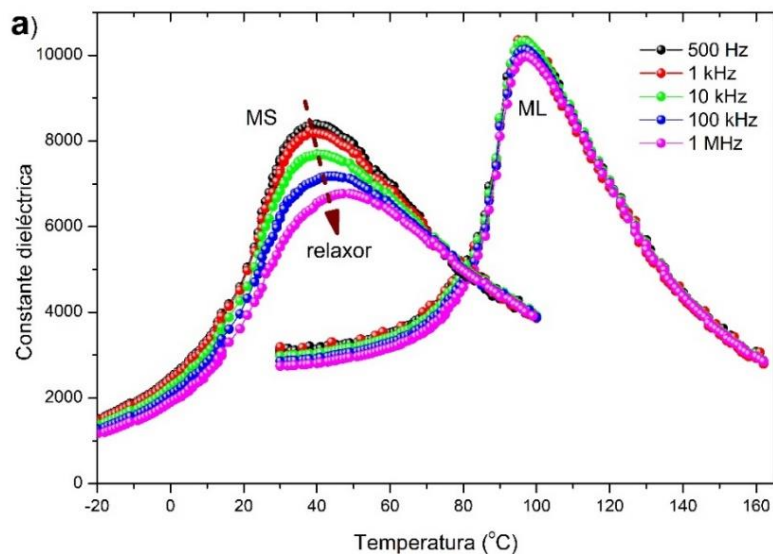


Figura 3.28a. Constante dieléctrica en función de la temperatura para las muestras de BCZT MS y ML a diferentes frecuencias. Notar el comportamiento relaxor en la muestra MS. Medidas 'on heating'.

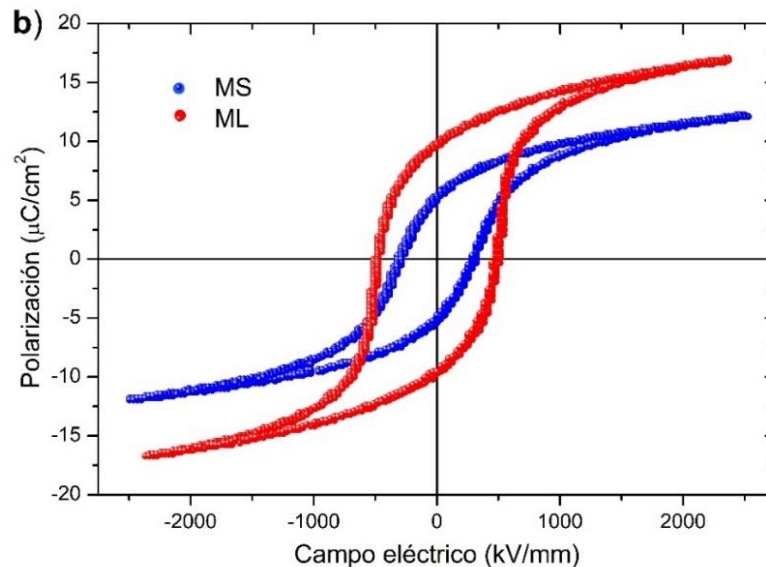


Figura 3.28b. Ciclos de histéresis (medidos a 50 Hz) de cerámicas de BCZT molidas tras calcinar, en seco y en húmedo.

Por otro lado, comparando las respuestas piezoeléctricas, el coeficiente d_{33} medido para la muestra ML (380 pC/m) es significativamente mayor que el de la muestra MS (90 pC/m).

Las imágenes SEM de la superficie de las cerámicas muestran que la ML tiene una microestructura densa con una distribución bimodal de tamaño de grano (Fig. 3.29 a) y en cambio, la pastilla MS presenta inhomogeneidad estructural (Fig. 3.29 b). Se distinguen tres regiones diferentes: (1) granos similares a los de la cerámica ML, (2) pequeños cubos oscuros y (3) regiones de forma muy irregular. La foto de baja magnificación mostrada en la Figura 3.29 c indica que esas inhomogeneidades están bastante distribuidas a través de la superficie de la muestra. En la Figura 3.29 d se presentan los resultados de análisis EDS de las regiones recién destacadas. Esta tabla y el difractograma de rayos X (Fig. 3.27) permiten concluir que coexisten granos de BCZT, regiones amorfas ricas en Ba y Ti y nano-cubos de CaTiO_3 en la muestra MS. Es muy interesante notar que las dos fases adicionales tienen bajo contenido de Zr y, por ende, la fase restante de BCZT puro resulta estar enriquecida en su concentración de Zr. Esto explica el desfasaje de T_C hacia menores temperaturas y el comportamiento relaxor observado en la Figura 3.28 a. Es conocido [12] que a mayor concentración de Zr, el BCZT presenta estas características y sus propiedades ferro y piezoeléctricas se degradan progresivamente.

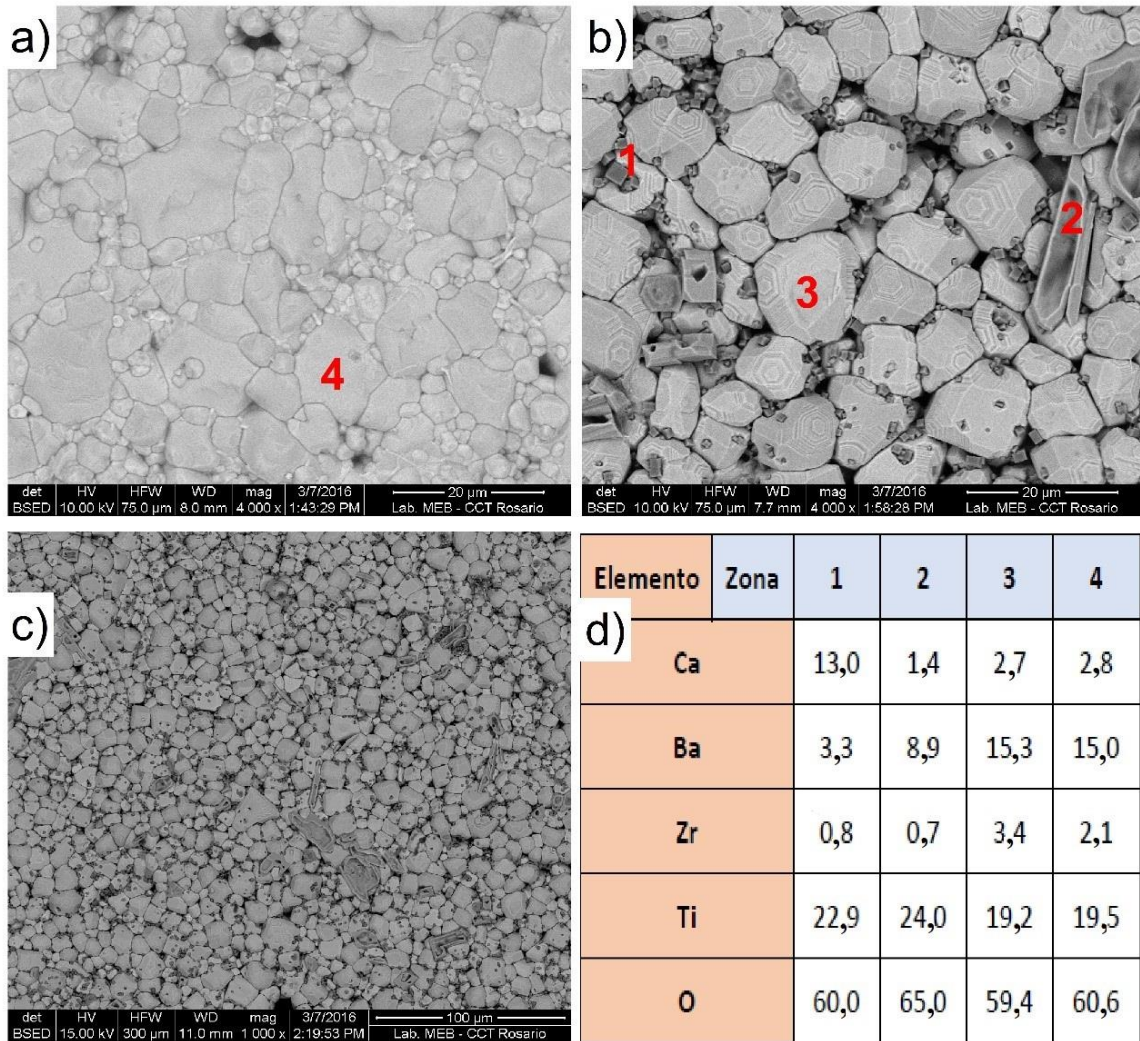


Figura 3.29. Imágenes SEM de la morfología superficial de cerámicos de BCZT sinterizados desde polvos molidos en medio líquido a) y molidos en condiciones secas b) y c). Se destacan las inhomogeneidades observadas en la Figura c). d) Análisis EDS de las cuatro regiones identificadas por números en a) y b).

Resumiendo, las características eléctricas de los cerámicos BCZT dependen fuertemente de la intensidad de molienda post calcinado. Hemos chequeado que estas características aquí reportadas siguen siendo válidas para cerámicas sinterizadas durante mayor tiempo (tiempo de meseta: 12 h) o a mayor temperatura (1500°C). Se verificó además que los efectos producidos por la molienda en seco no son atribuibles a deterioro de las bolas de ZrO₂ durante la molienda.

Con los resultados de esta sección se ve claramente que la síntesis de cerámicos implementada hasta aquí con molienda post calcinado intensa y/o de larga duración (en algún caso hasta 24 h) es la responsable de efectos no deseados como corrimiento de las temperaturas de transición de fase o valores reducidos de la constante dieléctrica, tales como los señalados anteriormente (sección 3.2.1.2.)

3.4. Principales resultados del capítulo.

Síntesis de BZT y BCZT

Hemos mostrado para el sinterizado de polvos de BZT y BCZT que una molienda de polvos precursores durante 4 h es suficiente para aumentar la reactividad de los mismos y calcinar una fase perovskita bastante limpia a 800°C. Sin embargo, se observó que es más eficiente elevar la temperatura de calcinado para acortar los tiempos totales de preparación de pastillas, sin elevar la temperatura de sinterización. Las temperaturas de calcinación se eligieron entonces entre 1100 y 1250°C para lograr granos bien cristalizados. Luego, las temperaturas de sinterización se tomaron entre 1300 y 1500°C para fabricar las pastillas de ambos cerámicos. Al agregar más elementos en la composición (en este caso Ca en BZT) pudo verse que el material se densifica mejor y crece el tamaño de grano, ya que se reduce la temperatura necesaria para un buen sinterizado de 1500 °C a 1400 °C.

En el caso del BZT se usó una barbotina conformada por alcohol con el binder disuelto en ella, lo cual imponía un mal control de relación binder vs peso polvo. Esto se mejoró aplicando la solución de alcohol y binder en gotas, con relación 3% en peso con respecto al polvo, ahora de BCZT. Este procedimiento permitió un empaquetamiento más denso de los cristalitas previos al sinterizado y una mejor sinterización facilitando la difusión y provocando así un mayor crecimiento de grano. Por este motivo y por la optimización de las temperaturas de procesamiento, las propiedades eléctricas de las muestras de BCZT resultaron mucho mejores como se evidenció a través de mayor tensión de ruptura dieléctrica, mayores valores de constante dieléctrica y logro de la saturación en los bien conformados ciclos de histéresis ferroeléctrica, en comparación con las cerámicas de BZT.

Electrodos

Para mejorar las mediciones eléctricas, mostramos que el uso de electrodos mixtos de sputtering y pintura de Ag producen una notable mejora en las mediciones de capacidad y pérdidas dieléctricas a altas frecuencias (hasta 2 MHz), manteniendo una respuesta plana en todo el rango de medición [500 Hz – 2 MHz]. Además le dieron al electrodo mayor resistencia al desgaste por rayado o despegue del cerámico.

Dopaje con Mn

Estudiamos los efectos del agregado de MnO₂ como ayuda de síntesis al BCZT. Se obtuvo una única fase de perovskita con un difractograma de rayos X bien desarrollado luego de la calcinación a 1250°C. Luego de moler 24 h (post calcinado), los picos de difracción se ensancharon notoriamente y redujeron su intensidad indicando que el tiempo de molienda impactó sobre el refinamiento del tamaño de partícula y rompió los cuellos de sinterización que se habían formado entre partículas. También aparecen algunos picos secundarios en el difractograma de la muestra molida 24 h luego de calcinada lo que indica que la molienda excesiva degrada el cerámico de BCZT ya obtenido tras calcinar solamente. Las pastillas sinterizadas a 1400 °C (2 h) presentaron fases secundarias acompañando la estructura perovskita dominante. Esos cerámicos mostraron inhomogeneidades en su estructura, con abundante presencia de pequeños cubos dispersados sobre

granos bien conformados los cuales se supone que son fases segregadas a consecuencia de excesiva energía entregada en la molienda post calcinado. Aún más, estas muestras quedaron porosas y frágiles, y se arruinaron por tener baja ruptura dieléctrica o se fracturaron durante mediciones de coeficiente piezoeléctrico, al oscilar mecánicamente. Debe destacarse que en el conformado de esas pastillas no se usó binder porque el polvo era muy fino debido a que fue molido durante 24 h en seco antes de calcinar.

Las pastillas sinterizadas a 1500°C (2h), en cambio, no mostraron fases secundarias en sus difractogramas de rayos X y mostraron propiedades dieléctricas y ferroeléctricas adecuadas. El agregado de pequeñas cantidades de MnO₂ (0,25 y 0,5%) favorece la coalescencia de los granos, la cual promueve su crecimiento. Sin embargo, el exceso de MnO₂ ($x > 0,5\%$) suprime el crecimiento del grano. En cuanto a la dependencia de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas con la frecuencia del campo eléctrico aplicado, no hubo prácticamente diferencia entre la pastilla de BCZT pura y la dopada al 0,25% mientras que la constante dieléctrica decreció considerablemente al aumentar el dopaje. En las mediciones en función de la temperatura se observan mejoras en la constante dieléctrica y las pérdidas en BCZT dopados al 0,25 y 0,5% en peso. Luego, a mayor concentración de Mn, la constante decayó si se la compara con la muestra de BCZT puro, pero las pérdidas siguieron disminuyendo monótonamente para todo el rango de dopaje usado. Un comportamiento similar ocurrió con los ciclos de histéresis y los valores de polarización remanente y del coeficiente piezoeléctrico d_{33} , es decir, un ligero aumento de las propiedades con bajo dopaje y un deterioro posterior al aumentar la concentración de Mn.

Molienda post calcinado

Finalmente realizamos un estudio detallado del efecto de la molienda post calcinado en las propiedades de cerámicos de BCZT. Mostramos que una molienda intensa post calcinado deteriora la composición estequiométrica del material obtenida en la calcinación previa, segregando fases secundarias por acción mecano química. Los cerámicos resultantes mostraron un decaimiento sistemático en sus propiedades dieléctricas. Si esta molienda fue realizada en medio líquido, el sinterizado posterior estabilizó una sola fase perovskita, es decir, no se detectaron fases secundarias en la cerámica. La situación fue muy diferente en la muestra molida en ‘seco’ donde los picos de impurezas detectados en el polvo calcinado, permanecieron después del sinterizado. Esos picos vistos en $\sim 33^\circ$, $47,5^\circ$ y 59° fueron asignados a CaTiO₃. En valores bajos de ángulo de dispersión, el difractograma mostró también un pequeño hombro en la línea de base lo cual evidenció la presencia de una fase amorfa, que fue observada posteriormente en imágenes de SEM. Concluimos por lo tanto que el grado de molienda del polvo calcinado es un parámetro relevante para la síntesis de piezocerámicos de BCZT.

3.5. Referencias

- [1] A. Beauger, J. Mutin, J. Niepce, “Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃ - part 1. Effect of the gaseous atmosphere upon the thermal evolution of the system BaCO₃-TiO₂,” *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 10, (1983) 3041–3046.
- [2] L. B. Kong, J. Ma, H. Huang, R. F. Zhang, W. X. Que, “Barium titanate derived from mechanochemically activated powders,” *J. Alloys Compd.*, vol. 337, no. 1-2, (2002) 226–230.

- [3] L. Templeton, J. Pask, "Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in air and in CO₂," *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 42, (1959) 212–216.
- [4] V. Berbenni, A. Marini, G. Bruni, "Effect of mechanical milling on solid state formation of BaTiO₃ from BaCO₃-TiO₂ (rutile) mixtures," *Thermochimica Acta*, vol. 374, no. 2, (2001) 151–158.
- [5] F. Moura, A. Simões, B. Stojanovic, M. Zaghete, E. Longo, J. Varela, "Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method," *J. Alloys Compd.*, vol. 462, no. 1-2, (2008) 129–134.
- [6] A. Ioachim, M. I. Toacsan, M. G. Banciu et al., "Synthesis and properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ for microwave and millimeter wave applications," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 7, (2008) 1558–1562.
- [7] T. Maiti, R. Guo, A. Bhalla, "Structure-property phase diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ system," *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 6, (2008) 1769–1780.
- [8] N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, "Dielectric and ferroelectric properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 4, (2008) 779–782.
- [9] T. Rojac, M. Kosec, M. Połomska, B. Hilczer, P. Segedin, A. Bencan, Mechanochemical reaction in the K₂CO₃-Nb₂O₅ system. *J. Eur. Ceram Soc.* 29, (2009) 2999–3006.
- [10] L. He, C. Li, Effects of addition of MnO on piezoelectric properties of lead zirconate titanate. *J Mater Sci.* 35, (2000) 2477–2480
- [11] W. Cai, C. Fu, J. Gao, X. Deng, Effect of Mn doping on the dielectric properties of BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron.* 21, (2010) 317–325.
- [12] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang. Composition and poling condition induced electrical behavior of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 891–898.

Capítulo 4

Efecto del reemplazo de Zr por Hf en BCZT

Introducción.

En otra etapa de esta investigación se prepararon muestras de BCZT y BCHT ($\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Hf}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$), es decir, se reemplazó el Zr por Hf. Si bien las características químicas de ambos elementos son muy similares (Hf está justo debajo del Zr en la tabla periódica y sus radios iónicos son $R_{\text{Zr}^{+4}} = 86$ pm y $R_{\text{Hf}^{+4}} = 85$ pm en coordinación octaédrica $N = 6$, respectivamente) por lo cual no se esperaban grandes diferencias entre ambos cerámicos, se encontraron algunos resultados sorprendentes. El Hf actuó como una eficaz ayuda de sinterizado reduciendo esa temperatura (T_{Sinter}) al promover una sinterización con fase líquida que pudo observarse claramente durante el proceso.

En este capítulo y en el próximo no se usó MnO_2 como aditivo en la síntesis de los cerámicos porque el objetivo fue estudiar claramente el reemplazo de iones en la estructura perovskita (Hf en cap. 4 y Mg en cap. 5), evitando perturbar al incluir un ion multivalente como el Mn.

4.1 Síntesis de cerámicos y caracterización morfológica y estructural.

El procedimiento usado para preparar los polvos fue el habitual, es decir, mezclando BaCO_3 , CaCO_3 , HfO_2 , ZrO_2 y TiO_2 en el molino planetario.

Los carbonatos son altamente higroscópicos por lo cual se secaron inicialmente a 230 - 250°C por 4 h para remover la humedad y luego fueron pesados bien secos, según la fórmula estequiométrica deseada. La mezcla se molió por 12 h (a alta velocidad de rotación) y luego fue calcinada durante 4 h a 1250°C. Después se realizó una molienda post calcinado de 12 h (a menor velocidad). Ambos procesos de molienda se realizaron con bolas y jarras de ágata, las cuales son más livianas que las de circona. En este caso, se buscaba evitar efectos indeseables como el descenso de la posición de pico de la curva de constante dieléctrica versus temperatura y se pensó en aplicar menor energía en las moliendas. Como se mostró en la sección anterior (3.3), el grado de intensidad de la molienda post calcinado es la causa de resultados inadecuados, aleatorios.

Los polvos obtenidos se mezclaron con el binder (3% en peso usando una solución de PVA y alcohol isopropílico) y luego fueron prensados a 150 MPa en discos (ϕ :10mm x 2mm). Las pastillas ‘as grown’ fueron sinterizadas a 1300, 1400 y 1500 °C, durante 2 h. La densidad de las pastillas sinterizadas se midió por el método de Arquímedes. Para mensurar su calidad relativa, se calcularon las densidades teóricas utilizando los valores de parámetros de red obtenidos por difracción de rayos X y se obtuvieron valores de **5,94 g/cm³** para BCHT y **5,72 g/cm³** para BCZT.

Para caracterizar otras propiedades relevantes de ambas cerámicas se realizaron las mediciones habituales (difracción de rayos X, SEM, ciclos de histéresis, mediciones de d_{33} y ϵ_r) y, en particular, se realizó espectrometría Raman.

Los dos materiales mostraron diferencia en la formación de la estructura perovskita. La Figura 4.1a muestra los difractogramas de rayos X de polvos preparados mediante mezcla de los precursores químicos (sin aplicar una molienda intensa) y posterior calcinado a 1250 °C por 4 h. En el difractograma del BCZT se observan picos adicionales en $\sim 30^\circ$, 33° , $47,5^\circ$, 54° y 59° mientras que no se detectaron fases secundarias en el difractograma del BCHT. Esto indica que el Hf como sustituto en el sitio B facilita la formación de la fase perovskita. Además los picos de difracción para el BCHT son más finos que los del BCZT lo cual sugiere una mejor cristalización y mayor tamaño de cristalitas en aquel material. Este último punto se confirma con las imágenes SEM de los polvos calcinados. Se ve que el polvo de BCZT consiste de partículas con tamaños menores que $1 \mu\text{m}$ (Fig. 4.1b) mientras que los cristalitas de BCHT tienen un tamaño notablemente mayor y se muestran fuertemente unidos por notorios cuellos de sinterizado (Fig. 4.1c).

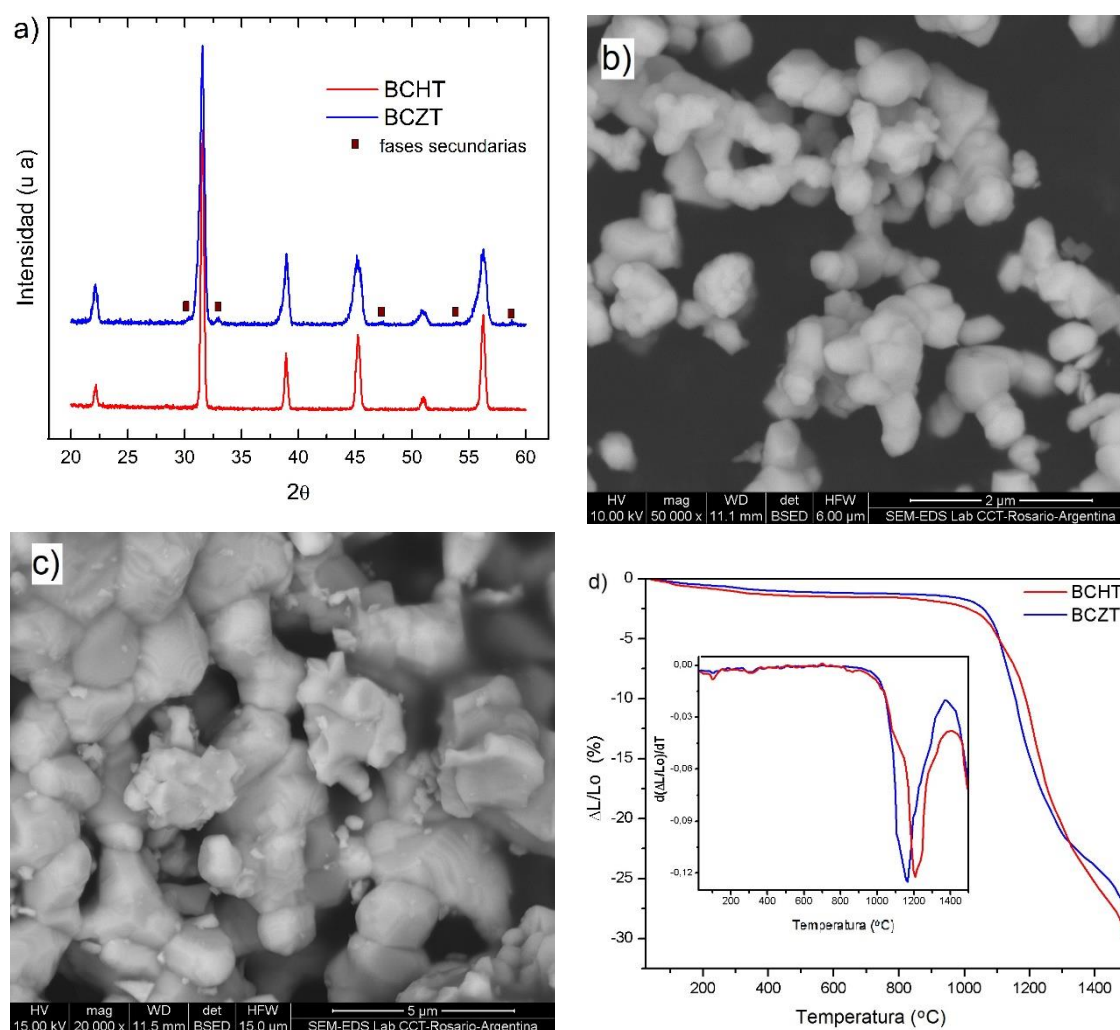


Figura 4.1. a) Difractogramas de RX de polvos calcinados a 1250 °C por 4 h. b) Imagen SEM de polvo calcinado de BCZT. c) Imagen SEM de polvo calcinado de BCHT. d) Dilatometrías de polvos ya calcinados a 1250 °C. El recuadro compara la dependencia con la temperatura de la velocidad de contracción en ambas muestras

Para comparar el proceso de densificación de ambos materiales, en la Figura 4.1d se muestran las curvas dilatométricas para pastillas preparadas desde polvos calcinados a 1250°C y molidos por 12 h. La densificación comienza en temperaturas mayores a 1100°C mostrando máximos locales de velocidad de contracción en 1250°C para BCHT y 1170°C para BCZT. Sin embargo, ambas curvas se cruzan en ~1300°C lo cual indica que la contracción en BCHT es mayor que la del BCZT arriba de esa temperatura de trabajo. Este comportamiento térmico de la contracción sugiere que el Hf, como dopante del sitio B, acrecienta la densificación en muestras sinterizadas a temperaturas mayores que 1300°C. Una fase líquida podría estar presente en BCZT entre 1100 y 1300°C y, a partir de allí, se recrystalizaría. En cambio, en nuestra temperatura de trabajo (1300-1500°C) el BCHT está en plena densificación asistido por el sinterizado en fase líquida, que se observará en fotografías SEM más adelante.

La Figura 4.2 muestra los difractogramas de rayos X de cerámicas sinterizadas a 1300°C y 1400°C en los cuales no se observan fases secundarias. No se aprecian diferencias en las posiciones de picos de ambos espectros lo que indica que el reemplazo de Zr por Hf no afecta prácticamente las constantes de red. Por otro lado, en los cerámicos de BCHT los picos son apenas un poco más agudos que en los de BCZT. Esto difiere de lo visto en la Fig. 4.1 correspondiente a los polvos calcinados puesto que ahora los tamaños de granos (ver Tabla 4.1 y Fig. 4.7 a) en los dos cerámicos no difieren tanto como en los polvos calcinados de ambos compuestos.

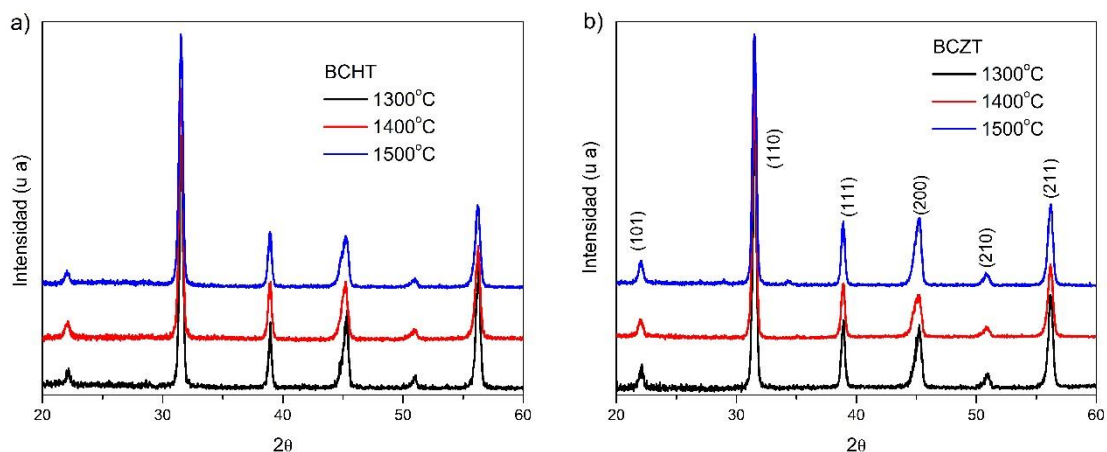


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X para cerámicos de BCHT (a) y BCZT (b) sinterizados a las diferentes temperaturas allí indicadas.

En este caso, se estudiaron propiedades estructurales a escala local usando espectroscopía Raman.

La Figura 4.3a compara los espectros Raman de temperatura ambiente de cerámicos de BCZT y BCHT sinterizados a 1400 °C. Ambos espectros son bastante similares entre sí y también muy parecidos a los de BaTiO₃ [1 – 3]. La asignación de modos fonónicos corresponde a la simetría tetragonal del BaTiO₃, para el que los modos fonónicos se descomponen en ocho ramas en el punto Γ : $\Gamma = 3A_1 + 4E + 1B_1$ [4]. Las frecuencias de los fonones se obtuvieron por deconvolución de los modos de vibración, usando funciones Lorentzianas para ajustar. Después de refinamientos por mínimos cuadrados, las frecuencias resultantes fueron: 111, 133, 168, 231, 294, 521, 533 y

749 cm^{-1} para BCHT y 112, 132, 164, 227, 295, 519, 532 and 747 cm^{-1} para BCZT. Claramente ambos conjuntos de frecuencias son muy similares. También se han obtenido frecuencias similares mediante cálculos de primeros principios para fonones de punto Γ en BaZrO_3 y BaHfO_3 [5]. Las Figuras 4.3b y c muestran la evolución de los espectros Raman con la temperatura y allí aparecen señales características de transiciones de fase en sus estructura fina, como ocurre en general en cerámicos basados en BaTiO_3 .

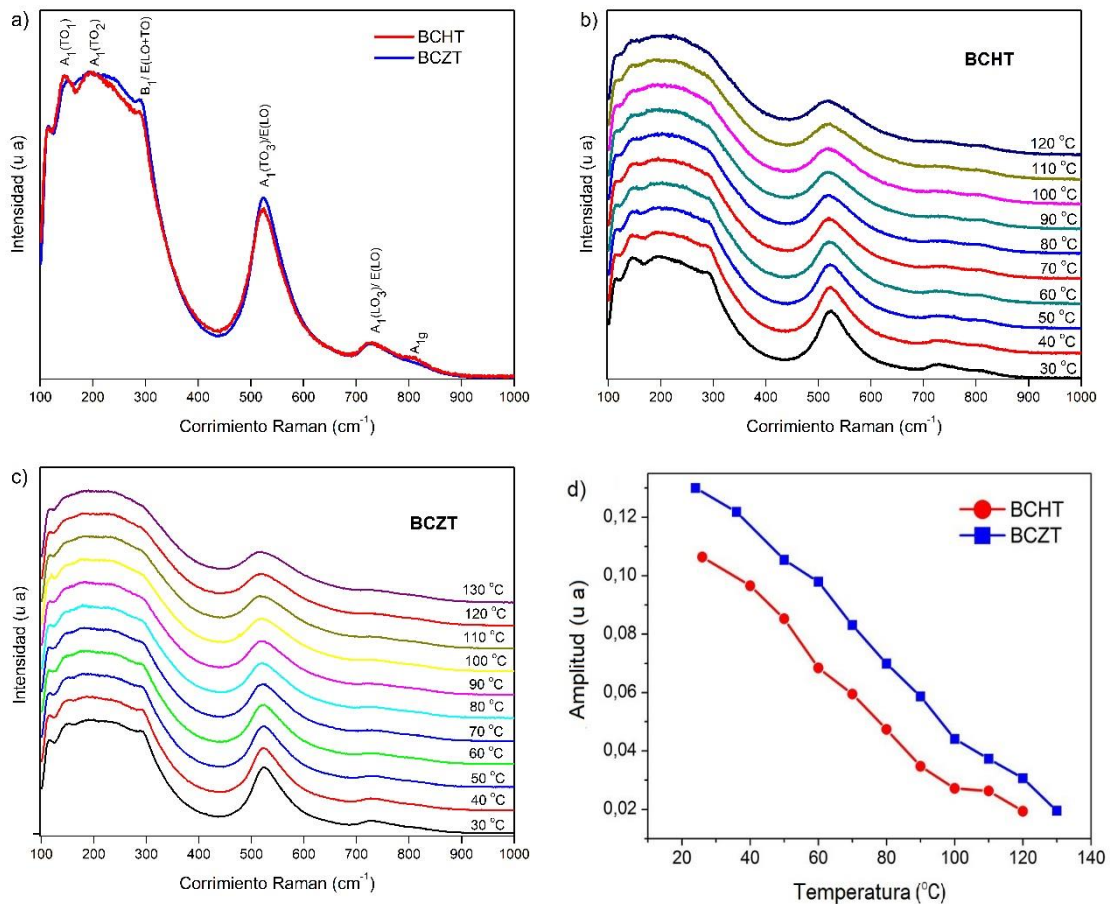


Figura 4.3. Espectros Raman de cerámicos sinterizados a 1400 °C. a) Comparación de los espectros a temperatura ambiente de los dos cerámicos. b) Evolución térmica del espectro Raman de BHT. c) Evolución térmica del espectro de BCZT. d) Intensidad del modo B_1 en función de la temperatura en ambas muestras.

En este caso, esas señales se observan como evidencias débiles en ~ 160 y ~ 300 cm^{-1} y la transición de fase tetragonal a cúbica puede inferirse de la pérdida de intensidad de aquellas líneas vibracionales en 100 °C. Para profundizar este estudio, el modo B_1 en ~ 300 cm^{-1} se ha ajustado en diferentes temperaturas para brindar los datos de amplitud en función de temperatura mostrados en Fig. 4.3d. Una firma característica de la transición de fase se ve claramente en la pérdida de intensidad de esta línea vibracional. La Figura 4.3d indica que el reemplazo de Zr por Hf prácticamente no afecta la temperatura de Curie, aunque no podamos determinar precisamente dicha temperatura (la intensidad de las líneas vibracionales todavía se observan en temperaturas superiores a T_C en cerámicos de BCZT [6]).

En resumen, la estructura cristalina y propiedades vibracionales de BCHT y BCZT son muy similares. Podemos entender esto desde la gran similitud en cuanto a sus propiedades químicas (el Hf está debajo del Zr en la tabla periódica) y sus radios iónicos ($R(\text{Zr}^{+4}) = 86 \text{ pm}$ and $R(\text{Hf}^{+4}) = 85 \text{ pm}$ para 6-iones en coordinación octaédrica). A pesar de esto, las diferencias en el proceso de sinterizado ya discutidas afectan el desarrollo microestructural y las propiedades eléctricas de los cerámicos.

4.2 Caracterización dieléctrica, ferro y piezoelectrica de las cerámicas.

La Figura 4.4 muestra la dependencia de la constante dieléctrica de las cerámicas de BCHT y BCZT sinterizadas en 1500 (a), 1400 (b) y 1300°C (c). Las correspondientes pérdidas dieléctricas se grafican en la Figura 4.4d. Los datos mostrados en estas figuras fueron tomados durante el proceso de calentamiento y enfriamiento del tratamiento térmico. Puede apreciarse una histéresis térmica de $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Mediciones realizadas en varias frecuencias (500 Hz, 1 kHz, 100 kHz y 1 MHz) no se muestran para mantener la claridad de visualización; sólo se ve la curva de 10 kHz.

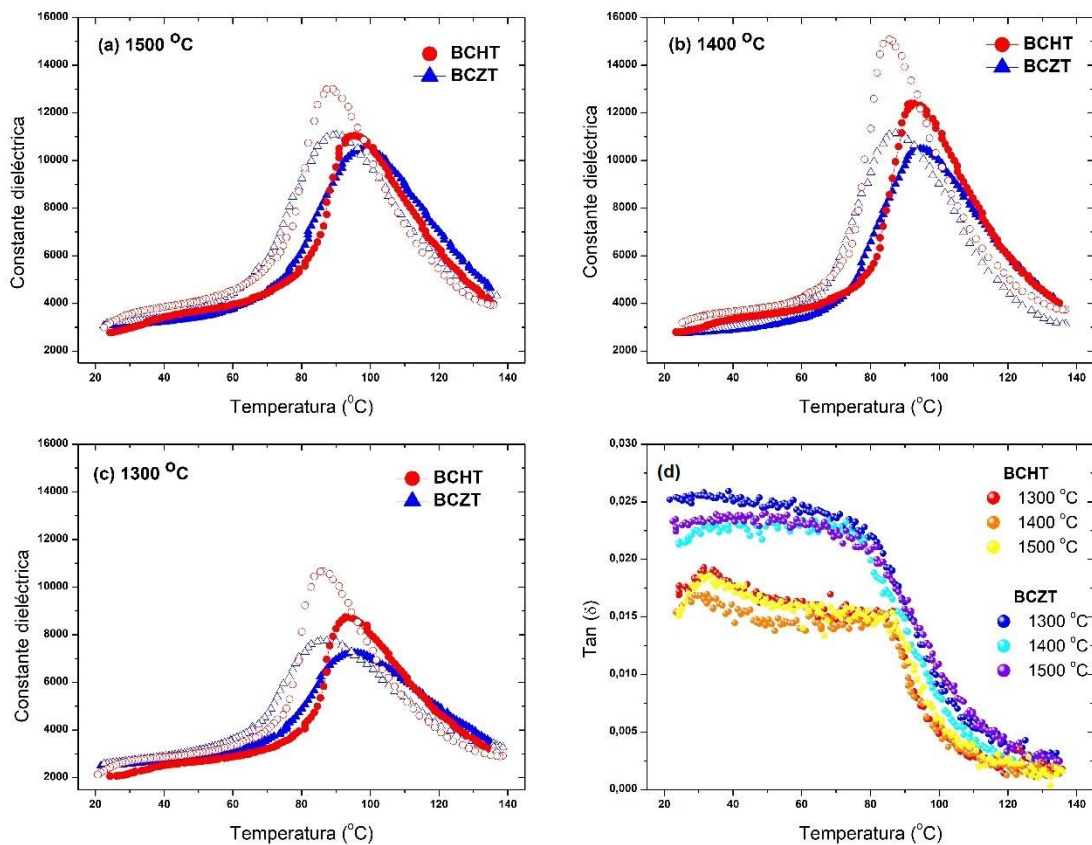


Figura 4.4. Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas ($\text{Tan } \delta$) en función de la temperatura para cerámicos de BCZT y BCHT sinterizados en distintas temperaturas: (a) 1500, (b) 1400 y (c) 1300 °C. Estas tres primeras figuras, muestran la evolución para procesos de calentamiento (símbolos llenos) y de enfriamiento (símbolos abiertos) y corresponden a 10 kHz. (d) Pérdidas dieléctricas de todas las muestras.

La cerámica de BCHT exhibe dos picos de transiciones de fase. El primero se asocia a la transición de fase O-T cercana a 35°C; concordantemente se observan anomalías (picos pequeños) en las pérdidas dieléctricas. El segundo pico en ~ 94°C corresponde a la transición de fase T-C. La temperatura de Curie para el BCZT es prácticamente la misma, 96°C. Estos resultados acuerdan con estudios previos [7, 8, 9]. Sin embargo, es destacable que el pico ferroeléctrico es más alto y fino cuando el Hf reemplaza al Zr en la estructura lo que indica diferentes tamaños de grano [10]. Otro hecho relevante es que las pérdidas dieléctricas para la cerámica de BCHT son menores que aquellas de BCZT para todo el rango de temperaturas y frecuencias evaluadas.

En la Figura 4.5 se observa el comportamiento en frecuencia de la constante y de las pérdidas dieléctricas en ambos cerámicos. Se aprecia en los dos, una respuesta bastante plana en la constante dieléctrica y, por otra parte, menores pérdidas en BCHT que en BCZT en todo el rango de frecuencias empleado. Además, nuevamente se aprecia la menor calidad de las muestras sinterizadas a 1300°C.

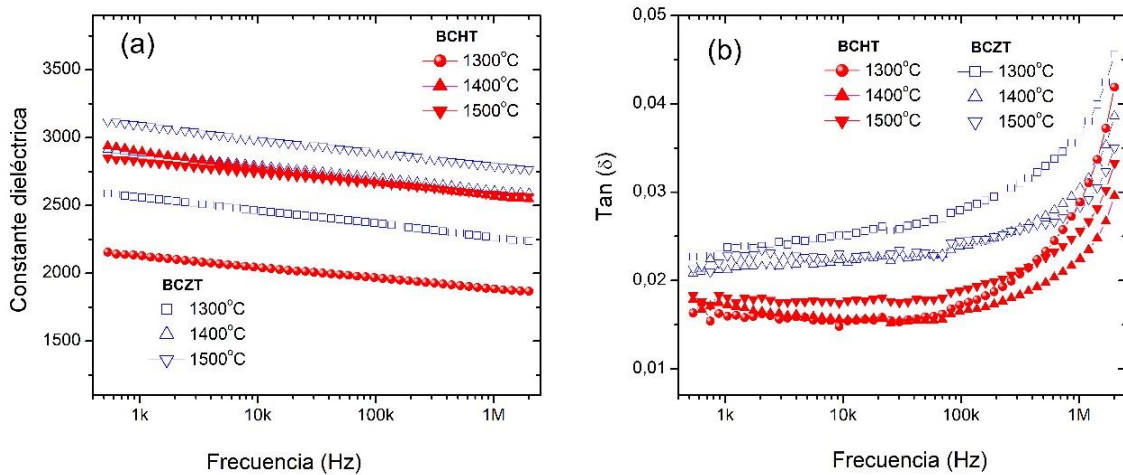


Figura 4.5. Constante dieléctrica y pérdidas versus frecuencia a temperatura ambiente para cerámicos de BCZT y BCHT.

En la Figura 4.6 se muestran las curvas de histéresis de polarización a temperatura ambiente de las cerámicas sinterizadas a 1400°C. Es evidente que el Hf produce una notable reducción del campo coercitivo (E_C); mientras para el BCZT su valor es aproximadamente 370 V/mm, éste se reduce a 200 V/mm para el BCHT. Esta característica podría relacionarse con la disminución de las pérdidas dieléctricas observada en las cerámicas basadas en Hf, lo que indica un descenso en la concentración de vacancias de oxígeno. Las vacancias de oxígeno afectan el movimiento de las paredes de dominios al apantallar las cargas de polarización que producen ‘pinning’ (anclaje) de dichas paredes. Con respecto a la polarización remanente (P_r), se ve que permanece prácticamente inalterada.

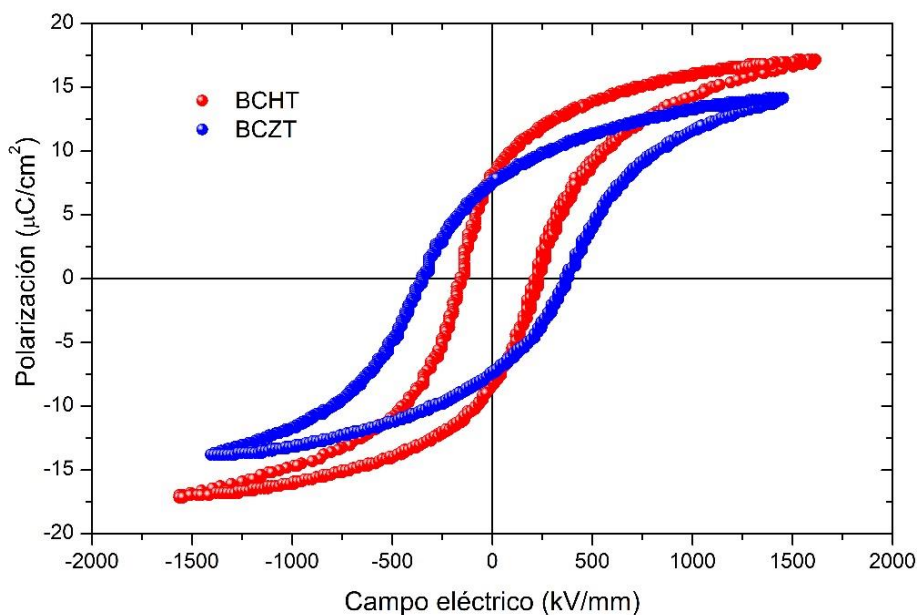


Figura 4.6. Ciclos de histéresis de BCHT y BCZT sinterizados a 1400 °C, medidos a 50 Hz.

Los ciclos de histéresis ferroeléctrica para las muestras sinterizadas a 1300°C y 1500°C son similares y sus correspondientes valores de P_r y E_c se presentan en la Tabla 4.1. En la tabla se incluyen además los valores comparativos de las densidades, tamaños promedio de grano y coeficientes piezoeléctricos d_{33} de ambos materiales, para las dos temperaturas de sinterización. Como se aprecia, los valores de d_{33} son mayores para la cerámica de BCHT en ambas temperaturas de tratamiento siendo el máximo valor 380 pC/N para la muestra sinterizada a 1400°C. En las muestras sinterizadas a 1500° C, los valores de d_{33} decaen y podría deberse a un aumento del tamaño de poros incluidos.

Temp. (°C)	BCHT					BCZT				
	ρ_{rel} (%)	TGP (μm)	d_{33} (pC/m)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (V/mm)	ρ_{rel} (%)	TGP (μm)	d_{33} (pC/m)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (V/mm)
1300	96,3	4,2	260	6,1	220	94,5	3,2	190	5,4	375
1400	98,5	9,6	380	8,2	200	97,3	6,2	350	7,5	360
1500	97,1	10,8	300	6,9	330	96,0	5,5	280	6,8	460

Tabla 4.1. Densidad relativa porcentual (ρ_{rel}) con respecto a la teórica, tamaño de grano promedio (TGP), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c) de los cerámicos de BCHT y BCZT para las diferentes temperaturas de sinterización: 1300, 1400 y 1500 °C.

En las Figuras 4.7 a y b se observan la evolución de algunos de los parámetros descriptos en la Tabla 4.1 con el objeto de dar más claridad a los resultados.

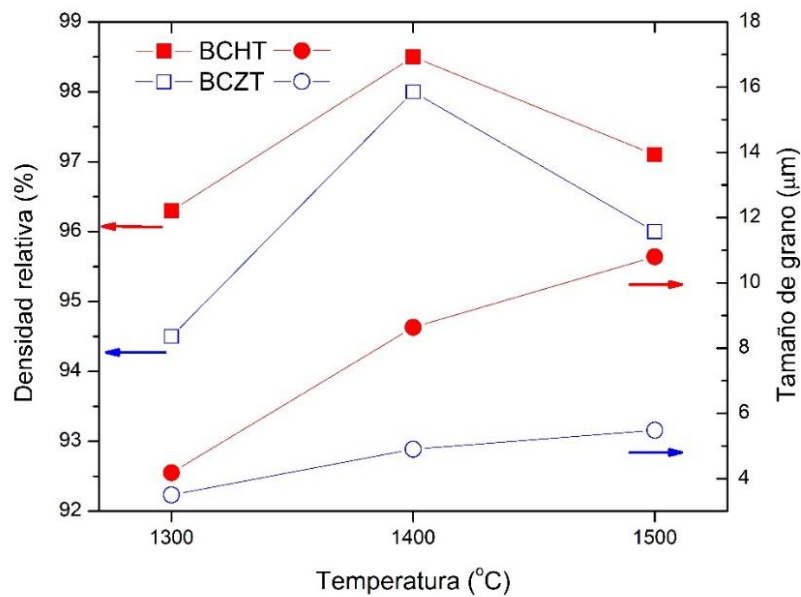


Figura 4.7a. Comportamiento de la densidad relativa y el tamaño de grano promedio en cerámicos de BCHT y BCZT en función de la temperatura de sinterizado.

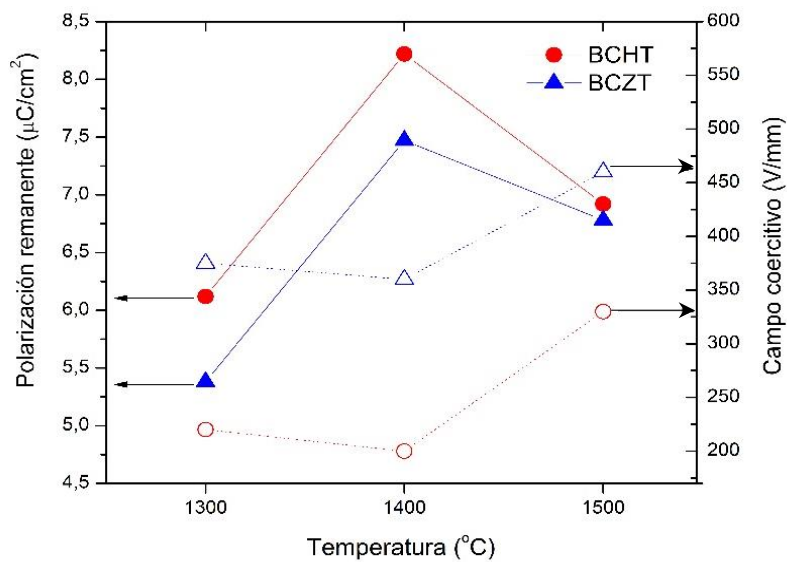


Figura 4.7b. Variación de la polarización remanente y el campo coercitivo en cerámicos de BCHT y BCZT en función de la temperatura de sinterizado.

Las diferencias observadas en las propiedades eléctricas pueden atribuirse al desarrollo de la microestructura de los cerámicos. En la Figura 4.8 se muestran imágenes SEM de las superficies de las cerámicas de BCHT (a) y BCZT (b), sinterizadas a 1400°C. Claramente, el reemplazo de Zr por Hf genera una microestructura más densa y con mayor tamaño de grano (~ 10 µm y 6 µm

para BCHT y BCZT respectivamente). Es más, los granos en BCHT parecen más pegados, unidos formando un ‘piso de baldosas’ más compacto. La medición de densidad relativa de las cerámicas avala esta imagen: 98,5 % para BCHT y 97,3 % para BCZT.

Los mayores crecimiento de grano y la eliminación de poros en el BCHT se pueden atribuir a un proceso de sinterizado con fase líquida [11]. La Fig. 4.8a muestra la presencia de fase líquida en la región intergranular de la cerámica que no se divide en la muestra de BCZT (Fig. 8b).

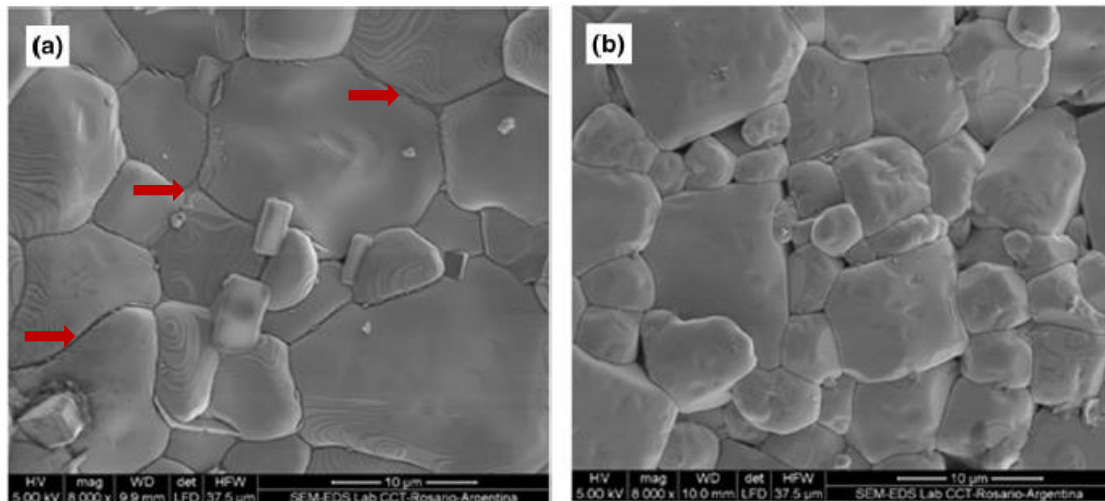


Figura 4.8. Imágenes SEM de la morfología superficial de cerámicos de: a) BCHT y b) BCZT, sinterizados en 1400 °C. Las flechas rojas señalan la fase líquida retenida en la región intergranular.

La presencia de esa fase líquida puede inferirse también del difractograma de rayos X mostrado en la Fig. 4.8c donde el hombro de la línea base del espectro, señala la existencia de una fase amorfa.

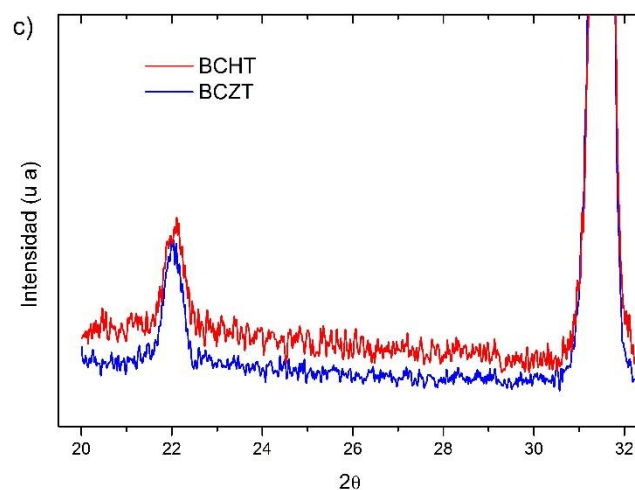


Figura 4.8c. Difractograma de rayos X de ángulo pequeño de los cerámicos sinterizados a 1400 °C.

Se concluye que un proceso de sinterización con fase líquida promueve un empaquetamiento más efectivo de los granos, mejorando la microestructura y las propiedades eléctricas de las cerámicas de BCHT.

4.3. Discusión de resultados.

4.3.1. Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la micro-morfología de los cerámicos BCZT y BCHT.

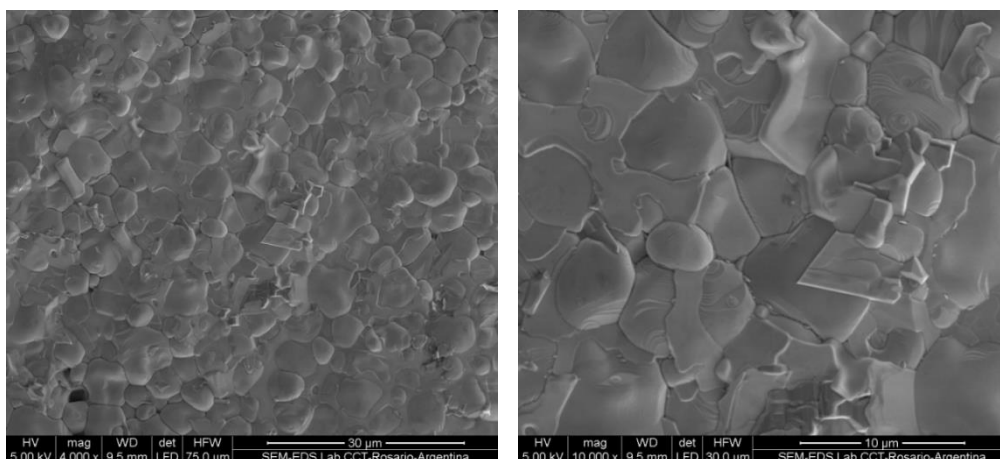
En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestra el comportamiento de la morfología de los cerámicos de BCHT y BCZT en función de la temperatura de sinterizado.

Varios aspectos son destacables. Por un lado se observa el pequeño tamaño de grano (3- 5 μm) en las muestras sinterizadas a 1300 °C debido puesto que esta temperatura es baja para activar un adecuado proceso de sinterización (granos algo deformes, es decir, con formas alargadas, caras poliédricas poco desarrolladas). Esto acuerda posteriormente con las malas propiedades eléctricas obtenidas en general sobre ellas. También en estas fotografías se aprecia muy claramente la presencia de una fase líquida muy desparramada en la región de contacto entre granos e incluso cubriendo casi totalmente alguno de ellos.

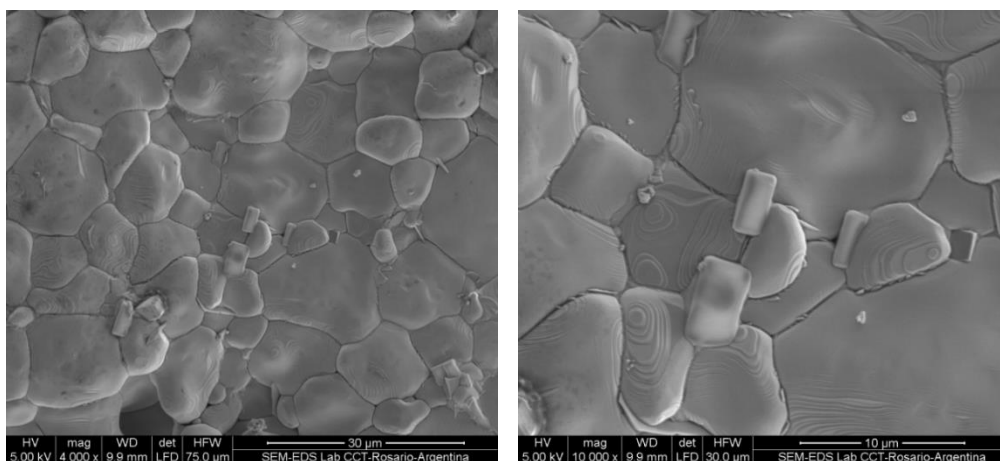
En las muestras sinterizadas a 1400 y 1500 °C ya los granos están bien conformados y su tamaño aumenta (alcanza y supera los 10 μm en promedio). La fase líquida ahora es casi imperceptible y se manifiesta como un 'reborde delgado' que rodea las superficies de contacto entre granos. Como ya se dijo, las propiedades dieléctricas en estas muestras superan ampliamente las de las muestras sinterizadas a 1300 °C. El sinterizado con ayuda de fase líquida transitoria explica el ligero aumento de las propiedades piezoeléctricas ya señalado en las cerámicas de BCHT.

Sin embargo, tanto para BCHT como para BCZT, las muestras sinterizadas a 1500 °C presentaron un leve deterioro de las propiedades piezo y dieléctricas con respecto a las sinterizadas a 1400 °C. Observando las fotos correspondientes a BCZT y BCHT sinterizadas a 1500 °C (Fig. 4.9 b y c) y comparando con las respectivas de 1400 °C (Fig. 4.10 b y c) se podría especular con una mayor cantidad y/o tamaño de poros en aquellas muestras provocados por un exceso de temperatura de sinterización. Una vez llegado al estado de mayor densificación de la muestra y consecuente menor tamaño de poros incluidos (1400 °C en este caso), un aumento de la temperatura de sinterizado aumentaría la presión del gas atrapado en cada poro provocando su reacomodamiento y probable crecimiento.

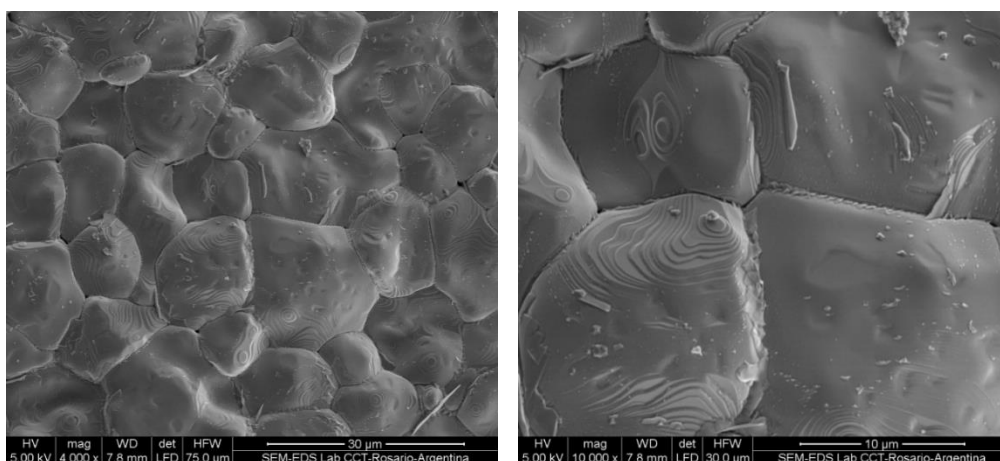
a) BCHT 1300C



b) BCHT 1400C

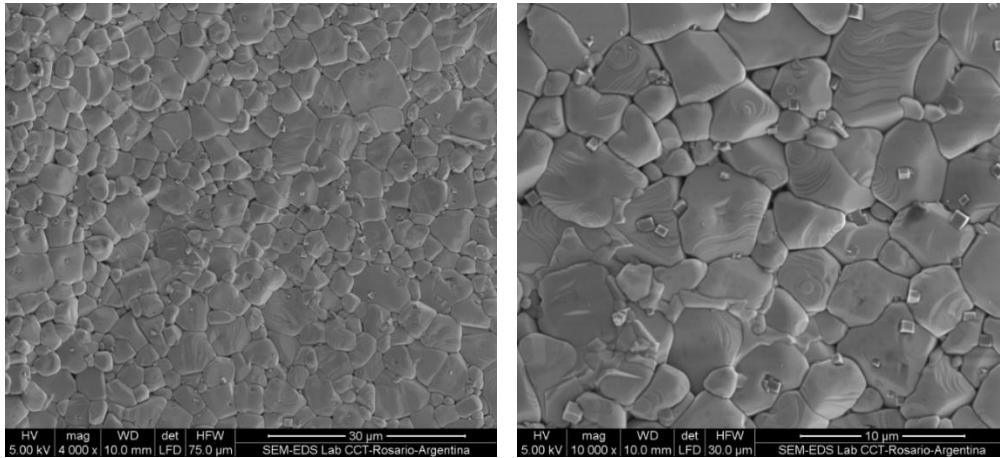


c) BCHT 1500C

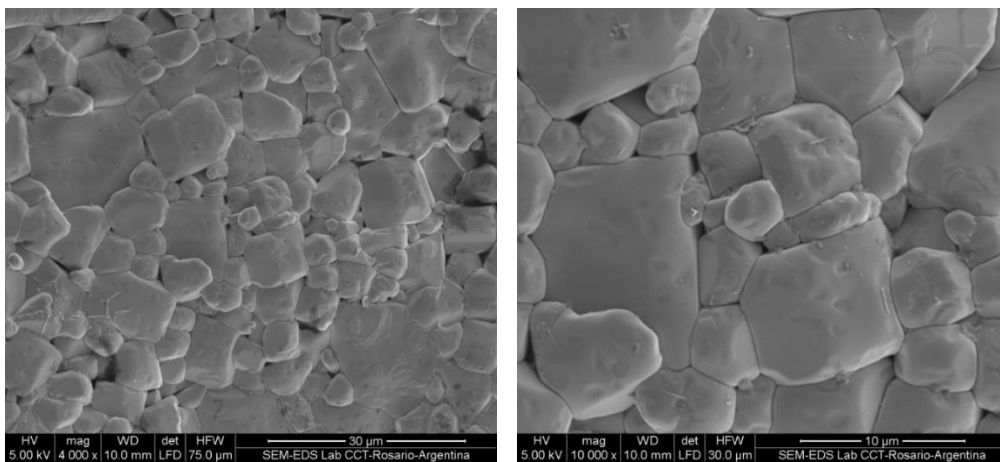


Figuras 4.9 a, b y c. Imágenes de SEM de la superficie de muestras de cerámicos de BCHT correspondientes a diferentes temperaturas de sinterizado: d) 1300°C, e) 1400°C y f) 1500°C. Obs.: en cada figura, la foto de la derecha es una magnificación de la de su izquierda.

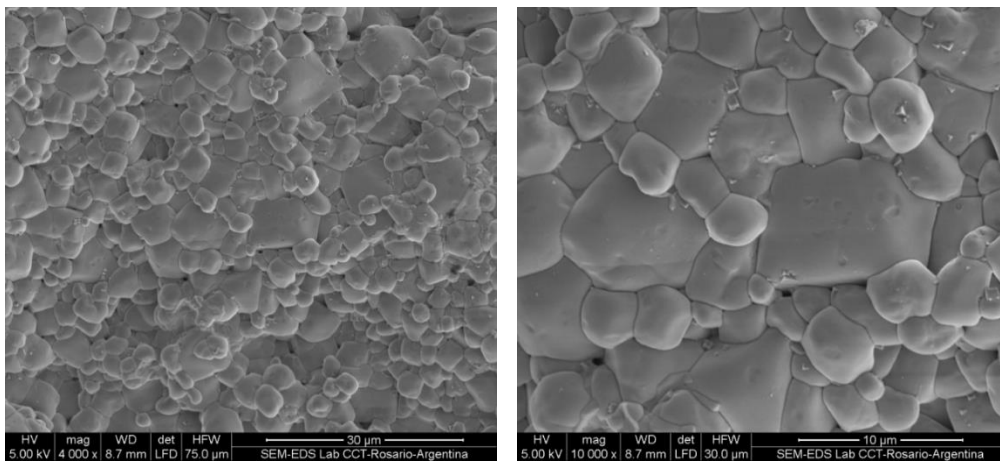
a) BCZT 1300C



b) BCZT 1400C



c) BCZT 1500C



Figuras 4.10 a, b y c. Imágenes de SEM de la superficie de muestras de cerámicos de BCZT correspondientes a diferentes temperaturas de sinterizado: a) 1300°C, b) 1400°C y c) 1500°C. Obs.: en cada figura, la foto de la derecha es una magnificación de la de su izquierda

4.3.2. Estudio tomográfico de rayos X en cerámicos de BCHT y BCZT.

Con el objeto de indagar en la evolución de la porosidad con la temperatura de sinterizado se realizó un estudio tomográfico con radiación X para medir la concentración de poros en estos cerámicos. Tal estudio se efectuó en el INTI de Rafaela, con un tomógrafo industrial de alta resolución L2-END-544 que tiene una resolución máxima de 10 μm para el tamaño de defectos.

Dada la resolución del tomógrafo y el tamaño de grano de nuestras muestras cerámicas (< 20 μm) era de esperar no poder resolver los poros en el material que se supondrían del orden de 1 - 5 μm o menores.

En la Figura 4.11 y 4.12 se ven las tomografías para las muestras cerámicas de BCZT y BCHT en dos temperaturas de sinterización: 1400 $^{\circ}\text{C}$ y 1500 $^{\circ}\text{C}$.

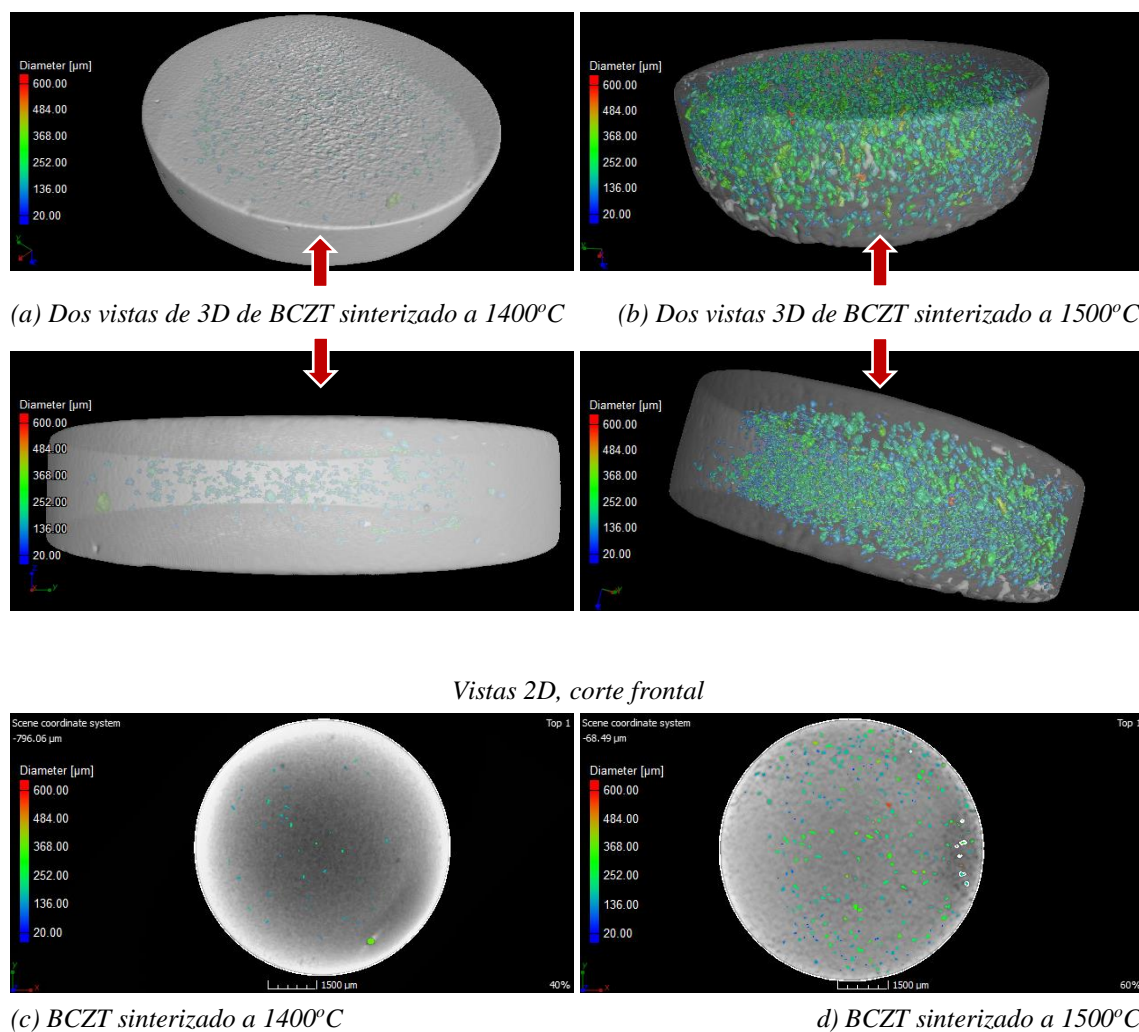


Figura 4.11. Tomografías de muestras cerámicas de BCZT sinterizadas a 1400 $^{\circ}\text{C}$ (a) y 1500 $^{\circ}\text{C}$ (b) en 2 vistas tridimensionales para cada una. Vista de corte frontal (2D) de esas mismas muestras: (c) y (d), 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

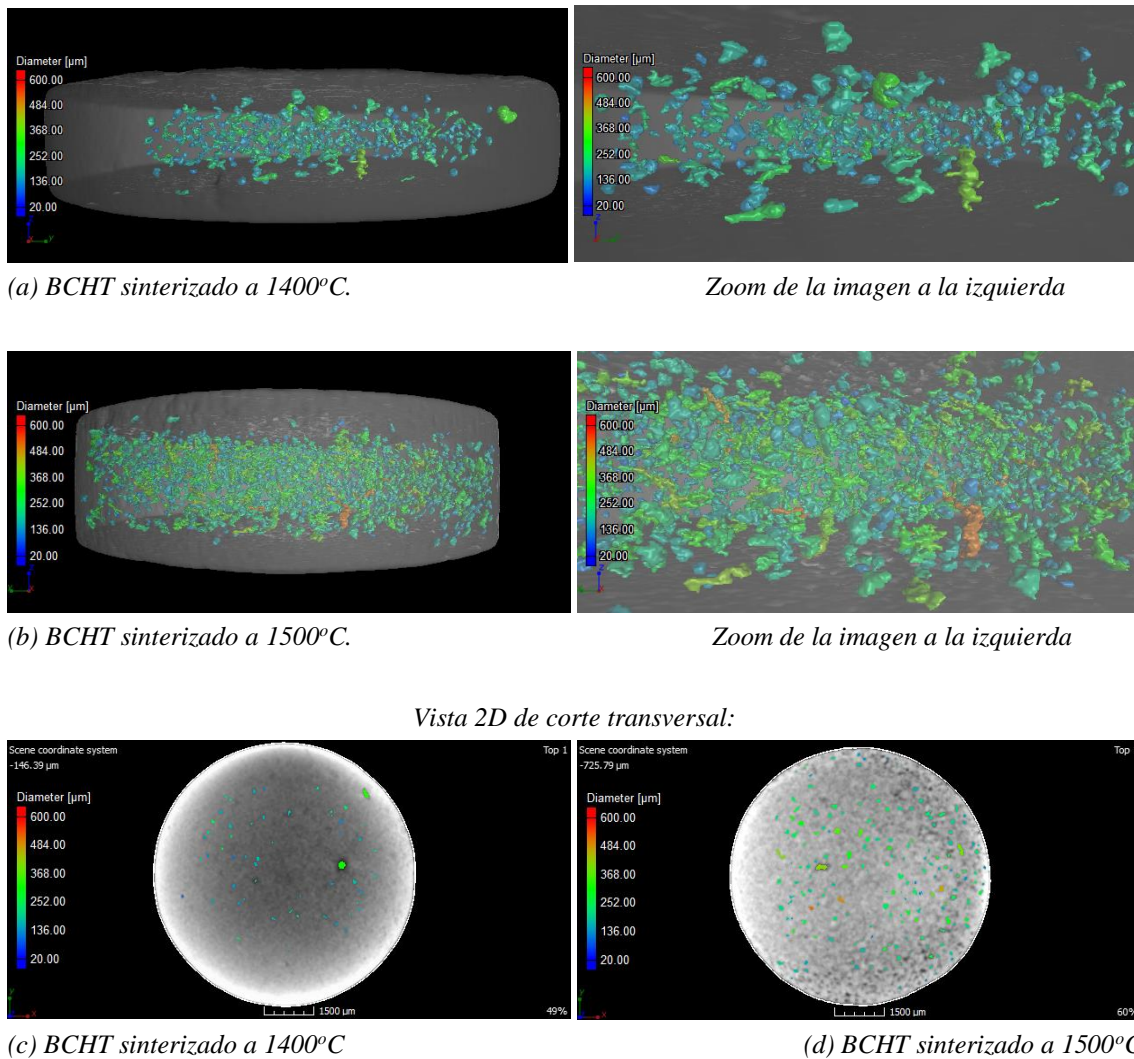


Figura 4.12. Tomografías de muestras cerámicas de BCZT sinterizadas a 1400°C (a) y 1500°C (b). A la derecha de cada una se muestra un zoom de la vista tridimensional correspondiente para detallar la forma de las inclusiones. Vista de corte frontal (2D) de esas mismas muestras: (c) y (d), 1400 y 1500°C respectivamente.

Sorprendentemente se observaron inclusiones o ‘poros’ de dimensiones del orden de 50 a 300 μm de ‘diámetro’, como se detallará más adelante en esta sección. Estas dimensiones son muy grandes comparadas con los granos de nuestros cerámicos por lo cual esas inclusiones o defectos deben ser inhomogeneidades del material que presentan distinta absorción a los rayos X del tomógrafo. Esta hipótesis puede ser avalada al comparar con fotografías de muestras cortadas o fracturadas donde se observan, con cierta dificultad, granos regulares de BCZT, pequeños nanocubos de CaTiO_3 y algunas estructuras amorfas (ver Figuras 4.13 a-d). La dificultad mencionada se debe a que al fracturar o cortar los cerámicos se formó una costra uniforme (similar a un revoque de yeso) que ocultaba la morfología interna del material.

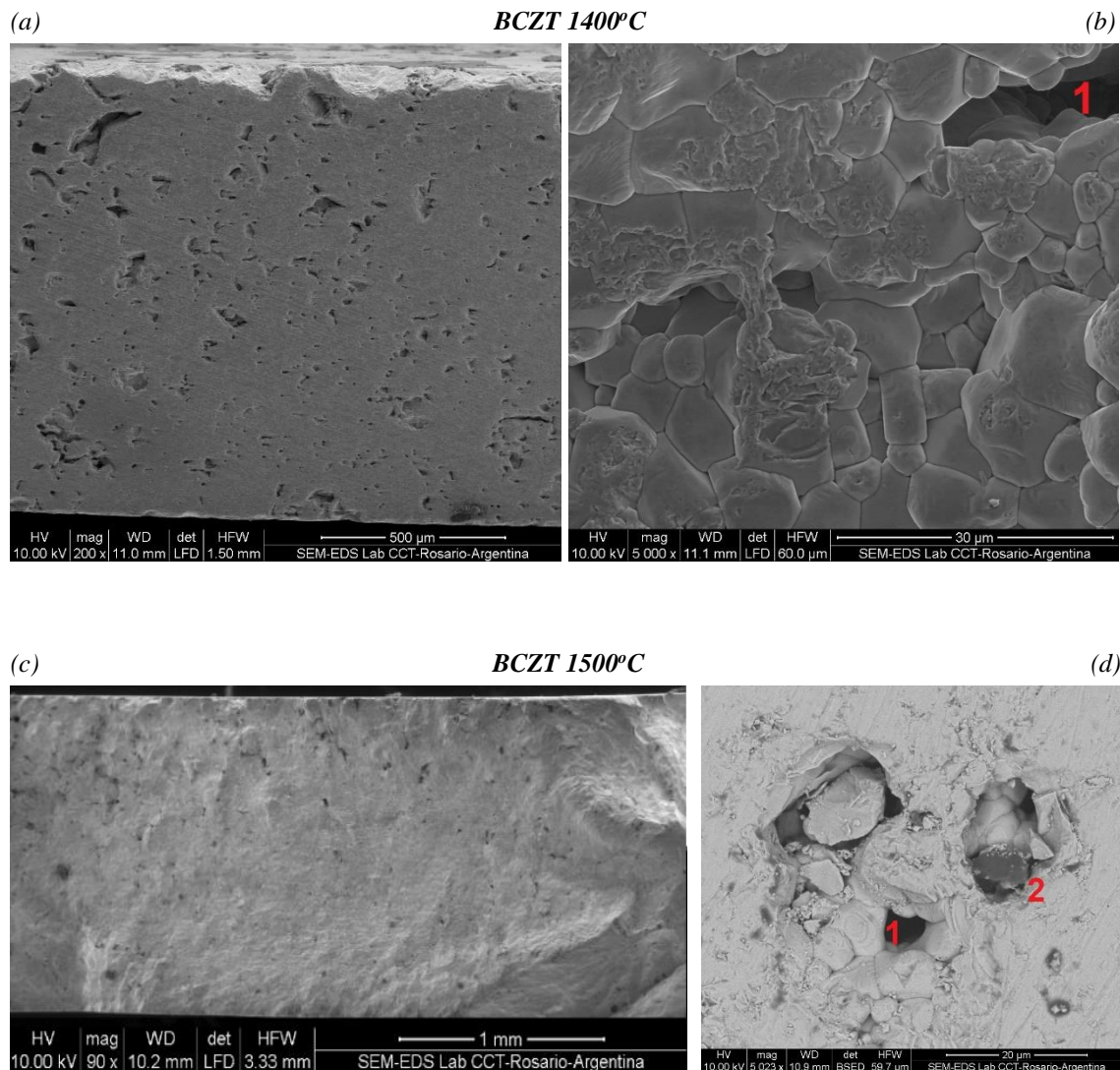


Figura 4.13. Imágenes SEM de muestras de BCZT fracturadas o cortadas con sierra diamantada, con baja magnificación (90x - 5000x). (a) y (b) cerámico sinterizado a 1400°C; (c) y d) muestra sinterizada a 1500°C. Apreciar las diferencias de escala. Los números rojos se explican en el texto.

En las Figuras 4.13 (a) y (c) justamente se observan grietas o poros irregulares de dimensiones hasta aproximadamente 200 μm de longitud embebidas en una estructura uniforme grisácea, producida por el barrido del material tras el corte o fractura de la muestra. Estas son compatibles en dimensiones con los defectos revelados en las tomografías. Parecen fallas producidas por el corte.

Asimismo, en las Figuras 4.13 (b) y (d) (que son magnificaciones de sus respectivas fotos contiguas) se observan poros relativamente pequeños, ϕ : 10 – 20 μm, (1) y regiones de composición diferente (2), dentro de ventanas de la costra uniforme o debajo de ella. Las diferencias de composición se deducen del cambio de nivel de grises en la fotos de tipo BSED (dispersión de electrones en retroceso) donde los grises oscuros indican menor número atómico

del elemento dispersante. Los poros pequeños del tipo (1) podrían ser remanentes de la evaporación del binder luego de acomodarse tras el sinterizado.

Por otra parte, se debe resaltar que en la muestra de BCZT sinterizada a 1400°C (Fig. 4.13 b) no se aprecian inhomogeneidades (2) y sí aparecen en la cerámica sinterizada a 1500°C (Fig. 4.13 d).

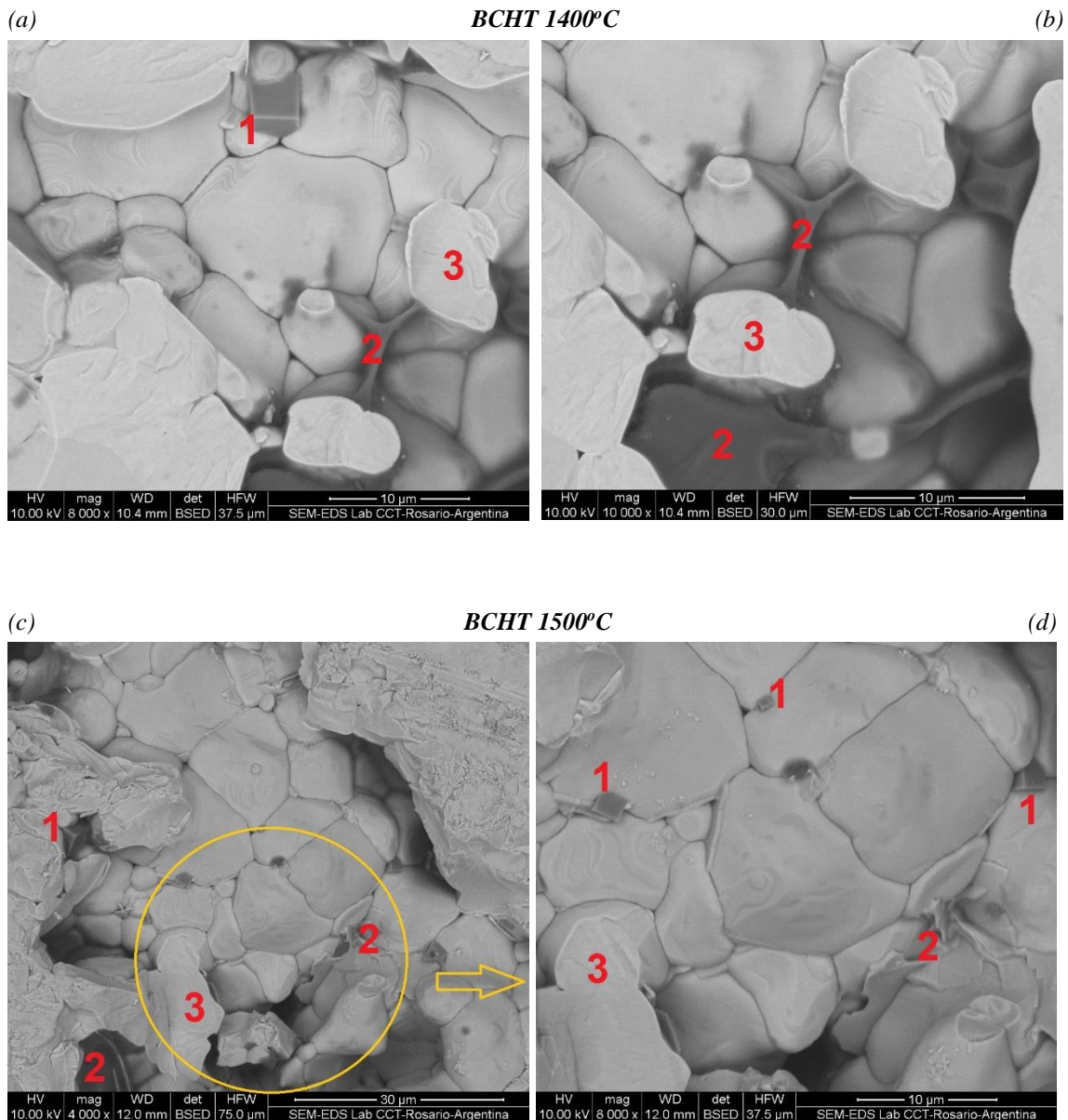


Figura 4.14. Imágenes SEM de muestras de BCZT fracturadas o cortadas con sierra diamantada, con alta magnificación (4000x - 10000x). (a) y (b) cerámico sinterizado a 1400°C; (c) y d) muestra sinterizada a 1500°C. La fotografía (d) es un zoom de la región señalada en (c). Los números rojos se explican en el texto.

Al analizar las muestras de BCZT (Fig. 4.14 a-d) se destaca claramente la presencia de los nanocubos presumiblemente de CaTiO_3 (1), regiones amorfas (2) y granos de BCZT completos

y cortados (3). Esto es muy comparable a la Fig. 3.29 *b* de la sección 3.3 donde, tras analizar el efecto de una molienda intensa post calcinado, hemos demostrado que esas inhomogeneidades aparecían claramente en BCZT (en esas tres formas) en la superficie de los cerámicos.

La Figura 4.15 aporta otras imágenes panorámicas de muestras de BCHT y BCZT sinterizados en 1400°C con un intenso grado de molienda (que fueron preparadas anteriormente, no correspondientes al muestreo cerámico estudiado en este capítulo 4) y se aprecian inclusiones amorfas con dimensiones lineales del orden de 100 μm , en la morfología superficial de las pastillas.

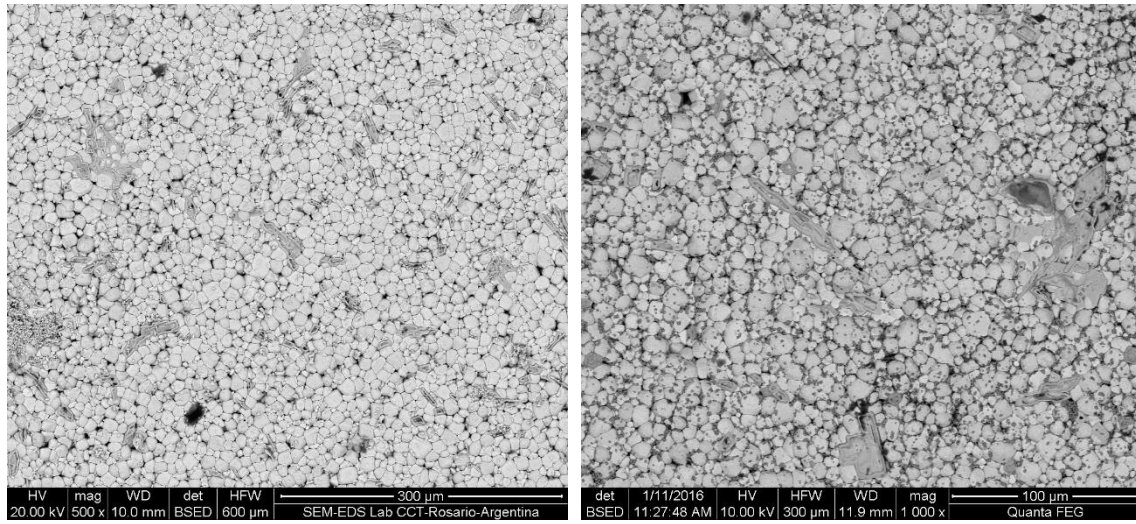


Figura 4.15. Cerámicos de BCHT (a) y BCZT (b) con alto grado de molienda post calcinado (24 h y 12 h, respectivamente), sinterizados a 1400 °C.

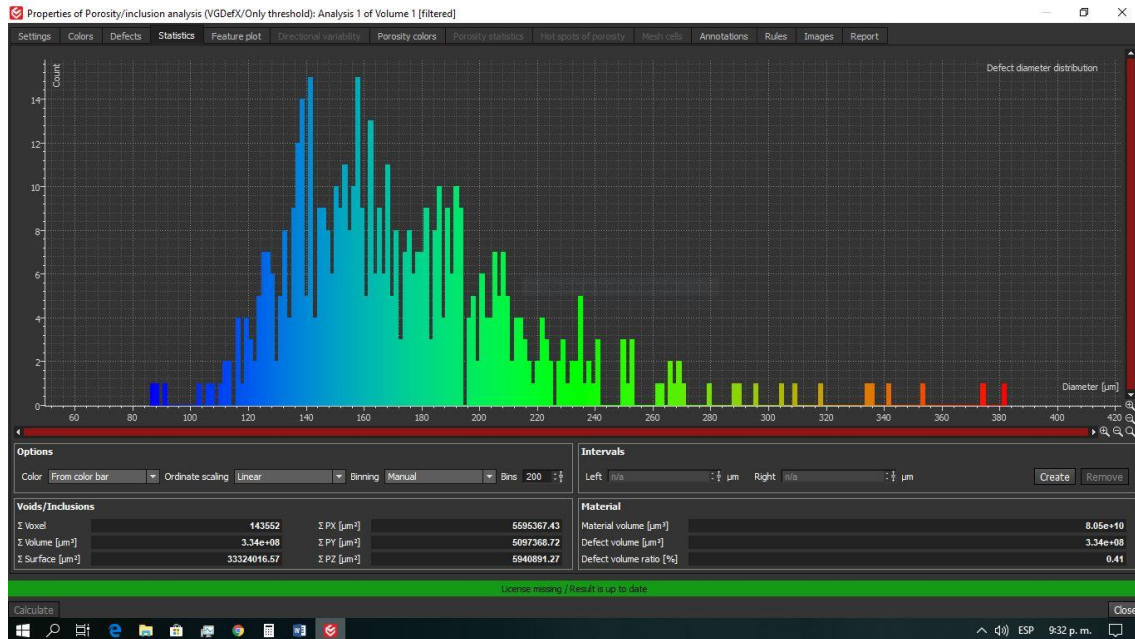
En la preparación más reciente de estos materiales (BCHT y BCZT) posiblemente se hayan generado inhomogeneidades que quedaron ocluidas en el interior de los mismos luego del sinterizado, ya que no fueron advertidas en nuestros escaneos SEM que siempre fueron superficiales. Debemos recordar (ver sección 4.1) que estas muestras fueron preparadas moliendo durante 12 h tras calcinar y este procedimiento, si bien quería reducir la posibilidad de alterar la estequiometría del compuesto, pudo haber sido demasiado intenso a pesar de todo. Más aún, en los momentos de sintetizar estos cerámicos con Hf no habíamos llegado a las conclusiones de los estudios del efecto del grado de intensidad de esta molienda sobre las propiedades de las muestras. Por esta razón, los tiempos de molienda post calcinado usados desde entonces en la preparación de cerámicos fueron de 6 h, con baja velocidad de rotación en el molino planetario.

A continuación, analizamos la distribución de defectos observando las Figuras 4.16 a) - d) que presentan el número de defectos de cada diámetro en las diferentes muestras estudiadas.

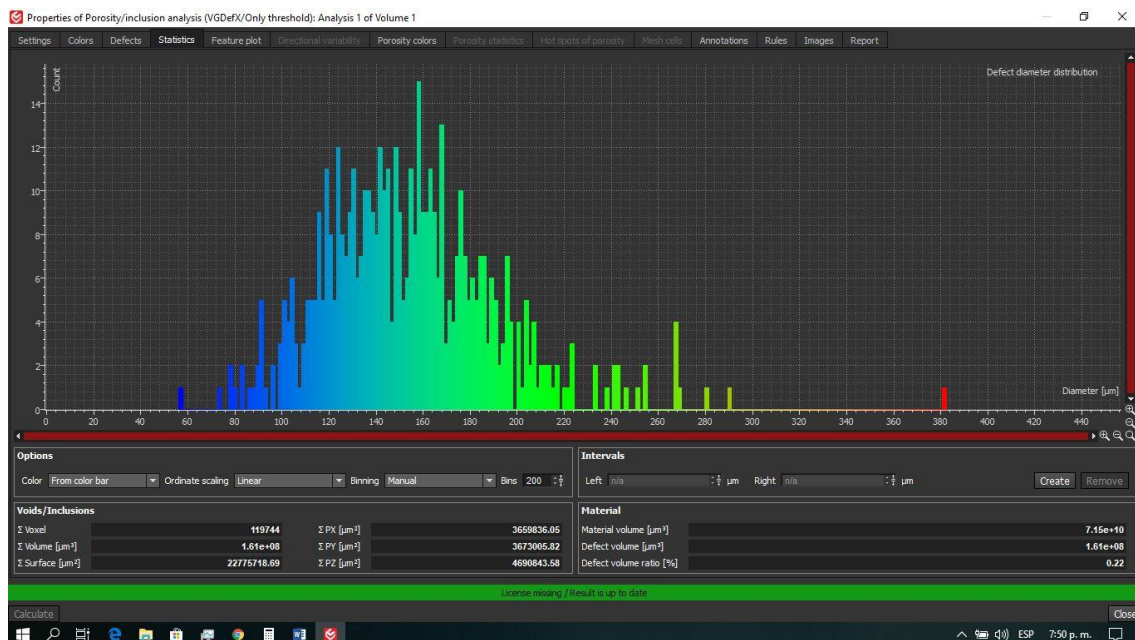
En todas las distribuciones se ven poblaciones dominantes entre 100 y 250 μm , con forma de campana bastantes simétricas. Las principales diferencias a destacar son: las muestras sinterizadas a 1400°C (Fig. 4.16 *a* y *b*) tienen menor cantidad de defectos (en ese rango de dimensiones) que

sus contrapartes tratadas a 1500°C (Fig. 4.16 *c* y *d*), específicamente: 12-14 cuentas en el diámetro medio para muestras tratadas a 1400°C contra ~ 80 en las otras de 1500°C.

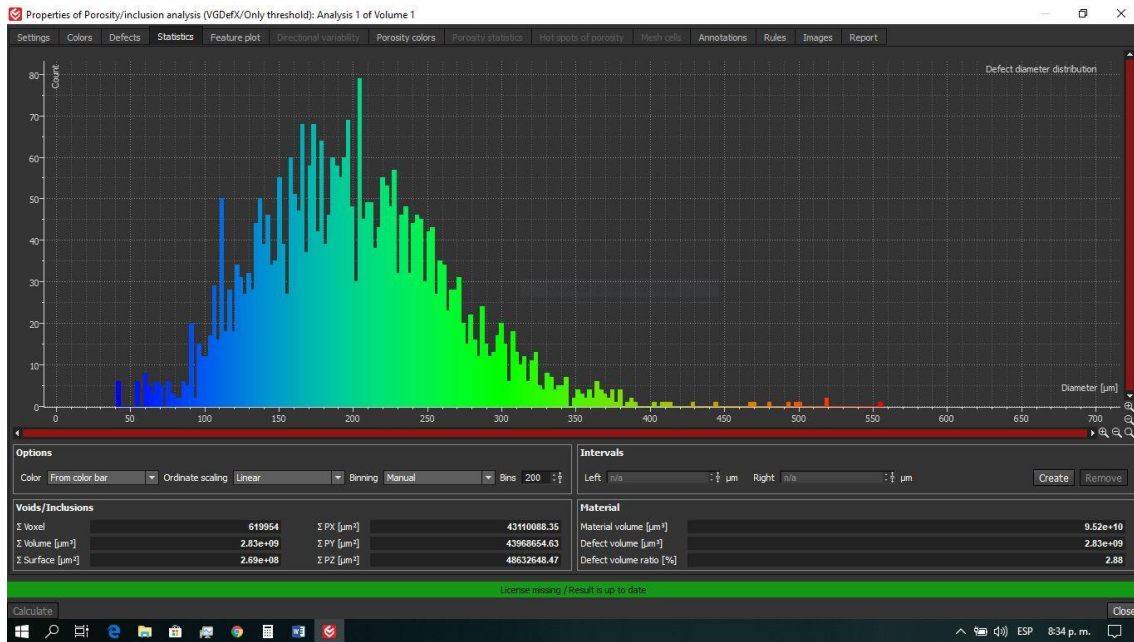
Otro aspecto notorio es que la muestra de BCZT sinterizada a 1500°C no tiene la misma simetría en su distribución que las otras, presentando una elevada cantidad de defectos menores, en el rango 40 a 100 μm .



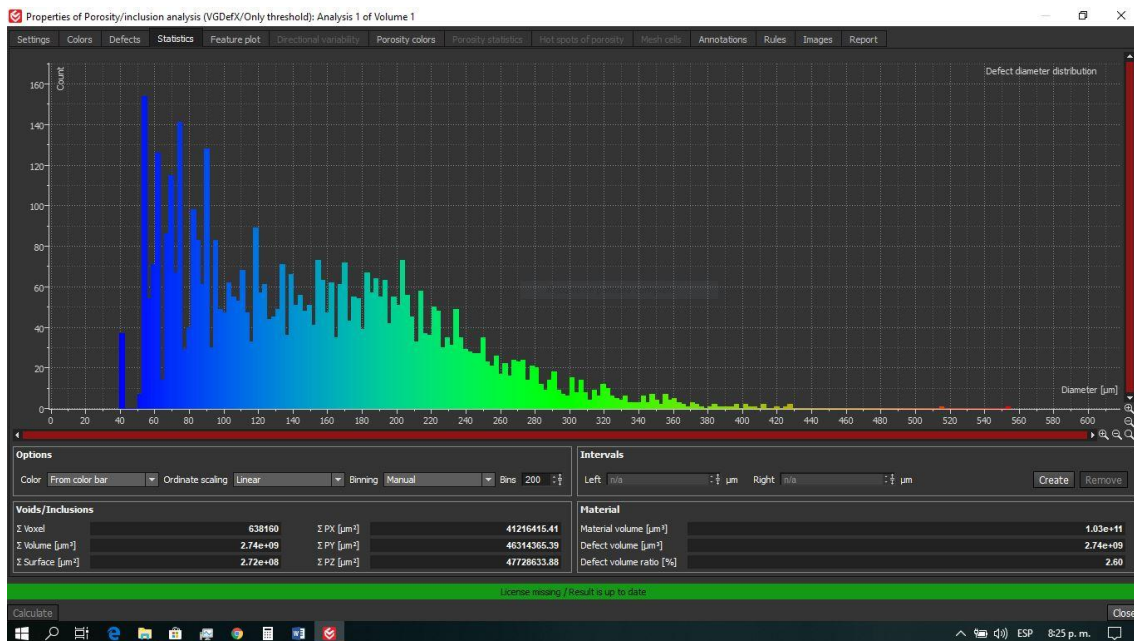
a) BCZT sinterizado a 1400 °C. Eje de ordenadas: cuentas; eje de abscisas: diámetro (μm).



b) BCZT sinterizado a 1400 °C. Eje de ordenadas: cuentas; eje de abscisas: diámetro (μm).



c) BCHT sinterizado a 1500 °C. Eje de ordenadas: cuentas; eje de abscisas: diámetro (μm).



d) BCZT sinterizado a 1500 °C. Eje de ordenadas: cuentas; eje de abscisas: diámetro (μm).

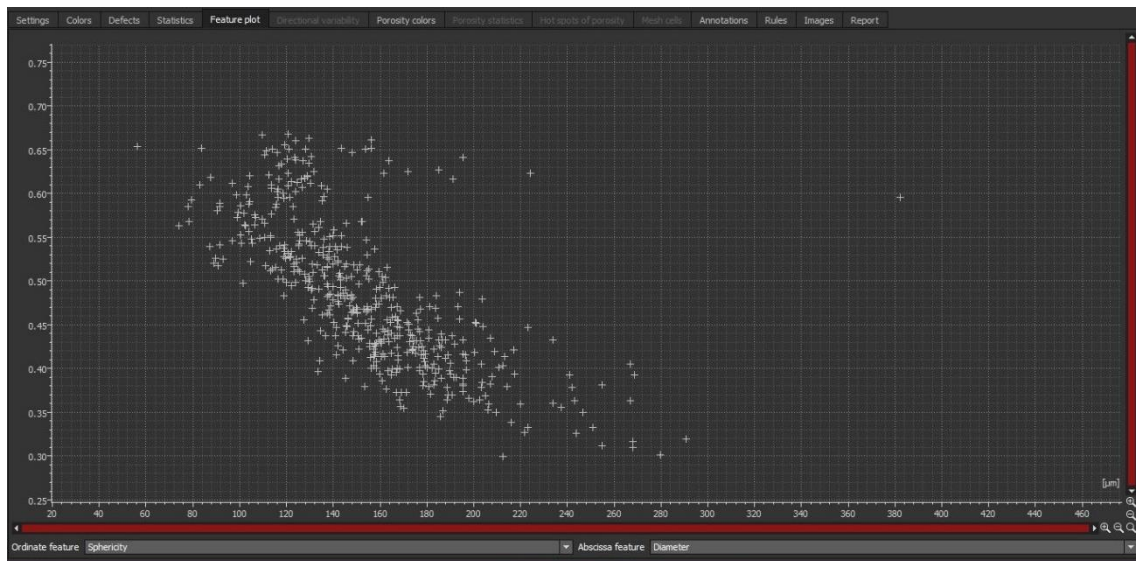
Figura 4.16. Estadística de distribución de inclusiones para BCZT y BCHT sinterizados en 1400 y 1500°C.

Por otra parte, puede verse en estas estadísticas que el porcentaje de inclusiones no supera el 3% en nuestras cerámicas sinterizadas a 1500°C y es algo inferior a 0,5% en las muestras sinterizadas a 1400°C. Esto concuerda con las mediciones de densidad reportadas en la Figura 4.7a que indican un descenso de la misma en la muestra sinterizada a 1500 °C.

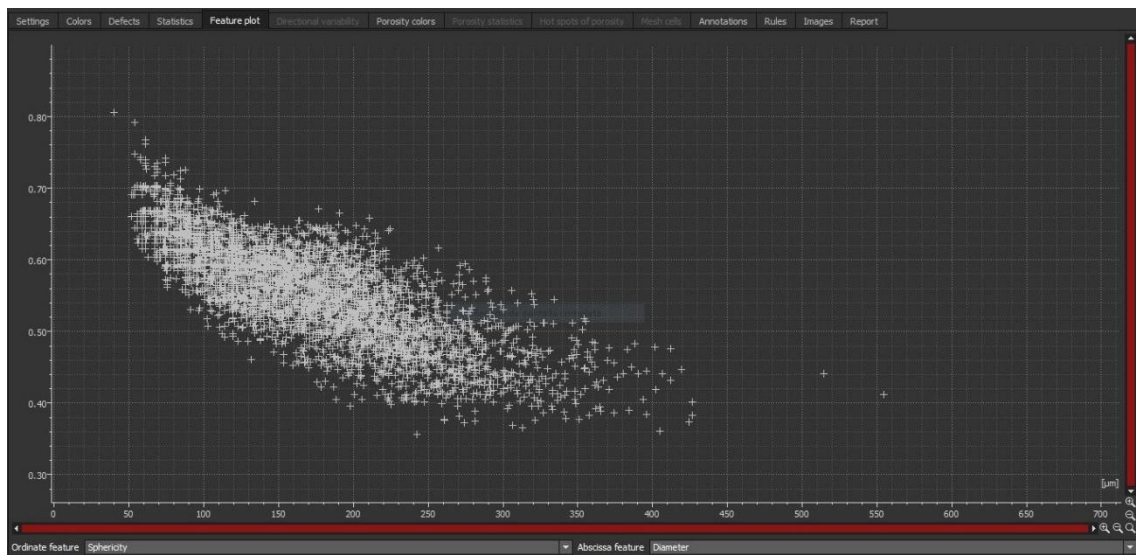
En el caso de la muestra de BCZT tratada a 1400°C el porcentaje de inclusiones resultó ser la mitad del de la muestra de BCHT sinterizada a esa misma temperatura, lo cual indica que la

presencia de fase líquida en el sinterizado de esta última puede ser la causa de mayor retención de fases amorfas o inhomogeneidades, visualizadas como defectos.

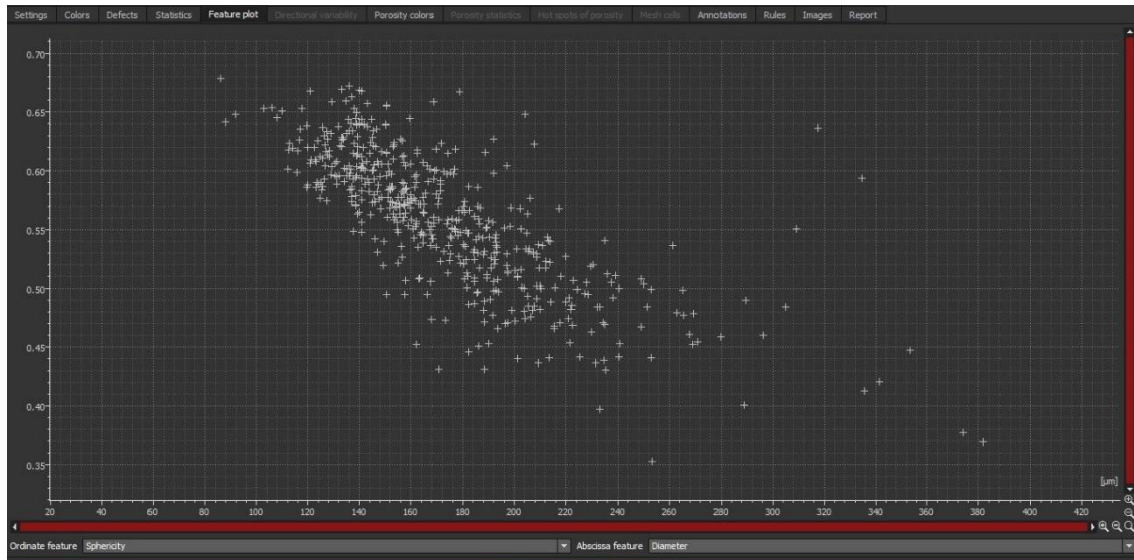
Otro tema interesante es el siguiente: en un párrafo anterior se ha destacado la palabra ‘diámetro’ entre comillas. En realidad estas inclusiones no son mayormente esféricas como puede apreciarse en el análisis de esfericidad de las mismas: son bastante irregulares y muchas veces alargadas. En la Figura 4.17 se demuestra este hecho.



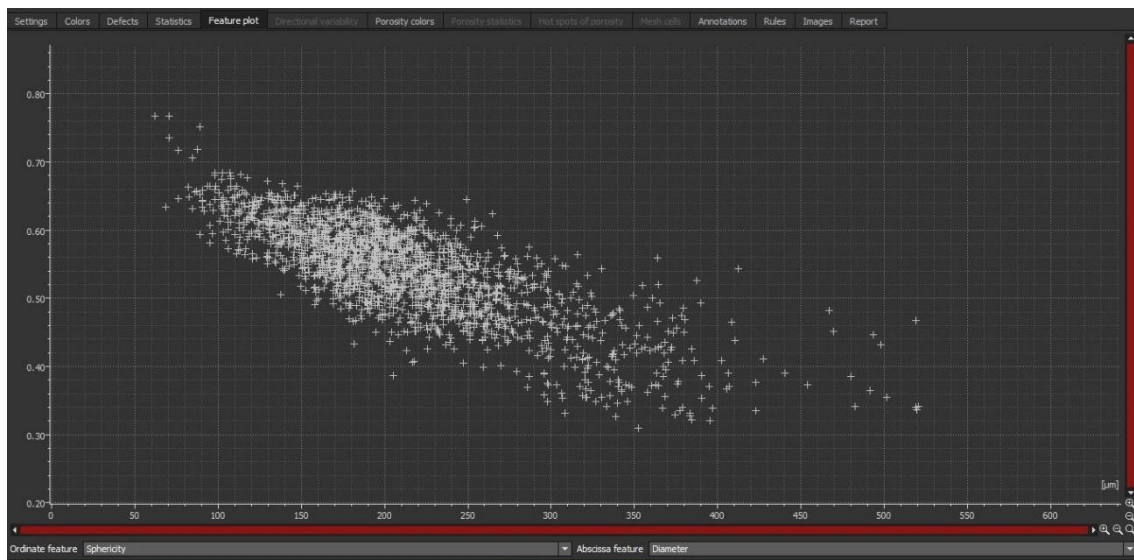
a) BCZT 1400C. Eje de ordenadas: esfericidad; eje de abscisas: diámetro (μm).



b) BCZT 1500C. Eje de ordenadas: esfericidad; eje de abscisas: diámetro (μm).



c) BCHT 1400C. Eje de ordenadas: esfericidad; eje de abscisas: diámetro (μm).



d) BCHT 1500C. Eje de ordenadas: esfericidad; eje de abscisas: diámetro (μm).

Figura 4.17. Relación entre esfericidad y diámetro de las inclusiones o defectos presentes en las dos cerámicas (BCZT y BCHT) sinterizadas en 1400 y 1500°C.

Claramente las inclusiones o defectos de mayor ‘diámetro’ o ‘volumen’ presentan menor esfericidad. Justamente estas formas irregulares pueden distinguirse fácilmente en los zooms de la Fig. 4.12 a) y b) y tienen el mismo comportamiento, a mayor volumen menor esfericidad del defecto.

4.4. Principales resultados del capítulo.

Se prepararon muestras de BCZT y BCHT ($\text{Ba}_y\text{Ca}_{1-y}\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), es decir, se reemplazó el Zr por Hf en el sitio B. Si bien las características químicas de ambos elementos son muy similares, mostramos que el Hf actuó como una eficaz ayuda de sinterizado reduciendo esa temperatura (T_{Sinter}) al promover una sinterización con fase líquida que pudo observarse claramente durante el proceso. Al analizar las dilatometrías de ambos cerámicos (BCZT y BCHT), el comportamiento térmico de la contracción sugiere que el Hf, como dopante del sitio B, acrecienta la densificación en muestras sinterizadas a temperaturas mayores que 1300°C. Una fase líquida podría estar presente en BCZT entre 1100 y 1300°C y, a partir de allí, se recrystalizaría. En cambio, en nuestra temperatura de trabajo (1300-1500°C), el BCHT está en plena densificación asistido por el sinterizado en fase líquida, que puede observarse en las fotografías SEM superficiales.

En cuanto a la variación de la constante dieléctrica con la temperatura, observamos que la temperatura de Curie prácticamente no cambia al sustituir Zr por Hf. El pico de transición ferroeléctrica es sin embargo más alto y fino para el BCHT lo que indica un tamaño de grano mayor. Otro hecho relevante es que las pérdidas dieléctricas para la cerámica de BCHT son menores que aquellas de BCZT para todo el rango de temperaturas y frecuencias evaluadas. El reemplazo de Zr por Hf produce además una notable reducción del campo coercitivo (E_C); mientras para el BCZT su valor es aproximadamente 370 V/mm, éste se reduce a 200 V/mm para el BCHT. Esta característica podría relacionarse con la disminución de las pérdidas dieléctrica observada en las cerámicas basadas en Hf, que indica un descenso en la concentración de vacancias de oxígeno. Los valores del coeficiente piezoeléctrico d_{33} son mayores para la cerámica de BCHT en todas las temperaturas de tratamiento, siendo el máximo valor 380 pC/N para la muestra sinterizada a 1400°C. En las muestras sinterizadas a 1500° C, los valores de d_{33} decaen y podría deberse a un aumento del tamaño de poros incluidos.

Las diferencias observadas en las propiedades eléctricas pueden atribuirse al desarrollo de la microestructura de los cerámicos. El reemplazo de Zr por Hf genera una microestructura más densa y con mayor tamaño de grano (~ 10 μm y 6 μm para BCHT y BCZT, respectivamente). Los granos en BCHT parecen más pegados, unidos formando un ‘piso de baldosas’ más compacto y, en cambio en BCZT, los granos parecen adoquines apoyados que dejan ver más intersticios entre ellos. La medición de densidad relativa de las cerámicas apoya esta interpretación: 98,5 % para BCHT y 97,3 % para BCZT. El mayor crecimiento de grano y la eliminación de poros en el BCHT se pueden atribuir a un proceso de sinterizado con fase líquida. Ésta puede apreciarse (en imágenes SEM) en la región intergranular de esa cerámica y no se divisa en la muestra de BCZT.

Utilizando la técnica de tomografía de rayos X, se observaron inclusiones o ‘poros’ de dimensiones del orden de 50 a 300 μm de ‘diámetro’ en ambos cerámicos BCZT y BCHT. Dado el gran tamaño de estas imperfecciones o defectos deben ser inhomogeneidades del material que presentan distinta absorción a los rayos X del tomógrafo. Al comparar con fotografías de muestras cortadas o fracturadas se observaron granos regulares de perovskita, pequeños nanocubos de CaTiO_3 y algunas estructuras amorfas. Imágenes panorámicas de muestras de BCHT y BCZT sinterizados en 1400°C con un intenso grado de molienda (que fueron preparadas anteriormente, no correspondientes al muestreo cerámico estudiado en este capítulo 4) muestran inclusiones amorfas con dimensiones lineales del orden de 100 μm , en la morfología superficial de las

pastillas. En la preparación reciente de estos cerámicos posiblemente se hayan generado inhomogeneidades que quedaron ocluidas en el interior de los mismos luego del sinterizado, ya que no fueron advertidas en nuestros escaneos SEM que siempre fueron superficiales. En todas las distribuciones estadísticas de inclusiones en ambos cerámicos se ven poblaciones dominantes entre 100 y 250 μm de diámetro, con forma de campana bastantes simétricas. El porcentaje de defectos no supera el 3% en nuestras cerámicas sinterizadas a 1500 °C y es algo inferior a 0,5% en las muestras sinterizadas a 1400°C. En la muestra de BCZT tratada a 1400°C el porcentaje de ellas resulta ser la mitad del de la muestra de BCHT sinterizada a esa misma temperatura. Finalmente, las inclusiones o defectos de mayor volumen presentan menor esfericidad.

4.5 Referencias

- [1] V. Sreenivas Puli, D.K. Pradhan, W. Perez, R.S. Katiyar, *J. Phys. Chem. Solids* 74, 466–475 (2013)
- [2] V. Sreenivas Puli, A. Kumar, D. Chrisey, M. Tomozawa, J. Scott, R. Katiyar, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44, 395403 (2011)
- [3] Y. Seo, J. Ahn, I. Jeong, *J. Korean Phys. Soc.* 62, 749–755 (2013)
- [4] M. Di Domenico Jr, S.H. Wemple, S.P. Porto, R.P. Bauman, *Phys. Rev.* 174, 522–530 (1968)
- [5] R. Evarestov, *Phys. Rev. B* 83, 014105 (2011)
- [6] D. Damjanovic, A. Biancoli, L. Batooli, A. Vahabzadeh, J. Trodahl, *Appl. Phys. Lett.* 100, 192907 (2012)
- [7] W. Liu, X. Ren, *Phys. Rev. Lett.* 103, 257602 (2009)
- [8] D. Keeble, F. Benabdallah, P. Thomas, M. Maglione, J. Kreisel, *Appl. Phys. Lett.* 102, 092903 (2013)
- [9] C. Zhou, W. Liu, D. Xue, X. Ren, H. Bao, J. Gao, L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 100, 222910 (2012)
- [10] J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai, *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 1998–2006 (2012)
- [11] R. German, P. Suri, S. Park, *J. Mater. Sci.* 44, 1–39 (2009)

Capítulo 5

Efecto del reemplazo de Ca por Mg en BCZT

Introducción.

Las propiedades de ferroeléctricos mixtos resultan muy interesantes debido a que pueden modificarse mediante efectos colectivos inducidos por impurezas. Un punto paradigmático es el rol de impurezas fuera de centro (off center) en sistemas que sufren transiciones de fase estructurales [1-4], particularmente importantes debido a recientes hallazgos de piezoeléctricos libres de Plomo. Por ejemplo, la adición de pequeñas cantidades de Li en una matriz ferroeléctrica de $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ produce un incremento de sus propiedades piezoeléctricas y electromecánicas [5, 6]. Debido a la diferencia entre radios iónicos, los pequeños iones de Litio toman posiciones descentradas a lo largo de las seis direcciones [001] equivalentes con un desplazamiento de hasta un cuarto de longitud de la constante de red [3]. Así, las impurezas fuera de centro afectan fuertemente las temperaturas de transición de la matriz ferroeléctrica huésped debido a un acoplamiento entre la dinámica de relajación del Li y la polarización macroscópica del material. En consecuencia, el rol de las impurezas de Li es crucial en niobatos alcalinos siendo responsable de un incremento en la temperatura de Curie y de la formación de un borde de fase morfotrópico a temperatura ambiente [6 - 8]. Por el contrario no se ha investigado detalladamente el efecto de impurezas fuera de centro en piezocerámicos basados en BaTiO_3 . Este hecho nos ha inspirado a investigar el rol de impurezas de Mg^{2+} en sitio A en cerámicos de $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$, aprovechando la línea de trabajo desarrollada en esta tesis.

El trabajo consistió en preparar cerámicos, caracterizarlos estructural y morfológicamente, así como también explorar sus propiedades eléctricas. Paralelamente, nuestro laboratorio tiene una vasta experiencia en el desarrollo de modelos computacionales de potenciales interatómicos para investigar diferentes propiedades eléctricas de sólidos cristalinos. Entonces, una vez fabricados y caracterizados los cerámicos de BZT dopados con Mg en sitio A, se compararon los resultados experimentales de los diagramas de fase versus composición con los valores obtenidos por simulación computacional realizada por investigadores de nuestro laboratorio.

5.1. Estudio de dopaje de cerámicos de BZT con Mg.

5.1.1. Síntesis y caracterización morfológica y estructural de las cerámicas.

Para la síntesis de los polvos de BZT dopados con Mg se utilizaron como precursores BaCO_3 , CaCO_3 , MgO , ZrO_2 y TiO_2 . Se prepararon polvos molidos de las siguientes composiciones: $\text{Mg}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ con $x = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,07$ y $0,15$ (nominados desde ahora como BZT-100.x) y fueron calcinados a 1000, 1100 y 1200°C durante 4h. Luego se los molió manualmente en mortero de ágata y fueron mezclados con una solución binder de PVB. Se

prensaron uniaxialmente en la forma típica de pastillas y éstas fueron sinterizadas a 1250 °C y 1400 °C por 4h, en aire.

La tendencia del Mg a descentrarse como impureza en el sitio A de una matriz de BZT fue testada por cálculos ab initio realizados con el método LAPW (Ondas planas aumentadas lineales), implementadas en el código WIEN2k [9]. Los efectos de intercambio y correlación se trataron dentro de la aproximación de gradiente general (GGA) usando la parametrización de Wu y Cohen [10].

Un efecto interesante observado por la incorporación del Mg en BZT se manifestó en el proceso de formación de la estructura perovskita y en la densificación de las muestras cerámicas. En la Figura 5.1 pueden verse los difractogramas de rayos X de polvos de BZT-0 (a) y BZT-5 (b) preparados en tres temperaturas de calcinado diferentes. Claramente el dopaje con Mg facilita la formación de una única estructura perovskita. Las muestras de BZT dopadas con Mg calcinadas a 1100 °C y 1200 °C no muestran fases secundarias mientras la muestra de BZT-0 presenta picos adicionales para las tres temperaturas de calcinación. Los picos de difracción son más angostos lo cual indica una mejor cristalización de los polvos.

En la Figura 5.1 (c) se aprecian las curvas dilatométricas para pastillas preparadas a partir de polvos calcinados a 1100 °C, que se eligió como la temperatura de calcinación. La densificación se incrementa abruptamente (~20%) en el rango 1250 – 1400 °C por lo cual se eligieron estas dos temperaturas para sinterizar los cerámicos y comparar resultados. Claramente el dopaje con Mg afecta la contracción del material mejorando la densificación en este rango de temperaturas.

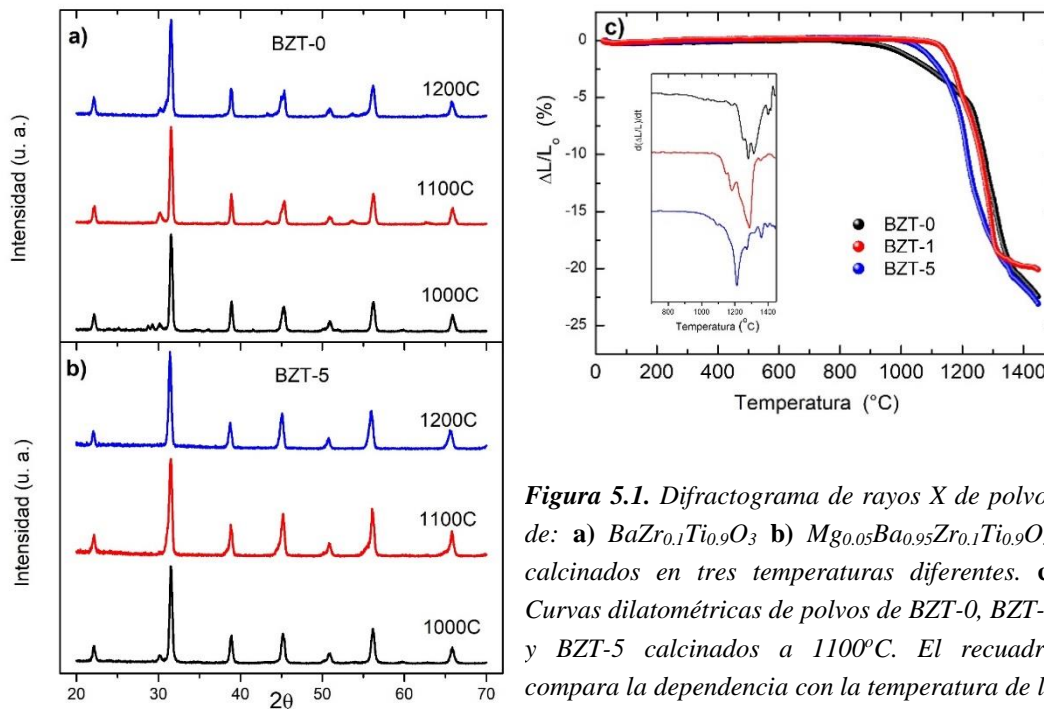


Figura 5.1. Difractograma de rayos X de polvos de: **a)** $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ **b)** $Mg_{0.05}Ba_{0.95}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$, calcinados en tres temperaturas diferentes. **c)** Curvas dilatométricas de polvos de BZT-0, BZT-1 y BZT-5 calcinados a 1100°C. El recuadro compara la dependencia con la temperatura de la velocidad de contracción lineal para las distintas muestras cerámicas citadas

La Figura 5.2 muestra los difractogramas de rayos X de cerámicos con distintas composiciones de Mg sinterizados a 1250 °C (a) y 1400 °C (b). Una ampliación de los espectros de esta figura (no mostrada aquí) permite ver que cerámicos con contenidos inferiores a 2% de Mg presentan una única estructura perovskita sin evidencia de fases secundarias lo cual indica que el Mg forma solución sólida en BZT en ese rango de composiciones. En cambio, BZT-2 y composiciones mayores presentaron fases secundarias observadas como picos adicionales de baja intensidad en sus espectros (ver Fig. 5.5).

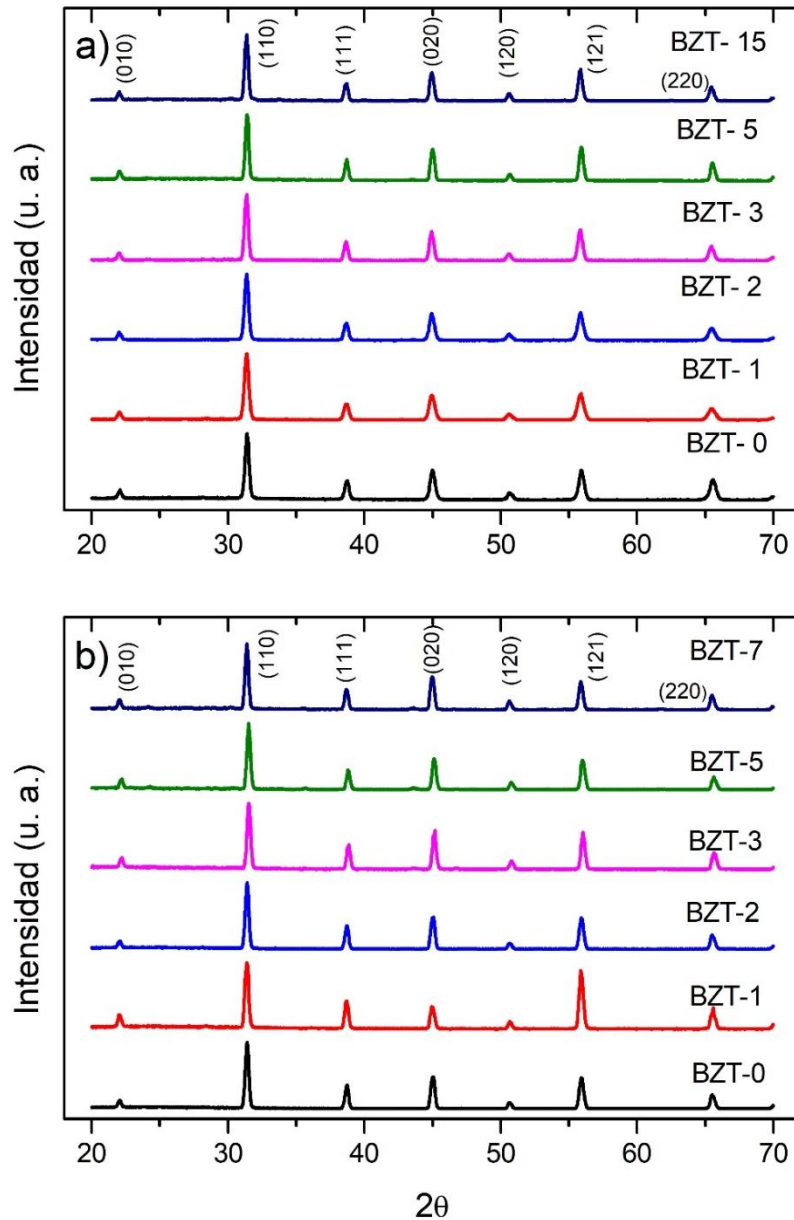


Figura 5.2. Difractogramas de rayos X de cerámicos con distinto contenido de Mg sinterizados en a) 1250°C y b) 1400°C.

En la Figura 5.3 se pueden ver las imágenes SEM de las superficies sin tratar de muestras sinterizadas en 1250 °C. La cantidad de Mg incorporada evidentemente afecta el desarrollo de la

microestructura. La Figura 5.3 a) nos muestra mayormente granos sub-micrométricos en las muestras de BZT puro donde aparecen algunos poros. Los cerámicos de BZT-1 (Fig. 5.3 b) y BZT-3 (Fig. 5.3 c) presentan estructura similar pero mayor tamaño de grano (2 - 5 μm). En cambio, la morfología superficial cambia notoriamente para un contenido de 5% de Mg (Fig. 5.3 d), donde se observa una distribución de grano bimodal con un crecimiento de grano anormal (granos grandes) junto con algunas estructura con forma de varilla. Mediante análisis de espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) se ve que esas ‘varillas’ son ricas en contenido de Mg.

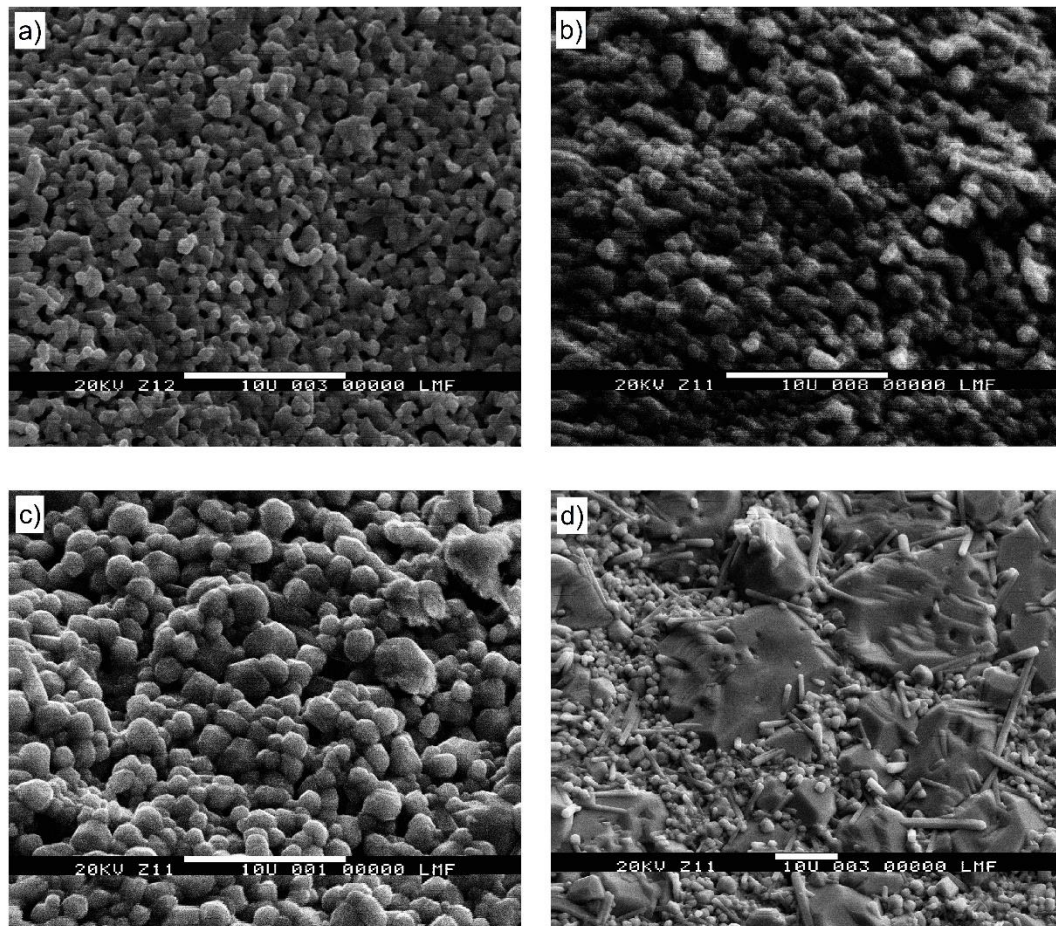


Figura 5.3. Imágenes de SEM mostrando morfología superficial de cerámicos de: a) BZT-0, b) BZT-1, c) BZT-3 y d) BZT-5, sinterizados a 1250 °C.

Las muestras sinterizadas en 1400 °C presentan un comportamiento similar pero con mayores tamaños de grano como se observa en la Figura 5.4.

La Figura 5.4 a) muestra en BZT puro granos irregulares, casi cuadrados, bastante coarsening mientras los cerámicos de BZT-1 (Fig. 5.4 b) y BZT-2 (Fig. 5.4 c) presentan granos bien definidos y sinterizados con tamaño homogéneo (\sim 20 - 50 μm). Por otra parte, las pastillas de BZT-3 y BZT-5 revelan granos más pequeños ($<$ 10 μm) con hábito poliédrico y algunas varillas sumergidas en regiones fundidas (ver Figs. 5.4 e - f). Las regiones fundidas se aprecian como un

‘caramelo derretido’ depositado superficialmente sobre la estructura de granos. Debe notarse aquí que hay una importante densidad superficial de estos defectos (varillas y fundidos).

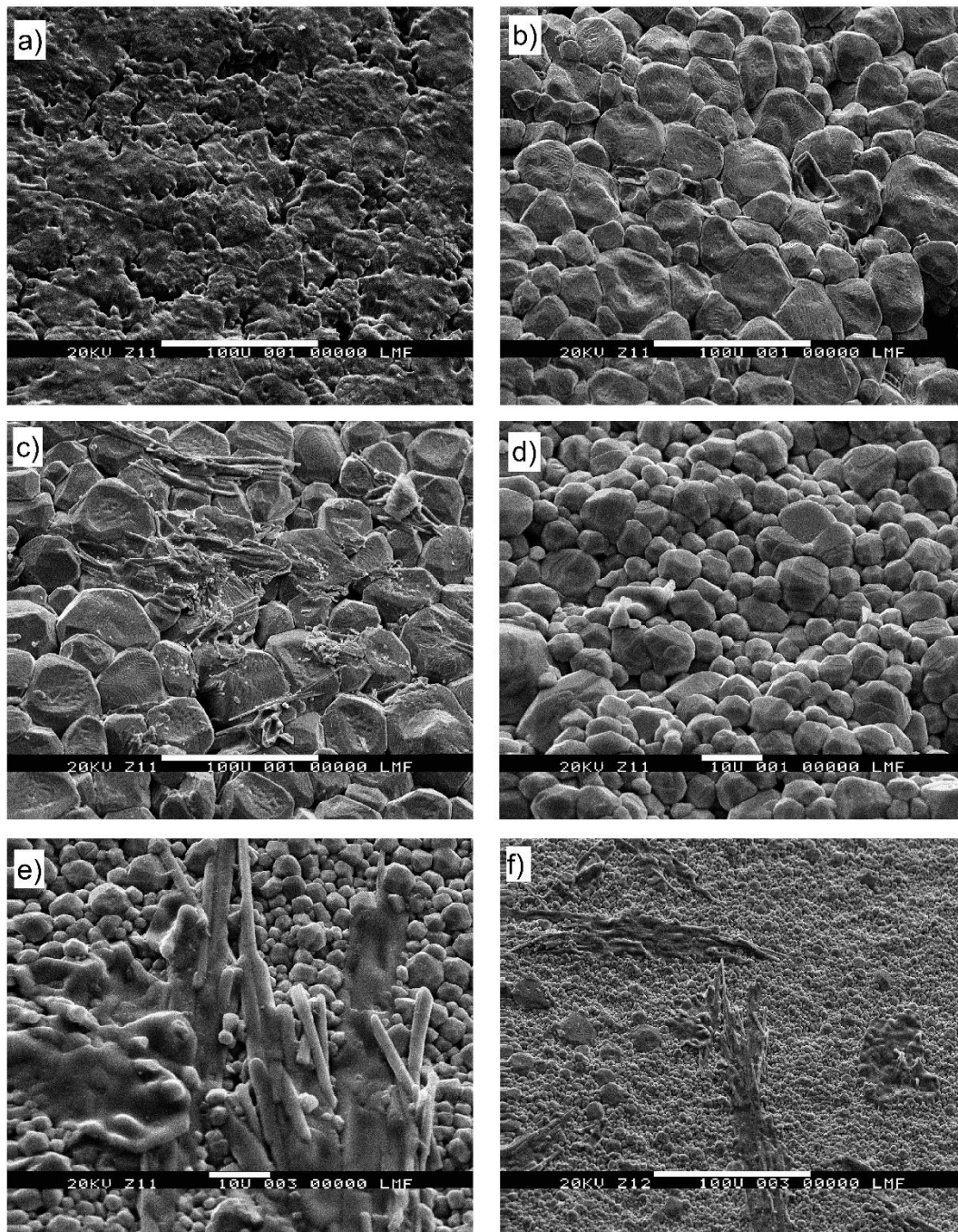


Figura 5.4. Imágenes de SEM mostrando morfología superficial de cerámicos de: a) BZT-0, b) BZT-1, c) BZT-2, d) BZT-3 y e), f) BZT-5. (Todos sinterizados a 1400 °C).

Los granos bien conformados vistos en cerámicos de BZT-1 acuerdan con el comportamiento ya mostrado en la dilatometría (Fig. 5.1c). Allí, la curva para BZT-1 muestra que la contracción finaliza en ~ 1370 °C mientras que las otras dos muestras no han llegado a una densificación completa en esa temperatura, lo cual puede atribuirse a la presencia de fases líquidas mencionada anteriormente. Un análisis EDS de granos de BZT-1 arroja un contenido de Mg de 0,15 % atómico

lo cual confirma que los iones de Mg han entrado en el grano de perovskita. Esto concuerda con lo mostrado en el espectro magnificado de DRX (Figura 5.5) que denota la presencia de pequeñas cantidades de fases secundarias en contenidos de Mg de 2% y mayores (que no se muestran allí). Los picos de baja intensidad en la muestra de BZT-2 pueden asignarse a $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ la cual es una fase presente cuando se segrega un exceso de TiO_2 en los bordes de grano de BaTiO_3 [11]. También se detectaron picos correspondientes a MgTi_2O_4 .

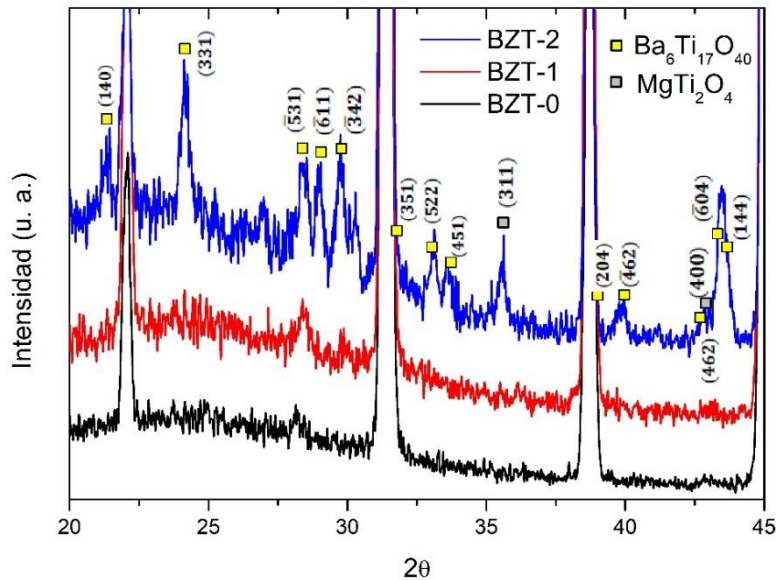


Figura 5.5. Magnificación de espectros de DRX en el rango $2\theta = [20 - 45^\circ]$ para mostrar los picos secundarios de baja intensidad.

5.1.2. Caracterización dieléctrica, ferro y piezoeléctrica de los cerámicos.

El reemplazo de Ba^{2+} por iones de Mg^{2+} afecta fuertemente las propiedades eléctricas de los cerámicos. La Figura 5.6 muestra la dependencia de la constante dieléctrica y pérdidas con la temperatura para los cerámicos sinterizados en 1250°C a) y 1400°C b). Los datos fueron tomados durante el proceso de calentamiento (‘on heating’) del tratamiento térmico. Aunque se hicieron mediciones en diferentes frecuencias, se presentan sólo los datos correspondientes a 10 kHz para mantener claridad en la presentación gráfica.

Recordemos que las transiciones de fase polimórficas de $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (romboédrica–ortorrómbica–tetragonal–cúbica) se acercan conforme crece el contenido de Zr y convergen cerca de 60 °C en la composición $x = 0,15$ [12]. La composición investigada aquí, $x = 0,10$, es romboédrica en temperatura ambiente y mediciones reportadas de sus coeficientes piroeléctricos mostraron picos de transiciones de fase en 60°C, 70°C y 82°C [13]. La cercanía de estos valores dificulta su identificación en mediciones dieléctricas, donde habitualmente se observa un solo pico ancho. Los picos correspondientes a especímenes dopados con Mg sinterizados a 1250°C crecen y se vuelven más angostos que el de la muestra de BZT puro. Esto avala la propuesta de que el dopaje mejora la cristalización y densificación de los cerámicos en esa temperatura. Esta característica cambia al sinterizar en 1400°C, donde todas las pastillas alcanzan un valor similar

de contracción (ver Fig. 5.1 c). Ahora los picos dieléctricos son más agudos y la ‘difusividad’ de la transición de fase ferroeléctrica se incrementa con el contenido de Mg. Las pérdidas dieléctricas disminuyen al aumentar la cantidad de Mg en las muestras, lo cual se cumple para todo el rango evaluado de temperaturas y frecuencias. Un hecho destacable es que la temperatura de Curie disminuye con el incremento del dopaje con Mg hasta el 3% mientras que luego permanece casi constante en concentraciones mayores (ver la inserción en la Fig. 5.6). Se ha reportado una reducción de T_C con el dopaje con Mg en cerámicos de BZT en el régimen relaxor [14, 15]. Además debe notarse que un contenido de Mg del 2% reduce la temperatura de transición (T_C) hasta aproximadamente temperatura ambiente.

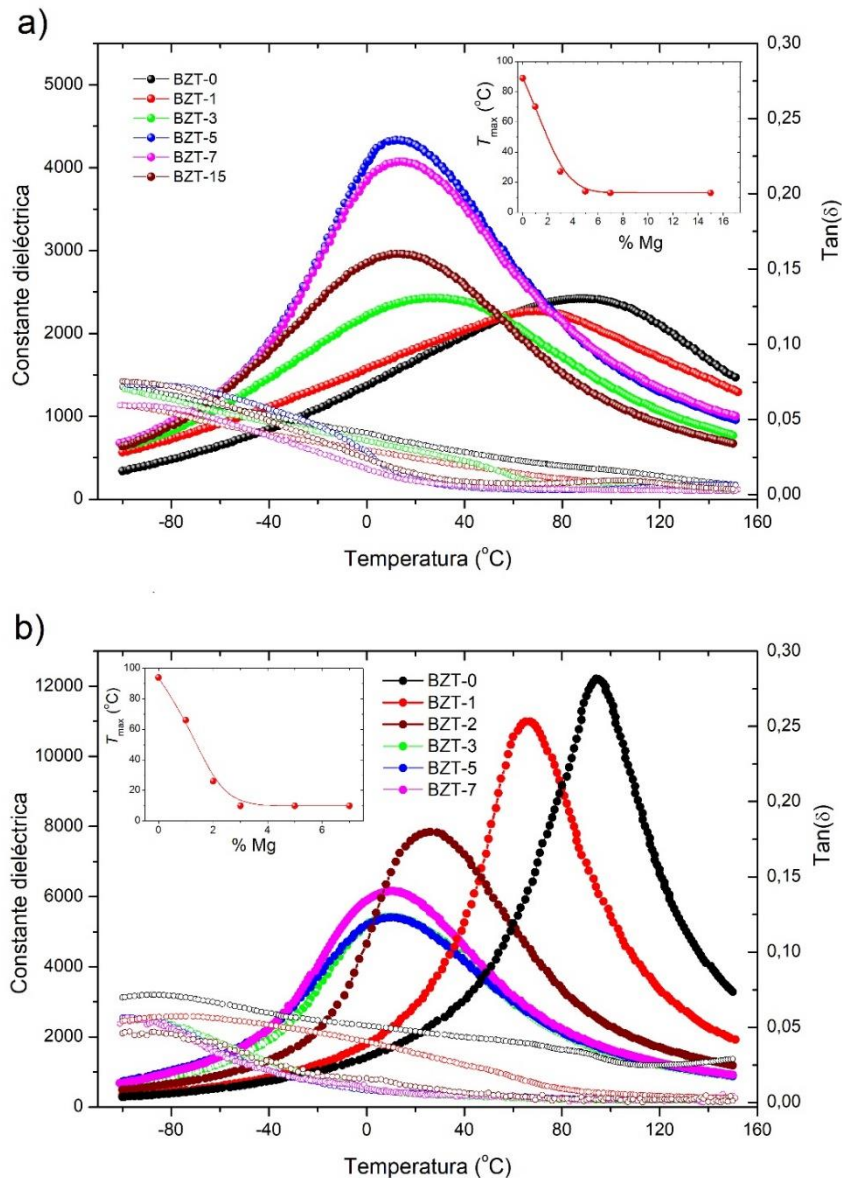


Figura 5.6. Dependencia de la constante y pérdidas dieléctricas con la temperatura (en 10 kHz) de cerámicos de BZT dopado con Mg, sinterizados en a) 1250°C y b) 1400°C. (Medición realizada ‘on heating’). Cada recuadro insertado muestra la temperatura del pico dieléctrico ($T_{\text{máximo}}$ o T_C) como función del contenido de Mg. Constante dieléctrica: círculos llenos y pérdidas dieléctricas: círculos vacíos.

Por otro lado se midieron los ciclos de histéresis para muestras sinterizadas en 1400°C que se visualizan en la Figura 5.7. Estas mediciones se realizaron a -50°C para asegurar que todas estén en fase ferroeléctrica y con fuente de voltaje de 50 Hz. Todos los cerámicos mostraron ciclos con polarización saturada al aplicarles un campo eléctrico de 2,5 kV/mm. El comportamiento de la polarización remanente en función del contenido de Mg se incluye en la ventana de la figura. Notar que P_r varía de manera similar a T_C (revisar el recuadro de la Fig. 5.6).

También puede verse que el campo coercitivo evoluciona de forma análoga mostrando una pequeña disminución con el contenido de Mg creciente.

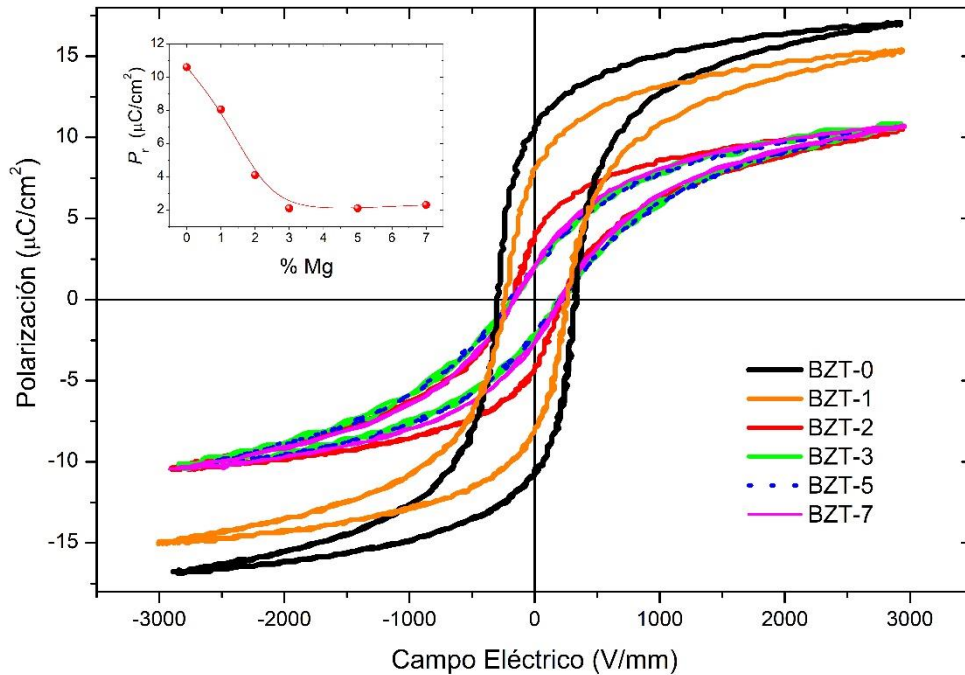


Figura 5.7. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de cerámicos de BZT dopados con Mg tratados a 1400°C. Temperatura de medición: -50 °C. El recuadro muestra la polarización remanente (P_r) en función del contenido de Mg.

Las mediciones del coeficiente piezoeléctrico d_{33} a temperatura ambiente fueron realizadas (con piezómetro tipo Berlincourt) sólo para muestras de BZT puro y BZT-1, dado que con mayor cantidad de Mg son paraeléctricas a esa temperatura. Los valores obtenidos para d_{33} en estos cerámicos, sinterizados a 1400 °C, son:

Coeficiente piezoeléctrico d_{33} [pC/N]	
BZT-0	120
BZT-1	160

El incremento observado del coeficiente d_{33} puede atribuirse a la cercanía de un borde de transición de fase morfotrópico inducido por el dopaje con Mg. En ese sentido, la Figura 5.8, que muestra la evolución del pico de difracción de rayos X en función del dopado, soporta la hipótesis anterior.

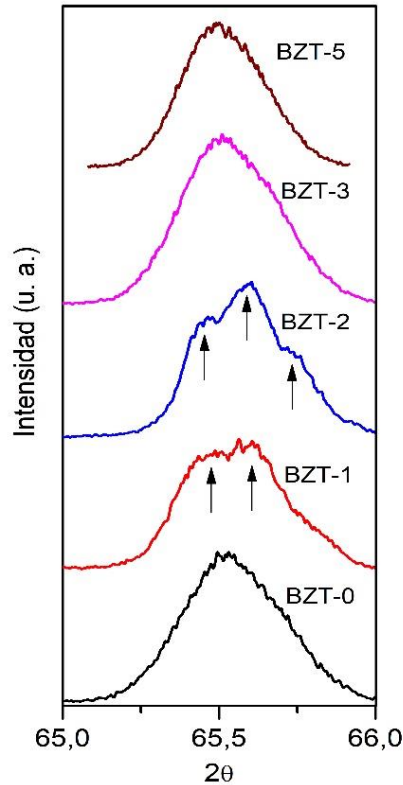


Figura 5.8. Evolución del pico de difracción (220) magnificado para cerámicos de BZT dopados con Mg sinterizados en 1400°C. Las flechas ↑ indican las posiciones de los picos correspondientes a planos cristalinos que denotan la coexistencia de fases.

El desdoblamiento del pico observado para muestras con 1% de Mg confirma una transformación de fase dependiente de la composición hacia una fase tetragonal a partir de un $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ puro romboédrico a temperatura ambiente [12, 13]. Por otro lado, la cerámica de BZT-2 presenta tres picos que pueden explicarse por la coexistencia de fases cúbica y tetragonal. Esto también acuerda con las mediciones dieléctricas ya discutidas que demuestran que un dopado del 2% desplaza T_C hacia temperatura ambiente. Cuando se incrementa el contenido de Mg aparece una única fase cúbica denotada por la convergencia de los picos de difracción en uno solo.

5.1.3. Modelado computacional del comportamiento de una impureza de Mg en una matriz de BaTiO_3 . Tendencia off-centering en el sitio A.

El importante rol del borde de fase morfotrópico recién descrito es similar al reportado para impurezas fuera de centro ('off center') de Li en niobatos alcalinos [5-7]. No obstante hay una importante diferencia en el comportamiento de la temperatura de Curie con el dopaje. Mientras las impurezas de Li incrementan T_C [6] debido al acoplamiento entre la dinámica de relajación de la impureza fuera de centro y la polarización macroscópica de la matriz de $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ [3], el

dopaje con Mg decrece la temperatura de transición. De aquí surge como consigna analizar si las impurezas de Mg en sitio A de la estructura perovskita efectivamente ocupan posiciones fuera de centro en cerámicos basados en BaTiO_3 . A tal fin, mediante cálculos de energía total con LAPW, se investigó la tendencia de Mg (y Ca) para moverse off center en una matriz de BaTiO_3 . La Figura 5.9 presenta la energía total como función del desplazamiento de un único catión (Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} , tomando este último como referencia) situado en la posición del sitio A.

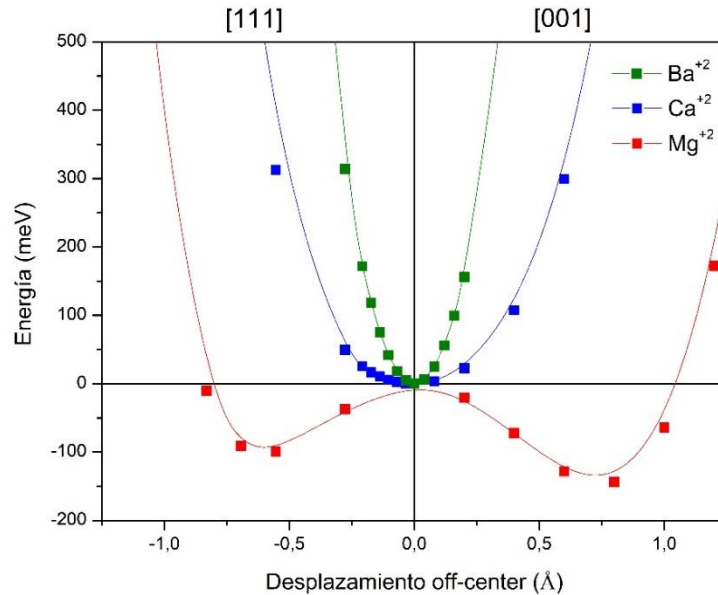


Figura 5.9. Energía en función del desplazamiento off center de un solo ion de Mg^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas en una supercelda $2 \times 2 \times 2$ de BaTiO_3 . (Todas las coordenadas iónicas están fijas en posiciones centrosimétricas excepto para la impureza).

Se eligió una estructura de 40 átomos para los cálculos situando una impureza en una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ de BaTiO_3 en fase cúbica. La energía se evaluó desde la posición ideal del sitio A, con todas las coordenadas iónicas congeladas en posiciones centrosimétricas excepto para la impureza. Los cálculos indican claramente que a diferencia de Ca^{2+} , el ion más pequeño Mg^{2+} tiene una fuerte tendencia para situarse fuera de centro en BaTiO_3 , con ganancias de energía de ~ 150 meV y 100 meV para las direcciones [001] y [111], respectivamente. La magnitud de los desplazamientos a lo largo de la dirección [001] es $0,80$ Å, muy similar al desplazamiento off center del Li [3]. Por lo tanto, no se puede asociar la fuerte tendencia del Mg a descentrarse a lo largo de la dirección [001] con la reducción de la temperatura de Curie que se observa experimentalmente. Se necesitan estudios adicionales para aclarar este punto, tal vez teniendo en cuenta efectos extrínsecos (alteración en el movimiento de paredes de dominios, pinning de ellas debido a la impureza de Mg, etc.) o el hecho de considerar al Mg como un dopante anfotérico que puede ocupar tanto sitio A como B. En efecto, la presencia de una fase secundaria rica en Ti ($\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$) como se reportó antes sería una evidencia de sustitución de Mg en sitio B.

Para profundizar esta investigación, entonces, se resolvió fabricar cerámicos de BaTiO_3 puro y dopados con Mg en sitio A y en sitio B y, paralelamente desarrollar potenciales interatómicos y modelos de simulación para comparar resultados de diagramas de fase en función de concentración de Mg.

5.2- Efectos del sitio de ocupación de la impureza de Mg en BaTiO₃

En la bibliografía se han reportado varios estudios de cerámicos de BaTiO₃ y BaZr_xTi_{1-x}O₃ dopados con Mg usando estequiometrías diseñadas para inducir ocupación del sitio A [16 - 19] o el B [20 - 23]. Por eso, generalmente se asume que este ion puede ocupar sitio A o B como dopante iso o aliovalente, respectivamente. Sin embargo, no hay prueba irrefutable del carácter anfótero del ion Mg²⁺ en BaTiO₃. La forma en la cual se da esa incorporación del dopante en la red perovskita es muy importante puesto que, aún en muy bajas concentraciones, puede alterar considerablemente las propiedades funcionales modificando las contribuciones extrínsecas.

Tal como se adelantó en el final de la sección anterior, se usó una combinación de cálculos de primeros principios con técnicas de potenciales interatómicos como un mecanismo multiescala para investigar los efectos de la incorporación de Mg en sitios A y B sobre las propiedades estructurales y ferroeléctricas del BaTiO₃. De esa manera, se construyeron diagramas de fase temperatura-composición y se compararon las predicciones teóricas con los resultados experimentales obtenidos para cerámicos de Mg_xBa_{1-x}TiO₃ y BaMg_xTi_{1-x}O_{3-δ}, preparados mediante nuestro método usual de reacción de estado sólido.

5.2.1. Preparación de cerámicos BT dopados con Mg

Los polvos de BaTiO₃ dopados con Mg se obtuvieron a partir de la molienda de una mezcla de BaCO₃, MgO y TiO₂, similar a las ya descritas. Polvos molidos preparados con las composiciones Ba_{1-x}Mg_xTiO₃ y BaMg_xTi_{1-x}O_{3-δ} (x = 0, 0,01, 0,03 y 0,05) fueron calcinados en 1100°C por 4 h. Luego, fueron molidos nuevamente en medio húmedo y mezclados con solución binder de polyvinyl butyral (PVB). Las pastillas en verde (discos prensados con dimensiones de Ø10 mm × 2 mm) se sinterizaron finalmente en 1450°C durante 4 h.

La microestructura y las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas de los cerámicos se caracterizaron de la forma habitual con los equipos ya descritos en el capítulo 2.

5.2.3. Aproximación de potencial interatómico.

Se utilizó una aproximación de potencial interatómico basado en un modelo de capa, donde la polarización electrónica de los átomos se implementó vía el modelo de Dick-Overhauser [24, 25], en el cual un átomo se considera como un núcleo cargado (carozo) conectado a una capa cargada de masa despreciable. La distancia de equilibrio entre ellas representa la polarización electrónica de ese átomo. Las interacciones entre diferentes átomos se controlaron por potenciales interatómicos cuyos parámetros se ajustaron para lograr la mejor comparación posible con cálculos de primeros principios. Esta técnica en combinación con simulaciones de dinámica molecular resultó muy poderosa para predecir el comportamiento de compuestos ferroeléctricos en temperaturas finitas [26].

En este caso, se desarrolló un modelo de capa para BaTiO₃ puro y dopado con Mg ajustando los parámetros del modelo a pozos de energía y fuerzas obtenidas desde cálculos de primeros principios, implementados en el software VASP [27]. Es decir, para el desarrollo de los modelos no se usaron datos experimentales explícitos como entrada. El modelo contiene acoplamientos

capa-carozo de cuarto orden (k_2 k_4), interacciones coulombianas de largo alcance e interacciones de corto rango descritas mediante dos tipos de potenciales diferentes. Se usaron: un potencial de Born-Mayer $V(r) = A e^{-r/\rho}$ para los pares Ba-O, Mg-O, y Ti-O, y un potencial de Buckingham $V(r) = A e^{-r/\rho} + C/r^6$ para las interacciones O-O. Se ajustaron dos conjuntos diferentes de potenciales para la interacción Mg-O: uno para el ion Mg en la posición del sitio A (Mg^A-O) y el otro para su posición en el sitio B (Mg^B-O). Estos dos potenciales se obtuvieron ajustando sus parámetros a cálculos ab-initio de energía total para desplazamientos del ion Mg a lo largo de diferentes direcciones en una supercelda $2 \times 2 \times 2$.

La secuencia de transiciones de fase y las propiedades dinámicas del material se investigaron mediante simulaciones de dinámica molecular (DM) usando el software DL-POLY [28]. Las corridas se realizaron empleando un algoritmo (σ , T) de constante de Hoover con tensiones externas nulas, permitiendo además que fluctuaran todas las longitudes y ángulos de celda. Se consideraron condiciones periódicas de contorno sobre 5000 átomos y se tomó un paso temporal de 0.4 fs, el cual brindó suficiente precisión para la integración de las coordenadas de la capa. El tiempo total de cada simulación (usando 5 ps para termalización) fue de 45 ps.

5.2.4. Síntesis y caracterización morfológica y estructural de las cerámicas BT y BMT.

Las muestras cerámicas preparadas con composiciones $Ba_{1-x}Mg_xTiO_3$ y $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$ con $x=0$ (BT), 0,01, 0,03 y 0,05 serán designadas en adelante como $BMT^A-100.x$ y $BMT^B-100.x$, respectivamente. La Figura 5.10 muestra los difractogramas de rayos X de cerámicos con diferentes concentraciones de Mg para los dos sitios de ocupación.

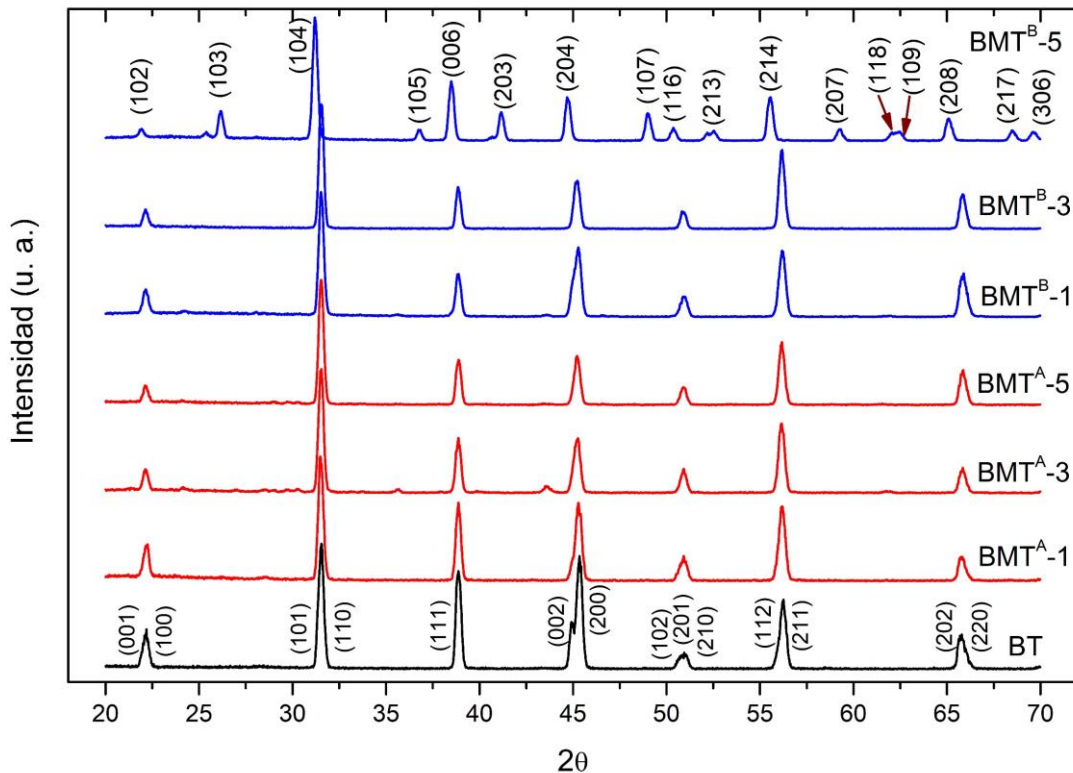


Figura 5.10. Difractogramas de RX de cerámicos con diferentes concentraciones de Mg en sitio A y B.

Los difractogramas muestran que casi todas las composiciones presentan estructura perovskita monofásica sin evidencia notoria de fases secundarias, lo cual indica que el Mg forma solución sólida con el BT. Sin embargo, se detectan algunas trazas de fases espurias en la muestra de BMT^A-3, evidentes como picos adicionales de baja intensidad en $\sim 35,7^\circ$ y $43,6^\circ$. Estos picos pueden atribuirse a la fase monoclinica de Ba₂Ti₅O₁₂.

En el caso de ocupación del sitio B, los espectros muestran la presencia de una única fase perovskita sin evidencia de fases adicionales, lo cual indica que el Mg en el sitio B forma soluciones sólidas con BT. Sin embargo, notablemente, la muestra BMT^B-5 presenta un difractograma X completamente diferente. El análisis de ese espectro indica que un dopaje con 5% de Mg produce la formación de una fase hexagonal de BaTiO₃ (h-BT). Esta fase resulta de un empaquetamiento compacto hexagonal de átomos de Ba y O con la ocupación parcial de los sitios octaédricos por parte del Ti [29]. La vacancia de oxígeno extra debida a la impureza aceptora (Mg''_{Ti}) facilita la formación de esta fase. Este hecho concuerda con reportes previos que muestran que la fase hexagonal se puede estabilizar cinéticamente a temperatura ambiente mediante sinterizado de BaTiO₃ dopado con aceptores [20, 30].

Las imágenes de SEM de las morfologías superficiales para las muestras BT, BMT^A-1 y BMT^B-1 se presentan en la Figura 5.11. Claramente el dopaje con Mg afecta el desarrollo microestructural. La Fig. 5.11 a) revela que los granos de la muestra de BT puro son mayormente de un tamaño de 100 μm . Las muestras de BMT^A-1 (Fig. 5.11 b) y de BMT^B-1 (Fig. 5.11 c) presentan microestructuras similares pero con menor tamaño de grano (20-40 μm). Los tamaños de grano continúan disminuyendo cuando se incrementa el contenido de Mg a 3 y 5%.

La morfología superficial se ve notoriamente modificada al aumentar el dopaje. Como prueba de esto, en la Figura 5.12 se aprecian las superficies de las muestras de BMT-3 y BMT-5 dopadas tanto en sitio A como en sitio B.

Para el dopaje en sitio A, al aumentar el mismo, se observa mayor presencia de varillas (con alta concentración de Mg) y reducción del tamaño de grano, aunque el hábito de los granos de perovskita se conserva.

En cuanto al dopado en sitio B, se aprecian granos con forma rectangular y granos con el hábito típico de la perovskita (BMT^B-3) y, por último, en la muestra BMT^B-5 (Fig. 5.12d) la superficie está cubierta de varillas y debajo, dentro del agujero, se observan granos menores a 10 μm de diámetro.

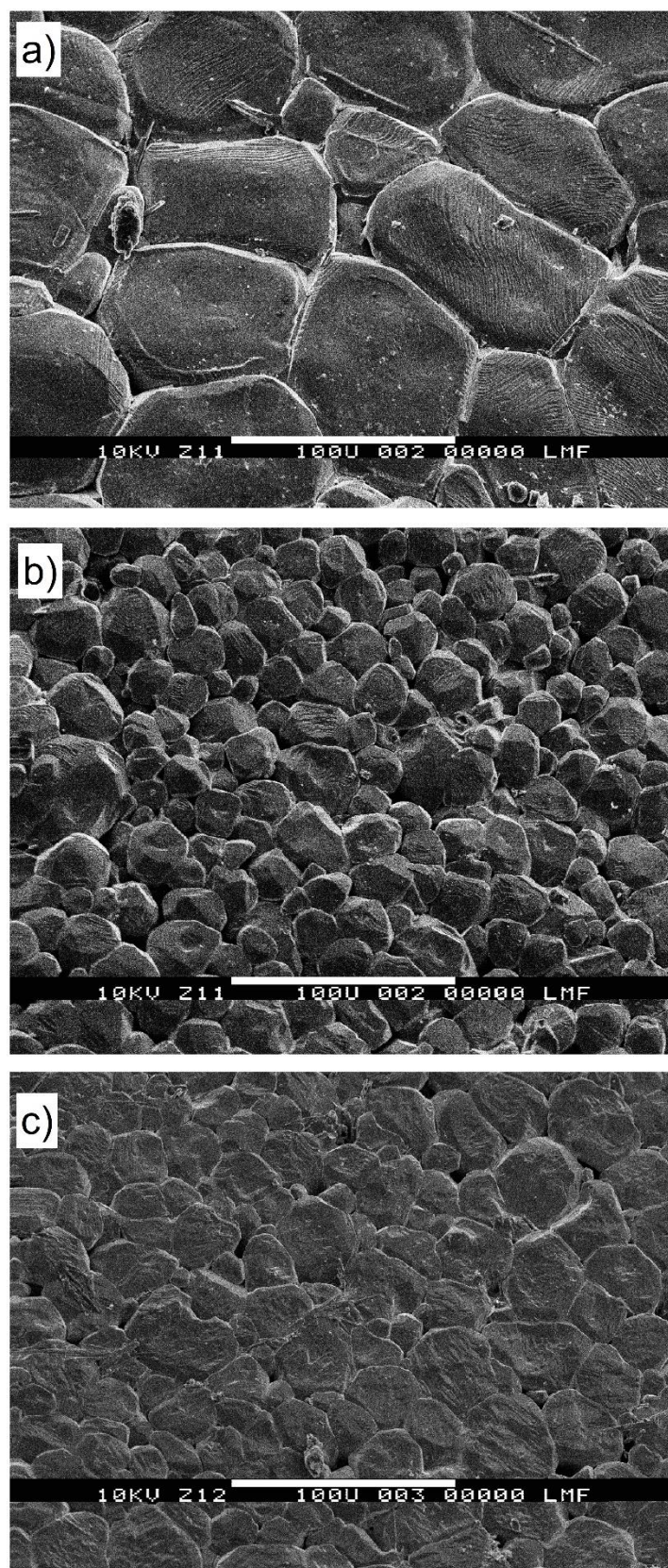


Figura 5.11. Imágenes SEM de la morfología superficial de cerámicos de: (a) BaTiO_3 , (b) $\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.99}\text{TiO}_3$ y (c) $\text{BaMg}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{3-\delta}$. La barra blanca en la foto corresponde a $100\ \mu\text{m}$.

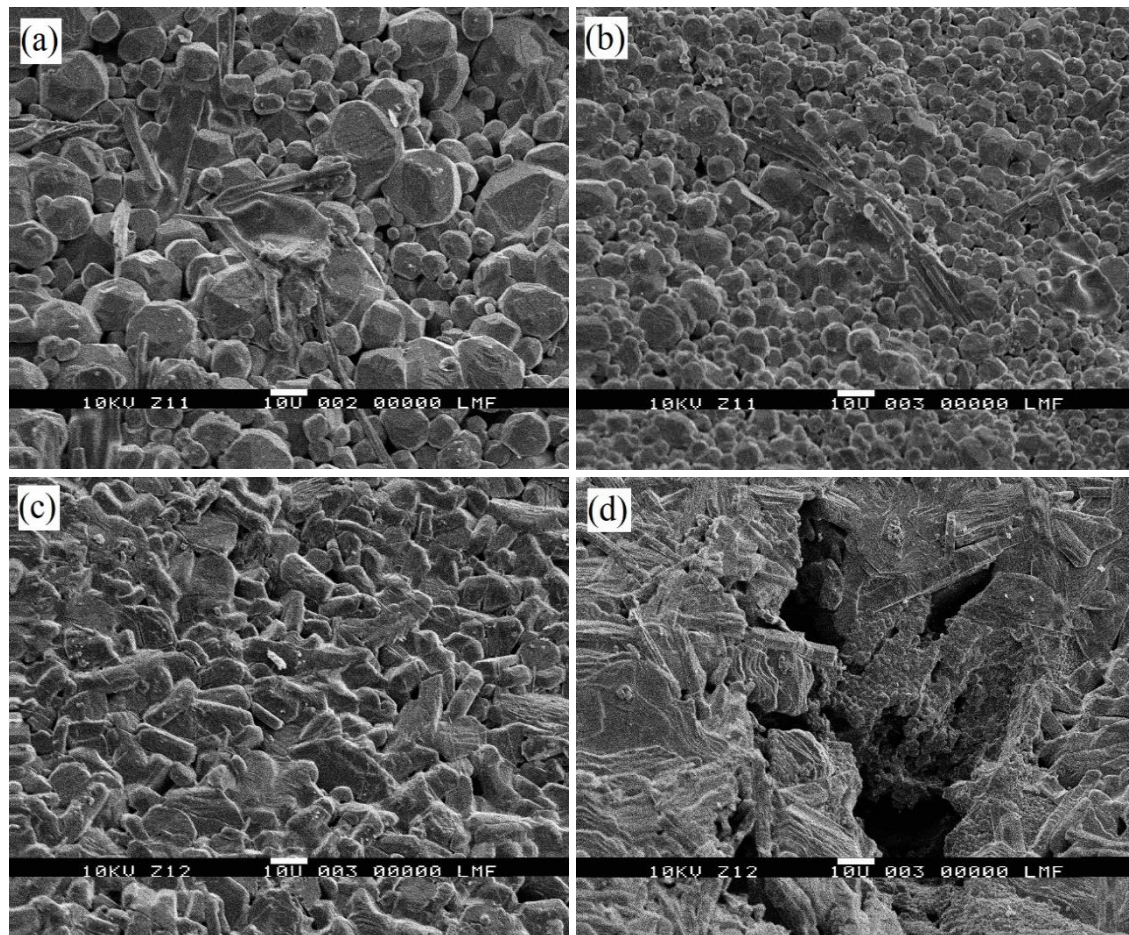


Figura 5.12. Imágenes SEM de la morfología superficial de cerámicos de sitio A: (a) BMT^A-3 , (b) $BMT^A 5$ y sitio B: (c) BMT^B-3 , (d) hexagonal BMT^B-5 (se aprecia un poro en la superficie). Todas las fotos tomadas con la misma magnificación: 1000x.

5.2.5. Caracterización dieléctrica y ferroeléctrica de los cerámicos de BT y BMT.

Las Figuras 5.13 a) y 5.13 b) presentan mediciones a temperatura ambiente de la variación de la constante dieléctrica (ϵ) y la tangente de pérdidas ($\tan\delta$) en función de la frecuencia para muestras dopadas en sitio A y B, respectivamente.

No se observa dispersión prácticamente para todos los cerámicos en el rango de medición [100 Hz – 2 MHz]. Los cerámicos dopados en sitio A (Fig. 5.13 a) muestran reducción tanto en ϵ_r como en $\tan(\delta)$ con el contenido de Mg (inferior al 3%). Por el contrario, la Fig. 5.13 b) revela un incremento de la constante dieléctrica y un aumento de la tangente de pérdidas en baja frecuencia lo que indica que el complejo dipolar ($Mg_{Ti}'' - V_O''$) se puede orientar con el campo eléctrico aplicado. La respuesta retardada de este dipolo al campo ac aplicado [desfasaje $i(t)$ vs. $v(t)$] es la causa de ese aumento en la $\tan(\delta)$. Notar además que la muestra hexagonal BMT^B-5 presenta una constante dieléctrica de ~ 200 , la cual es mucho menor que la del $BaTiO_3$ tetragonal.

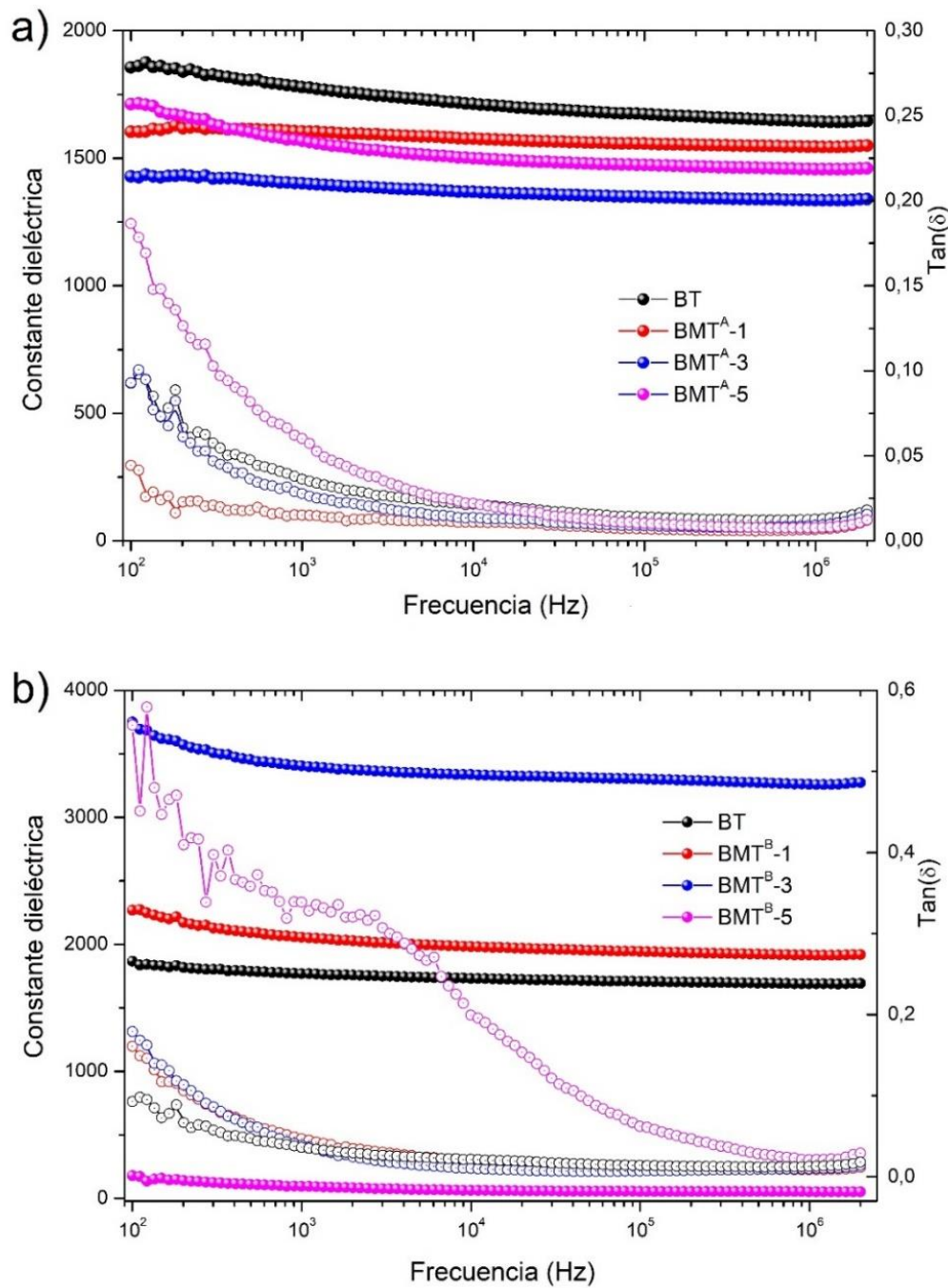


Figura 5.13. Constante y pérdidas dieléctrica versus frecuencia en cerámicos de $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ (a) y $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$ (b). Círculos llenos: constante dieléctrica; círculos vacíos: pérdidas dieléctricas.

La dependencia de la constante dieléctrica y sus pérdidas con la temperatura se muestra en la Figura 5.14 donde los datos se tomaron durante la etapa de calentamiento del proceso térmico ('on heating'). Sólo se presentan los datos correspondientes a 10 kHz para claridad de la imagen

pero el comportamiento es similar en las otras frecuencias de nuestro rango habitual de medición [500 Hz – 1 MHz].

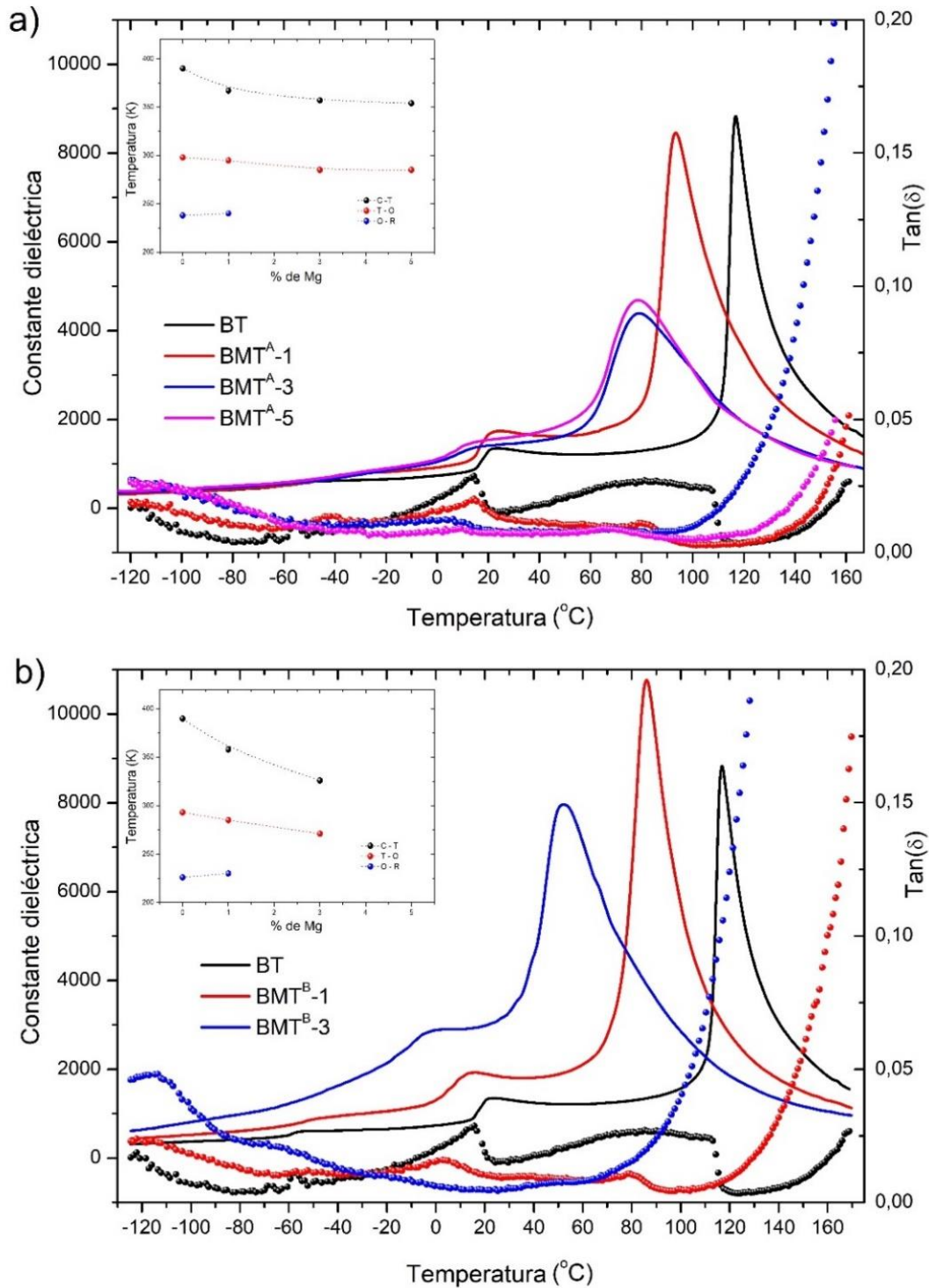


Figura 5.14. Constante y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura (a 10 kHz) de cerámicos de $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ (a) y $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$ (b). Los datos corresponden al proceso 'on heating'. En el recuadro se observan, en detalle, las temperaturas de transición en función del contenido de Mg. Constante dieléctrica: línea continua; pérdidas dieléctricas: trazo de puntos.

Es muy notable que la temperatura de transición de fase ferroeléctrica (T_C) decrece con el aumento del contenido de Mg, para ambos sitios de ocupación en la red (A y B). Este descenso de T_C es mucho más pronunciado para la ocupación del sitio B y se muestra un comportamiento similar en la transición O-T.

Los ciclos de histéresis de las cerámicas de BT puros y dopados se presentan en la Figura 5.15. Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente y 50 Hz y, en todas las muestras, se observó saturación de la polarización cuando se aplicó un campo de 2 kV/mm. El BaTiO_3 puro presenta un ciclo de histéresis bien desarrollado con una polarización remanente (P_r) de $\sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo (E_c) de $\sim 400\text{V}/\text{mm}$. Sin embargo, las muestras dopadas en sitio A y B, mostraron ciclos algo estrangulados (*pinched*) en la región de bajo campo E. Debe destacarse que el campo coercitivo no depende del contenido de Mg alojado en sitio A (Fig. 5.15 a) pero sí se reduce cuando aumenta el dopaje con Mg en el sitio B de la perovskita (Fig. 5.15 b).

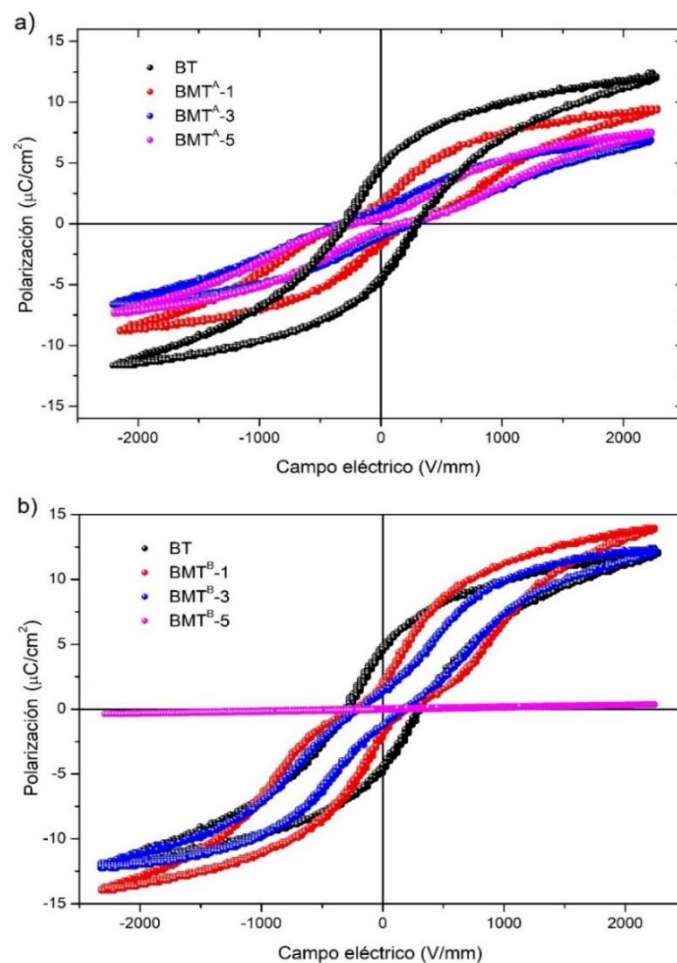


Figura 5.15. Ciclos de histéresis de polarización a temperatura ambiente de cerámicos de $\text{Mg}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ (a) y $\text{BaMg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (b), medidos en 50 Hz.

En resumen, se ha demostrado que las propiedades estructurales, dieléctricas y ferroeléctricas de cerámicos de BT dopados con Mg dependen sobre el sitio de ocupación del ion Mg (sitio A o B). No obstante, no es posible discernir desde los experimentos si esas diferencias provienen de

efectos intrínsecos o extrínsecos. Por eso, a continuación, se usará un método basado en primeros principios y modelado de potenciales para tratar de interpretar los resultados experimentales.

5.2.6. Desarrollo de potenciales interatómicos para BT puro y dopado con Mg.

En primer lugar se desarrolló un modelo de capa para BaTiO₃ puro ajustando sus parámetros a cálculos de primeros principios. Los datos de entrada para el ajuste de esos parámetros se obtuvieron usando la aproximación de gradiente general para sólidos (PBEsol) [31] a la teoría de la funcional densidad. La información de entrada para el procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados de los parámetros concordó con los resultados GGA de las estructuras cristalinas optimizadas, la energía como función del volumen y la deformación, las superficies de energía potencial subyacentes para distorsiones estructurales y las fuerzas entre los átomos. Para apreciar la calidad del ajuste, en la Figura 5.16 se ve la energía en función del volumen para las cuatro fases relevantes del BaTiO₃. Allí, se optimizaron las estructuras cúbica, tetragonal, ortorrómbica y romboédrica para cada volumen indicado. Los potenciales interatómicos obtenidos claramente reproducen la energía con gran concordancia con los resultados ab-initio.

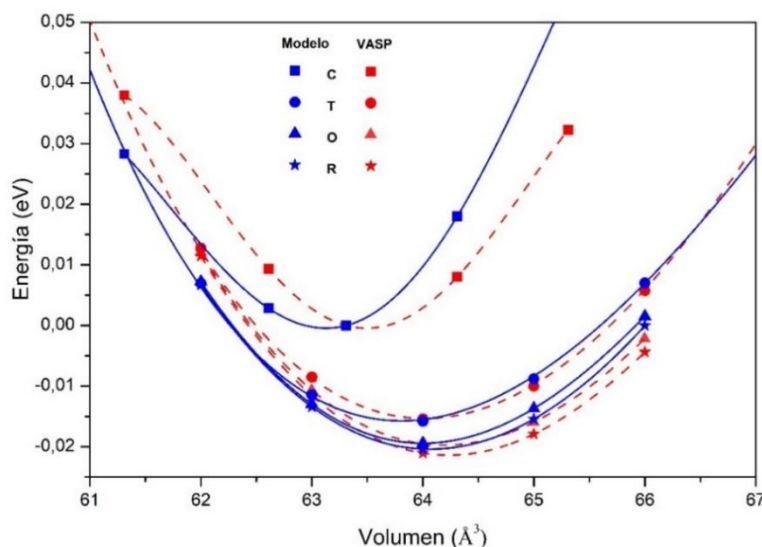


Figura 5.16. Energía en función del volumen para las cuatro fases relevantes del BaTiO₃. Las estructuras cúbica (C), tetragonal (T), ortorrómbica (O) y romboédrica (R) se optimizaron en cada volumen. Líneas de guiones: VASP. Líneas sólidas: modelo de capa.

La tabla 5-1 presenta los parámetros de los potenciales obtenidos por el proceso de ajuste.

Átomo	Carga del core (e)	Carga de la capa (e)	k_2 (eVÅ ⁻²)	k_4 (eVÅ ⁻⁴)	Corto-rango	A(eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
Ba	3,93	-2,02	193,18	8331,77	Ba-O	1341,68	0,3499	0,0
Ti	4,39	-1,14	323,07	4,30	Ti-O	3794,63	0,2573	0,0
O	0,87	-2,59	31,42	6069,54	O-O	661,20	0,3160	6,819
Mg ^A	3,93	-2,02	1930,30	83319,30	Mg ^A -O	813,43	0,3060	0,0
Mg ^B	3,00	-1,47	631,18	3283,77	Mg ^B -O	1255,85	0,3104	0,0

Tabla 5-1. Parámetros para los potenciales de modelo de capa para BaTiO₃ puro y dopado con Mg. Ver explicación en el texto para mayor comprensión de los mismos.

Luego se usaron simulaciones de Dinámica Molecular (DM) para testear la secuencia de transiciones de fase inducida por la variación de la temperatura y, con esto, se reprodujo correctamente la secuencia de transiciones de fase del BaTiO₃. El modelo exhibe tres transiciones estructurales de fase sucesivas al incrementar la temperatura: romboédrica-ortorrómbica-tetragonal-cúbica y, si se ajusta la temperatura de Curie por un cambio de escala para acordar con el valor experimental, las temperaturas de transición T-O y O-R resultan cercanas a los valores experimentales. Además, los valores de los parámetros de red obtenidos del modelo para las cuatro fases, acuerdan con los valores experimentales dentro del 1% de error. En la Tabla 5-2 se presentan los resultados de DM para las diferentes fases y la comparación con los datos experimentales.

Parámetro	Simulación DM	Experimento [29]
Romboédrica		
a (Å)	4,0007	4,0035
α (grados)	89,811	89,843
volumen (Å ³)	64,018	64,168
P (μC/cm ²)	23	22
Tc (K)	237	190
Ortorrómbica		
a (Å)	3,98202	3,9855
b (Å)	5,6629	5,6738
c (Å)	5,6847	5,6903
volumen (Å ³)	128,19	128,67
P (μC/cm ²)	19	18
Tc (K)	288	280
Tetragonal		
a (Å)	3,9881	3,9938
c (Å)	4,0282	4,0361
volumen (Å ³)	64,07	64,378
P (μC/cm ²)	16	17
Tc (K)	390	390
Cúbica		
a (Å)	4,0002	4,0090
volumen (Å ³)	64,01	64,04

Tabla 5-2. Temperaturas de transición, parámetros estructurales y polarización espontánea para las distintas fases del BaTiO₃. Los resultados experimentales se tomaron de [32].

Para simular las impurezas de Mg en BaTiO₃ se desarrollaron dos conjuntos de potenciales interatómicos: uno para el Mg en la posición del sitio A y otro para el Mg en sitio B. Los potenciales deben ser compatibles con el modelo para BaTiO₃ puro ya que, para simular las aleaciones, la posible diferencia entre los dos iones del sitio A (o sitio B) reside en las diferentes interacciones Ba – O (Ti-O) y Mg^A-O (Mg^B-O) interacciones y en las diferentes polarizabilidades de los iones. Ambos potenciales interatómicos Mg-O se obtuvieron ajustando sus parámetros a superficies de energía total ab-initio. El ajuste se hizo para una impureza de Mg en una supercelda 2x2x2 de la fase cúbica. Para el dopaje en sitio A, se construyó un potencial Mg^A-O para reproducir la energética de los desplazamientos off-center del Mg en BaTiO₃, obtenidos desde cálculos ab-initio. La energía se evalúa a partir de una posición ideal del sitio A, con todas las coordenadas iónicas fijas ('congeladas') en las posiciones centrosimétricas excepto para el ion Mg.

La Figura 5.17 (a) muestra las curvas de energía ab-initio para desplazamientos del Mg a lo largo de las direcciones [001], [011] y [111] de la celda unidad. Los cálculos ab-initio indicaron claramente que la impureza tiene una fuerte tendencia a irse fuera de centro, con ganancia de energías (reducción en realidad, puesto que la energía se minimiza) de 49 meV, 23 meV y 20 meV para las direcciones [001], [011] y [111], respectivamente. Las magnitudes de los desplazamientos (de equilibrio) calculados a lo largo de esas tres direcciones fueron 0,80 Å, 0,56 Å y 0,52 Å. Es para destacar que esta curva de energía resultó similar a la obtenida para una impureza de Li⁺ en KNbO₃ [33] pero con barreras de energía mayores. Por lo tanto, la Fig. 5.17 (a) demuestra que se ha podido ajustar un potencial interatómico Mg^A-O, compatible con el modelo de capa previamente desarrollado para el material puro, el cual reprodujo los desplazamientos off-center y las ganancias de energía en buen acuerdo con los cálculos ab-initio.

Por otra parte, se realizó un procedimiento similar para determinar un potencial Mg^B-O, ajustando nuevamente los parámetros para reproducir los cálculos de energía ab-initio pero ahora para desplazamientos de iones Mg desde la posición de equilibrio en el sitio B. En este caso, la carga negativa del ion Mg^{''}_{Ti} (el Ti⁴⁺ se reemplaza por Mg²⁺) se compensa por la carga positiva de una vacancia de oxígeno V^{''}_O, formando un dipolo de defecto de carga neutra (Mg^{''}_{Ti} - V^{''}_O). Así, el proceso de ajuste se realizó para un dipolo de defecto en una supercelda de 2x2x2 donde la impureza de Mg y la vacancia de oxígeno fueron situadas en sitios vecinos. La Figura 5.17 (b) muestra que el potencial obtenido reproduce perfectamente los resultados ab-initio. Los parámetros resultantes para los potenciales Mg^A-O y Mg^B-O y las correspondientes polarizabilidades se observan en la ya citada Tabla 5-1.

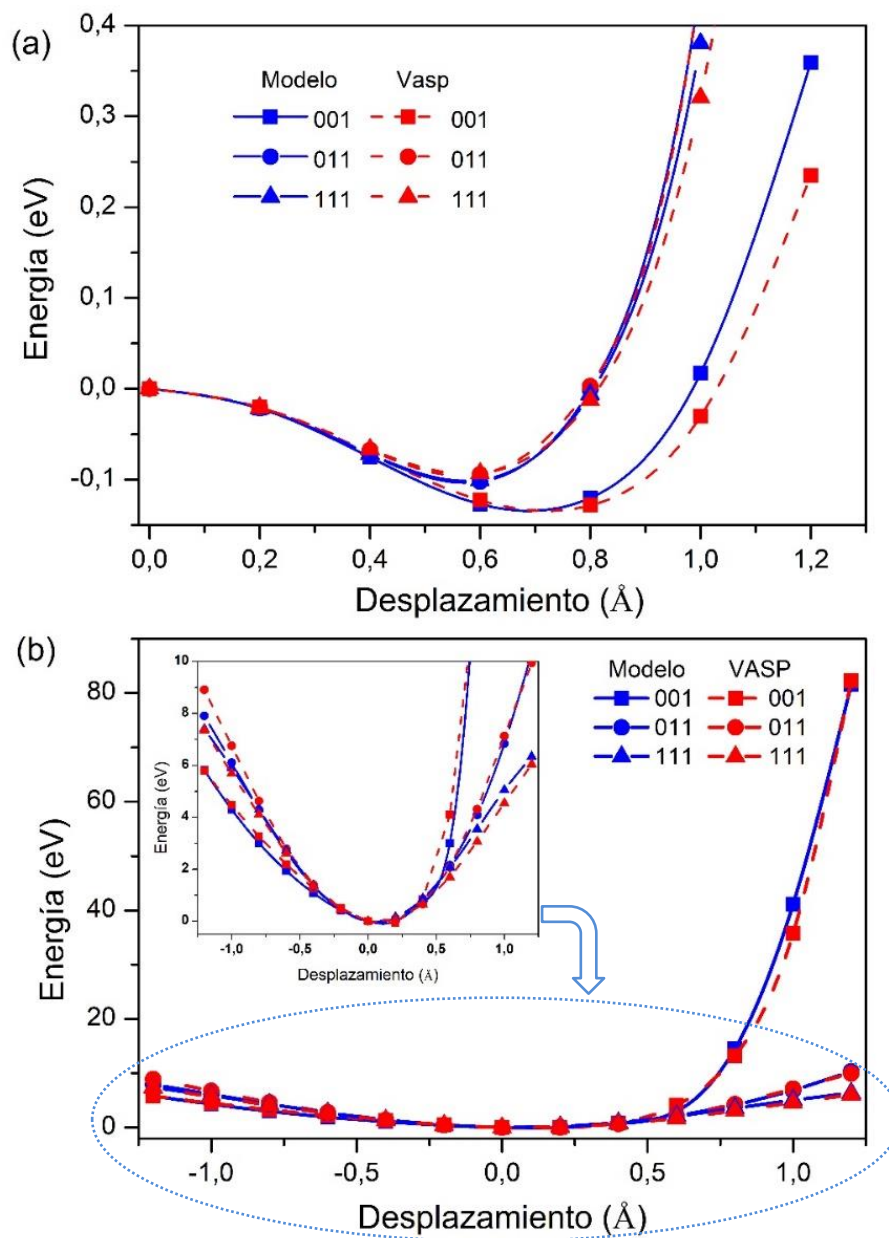


Figura 5.17. Energía en función del desplazamiento del Mg, a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas, partiendo de una posición ideal en sitio A (a) y en sitio B (b) en una supercelda 2x2x2. Todas las coordenadas iónicas están congeladas en sus posiciones centrosimétricas excepto para el Mg. Líneas de trazos: VASP. Líneas sólidas: modelo de capa. Recuadro: zoom de la zona remarcada con

5.2.7. Resultados de las simulaciones de Dinámica Molecular para BaTiO₃ dopado con Mg.

Con el objetivo de caracterizar la influencia de la incorporación del ion Mg en sitios A y B sobre la secuencia de transiciones de fase se comparó el diagrama de fases conducido por la variación de temperatura del BaTiO₃ puro con los obtenidos para los compuestos Mg_xBa_{1-x}TiO₃ y BaMg_xTi_{1-x}O_{3-x}. Primero se estudió la composición $x = 0.012$, donde las simulaciones de DM se efectuaron distribuyendo aleatoriamente 12 impurezas de Mg en una supercelda de 10x10x10.

En las Figuras 5.18 y 5.19 se presentan las constantes de red y componentes de la polarización como función de la temperatura para ocupación del sitio A y B, respectivamente.

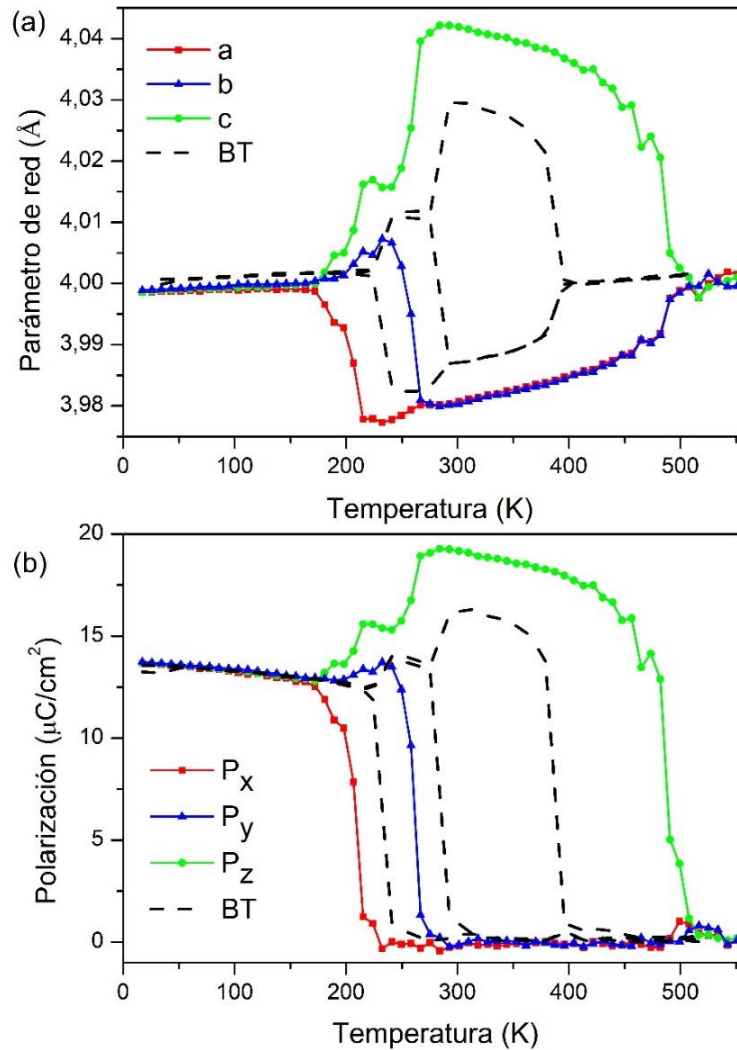


Figura 5.18. Diagrama de fases para la composición $Mg_{0,012}Ba_{0,988}TiO_3$ (Mg en sitio A) resultante de las simulaciones de DM: parámetros de celda (a) y polarización (b) como función de la temperatura. Se incluyen los resultados obtenidos para $BaTiO_3$ (líneas e trazos) a fin de compararlos.

El ion Mg ubicado en sitio A afecta notoriamente las constantes de red produciendo una contracción del volumen de la celda unidad (Fig. 5.18 a). Además, la polarización se incrementa con el dopaje (Fig. 5.18 b) debido a la fuerte tendencia al desplazamiento fuera de centro de los iones Mg en sitio A. En cuanto a las temperaturas de transición de fase, el dopaje en sitio A produce un descenso en las temperaturas de transición R-O y O-T mientras que aumenta la temperatura de Curie (transición T-C).

La Figura 5.19 muestra un comportamiento marcadamente opuesto para el dopaje con Mg en sitio B. En ese caso, el dipolo de defecto ($Mg''_{Ti}-V''_O$) disminuye la temperatura de Curie, expande el volumen (Fig.5.19 a) y reduce la polarización (Fig. 5.19 b).

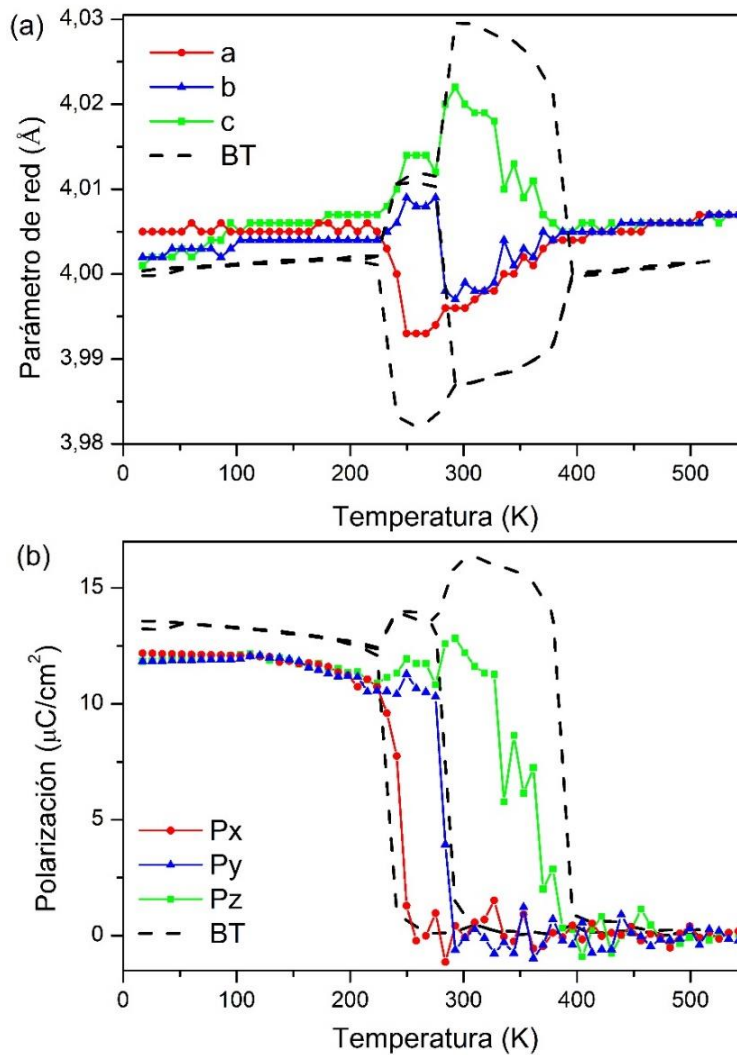


Figura 5.19. Diagrama de fases para la composición $BaMg_{0,012}Ti_{0,988}O_{2,988}$ (Mg en sitio B) resultante de las simulaciones de DM: parámetros de celda (a) y polarización (b) como función de la temperatura. Se incluyen los resultados obtenidos para $BaTiO_3$ (líneas e trazos) a fin de compararlos.

En la Figura 5.20 se ven los diagramas de fase temperatura-composición para los dos sitios de ocupación del Mg. La Figura 5.20 (a) muestra el comportamiento de la fase de la solución sólida $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ con $x < 4\%$. En efecto, el reemplazo de Ba por Mg disminuye las temperaturas de transición R-O y O-T mientras que la T_C se incrementa, produciendo un aumento del rango de estabilidad en temperatura de la fase tetragonal al elevar la concentración de Mg. La región del diagrama sombreada con líneas de guiones (para $x > 2\%$) es una zona de coexistencia de fases donde el sistema no se polariza a lo largo de ninguna dirección cristalina; su polarización está orientada a lo largo de direcciones arbitrarias. Como ya se mencionó, es notable que este comportamiento es muy similar al de las impurezas de Li off-center en $KNbO_3$ [33]. O sea, las impurezas off-center de Mg en $BaTiO_3$ produjeron también un aumento del rango de estabilidad en temperaturas de la fase tetragonal al incrementar el contenido de Mg.

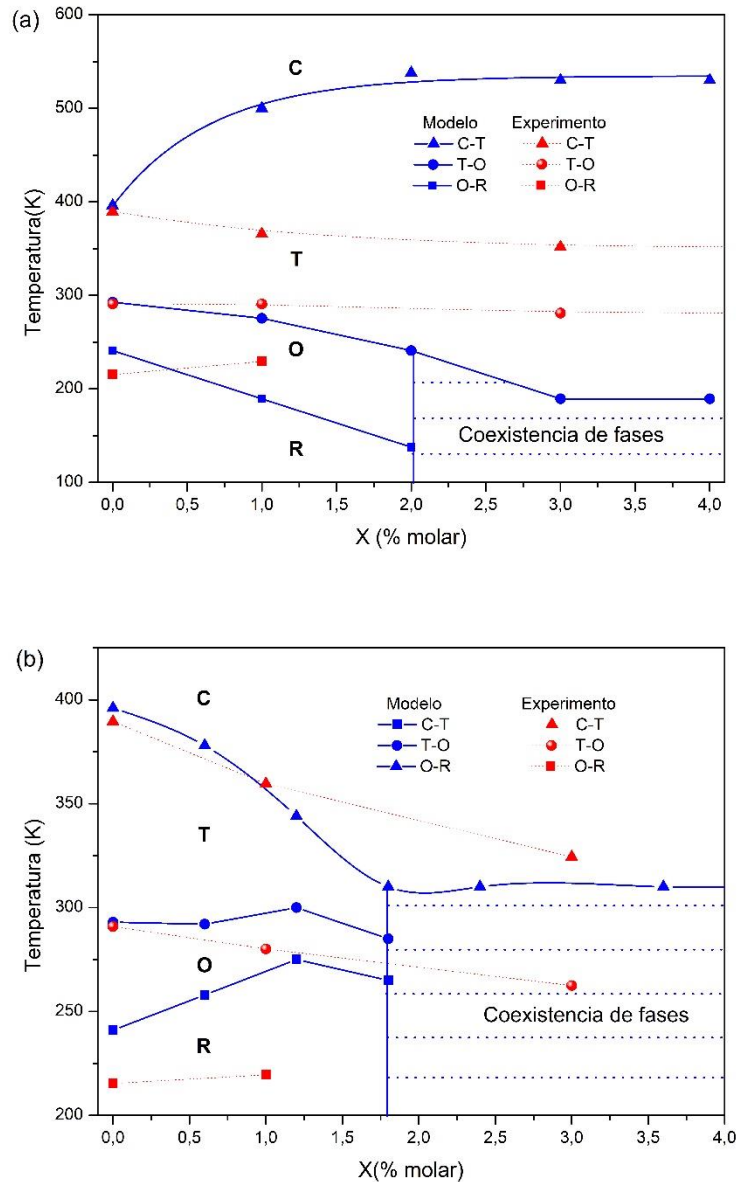


Figura 5.20. Diagramas de fases de $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ (a) y $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-x}$ (b) provenientes de las simulaciones de DM. Para comparar, se incluyen también los datos experimentales medidos en este trabajo.

En la Figura 5.20 (b) se presenta el comportamiento del compuesto $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-x}$. Ahora, el Mg produce un descenso en la temperatura de Curie, T_C decrece desde 390K (en $x = 0\%$) a ~ 320 K (en $x = 2\%$) y permanece prácticamente constante en concentraciones mayores que 2%. La temperatura de transición R-O aumenta con el contenido de Mg mientras que la de transición O-T permanece casi constante. Debemos notar que las tres temperaturas de transición tienden a converger en un mismo valor en concentraciones del 2%. Este convergencia concuerda con los resultados experimentales reportados para cerámicos de $BaTiO_3$ dopados en sitio B [34]. Por lo tanto, se observa solo una transición para concentraciones de Mg mayores a 2% desde una fase ferroeléctrica (donde el sistema no polariza en ninguna dirección cristalográfica) a una fase cúbica

paraeléctrica. Todas estas características provienen de la presencia del complejo dipolo de defecto ($\text{Mg}''_{\text{Ti}} - \text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}$) que modifica localmente los campos elásticos y electrostáticos.

Finalmente, se realizaron simulaciones de DM para analizar los procesos de inversión de la polarización que ocurren al aplicar un campo eléctrico. Las simulaciones se hicieron en la fase tetragonal de temperatura ambiente ($P_x = P_y = 0, P_z \neq 0$) de los sistemas puro y dopado con un contenido de Mg de 0,6%. Se observó un comportamiento equivalente cuando el campo eléctrico se aplicó paralelo o perpendicular al eje polar z , lo que indica una respuesta isotrópica a los campos eléctricos. Los ciclos de histéresis calculados se muestran en la Figura 5.21. En línea de trazos, se incluye el ciclo para el material libre de dopantes para comparar. Ambas configuraciones de defectos muestran ciclos muy similares al de la muestra pura pero con campos coercitivos bastante distintos. Debe destacarse que los campos coercitivos obtenidos en las simulaciones exceden fuertemente los medidos experimentalmente debido a que el modelo usado excluye bordes de grano, superficies y paredes de dominios, los cuales actuarían como sitios de nucleación (pinning). A pesar de esto, las simulaciones muestran claramente que las impurezas de Mg en sitio A incrementan E_c mientras que el campo coercitivo decrece cuando los iones Mg^{2+} ocupan el sitio B. Este último resultado acuerda con otras simulaciones de DM [35, 36] sobre procesos de inversión en perovskitas en presencia de dipolos de defectos en sitio B, donde los dipolos son simulados a través de átomos genéricos cargados interactuantes con iones del volumen mediante fuerzas coulombianas. Resulta interesante mencionar que esas simulaciones también predicen que un dopante genérico en sitio B bajo condiciones de envejecimiento ('aging') puede modificar la respuesta histerésica del material produciendo ciclos de histéresis pinched o de lazo doble [35, 36].

Por último, se destaca que el notable incremento del campo coercitivo observado en nuestros cálculos para la configuración del sitio A se debe a una mayor dificultad para reorientar los dipolos de defectos. Estos dipolos provienen del fuerte desplazamiento fuera de centro del Mg y están todos alineados con el eje polar c de la fase tetragonal.

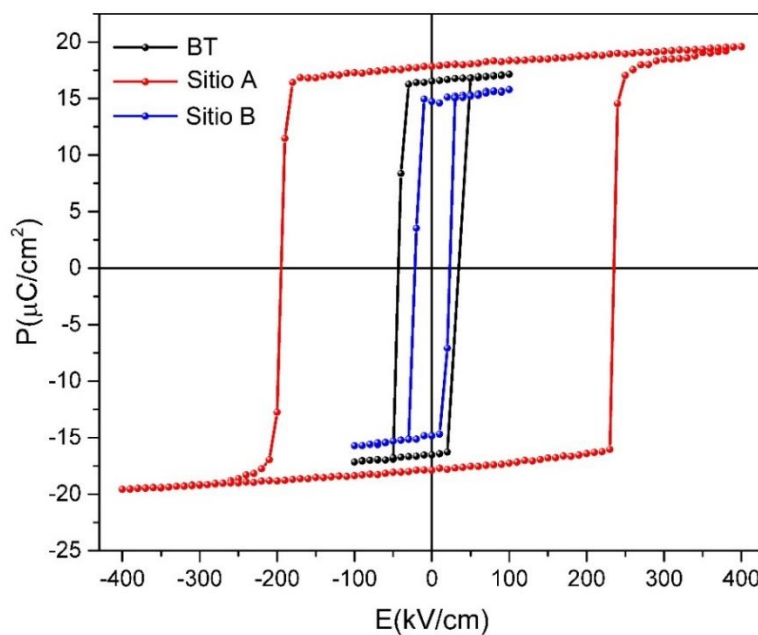


Figura 5.21. Ciclos de histéresis calculados con nuestro modelo.

Comparando con nuestros resultados experimentales (Fig. 5.15) se evidencia una clara diferencia con las simulaciones ya que, en los cerámicos dopados con Mg en sitio A, el campo coercitivo no varía con el grado de dopaje e incluso no cambia con respecto al E_c de la muestra pura (BT). Sin embargo, nuevamente hay concordancia entre las predicciones del modelo y los resultados de las mediciones cuando se trata de cerámicos dopados en sitio B.

5.2.8. Discusión y conclusiones.

Ahora se comparan las predicciones atomísticas basadas en cálculos de primeros principios para contrastar con los resultados experimentales reportados en la sección anterior 3.1.

En la Figura 5.20 se incluyen las temperaturas experimentales de las transiciones de fase (determinadas de los picos dieléctricos vistos en Fig. 5.14) para comparar el efecto del dopado con Mg sobre las mismas. Puede verse (Fig. 5.20 a) que no hay buen acuerdo entre experimento y los cálculos teóricos para el caso del dopaje con Mg en sitio A. La principal discrepancia está en el comportamiento de la temperatura de Curie bajo dopaje. El dopado con Mg decrece la T_C en los cerámicos preparados según la fórmula $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ mientras las simulaciones predicen que las impurezas de Mg incrementan T_C debido al acoplamiento entre la dinámica de relajación de la impureza off-center y la polarización macroscópica de la matriz de $BaTiO_3$. Otra diferencia importante es la evolución del volumen de la celda unidad: mientras las simulaciones predicen que V_C decrece, éste se incrementa según los resultados medidos en los cerámicos (ver la Figura 5.22). Se nota, sin embargo, que las dos predicciones teóricas (incremento de T_C y reducción del volumen de la celda) concuerdan con el comportamiento observado en cerámicos de $BaTiO_3$ dopados con Ca en sitio A [37].

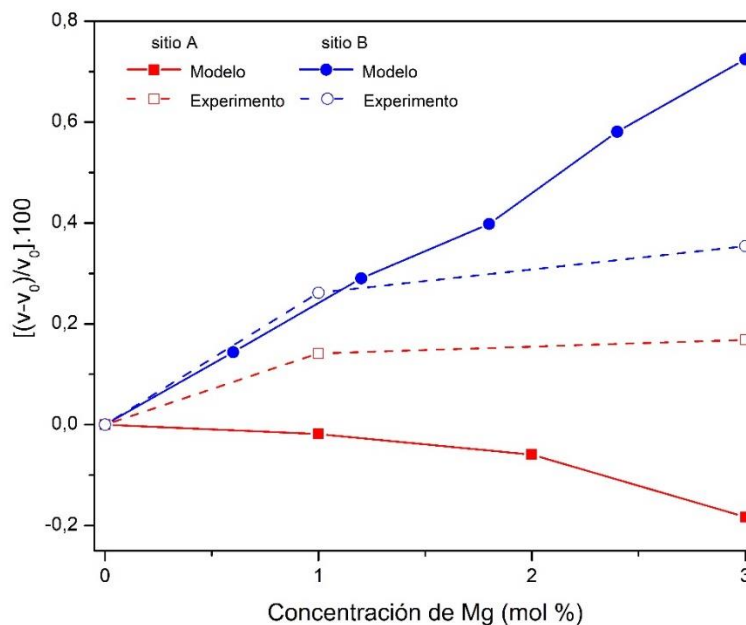


Figura 5.22. Variación del volumen de la celda unidad (V_c) en función de la concentración de Mg para ocupación de sitio A y de sitio B.

Los resultados obtenidos para las cerámicas de $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$, dejando de lado posibles efectos extrínsecos, pueden interpretarse del hecho que los iones Mg^{2+} presentarían una solubilidad mayor en el sitio B que en el A. Un simple cálculo usando las variaciones de volumen indicadas en la Fig. 5.22 indica que en la muestra de BMT^A-1 sólo el 43% de los iones Mg ocuparía el sitio A mientras el restante 57% estaría en el B. Debe destacarse que esta estimación deja de ser adecuada para concentraciones de Mg mayores que 3% debido a la presencia de fases secundarias (ver Fig. 5.10). Este comportamiento ‘anfotérico’ (o de ocupación mixta) en muestras específicamente fabricadas para ocupación del sitio A es soportado también por: i) el decrecimiento de la temperatura de Curie (Fig. 5.14 a), ii) los ciclos ferroeléctricos aplastados o ‘pinched’ (Fig. 5.15 a) y la presencia de la fase secundaria $Ba_2Ti_5O_{12}$ rica en Ti (Fig. 5.10). Resulta muy interesante además, el descenso de T_C que se observa cuando se incorpora Mg como aditivo (es decir, sin inducir una ocupación de sitio específica) en cerámicos basados en $BaTiO_3$ [22, 23, 38] lo cual podría ser un indicio de preferencia de ocupación en sitio B. No obstante, aún en concentración de 1% de dopaje, podrían ocurrir efectos extrínsecos como la localización del Mg en borde de grano y no en el sitio A de la red formando una pequeña cantidad de fase secundaria vidriosa [39]. Esta fase contribuiría a lograr la densificación y sinterizado del cerámico dopado a menor temperatura que la del BT puro [40]. Además, al migrar el Mg hacia el borde de grano dejaría una vacancia que debería compensarse con una vacancia de oxígeno y se formaría un dipolo de defecto en el sitio A $[(\text{Ba}'' - \text{V}_O\cdot)]$. Más aún, ese dipolo de defecto podría dar cuenta de los mismos efectos enumerados en el párrafo anterior y justificados por un posible comportamiento anfotérico del Mg en la red perovskita (atribuidos allá, a la presencia del defecto $(Mg''_{Ti} - \text{V}_O\cdot)$ en el sitio B).

Lamentablemente no podemos discernir experimentalmente entre estas dos opciones (ocupación mixta de sitios o migración del Mg al borde de grano) en nuestras muestras de $Mg_{0,01}Ba_{0,99}TiO_3$ porque nuestro equipo de EDS no nos permite detectar concentraciones de iones inferiores a 1% en peso. En este caso, estamos en valores de concentración de Mg de 0,1% en peso.

Por otra parte, en las composiciones preparadas con Mg en sitio B, el acuerdo entre el modelo teórico y los resultados experimentales es muy satisfactorio. En bajas concentraciones, T_C decrece marcadamente con x y luego permanece estable para porcentajes molares de Mg superiores a 1,8 % (Fig. 5.20b). Una conducta similar para T_C se ha reportado para cerámicos de $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$ preparados a partir del método de Pechini [20]. También hay un buen acuerdo sobre el incremento del volumen de la celda unidad mostrado en la Figura 5.22. Se ha observado un comportamiento cualitativo similar cuando iones Ca^{2+} reemplazan a Ti^{4+} en cerámicos de $BaTiO_3$ [37]. Por lo tanto, se concluye que prácticamente todos los iones Mg^{2+} ocupan sitios de Ti cuando las muestras son preparadas para inducir ocupación en el sitio B.

5.3. Principales resultados del capítulo.

BMZT

El reemplazo parcial de Ba por Mg en BZT facilita la formación de la fase perovskita. Las muestras de BZT dopadas con Mg calcinadas a 1100 °C y 1200 °C no muestran fases secundarias mientras la muestra de BZT pura presenta picos adicionales para esas temperaturas de calcinación. Los picos de difracción son más angostos lo cual indica una mejor cristalización de los polvos. Mediante estudios dilatométricos se observó que la densificación se incrementa abruptamente (~20%) en el rango 1250 – 1400 °C, por lo cual se eligieron estas dos temperaturas para sinterizar los cerámicos. El dopaje con Mg afecta la contracción del material mejorando la densificación al aumentar su concentración, en este rango de temperaturas.

Los espectros de difracción X han determinado un límite de solubilidad de Mg en la estructura situado en ~2%. La muestra BZT-2 y las composiciones mayores presentaron fases secundarias observadas como picos adicionales de baja intensidad en sus espectros. Esto se confirma con fotografías de SEM de las superficies de los cerámicos

Para 1250 °C de temperatura de sinterizado, la muestra de BZT puro presentó granos sub-micrométricos con algunos poros. Los cerámicos de BZT-1 y BZT-3 mostraron estructura similar con mayor tamaño de grano (2 - 5 μm). Para un contenido de 5% de Mg, se observó una distribución de grano bimodal con un crecimiento de grano anormal junto con estructuras con forma de varilla. Estas últimas resultaron ricas en contenido de Mg según análisis EDS.

Para sinterizado a 1400°C la cerámica de BZT puro mostró granos irregulares, casi cuadrados, bastante coarsening mientras los cerámicos de BZT-1 y BZT-2 presentaron granos bien definidos con tamaño homogéneo (~ 20 - 50 μm). Por otra parte, las pastillas de BZT-3 y BZT-5 revelaron granos más pequeños (< 10 μm) con hábito poliédrico y algunas varillas sumergidas en regiones fundidas. Se observó una importante densidad superficial de estos defectos (varillas y fundidos).

Un análisis EDS de granos de BZT-1 arrojó un contenido de Mg de 0,15 % atómico lo cual confirmó el ingreso de los iones de Mg en la estructura perovskita. El espectro de DRX evidenció la presencia de fases secundarias en contenidos de Mg de 2% y mayores. Los picos de baja intensidad en la muestra de BZT-2 se asignaron a $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ la cual es una fase presente cuando se segrega un exceso de TiO_2 en los bordes de grano de BaTiO_3 . También se detectaron picos correspondientes a MgTi_2O_4 .

Los picos de la constante dieléctrica versus temperatura fueron más agudos en muestras sinterizadas a 1400°C que en las correspondientes cerámicas sinterizadas a 1250°C y la ‘difusividad’ de la transición de fase ferroeléctrica se incrementó con el contenido de Mg. Las pérdidas dieléctricas disminuyeron al aumentar la cantidad de Mg en las muestras, para todo el rango evaluado de temperaturas y frecuencias. Notablemente, la temperatura de Curie disminuyó con el incremento del dopaje con Mg hasta el 3% mientras que luego permaneció casi constante en concentraciones mayores. Además, un contenido de Mg del 2% redujo la temperatura de transición (T_C) hasta aproximadamente temperatura ambiente. La polarización remanente de las muestras sinterizadas a 1400°C varía de manera similar a T_C y se observó, también, que el campo coercitivo evolucionó en forma similar mostrando una pequeña disminución con el contenido de Mg creciente.

Las mediciones del coeficiente piezoeléctrico d_{33} a temperatura ambiente, realizadas sólo para muestras de BZT puro y BZT-1 porque con mayor cantidad de Mg las muestras eran paraeléctricas, arrojaron valores de 120 y 160 pC/N respectivamente, para los cerámicos sinterizados a 1400 °C. El incremento observado puede atribuirse a la cercanía de un borde de transición de fase morfotrópico inducido por el dopaje con Mg. La evolución del pico de difracción de rayos X en función del dopaje, soporta la hipótesis anterior. El desdoblamiento del pico (220) observado para muestras con 1% de Mg confirmó una transformación de fase dependiente de la composición hacia una fase tetragonal, a partir de un $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ puro ortorrómbico a temperatura ambiente. En cambio, la cerámica de BZT-2 presentó tres picos que pueden explicarse por la coexistencia de fases cúbica y tetragonal. Esto también acordó con las mediciones dieléctricas que demostraron que un dopaje del 2% desplazó T_c hacia temperatura ambiente. Cuando se incrementa aún más el contenido de Mg, aparece una única fase cúbica denotada por la convergencia de los picos de difracción en uno solo pico.

El borde de fase morfotrópico recién descrito es similar al reportado para impurezas fuera de centro ('off center') de Li en niobatos alcalinos. De aquí surgió la idea de analizar, mediante simulaciones computacionales, si impurezas de Mg en el sitio A del BaTiO_3 efectivamente ocupan posiciones fuera de centro. Se investigó la tendencia de Mg (y Ca) para moverse off center en una matriz de BaTiO_3 . Los cálculos indicaron claramente que a diferencia de Ca^{+2} , el ion más pequeño Mg^{+2} tiene una fuerte tendencia para situarse fuera de centro en BaTiO_3 , con ganancias de energía de ~ 150 meV y 100 meV para las direcciones [001] y [111], respectivamente. La magnitud de los desplazamientos a lo largo de la dirección [001] es 0,80 Å, muy similar al desplazamiento off center del Li. Por lo tanto, no se pudo asociar la fuerte tendencia del Mg a descentrarse a lo largo de la dirección [001] con la reducción de la temperatura de Curie que se observó experimentalmente.

BMT.

Se usó una combinación de cálculos de primeros principios con técnicas de potenciales interatómicos como un mecanismo multiescala para investigar los efectos de la incorporación de Mg en sitios A y B sobre las propiedades estructurales y ferroeléctricas del BaTiO_3 . Así, se construyeron diagramas de fase temperatura-composición y se compararon las predicciones teóricas con los resultados experimentales obtenidos para cerámicos de $\text{Mg}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ y $\text{BaMg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0,01, 0,03$ y $0,05$), preparados mediante nuestro método usual de reacción de estado sólido.

Los difractogramas de rayos X de los cerámicos dopados en sitio A muestran que casi todas las composiciones presentan estructura perovskita monofásica sin evidencia de fases secundarias, lo cual indica que el Mg forma solución sólida con el BT. Sin embargo, se detectan algunas trazas de fases espurias en la muestra de $\text{BMT}^{\text{A}}-3$, evidentes como picos adicionales de baja intensidad en ~ 35,7° y 43,6°. Estos picos pueden atribuirse a la fase monoclinica de $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En el caso de ocupación del sitio B, los espectros muestran la presencia de una única fase perovskita sin evidencia de fases adicionales, lo cual indica que el Mg en el sitio B forma soluciones sólidas con BT. La muestra $\text{BMT}^{\text{B}}-5$, sin embargo, presenta un difractograma de rayos X completamente diferente debido a que ya que se forma una fase hexagonal de BaTiO_3 (h-BT). La vacancia de oxígeno extra debida a la impureza aceptora (Mg''_{Ti}) facilita la formación de esta fase.

El dopaje con Mg afecta el desarrollo microestructural. Los granos de la muestra de BT puro son mayormente de un tamaño de 100 μm y las muestras de BMT^A-1 y de BMT^B-1 presentan microestructuras similares pero con menor tamaño de grano (20-40 μm). Los tamaños de grano continúan disminuyendo cuando se incrementa el contenido de Mg a 3 y 5%. Además los granos tienen formas más irregulares y son rugosos en BMT^A-1 y son más planos y regulares en la cerámica de BMT^B-1.

Los cerámicos dopados en sitio A muestran reducción de la ϵ y la $\tan\delta$ con el contenido de Mg (inferior al 3%), al variar la frecuencia del campo \mathbf{E} aplicado entre 100 Hz y 2 MHz. Por el contrario, las muestras de BMT^B revelan un incremento de la constante dieléctrica y una dispersión en baja frecuencia en la tangente de pérdidas lo que indica que el complejo dipolar ($Mg_{Ti}'' - V_O''$) se puede orientar con el campo eléctrico aplicado. Por último, no se observa dispersión prácticamente para todos los cerámicos en el rango de frecuencias de medición (respuesta plana).

Las mediciones de constante dieléctrica y pérdidas en función de la temperatura muestran que la temperatura de transición de fase ferroeléctrica (T_C) decrece con el aumento del contenido de Mg, para ambos sitios de ocupación en la red (A y B). Este descenso de T_C es mucho más pronunciado para la ocupación del sitio B y se muestra un comportamiento similar en la transición O-T.

Los ciclos de histéresis de las cerámicas de BT puros y dopados se mostraron saturados cuando se aplicó un campo de 2 kV/mm. El BaTiO₃ puro presenta un ciclo de histéresis bien desarrollado con una polarización remanente (P_r) de $\sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo (E_c) de $\sim 400\text{V}/\text{mm}$. Sin embargo, las muestras dopadas en sitio A y B, mostraron ciclos algo estrangulados (*pinched*) en la región de bajo campo E. Además, el campo coercitivo no depende del contenido de Mg alojado en sitio A pero sí se reduce cuando aumenta el dopaje con Mg en el sitio B de la perovskita.

Para las simulaciones se usaron: un potencial de Born-Mayer $V(r) = A e^{-r/\rho}$ para los pares Ba-O, Mg-O, y Ti-O, y un potencial de Buckingham $V(r) = A e^{-r/\rho} + C/r^6$ para las interacciones O-O. Se ajustaron dos conjuntos diferentes de potenciales para la interacción Mg-O: uno para el ion Mg en la posición del sitio A (Mg^A-O) y el otro para su posición en el sitio B (Mg^B-O). Estos dos potenciales se obtuvieron ajustando sus parámetros a cálculos ab-initio de energía total para desplazamientos del ion Mg a lo largo de diferentes direcciones en una supercelda 2x2x2. Luego se usaron simulaciones de Dinámica Molecular (DM) para testear la secuencia de transiciones de fase inducida por la variación de la temperatura y, con esto, como primer cálculo, se reprodujo correctamente la secuencia de transiciones de fase del BaTiO₃. El modelo exhibe tres transiciones estructurales de fase sucesivas al incrementar la temperatura: romboédrica-ortorrómbica-tetragonal-cúbica y, si se ajusta la temperatura de Curie por un cambio de escala para acordar con el valor experimental, las temperaturas de transición T-O y O-R resultan cercanas a los valores experimentales. Además, los valores de los parámetros de red obtenidos del modelo para las cuatro fases, acuerdan con los valores experimentales dentro del 1% de error.

Para simular las impurezas de Mg en BaTiO₃ se desarrollaron dos conjuntos de potenciales interatómicos: uno para el Mg en la posición del sitio A y otro para el Mg en sitio B. Ambos potenciales interatómicos Mg-O se obtuvieron ajustando sus parámetros a superficies de energía total ab-initio. El ajuste se hizo para una impureza de Mg en una supercelda 2x2x2 de la fase

cúbica. Para el dopaje en sitio A, se construyó un potencial Mg^A-O para reproducir la energía de los desplazamientos off-center del Mg en $BaTiO_3$, obtenidos desde cálculos ab-initio. Los cálculos indicaron que la impureza tiene una fuerte tendencia a irse fuera de centro, con ganancia de energías (reducción en realidad, puesto que la energía se minimiza) de 49 meV, 23 meV y 20 meV para las direcciones [001], [011] y [111], respectivamente. Los correspondientes desplazamientos (desde la posición de equilibrio) fueron 0,80 Å, 0,56 Å y 0,52 Å. Esta curva de energías resultó similar a la obtenida para una impureza de Li^+ en $KNbO_3$ pero con barreras de energía mayores. Por otra parte, se realizó un procedimiento similar para determinar un potencial Mg^B-O , ajustando nuevamente los parámetros para reproducir los cálculos de energía ab-initio pero ahora para desplazamientos de iones Mg desde la posición de equilibrio en el sitio B. El proceso de ajuste se realizó para un dipolo de defecto de carga neutra ($Mg_{Ti}'' - V_O^\bullet$) en una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ donde la impureza de Mg y la vacancia de oxígeno fueron situadas en sitios vecinos. El potencial obtenido reprodujo perfectamente los resultados ab-initio.

Se compararon los diagramas de fases obtenidos mediante la evolución de las constantes de red y las componentes de la polarización en función de la temperatura para el $BaTiO_3$ puro con los obtenidos para los compuestos $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ y $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-x}$. Primero se estudió la composición $x = 0,012$, donde se realizaron las simulaciones de DM distribuyendo aleatoriamente 12 impurezas de Mg en una supercelda de $10 \times 10 \times 10$. El ion Mg ubicado en sitio A afecta notoriamente las constantes de red produciendo una contracción del volumen de la celda unidad. Además, la polarización se incrementa con el dopaje debido a la fuerte tendencia al desplazamiento fuera de centro de los iones Mg en sitio A. El dopaje en sitio A produce un descenso en las temperaturas de transición R-O y O-T mientras que aumenta la temperatura de Curie (transición T-C). Para el dopado con Mg en sitio B se observa un comportamiento marcadamente opuesto. En ese caso, el dipolo de defecto ($Mg_{Ti}'' - V_O^\bullet$) disminuye la temperatura de Curie, expande el volumen y reduce la polarización. El comportamiento de la fase de la solución sólida $Mg_xBa_{1-x}TiO_3$ con $x < 4\%$ indica que el reemplazo de Ba por Mg disminuye las temperaturas de transición R-O y O-T. Contrariamente, la T_C se incrementa produciendo un aumento del rango de estabilidad en temperatura de la fase tetragonal, al elevar la concentración de Mg. La región del diagrama correspondiente a $x > 2\%$ es una zona de coexistencia de fases donde el sistema no se polariza a lo largo de ninguna dirección cristalina; su polarización está orientada a lo largo de direcciones arbitrarias. Las impurezas off-center de Mg en $BaTiO_3$ produjeron un aumento del rango de estabilidad en temperaturas de la fase tetragonal al incrementar el contenido de Mg, al igual que pasaba con impurezas de Li off-center en $KNbO_3$. Sin embargo, experimentalmente se verifica que la T_C disminuye en nuestros cerámicos dopados en sitio A. Por otro lado, en el compuesto $BaMg_xTi_{1-x}O_{3-x}$, el Mg produce un descenso en la temperatura de Curie desde 390K (en $x = 0\%$) a $\sim 320K$ (en $x = 2\%$) y permanece prácticamente constante en concentraciones mayores que 2%. La temperatura de transición R-O aumenta con el contenido de Mg mientras que la de transición O-T permanece casi constante. Además, las tres temperaturas de transición tienden a converger en un mismo valor en concentraciones del 2%. Por lo tanto, se observa solo una transición para concentraciones de Mg mayores a 2% desde una fase ferroeléctrica (donde el sistema no polariza en ninguna dirección cristalográfica) a una fase cúbica paraeléctrica.

Los procesos de inversión de la polarización que ocurren al aplicar un campo eléctrico se analizaron mediante simulaciones de DM. Éstas se hicieron en la fase tetragonal de temperatura ambiente ($P_x = P_y = 0$, $P_z \neq 0$) de los sistemas puro y dopado con un contenido de Mg de 0,6%. Se observó un comportamiento equivalente cuando el campo eléctrico se aplicó paralelo o perpendicular al eje polar z , lo que indica una respuesta isotrópica a los campos eléctricos. Ambas configuraciones de defectos muestran ciclos muy similares al de la muestra pura pero con campos coercitivos bastante distintos. Las simulaciones muestran claramente que las impurezas de Mg en sitio A incrementan E_c mientras que el campo coercitivo decrece cuando los iones Mg^{2+} ocupan el sitio B. Por último, se destaca que el notable incremento del campo coercitivo observado en nuestros cálculos para la configuración del sitio A se debe a una mayor dificultad para reorientar los dipolos de defectos. Estos dipolos provienen del fuerte desplazamiento fuera de centro del Mg y están todos alineados con el eje polar c de la fase tetragonal.

Comparando con nuestros resultados experimentales se evidencia una clara diferencia con las simulaciones ya que, en los cerámicos dopados con Mg en sitio A, el campo coercitivo no varía con el grado de dopaje e incluso no cambia con respecto al E_c de la muestra pura (BT). Sin embargo, nuevamente hay concordancia entre las predicciones del modelo y los resultados de las mediciones cuando se trata de cerámicos dopados en sitio B.

5.4 Referencias

- [1]. U. Höchli, K. Knorr, A. Loidl, Orientational glasses. *Adv. Phys.* 39, (1990) 405.
- [2]. B. Vugmeister, M. Glinchuk, Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems. *Rev. Mod. Phys.* 62, (1990) 993.
- [3]. R. Machado, M. Sepiarsky, M.G. Stachiotti, Off-center impurities in a robust ferroelectric material: case of Li in $KNbO_3$. *Phys. Rev. B* 86, (2012) 094118.
- [4]. S. Takeda, S. Yasuda, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Honda, N. Inoue, S. Higai, A. Ando, Off-centering of rare-earth ion in $(Ba, R)(Ti, Mg)O_3$ ($R = Gd, Dy$). *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, (2016) 10TC08.
- [5]. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nahamura, Lead-free piezoceramics. *Nature* 432, (2004) 84–87.
- [6]. Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3 - LiNbO_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004) 4121.
- [7]. R. Machado, M. Sepiarsky, M.G. Stachiotti, Microscopic scale investigation of piezoelectric properties of lead-free alkaline niobates. *Appl. Phys. Lett.* 103, (2013) 242901.
- [8]. R. Machado, A. Di Loreto, A. Frattini, M. Sepiarsky, O. de Sanctis, M.G. Stachiotti, Phase transition, dielectric and piezoelectric properties of $Li_xK_{1-x}NbO_3$. *J. Alloys Compd.* 621, (2015) 256.
- [9]. Z. Wu, R. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys. Rev. B* 73, (2006) 235116.
- [10]. K. Felgner, T. Müller, H. Langhammer, H. Abicht, Investigations on the liquid phase in barium titanate ceramics with silica additives. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, (2001) 1657–1660.
- [11]. V. Paunović, V. Mitić, V. Pavlović, M. Miljković, L. Živković, Microstructure evolution and phase transition in La/Mn doped barium titanate ceramics. *Process. Appl. Ceram.* 4(4), (2010) 253–258.
- [12]. Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.* 92, (2002) 1489.
- [13]. R. Basu, H. Maiti, Recrystallization phenomenon in semiconducting barium titanate. *Trans. Indian Ceram. Soc.* 47(6), (1988) 176–179.

- [14] X. Xu, G. Hilmas, Effects of $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO_3 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, (2006) 2496–2501.
- [15] T. Martins Amaral, E. Antonelli, D. Ochoa, J. Garcia, A. Hernandez, Microstructural features and functional properties of bilayered $\text{BaTiO}_3/\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 98, (2015) 1169–1174.
- [16] S. Rout, E. Sinha, S. Panigrahi, *Mater. Chem. Phys.* 101, (2007) 428–432.
- [17] M. Chandraiah, P. Panda, *Ceram. Int.* 41, (2015) 8040–8045.
- [18] M. Chandraiah, B. Sahoo, P. Panda, *J Mater Sci: Mater Electron* 26, (2015) 6801–6806.
- [19] A. Di Loreto, A. Frattini, R. Machado, M. G. Stachiotti, *J. Mat. Sci.: Mater. in Electr.* 29 (23), (2018) 19783.
- [20] J. Jeong and Y. Han, *Jap. J. Appl. Phys.* 43, (2004) 5373–5377.
- [21] S. Cha and Y. Han, *Jap. J. Appl. Phys.* 45, (2006) 7797–7800.
- [22] Xiujian Chou, Jiwei Zhai and Xi Yao, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, (2007) 2799–2801.
- [23] W. Cai, C. Fu, J. Gao and C. Zhao, *Advances in Applied Ceramics* 110, (2011) 181.
- [24] B. Dick and A. Overhauser, *Phys. Rev.* 112, (1958) 603.
- [25] M. Sepliarsky, M. G. Stachiotti, and R. Migoni, *Phys. Rev. B* 52, (1995) 4044.
- [26] M. Sepliarsky, A. Asthagiri, S. Phillpot, M.G. Stachiotti, R. Migoni, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 9, (2005) 107.
- [27] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54, (1996) 11169.
- [28] DL-POLY is a package of molecular simulation routines written by W. Smith and T.R. Forester, Daresbury and Rutherford Appleton Laboratory, Daresbury, UK.
- [29] D. Sinclair, J. Skakle, F. Morrision, R. Smith and T. Beales: *J. Mater. Chem.* 9, (1999) 1327.
- [30] Sea-Fue Wang, Yu-Chuan Wu, Ya-Chi Hsu, Jinn P. Chu, and Cheng-Hui Wu, *Japanese Journal of Applied Physics* 46, (2007) 2978–2983.
- [31] J. Perdew, A. Ruzsinszky, G. Csonka, O. Vydrov, G. Scuseria, L. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, (2008) 136406.
- [32] H. Kwei, and J. Billinge, *Journal of Physical Chemistry* 97, (1993) 2368–2377.
- [33] R. Machado, M. Sepliarsky, and M.G. Stachiotti, *Phys. Rev. B* 86, 094118 (2012), *Appl. Phys. Lett.* 103, (2013) 242901.
- [34] H. Ihrig, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11, (1978) 819.
- [35] Shi Liu and R. Cohen, *Appl. Phys. Lett.* 111, (2017) 082903.
- [36] J. Chapman, R. Cohen, A. Kimmel, and D. Duffy, *Phys. Rev. Lett* 119, (2017) 177602.
- [37] J. Pokorny, U. Pasha, L. Ben, O. Thakur, D. Sinclair, and I. Reaney, *J. Appl. Phys.* 109, (2011) 114110.
- [38] T. Nagai, K. Iijima, H. J. Hwang, M. Sando, T. Sekino and K. Niihara, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, (2000) 107–12.
- [39] Q. Lou, J. Zeng, Z. Man, L. Zheng, C. Park, G. Li, *J. Amer. Cer. Soc.* 101, (2018) 3597-3604.
- [40] A. Tkach, P. Vilarinho, A. Kholkin, *Appl. Phys. A* 79, (2004) 2013–2020.

Capítulo 6

Conclusiones generales y perspectivas futuras

Durante este trabajo de tesis se investigaron los efectos de las condiciones de síntesis y del dopaje con iones isovalentes y aliovalentes, en sitio A y sitio B, sobre las propiedades estructurales y eléctricas de piezocerámicos basados en BaTiO_3 . En particular se estudiaron los compuestos $\text{BaZr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$ (BZT) y $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT); este último tiene potenciales aplicaciones en el mercado debido a su notable respuesta electromecánica.

Del estudio de las condiciones de **síntesis**, podemos enumerar las siguientes *conclusiones*:

✓ Se pudo establecer un protocolo o procedimiento para fabricar cerámicos de BZT y BCZT por el método de reacción de estado sólido. La molienda con molino planetario, que aumenta la reactividad química al reducir el tamaño de las partículas, ha permitido utilizar valores de temperaturas de calcinado entre 800-1100 °C para BZT [1] y 1200-1250 °C en el caso de polvos de BCZT [2], durante 2h de tratamiento térmico. Los polvos monofásicos obtenidos de BCZT tuvieron un diámetro promedio de 300 nm luego de ser molidos y calcinados. Si bien a 800 °C ya se observa bien cristalizada la fase de perovskita del BCZT, concluimos que es recomendable elevar esa temperatura hasta 1250 °C para completar el proceso con un sinterizado a 1400 °C durante 2 a 4 h, y obtener cerámicos bien densos y con buenas propiedades eléctricas. Si se sinteriza a menor temperatura (1300-1350 °C) el cerámico presenta granos mal conformados y muy pequeños, baja densidad debido a su porosidad y, consecuentemente, propiedades eléctricas muy inferiores.

✓ La incorporación de una pequeña cantidad de MnO_2 como aditivo durante la síntesis del BCZT permite mejorar las propiedades eléctricas del material [3]. En este caso se sinterizaron pastillas a 1400 °C y 1500 °C. Las pastillas sinterizadas a 1400 °C resultaron muy frágiles mecánicamente debido a la falta de uso de binder en la conformación de los compactos previos a sinterizar. En estas condiciones, el sinterizado a 1500 °C mejoró la densificación y los cerámicos resultaron adecuados para las mediciones. Durante la realización de este trabajo notamos que una molienda intensa, en seco, de los polvos calcinados amorfiza el material, pudiendo generar efectos no deseados en la microestructura final de los cerámicos. La incorporación de MnO_2 produjo varios efectos interesantes en las propiedades eléctricas de las pastillas como, por ejemplo, reducción de la dispersión en frecuencia de la constante y pérdidas dieléctricas, reducción de la difusividad de la transición Tetragonal-Cúbica y mejora de las propiedades ferroeléctricas de los cerámicos cuando se adiciona una pequeña cantidad de MnO_2 (< 0,5 % mol). Lamentablemente la temperatura de Curie se reduce al incrementar el contenido de Mn y el pico se ensancha pero las pérdidas se reducen en todo el rango de medición de temperatura y dopaje. Por último, se destaca que la coalescencia de granos promueve el crecimiento de los mismos y aumento del coeficiente piezoeléctrico d_{33} con bajo contenido de MnO_2 y al aumentar el dopaje se inhibe el crecimiento de grano, posiblemente debido a que se ha excedido el límite de solubilidad y el exceso de iones se acumula en los bordes de grano, frenando el crecimiento de grano.

✓ Se ha optimizado el proceso de confección de los electrodos de nuestras muestras cerámicas para obtener mediciones eléctricas confiables, repetibles y acordes a lo reportado en la bibliografía. De esta manera, se lograron respuestas planas en el comportamiento de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, en el rango completo de medición hasta 2 MHz.

✓ Se ha descubierto la fuerte incidencia de un excesivo grado de molienda post-calcinado en polvos de BCZT, siendo ésta responsable de la obtención de muestras fuera de la estequiometría diseñada debido a la presencia de fases secundarias [4]. Es más, una molienda intensa conlleva la aparición de resultados incorrectos y no repetibles. Estos efectos, que habían sido detectados inicialmente en el estudio del agregado de MnO_2 , se investigaron posteriormente de manera más precisa y sistemática. Puesto que el grado de intensidad de molienda depende de la relación polvo/líquido, este cociente debería ser tan bajo como sea posible. De no ser así, se pueden generar fases secundarias (nano-cubos de CaTiO_3 y fases amorfas ricas en Ba y Ti) que no son fáciles de detectar en difractogramas de rayos X y que degradan las propiedades eléctricas de las pastillas.

En la segunda parte de la tesis se estudió el efecto del **reemplazo de los iones Ca^{2+} y Zr^{4+}** (que ocupan los sitios A y B de la estructura de perovskita ABO_3) **del BCZT por los iones Mg^{2+} y Hf^{4+}** , respectivamente. Se obtuvieron las siguientes *conclusiones*:

✓ El reemplazo de Zr^{4+} por Hf^{4+} en el sitio B de la estructura perovskita arrojó un resultado inesperado en cuanto a una mejora de las propiedades eléctricas del cerámico, fundamentalmente piezoeléctricas, como consecuencia de una mejor densificación promovida por un sinterizado con fase líquida en el cerámico de BCHT [5]. Asimismo se obtuvo un mayor tamaño de grano lo cual es conocido que aumenta el coeficiente d_{33} , tal como ocurrió en este trabajo de investigación. Las pérdidas dieléctricas y los campos coercitivos disminuyeron y los picos de transición de fase (ϵ_r vs. temperatura) resultaron más agudos. Las propiedades estructurales y vibracionales (Raman) de ambos cerámicos son muy parecidas, como era de esperar dada la gran similitud química entre los iones Zr^{4+} y Hf^{4+} . En particular, el cambio de estos iones prácticamente no alteró la temperatura de Curie de sistema.

✓ El estudio de la incorporación de Mg en el sitio A de la perovskita $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ abrió un amplio panorama de investigación. Se demostró que el uso del Mg facilita el sinterizado de la fase perovskita y mejora la densificación del cerámico. Se encontró un límite de solubilidad de ~2% de Mg en este BZT. El coeficiente piezoeléctrico d_{33} a temperatura ambiente se incrementa con un contenido de 1% de Mg, lo cual proviene de la cercana proximidad de esa composición a un borde de fase ortorrómbico-tetragonal [6]. Desafortunadamente el dopaje con Mg disminuye la temperatura de Curie, lo que constituye una desventaja para aplicaciones prácticas del material. Este descenso de T_C contradice lo esperado para impurezas de radio iónico pequeño ocupando el sitio A de la estructura perovskita, las cuales producirían un aumento de la temperatura de Curie [7]. Este hecho pone en duda la naturaleza off-center de los iones Mg^{2+} cuando ocupan los sitios A. Para clarificar este punto implementamos un estudio computacional, usando métodos de primeros principios, que mostró que una impureza de Mg^{2+} en el sitio A de la estructura de titanato

de bario ocupa efectivamente posiciones off-center a lo largo de la dirección [001] con un desplazamiento de $\sim 0,8 \text{ \AA}$.

Finalmente realizamos un estudio teórico-experimental para interpretar los resultados experimentales anteriores, y dilucidar los efectos de ocupación de sitio de impurezas de Mg^{2+} en titanatos. Los modelos teóricos se implementaron para el BaTiO_3 debido a la complejidad que presenta la simulación de BZT o BCZT. Se desarrollaron potenciales de interacción atómica con parámetros ajustados a cálculos de primeros principios. Mediante simulaciones de dinámica molecular se estudiaron las transiciones de fases motivadas por variaciones de temperatura y composición para ambos sitios de ocupación, es decir, Mg en sitios A o B de la estructura de perovskita. Se construyeron diagramas de fase temperatura-composición y se compararon las predicciones teóricas con los resultados obtenidos para cerámicos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ y $\text{BaMg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, preparados por el método usual de reacción de estado sólido [8]. Esta comparación proporcionó información relevante sobre los efectos de localización y la solubilidad de las impurezas. Los resultados indicaron que prácticamente todos los iones Mg^{2+} ocupan los sitios de Ti en las muestras que se fabrican para inducir la ocupación del sitio B ($\text{BaMg}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$). Por otro lado, los resultados obtenidos para las muestras preparadas para inducir ocupación de sitio A ($\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$) no pueden ser explicados a partir de efectos puramente intrínsecos, lo que nos condujo a proponer las siguientes opciones: a) que los iones Mg^{2+} ocupen simultáneamente los sitios A y B de la estructura de perovskita o, b) que el Mg^{2+} migre hacia el borde de grano generando una vacancia en sitio A y una de oxígeno, como fue reportado en cerámicas de SrTiO_3 .

Entre las *perspectivas futuras* que se dependen de este trabajo de tesis, mencionaremos sólo las propuestas que consideramos más interesantes:

✓ La experiencia adquirida durante la investigación detallada que realizamos de las condiciones para la síntesis de cerámicos de BCZT será utilizada para el desarrollo de materiales compuestos (composites) bifásicos multiferroicos. Un composite multiferroico se forma cuando una fase cerámica magnetostrictiva se mezcla con una fase cerámica piezoeléctrica. Para establecer un acoplamiento mecánico entre las fases, la mezcla debe sinterizarse para obtener un material compacto. Si el material ferromagnético posee un alto coeficiente magnetostrictivo, como en el caso de las ferritas de cobalto o de níquel, y el material ferroeléctrico presenta alta piezoelectricidad, como el BCZT, los composites presentarán acoplamiento magnetoeléctrico. Entre mayor sea el acoplamiento entre las fases, se espera un mejor comportamiento magnetoeléctrico. El objetivo es entonces fabricar y optimizar las propiedades de sistemas heterogéneos con diferentes conectividades constituidos por una fase magnetostrictiva de CoFe_2O_4 y una fase piezoeléctrica de $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$. Hemos seleccionado $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ como fase piezoeléctrica por varias razones: (i) es un material libre de plomo, y la legislación vigente demanda el uso de piezoeléctricos que no posean plomo para aplicaciones específicas, (ii) presenta un coeficiente piezoeléctrico muy alto, (iii) este material lo hemos estudiado en nuestro laboratorio, tanto en forma de pastilla cerámica y como película delgada, y (iv) resultados recientes muestran que el composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ con conectividad 0-0 presenta un acoplamiento magnetoeléctrico considerablemente alto [9].

✓ El estudio teórico del efecto del reemplazo de Zr^{4+} por Hf^{4+} en BCZT nos condujo al estudio de la porosidad de estas muestras mediante tomografía de RX. Esta técnica, para nosotros novedosa, es muy precisa y útil para el estudio detallado de la cantidad y conectividad de poros en materiales cerámicos. La piezoelectricidad no es la única propiedad a tener cuenta en el desarrollo de un transductor. En aplicaciones subacuáticas y médicas, por ejemplo, la impedancia acústica del transductor (proporcional a $(\rho v)^{1/2}$, donde ρ es la densidad del material y v es la velocidad del sonido) debe ser cercana a la del medio que lo rodea (matching de impedancia acústica). Cuanto más cerca están las impedancias entre sí, menos energía acústica se refleja en la interfase. La frecuencia de resonancia es proporcional a $1/(l(\rho s)^{1/2})$, donde l es el tamaño de la muestra, ρ la densidad y s la complianza mecánica. Si todos los demás parámetros son iguales, un material con una densidad más baja es ventajoso para los transductores de alta frecuencia (> 20 MHz) eliminando así la necesidad de producir elementos demasiados delgados. Por ejemplo, el BCZT tiene una densidad de $5,7 \text{ g/cm}^3$, más baja en comparación con el PZT que tiene una densidad de $8,0 \text{ g/cm}^3$. Estudios preliminares que realizamos en colaboración con el Dr. Sergio Gwirc (INTI) mostraron que piezas densas de BCZT y BCNT poseen impedancias acústicas similares, con un valor de $\sim 27 \text{ Mrayl}$ (el PZT-5, por ejemplo, tiene un valor entre 30 y 34 Mrayl). Para el caso del BCZT, esta adaptación de impedancia (matching) se podría mejorar aún más bajando la densidad del cerámico mediante la formación de un compuesto cerámico/polímero (*composite*) o generando porosidad en la piezocerámica. Los materiales porosos exhiben propiedades especiales y características que no pueden ser alcanzadas por sus contrapartes densas convencionales. Estas propiedades se pueden adaptar para cada aplicación específica controlando la microestructura (porosidad abierta o cerrada, distribución del tamaño y la morfología del poro) del material. La propuesta es entonces diseñar y preparar piezoeléctricos de BCZT con porosidad controlada para aplicaciones en actuadores y transductores electroacústicos, siendo la tomografía de RX una técnica ideal para complementar este estudio (en el caso de que pueda agregársele una sonda con resolución nanométrica al equipo utilizado, como estaba previsto).

✓ El estudio teórico-computacional del reemplazo Mg^{2+} por Ca^{2+} en BCZT confirma que el dopaje de este material con un ion de radio iónico pequeño, y que sea perfectamente soluble en el sitio A de la estructura de perovskita, es una estrategia válida para aumentar la temperatura de Curie del sistema. El desafío es entonces encontrar un dopante que cumpla con estos dos requisitos de manera simultánea. En cuanto al dopaje en sitio B, nuestras investigaciones abrieron un panorama de estudio más amplio referido a las propiedades básicas de impurezas dipolares en titanatos. El hecho de haber simulado de manera exitosa el defecto dipolar neutro ($Mg''_{Ti} - V''_O$), el cual se genera porque la carga negativa del ion Mg''_{Ti} (Ti^{4+} se reemplaza por Mg^{2+}) es compensada por la carga positiva de una vacancia de oxígeno V''_O , posibilita esclarecer el origen microscópico del fenómeno de envejecimiento (aging) observado experimentalmente en cerámicas de $BaTiO_3$. Creemos que este efecto podría estar vinculado a la alineación, total o parcial, de estos defectos dipolares en la dirección de la polarización macroscópica del material, siendo esto responsable de modificar la respuesta ferroeléctrica del material produciendo ciclos de histéresis pinchados o dobles, según el grado de alineamiento. Finalmente esperamos que el esquema de modelización multiescala que se presentó en esta tesis para investigar los efectos de ocupación de sitio de impurezas de Mg^{2+} en $BaTiO_3$ se constituya en una herramienta teórica poderosa para dilucidar efectos de ocupación de sitio de otros dopantes controversiales en perovskitas ferroeléctricas.

Referencias

- [1] Parameter Optimization in the Synthesis of BZT Ceramics to Achieve Good Dielectric Properties, A. Frattini, A. Di Loreto and O. de Sanctis, *Journal of Materials* Volume 2013, Article ID 393017, 6 pages. (2013). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/393017>
- [2] BCZT ceramics prepared from activated powders, A. Frattini, A. Di Loreto, O. de Sanctis and E. Benavidez, *Procedia Materials 1*, 359-365 (2012).
- [3] Preparation and characterization of Mn-doped BCZT ceramics, A. Di Loreto, A. Frattini, R. Machado, O. de Sanctis and M.G. Stachiotti, *Ferroelectrics* 463, 105–113, (2014).
- [4] Influence of post-calcination grinding on the properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ lead-free ceramics, A. Di Loreto, A. Frattini, and M.G. Stachiotti, *Materials Letters* 191, 69-72 (2017).
- [5] Improvement of the sintering process in BCZT lead-free ceramics by the replacement of Zr by Hf, A. Di Loreto, R. Machado, A. Frattini, and M.G. Stachiotti, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* 28, 588-594 (2017).
- [6] A-site magnesium doping effects on structural and electrical properties of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics, A. Di Loreto, A. Frattini, R. Machado and M.G. Stachiotti, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* 29 (23), 19783 (2018).
- [7] Phase transition, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Li}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$, R. Machado, A. Di Loreto, A. Frattini, M. Sepliarsky, O. de Sanctis and M.G. Stachiotti, *Journal of Alloys and Compounds* 621, 256 (2015).
- [8] Site occupancy effects of Mg impurities in BaTiO_3 , R. Machado, A. Di Loreto, A. Frattini, M. Sepliarsky and M.G. Stachiotti. *Journal of Alloys and Compounds* 809, 151847 (2019).
- [9] A new $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ based multiferroic composite with large magnetoelectric effect, Haq, *et. al*, *Nature Sci. Rep.*, 6 (2016), 32164.