

Directorio



Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. Enrique Graue Wiechers

Rector

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

Dr. William Henry Lee Alardín

Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana María Martínez Vázquez

Directora

Juan A. Hernández Cordero

Secretario Académico

Estrella Ramos Peña

Editor Responsable

Comité Editorial

Patricia Guadarrama Acosta

Francisco Morales Leal

Larissa Alexandrova

Guillermo Santana Rodríguez

Argel Ibarra Alvarado

Producción

Editorial

Edición: Estrella Ramos Peña

Editor Científico: Estrella Ramos Peña

Edición Técnica: Alberto López Vivas

Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en Materiales Avanzados siempre y cuando se cite la fuente.

Índice

5.- Presentación

6.- Reseña de Libro

7.- Noticias

13.- Los forjadores de la historia

20.- Ser o no ser... multiconfiguracional, he aquí el dilema -de la estructura electrónica de nanoribbons de grafeno dopados con nitrógeno-.

Ana E. Torres y Serguei Fomine

32.- Síntesis de un nuevo policarbonato mediante polihidroalquilación

Enrique Caldera Cruz y Mikhail Zolotukhin

43.- Síntesis y caracterización de la solución sólida $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$ (BST)

Brenda Carreño Jiménez, Armando Reyes Montero y María Elena Villafuerte Castrejón

54.- La Cerámica en Alta Temperatura. Hibridación de Ciencia y Arte.

Fabián Rodríguez Jiménez

61.- Un actuador opto-neumático a pequeña escala: movimiento y control de líquidos a través de microcanales

Misael Giovanni Pérez Zúñiga, Juan Rodrigo Vélez Cordero y Juan Hernández Cordero



Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Estrella Ramos. Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2015-061612135200-30. Certificado de licitud de título 12619, Certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación.

Síntesis y caracterización de la solución sólida $Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$ (BST)

Brenda Carreño Jiménez*, Armando Reyes Montero y María Elena Villafuerte Castrejón

Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Investigaciones en Materiales
Departamento de Materiales Cerámicos, Laboratorio LB-002
Tel. 56224646
*e-mail: bcarrenojimenez@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Con la evolución y desarrollo de la sociedad, los materiales cerámicos han estado íntimamente relacionados con cada aspecto de la vida cotidiana. En un principio, materiales como la madera, las piedras y la arena, eran usados por el hombre con diferentes objetivos: vivienda, utensilios, herramientas, etc. Con el paso del tiempo, la optimización de las propiedades intrínsecas de los materiales, aunados al descubrimiento de nuevas técnicas de procesamiento ha permitido generar nuevos compuestos con características superiores.

Los materiales cerámicos se refieren a una amplia categoría de materiales inorgánicos formados a partir de óxidos, nitruros o carburos, que estructuralmente contienen átomos interconectados periódicamente. Estos materiales poseen una alta dureza y resistencia a factores como la corrosión y el calor, además de ser excelentes aislantes eléctricos y térmicos, aunque tienen una elevada fragilidad. ⁽¹⁻³⁾ Las aplicaciones que tengan este tipo de materiales estarán en función de su composición química y microestructura, ^(4,5) los cuales determinarán sus propiedades técnicas finales.

MATERIALES AVANZADOS: ELECTROCERÁMICAS

Las cerámicas avanzadas son materiales de reciente desarrollo. Estos se distinguen por exhibir propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y/o magnéticas superiores a las presentadas por cerámicas tradicionales (a base de sílice y arcillas) ⁽¹⁾. Sus principales usos son en dispositivos o recubrimientos en aplicaciones dentro de la industria electrónica, informática, aeroespacial, o en muchas otras.

Con el objetivo de desarrollar materiales cerámicos con una función electrónica específica para aplicaciones particulares, los materiales electrocerámicos son elegidos para tomar parte dentro de la clasificación de materiales avanzados. Estos a su vez, se pueden agrupar en materiales dieléctricos, ferroeléctricos y piezoeléctricos, los cuales han sido adaptados y mejorados de acuerdo al avance de nuevas tendencias tecnológicas.

DIELÉCTRICOS

Los materiales dieléctricos se caracterizan por poseer una muy baja conducción eléctrica sin ser considerados como aislantes, debido a que al incrementar la temperatura éstos pueden funcionar como materiales conductores. Así mismo, en presencia de un campo eléctrico externo los dipolos en el interior del material se orientarán en dirección del campo aplicado con desplazamientos limitados.

PIEZOELÉCTRICOS

Por su parte, los materiales piezoeléctricos (derivado del griego *piezen*: apretar o presionar) se definen por dos efectos: directo o inverso (**FIG 1**). El efecto directo, generador, es cuando al aplicar un esfuerzo mecánico se genera un voltaje, mientras que el efecto inverso, motor, se asocia a la deformación del material bajo la acción de un campo eléctrico externo.

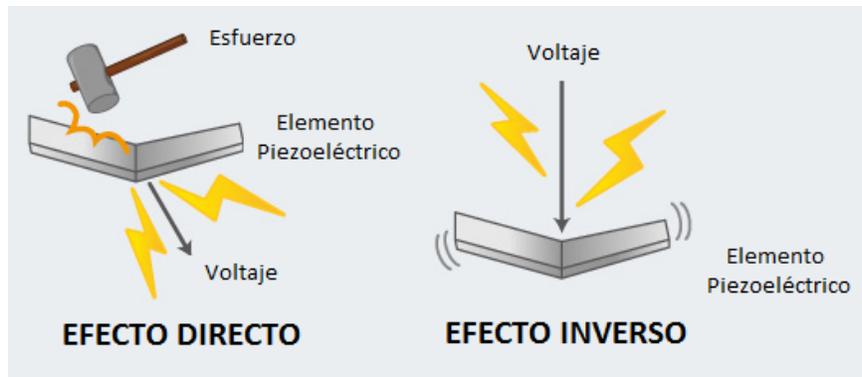


FIG 1. Efecto directo e inverso en un material piezoeléctrico.

Matemáticamente ambos efectos se expresan como: ⁽⁶⁾

$$D = dE + \varepsilon^T E \dots\dots\dots(1)$$

$$S = s^E T + dE \dots\dots\dots(2)$$

donde D es el desplazamiento eléctrico o polarización, E es el campo eléctrico aplicado, T es el esfuerzo mecánico aplicado, S la deformación del material, d el coeficiente piezoeléctrico, s la deformación por unidad de carga aplicada (compliance) y ε la constante piezoeléctrica (permitividad).

Para que un material sea piezoeléctrico este debe presentar una condición muy importante, su estructura cristalina debe carecer de centro de simetría. Esta particularidad provoca que se genere un vector de polarización dentro de la estructura del material, el cual puede ser cuantificable mediante un ciclo de histéresis, característica fundamental de los materiales ferroeléctricos.

FERROELÉCTRICOS

Considerado como una simple “anomalía”, los materiales ferroeléctricos exhiben un momento dipolar intrínseco, el cual es orientado al aplicar un campo eléctrico externo (**FIG 2**). Este fenómeno es promovido por tres diferentes circunstancias:

- la distorsión de la red cristalina,
- los giros de los octaedros que se forman en las fases con estructura tipo *perovskita*,
- el tamaño de los cationes involucrados en la formación del material.

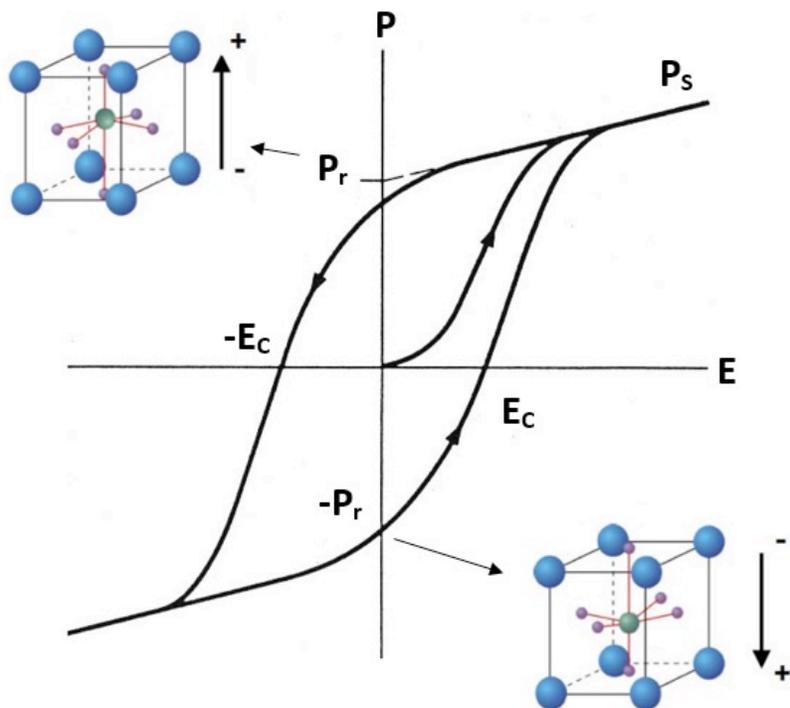


FIG 2. Histéresis ferroeléctrica característica (polarización vs campo aplicado). P_s : Polarización de saturación; P_r : Polarización remanente; E_c : Campo coercitivo.

El movimiento del átomo central ⁽⁷⁾, aunque es mínimo, al considerarse una gran cantidad de celdas existentes, resulta ser lo suficientemente notable para que el material tenga una aplicación práctica.

Otro punto importante es la temperatura a la que se presenta la fase ferroeléctrica, ya que a medida que esta aumenta el movimiento de los iones también, desorientando los sitios octaédricos adyacentes. Este cambio de fase, ferroeléctrica-paraeléctrica, es un ejemplo de transición orden-desorden, la cual sucede a la llamada temperatura de Curie (T_C).

PEROVSKITA

La perovskita (**FIG 3**) es considerada un “camaleón inorgánico” y es una de las estructuras más comunes en compuestos cristalinos. Fue descrita alrededor de 1830 por Gustav Rose y nombrada así en honor al cristalógrafo Lev Alexeievitch Perovsky. En su forma ideal, estos compuestos están descritos por la fórmula general ABX_3 , donde las posiciones A y B son ocupadas por cationes y en la X por aniones (generalmente oxígeno). El catión A es el de mayor radio iónico y se encuentra coordinado a 12 átomos X, mientras que el sitio B se coordina solo a 6 formando un octaedro. El sistema cristalino de la perovskita se representa mediante una celda cúbica, donde el átomo B ocupa el centro de la misma, los A se sitúan en las esquinas de la celda y los X, por otra parte, se ubican en las caras del cubo.

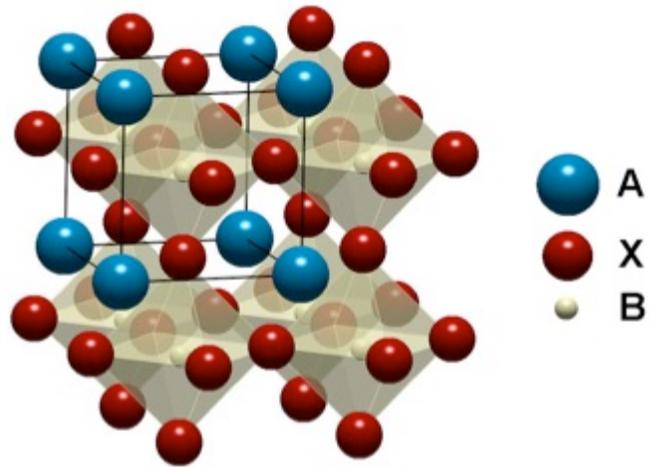


FIG 3. Estructura tipo perovskita

donde r_A , r_B y r_x son los radios iónicos respectivos de cada átomo. El criterio de estabilidad para la celda cúbica ideal es $\approx 0.97 < t < \approx 1.03$. Este factor indica que tanto se puede variar el tamaño de los iones pero que resulte tolerable para conformar la estructura tipo perovskita. Si $t < 1$ la celda se rige por los cationes B permitiendo a los átomos del sitio A tengan más espacio para vibrar, sucede lo contrario cuando $t > 1$. Esta característica hace que la estructura de la perovskita sea bastante flexible, permitiendo sustituir diferentes cationes en las posiciones A y B en diversas composiciones tipo $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y X_3$, así como la formación de sitios vacantes en la red cristalina.

BaTiO₃ (BT) y Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST)

El BT es considerado como un miembro representativo de las perovskitas, además de ser el primer cerámico transductor piezoeléctrico desarrollado. La FIG 4 muestra las transiciones de fase de este material. A temperaturas superiores a 120°C presenta una celda cúbica ideal (grupo espacial $Pm3m$). Conforme ésta disminuye la estructura pasa a una fase tetragonal (grupo espacial $P4mm$), ortorrómbica (grupo espacial $Bmm2$) hasta llegar a una estructura romboedral (grupo espacial $R3m$)^(8,9).

Este tipo de compuestos puede contener diversos cationes que afecten la estructura cúbica de la perovskita. El factor de tolerancia t es usado para predecir y evaluar la estabilidad de la celda.⁽⁸⁾

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_x)} \dots\dots\dots (3)$$

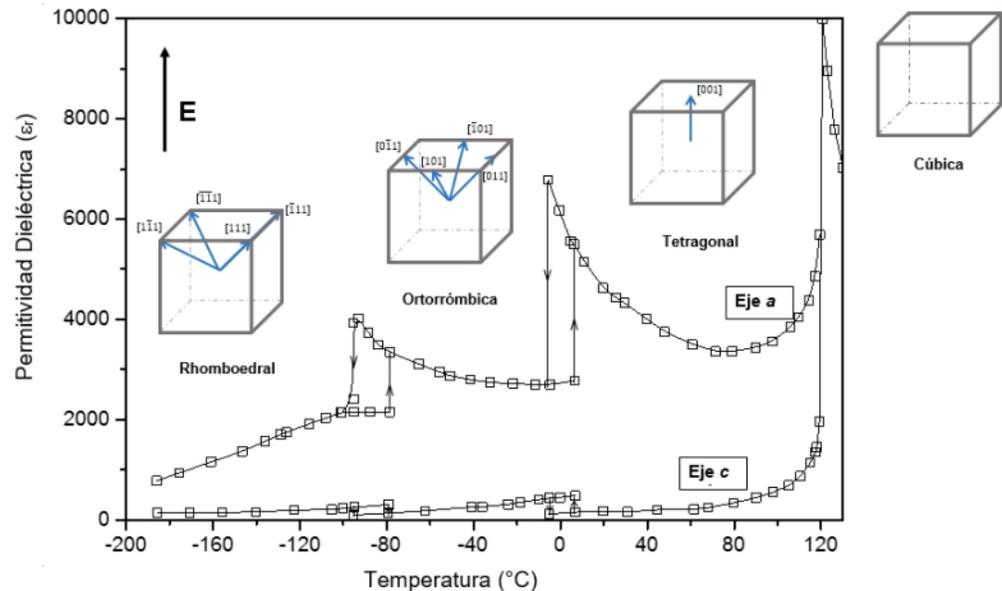


FIG 4. Transiciones de fase del BT

Este compuesto se utiliza principalmente en capacitores ⁽¹⁰⁻¹²⁾, ya que se caracteriza por tener $T_C \approx 120^\circ\text{C}$ y factor de acoplamiento electromecánico $k_p = 35\%$, lo que le permite tener un rendimiento óptimo. Sin embargo, con la finalidad de mejorar sus propiedades se forman soluciones sólidas con diferentes cationes por ejemplo: Sr^{2+} y Pb^{2+} para modificar la T_c ; Ca^{2+} para incrementar la estabilidad de la estructura tetragonal; Co^{2+} para disminuir las pérdidas dieléctricas sin afectar otros parámetros.

Por otra parte, la solución sólida BST está formada por BaTiO_3 y SrTiO_3 . La sustitución de iones Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}} = 1.35 \text{ \AA}$) por Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}} = 1.13 \text{ \AA}$) dentro de la estructura cristalina disminuye el tamaño de celda unitaria, provocando que se modifique la temperatura de transición entre fases (transformaciones del sistema cristalino) ferroeléctrica-ferroeléctrica (*FE-FE*) y ferroeléctrica-paraeléctrica (*FE-PE*), acompañado de una elevada permitividad dieléctrica. Estas características favorecen a que el material pueda tener distintas aplicaciones como condensadores, anillos aislantes, ⁽¹³⁾ en dispositivos de microondas ^(14,15), etc. Además de ser considerado como un buen material piroeléctrico ⁴.

Muchos son los trabajos experimentales reportados sobre la preparación y caracterización del BST ⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. En ellos se menciona que para lograr las propiedades deseadas, las cerámicas deben de estar libres de fases cristalinas secundarias, una estequiometría definida y microestructura homogénea. A diferencia del método cerámico convencional, en donde son necesarias elevadas condiciones de síntesis (tiempos y temperaturas), los métodos de química suave resultan ser una alternativa óptima para la obtención de estos compuestos.

MÉTODO PECHINI

El método Pechini es un proceso modificado a partir de la síntesis por sol-gel. En este caso los iones metálicos de los carbonatos, nitratos o alcóxidos de partida son coordinados en una solución de ácidos carboxílicos, como es el ácido cítrico, los cuales se mezcla con un alcohol polihidroxilado, como lo es el etilenglicol y que al calentar la mezcla de reacción se agiliza la poli esterificación. En la eliminación del exceso de disolventes orgánicos se forma una resina polimérica, la cual se calcina para obtener el cerámico deseado. Una ventaja de este método, con respecto al método cerámico convencional, es la homogeneidad química del compuesto sintetizado ⁽²⁰⁻²³⁾.

MÉTODO HIDROTERMAL ASISTIDO POR MICROONDAS

El método HM es un proceso que consiste en elevar la presión y temperatura de una disolución acuosa con la finalidad de aumentar su capacidad de disolución y hacer reaccionar más rápida y cuantitativamente los componentes del sistema con la energía proporcionada por las microondas ⁽²⁴⁻²⁸⁾.

Nuestro trabajo se enfocó en la síntesis de la solución sólida BST $x=0.15$ mediante dos rutas químicas alternas, analizando el efecto que tiene la sustitución del Sr^{2+} en la estructura cristalina. Los polvos cerámicos se sinterizaron para conformar materiales densos. Se utilizaron algunas técnicas de análisis, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (MEB), se caracterizaron por espectroscopía de impedancias y se midieron los ciclos ferroeléctricos.

METODOLOGÍA

El proceso que se utilizó para la obtención de cerámicas BST $x=0.15$ se describe en la **FIG. 5**.



FIG 5. Diagrama de flujo del procesamiento usado en materiales cerámicos tipo BST $x=0.15$

RESULTADOS

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker D8, utilizando una lámpara de Cu con una longitud de onda de 1.5214 Å. La **FIG 6**, de los difractogramas obtenidos, muestra reflexiones características de una estructura tipo perovskita sin presencia de fases secundarias. Se compararon los difractogramas de la solución sólida sintetizada con la tarjeta PDF del BT (JCPDS-005-06026). Se observa que las reflexiones se desplazan hacia ángulos mayores, lo que indica una disminución del tamaño de celda debido a la inclusión de Sr^{2+} en la red. Por otra parte, el difractograma de las muestras densificadas, muestra que el ancho de los picos de difracción en cada método de síntesis es diferente, ya que los compuestos sintetizados por el método de Pechini muestran picos más delgados con respecto a HM.

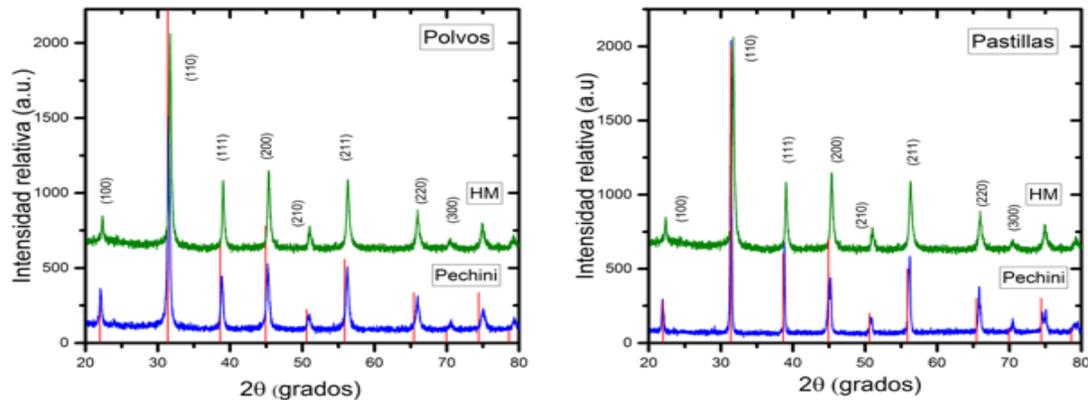


FIG. 6 Patrón de difracción de rayos-X del compuesto BST $x=0.15$

Las micrografías obtenidas de polvos y pastillas densificadas, se observaron en un microscopio electrónico de barrido Jeol 7600F. En la **FIG. 7** se aprecia que las partículas obtenidas por el método HM forman aglomerados, mientras que para las sintetizadas por el método de Pechini se ven granos definidos con un tamaño entre 50 y 100 nm. En la **FIG. 8** se observa, en los compuestos obtenidos por ambos métodos, un crecimiento de grano debido al tratamiento térmico aplicado para su sinterización.

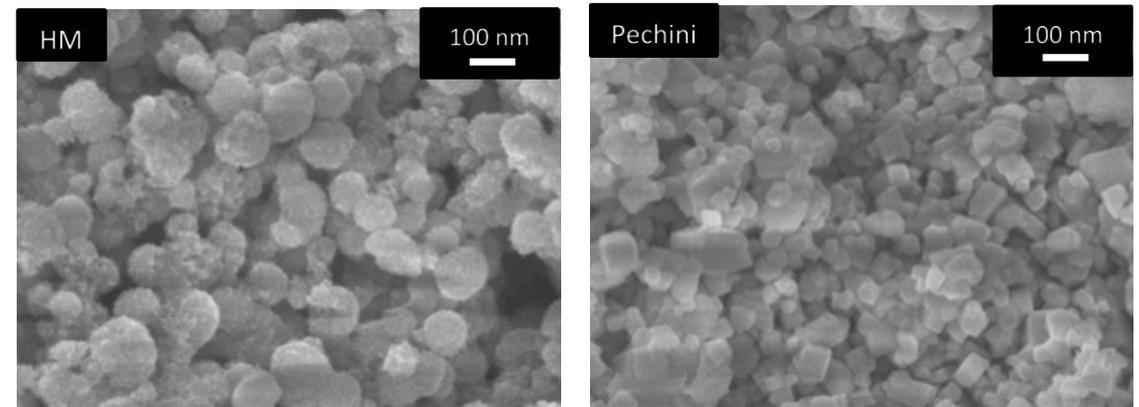


FIG. 7. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos cerámicos BST $x=0.15$

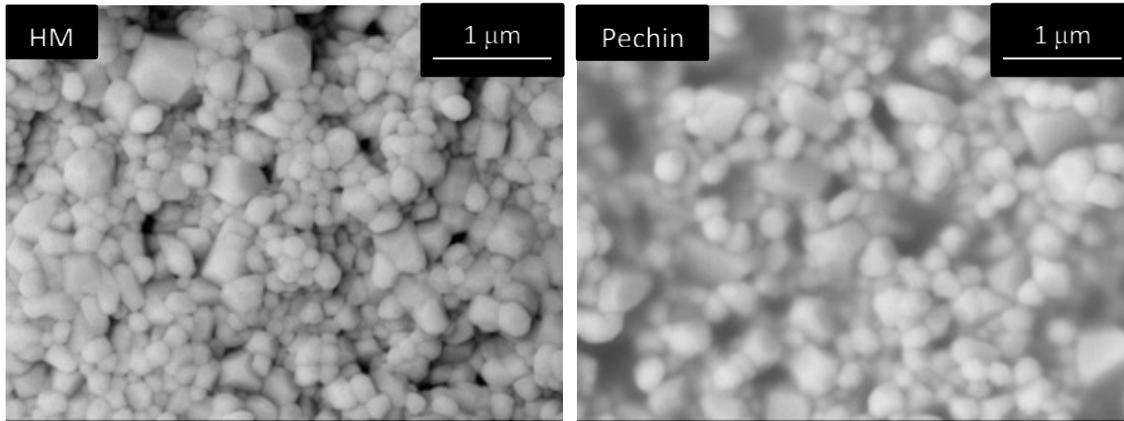


FIG. 8. Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de las pastillas.

La caracterización eléctrica del material se realizó con la obtención de los ciclos ferroeléctricos y parámetros piezoeléctricos. La **FIG. 9** muestra los ciclos de histéresis ferroeléctricos sólo del BST $x=0.15$ sintetizada por Pechini. Por otra parte, las muestras sintetizada por HM presentaron ciclos ferroeléctricos conductivos producto de un tamaño de grano muy pequeño o a la cantidad de poros formados durante el proceso de sinterizado.

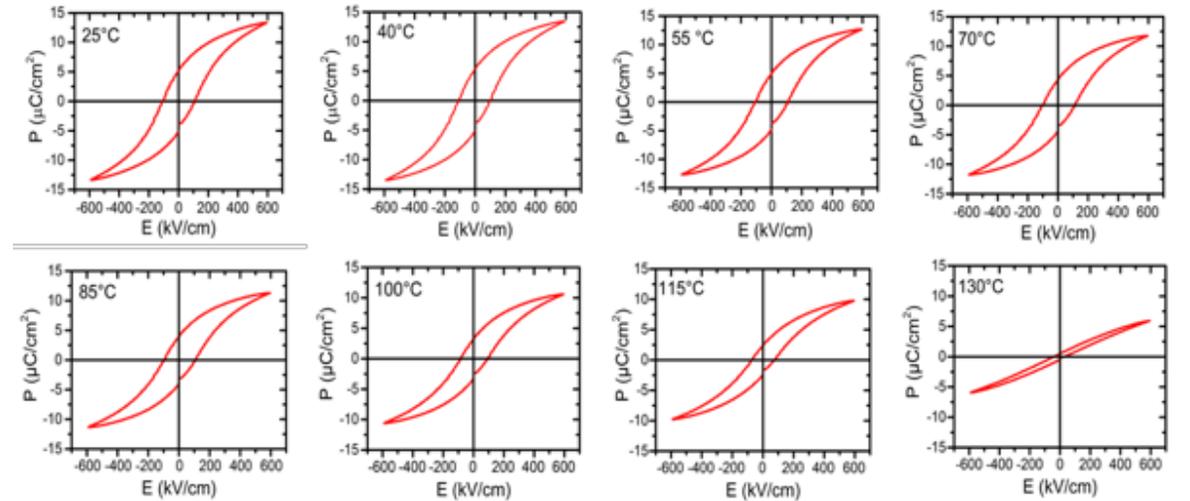


FIG. 9. Ciclos ferroeléctricos de la cerámica BST $x=0.15$ a diferentes temperaturas.

La caracterización se realizó a diferentes temperaturas para observar la variación de la polarización remanente (P_r) y el campo coercitivo (E_c) (FIG.10). Cabe señalar que los ciclos ferroeléctricos obtenidos son característicos de un material ferroeléctrico “suave”.

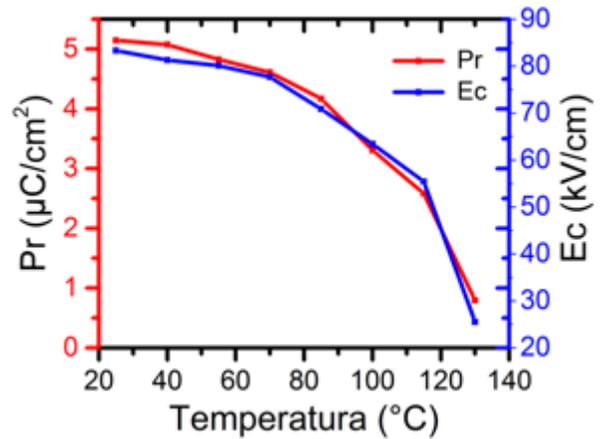


FIG. 10. Polarización remanente (P_r) y el Campo coercitivo (E_c) en función de la temperatura.

La FIG. 11 muestra la variación de la permitividad dieléctrica a diferentes frecuencias en función de la temperatura. Se pueden observar dos transiciones de fase, FE-FE (ortorrómbica -tetragonal) entre 50-60 °C y de FE-PE (tetragonal-cúbica) aproximadamente a 94 °C; temperatura de Curie (T_C) del material. Otro aspecto a resaltar es una transición de fase difusa y que el máximo de permitividad varía con la frecuencia. Estas características son indicadores de que el BST es un material “relaxor”.

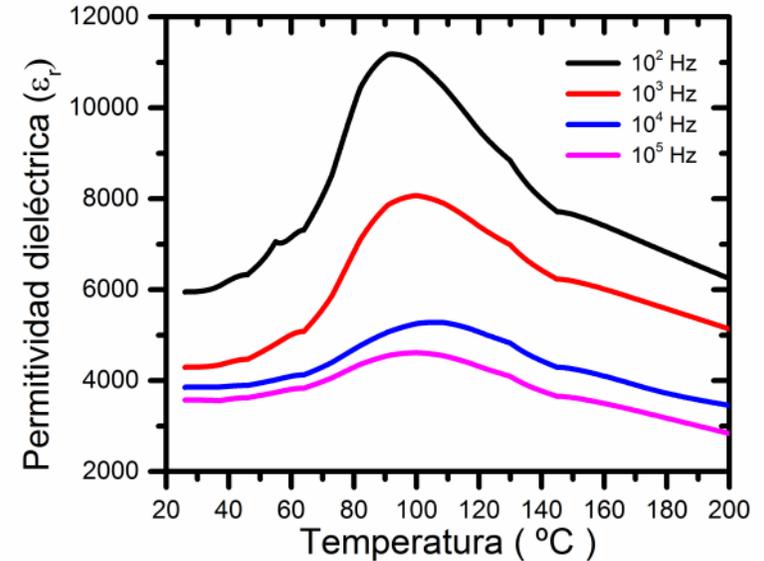


FIG. 11. Permitividad dieléctrica del cerámico BST $x=0.15$

Finalmente en la **Tabla 1.** se muestran las propiedades eléctricas de la solución sólida BST $x=0.15$ comparándola con el BT y el $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), que son dos de los piezoeléctricos más comerciales.⁽²⁹⁾ Las propiedades piezoeléctricas del BST son parecidas al del BT. En cuanto a la permitividad dieléctrica es igual a la del PZT.

PROPIEDADES	<i>BST $x=0.15$</i>	<i>BT</i>	<i>PZT</i>
d_{33} (pC/N)	119	133	235
d_{31} (pC/N)	51	44	94
k_p (%)	19	22	39
T_c (°C)	94	120	270
Permitividad dieléctrica (1000 Hz)	800	1030	800
Densidad (g/cm ³)	5.7	5.6	7.6
E_c (kV/cm)	83.3	---	---
P_r (kV/cm ²)	5.2	---	---

Tabla 1. Comparación de las propiedades eléctricas entre piezoeléctricos comerciales (BT, PZT) y el BST $x=0.15$

CONCLUSIONES

La solución sólida BST $x=0.15$ se sintetizó por los métodos de Pechini e HM obteniendo un material con estructura tipo perovskita sin presencia de fases secundarias. La cerámica sintetizada por el método Pechini presentó un mayor porcentaje de densificación en comparación a la obtenida por el método hidrotermal, además de que presenta características de un ferroeléctrico “suave” y un material “relaxor”.

AGRADECIMIENTOS

Brenda Carreño Jiménez agradece a la Dra. Maria Elena Villafuerte Castrejón por su apoyo para la realización de su tesis de licenciatura así como al apoyo financiero otorgado por el proyecto CONACyT CB-2011-1 No.166108 y al programa PAPIIT-UNAM (IN102715). Los autores agradecen a Adriana Tejeda Cruz por los datos de difracción de rayos X, a Omar Novelo Peralta y Josué E. Romero Ibarra por las imágenes de SEM.

Bibliografía

1. Askeland, D. R., and P. P. Phulé. Ciencia e ingeniería de los materiales. México: Thompson, 2004.
2. Callister, W. D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverté, 1995.
3. Carter, C. B., and M. G. Norton. Ceramic Materials: Science and Engineering. New York: Springer-Verlag, 2013.
4. Cross, E. "Materials science: lead-free at last." *Nature* 432 (2004): 24-25.
5. Fahlman, B. Materials Chemistry. Netherlands: Springer, 2011.
6. Holterman, J., and P. Groen. An introduction to piezoelectric materials and components. Stichting Applied Piezo, 2012.
7. Liu, W. F., and X. B. Ren. "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics." *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009): 257602.
8. Riedel, R., and I. W. Chen. Ceramics science and technology. Volume 2. Wiley-VCH, 2010.
9. Safari, A., and E. K. Akdogan. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. Springer US, 2008.
10. Smith, W. F. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. Mc. Graw Hill, 1993.
11. West, A. R. Solid state chemistry and its applications, 2ed. Student Edition. New Dehli: Wiley, 2014.
12. Yu, Z., R. Guo, and A. S. Bhalla. "Dielectric behavior of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ single crystals." *J. Appl. Phys.* 88 (2000): 410.
13. Rashad MM, Turkey a. O, Kandil a. T. Optical and electrical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ nanopowders at different Sr^{2+} ion content. *J Mater Sci Mater Electron.* 2013;24(9):3284-3291.
14. Liu Y. MEMS and BST Technologies for Microwave Applications. 2002.
15. Alexandru H V., Berbecaru C, Ioachim a., et al. Oxides ferroelectric (Ba, Sr)TiO₃ for microwave devices. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol.* 2004;109(1-3):152-159.
16. Zhang Q, Zhai J, Yao X. Dielectric and tunable properties of barium strontium titanate ceramics under the stresses. *J Alloys Compd.* 2011;509(34):8577-8580.
17. Hayashi T, Tanaka T. Preparation and Dielectric Properties of SrTiO₃ / BaTiO₃ Multilayer Thin Films by Sol-Gel Method. *Jpn J Appl Phys.* 1995;34(Part 1, No. 9B):5100-5104.
18. Mantese J V, Schubring NW, Micheli AL, Catalan AB. Temperature dependence of conventional and effective pyroelectric coefficients for compositionally graded Ba. *J Appl Phys.* 1998;84(6):3322-3325.
19. Mosaddeq-ur-Rahman M, Yu G, Krishna KM, et al. Determination of Optical Constants of Solgel-Derived Inhomogeneous TiO₂ Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry and Transmission Spectroscopy. *Appl Opt.* 1998;37(4):691-697.
20. N.Schubring et al. (GM L. Charge pumping and pseudopyroelectric effect in active ferroelectric relaxor-type films. *Phys Rev Lett.* 1992;68(11):1778.
21. Prado-gonjal J, Morán E. Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *Investig Química.* 2011;107:129-136.
22. Ries A, Simões a. Z, Cilense M, Zaghete M a., Varela J a. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Mater Charact.* 2003;50(2-3):217-221.
23. Hsieh T, Yen S, Ray D. A study on the synthesis of (Ba , Ca)(Ti , Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceram Int.* 2012;38(1):755-759.
24. Shang J, Hu G, Zhang T, et al. Effect of Polyethylene Glycol Content on the Optical Properties of Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ Multilayers. *J Am Ceram Soc.* 2009;92(2):539-541.
25. Kholam YB, Deshpande AS, Patil AJ, Potdar HS, Deshpande SB, Date SK. Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO₃ powders. *Mater Chem Phys.* 2001;71:304-308.
26. Komarneni S, Katsuki H. Microwave-hydrothermal synthesis of barium titanate under stirring condition. *Ceram Int.* 2010;36(3):1165-1169.
27. Deshpande SB, Kholam YB, Potdar HS. Microwave-Hydrothermal (MH) synthesis of Ba_(1-x)Sr_(x)TiO₃ (BST). *Ferroelectrics.* 2005;327(1):39-43.
28. Komarneni S, Li Q, Stefansson KM, Roy R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. *J Mater Res.* 1993;8(12):3176-3183.
29. Murata Manufacturing Co, Piezoelectric Ceramic Sensors (PIEZOTITE).