



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE QUÍMICO FARMACO-BIOLOGÍA

TESIS:

***“Estudio de ferroelectricos tipo PZT, obtenidos
mediante la ruta del ácido acético en el proceso
Sol-Gel”***

PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICO
FARMACOBIOLOGO

Fernando Sánchez Albarrán

Asesor:

Dra. Ma Guadalupe Garnica Romo

Morelia Michoacán

Enero 2008.

CONTENIDO

Contenido:	2
Índice de Figuras:.....	4
RESUMEN:	6
Agradecimientos:.....	7
I.- INTRODUCCIÓN:.....	8
II.- OBJETIVOS Y METAS:	9
2.1.- Objetivo general:.....	9
2.2.- Objetivos específicos.....	9
III.- ANTECEDENTES	10
3.1.- Fundamentos:	10
3.1.1.- Ferroelectricidad:.....	10
3.1.2.- Piezoelectricidad:	10
3.1.3.- Piroelectricidad:	11
3.2.- PZT:.....	11
IV.- SINTESIS DEL PZT:.....	14
4.1.- SOL-GEL	14
4.1.1.- 2-Metoxietanol:	15
4.1.2.- Ácido Acético:	16
V.- QUIMICA DEL PROCESO:.....	18
VI.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN :.....	21
6.1.- Difractometría de rayos X (DRX).-	21
6.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB).-	23



6.3.- Análisis termogravimétrico (TGA).-.....	24
6.4.- Resonador de ondas térmicas.-	25
VII.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL:.....	26
7.1.- Síntesis.-	26
7.2.- Secado.-	28
7.3.- Calcinado.-.....	28
7.4.- Cristalizado.-.....	28
7.5.- Pastillas.-	28
7.6.- Sinterizado.-	29
7.8.- Pulido.-	30
7.9.- Contactos.-	30
7.10.- Polarización.-.....	31
VIII.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS:	32
8.1.- Difractómetro de rayos X.-.....	32
8.2.- Microscopio electrónico de barrido.-	35
8.3.- Análisis termogravimétrico.-.....	37
8.4.- Resonador de ondas térmicas.....	40
IX.- CONCLUSIONES.-	44
X.-REFERENCIAS.-	45





ÍNDICE DE FIGURAS

Fig 1.-	Cantilever usado para la producción de energía.....	12
Fig 2.-	Estructura cristalina de la perovskita	13
Fig 3.-	Fase morfotrópica en relación con la composición y la temperatura	13
Fig 4.-	2-metoxietanol.....	15
Fig 5.-	Ácido acético	16
Fig 6.-	Reacción de sustitución (acetilación) del isopropoxido de titanio.	19
Fig 7.-	Acetilación del isopropoxido de zirconio	19
Fig 8.-	Hidrólisis y policondensación	19
Fig 9.-	Gel	20
Fig 10.-	Estructura química del PZT.....	20
Fig 11.-	Difracción de rayos X por los planos de un cristal.....	22
Fig 12.-	Difractometro de rayos X	22
Fig 13.-	Señales producidas por interacción de electrones.	23
Fig 14.-	Representación esquemática del resonador de ondas térmicas.	25
Fig 15.-	Diagrama experimental de la vía del ácido acético.....	27
Fig 16.-	Rampas de calentamiento durante el sinterizado de las pastillas.	30
Fig 17.-	Patrón de difracción de las diferentes composiciones; el punto rojo marca un pico característico del pirocloro.	32
Fig 18.-	Patrón de difracción del polvo y pastillas de PZT 57/43 a diferentes temperaturas. El punto rojo muestra la posición del pico característico del pirocloro, el cual solo aparece en el polvo tratado a 700 °C 2 hrs	33
Fig 19.-	Patrón de difracción del polvo y pastillas de PZT 40/60 a diferentes temperaturas. El punto rojo muestra la posición del pico característico del pirocloro, el cual solo aparece en el polvo tratado a 700 °C 2 hrs.	34





Fig 20.-	Aglomerados de partículas de PZT 57/43 a 250X, el tamaño y las características son muy variables.	35
Fig 21.-	Aglomerados de partículas de PZT 53/47a 250 y 1000 X.	36
Fig 22.-	Aglomerados de partículas de PZT 50/50 a 250 y 1000 X.	36
Fig 23.-	Aglomerados de partículas de PZT 55/45 a 250 y 1000 X.	36
Fig 24.-	Aglomerados de partículas de PZT 60/40 a 250 y 1000 X.	37
Fig 25.-	TGA para los polvos de PZT 57/43 y 40/60.	38
Fig 26.-	Calorimetría diferencial de barrido de los polvos PZT 57/43 y 40/60.	39
Fig 27.-	Respuesta piroeléctrica de las diversas composiciones de PZT con respecto al campo eléctrico al cual fueron sometidas.	40
Fig 28.-	Señal piroeléctrica con respecto al campo en pastillas PZT 57/43 a diferentes temperaturas de sinterizado.	41
Fig 29.-	Señal piroeléctrica pastillas PZT 40/60 a diferentes temperaturas de sinterizado.	42
Fig 30.-	Señal piroeléctrica en pastillas PZT 53/47. Los polvos fueron tratados a 700°C durante 2 y 4 horas respectivamente y las pastillas fueron sinterizadas en ambos casos a 1100 °C.	43





RESUMEN

Por medio de la vía sol-gel, usando la ruta del ácido acético, se obtuvieron polvos de PZT en las composiciones: 57/43, 53/47, 50/50, 45/55, 40/60. Estos fueron caracterizados por Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido y Calorimetría diferencial de barrido obteniéndose una fase cristalina con pequeñas trazas de pirocloro, las mismas desaparecen con un tratamiento a 700° C por 4 hrs. Obtuvimos un tamaño de partícula de 8.5 nm para las composiciones tetragonales y 9.2 para las composiciones romboédricas. Y una temperatura de Curie de 320 °C. A partir de ellos se elaboraron varias unidades tipo pastillas las cuales se sinterizaron a 900, 1000 y 1100° C obteniéndose una piroeléctrica de las diferentes pastillas contra una curva de polarización, obteniéndose un voltaje de 290 mV CD con un campo eléctrico de 3kV/mm, tal como se esperaba, las mejores respuestas se dieron cerca de la línea morfotrópica (53/47), a mayor campo y partiendo de polvos perfectamente cristalizados.





AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

Agradezco a mis padres, Profesores Santiago Esteban Sánchez Quiroz y Susana Albarrán Velazco; pues sin su apoyo total y decidido en mi formación, no solo como estudiante sino como persona, nada de esto habría sido posible; por su paciencia y por su mano firme cuando fue necesaria.

A mis hermanos Chago y Vania, por acompañarme y aguantarme en mis buenos y malos ratos.

A mis abuelos maternos y paternos Don Salomón, Doña Elvira, Don Lino[†] y Doña Lupita[†] que me enseñaron lo que la decisión, el coraje, la perseverancia, la lucha con ahinco y con paciencia pueden lograr.

A mis Tíos, Tías, primos y primas, que me han acompañado y dado ánimos cuando ya no tenía fuerzas.

A todos ellos, que con su ayuda, su apoyo, sus palabras, sus simples gestos o presencia han aportado algo a que pueda llegar hasta éste punto.

“ESTE TRABAJO ES PARA USTEDES”





I.- INTRODUCCIÓN

Procesos de sol-gel basados en alcoóxidos han sido métodos de síntesis de polvos cerámicos intensivamente estudiados, ya que pueden conseguir mejoras en la homogeneidad en sistemas de multicomponentes, es posible controlar la morfología variando las condiciones de síntesis y las menores temperaturas del proceso en comparación con las cerámicas preparadas por el método clásico. (1)

La ventaja de la química de soluciones consiste en el mayor control de la composición durante la mezcla de los constituyentes a un nivel molecular en la solución, muchos de los materiales de partida están disponibles con menores niveles de impurezas del que puede haber en los óxidos y carbonatos que se usan en los métodos convencionales.

Otra de las ventajas de la ruta sol-gel, es que permite la manipulación de las soluciones precursoras obteniéndose cerámicos de muchas formas, Cerámicos densos, polvos, películas delgadas, e incluso fibras, todas fabricadas por este método. (2)

El sol gel es fabricado por la mezcla de compuestos metalorgánicos que tras la reacción con solventes apropiados forman enlaces de largas cadenas en solución; si la reacción química es controlada apropiadamente la solución se vuelve un líquido conteniendo una matriz de cadenas metalorgánicas ramificadas. Este puede secarse, convirtiéndose en un gel amorfo metalorgánicos, para eliminar dichos componentes es necesario pirolizarlos, con temperaturas de entre 400-500 °C, esto convierte el gel amorfo en complejos de óxidos metálicos. Suelen quedar trazas de carbono elemental que puede llegar a afectar la correcta cristalización en los siguientes pasos. (3)





II.- OBJETIVOS Y METAS

2.1.- Objetivo general:

- Obtener cerámicos tipo PZT a través del proceso de sol-gel por la ruta del ácido acético

2.2.- Objetivos específicos

- Sintetizar cinco diferentes composiciones, tres cercanas a la línea morfotrópica (57/43, 53/47, 50/50, Zr/Ti) y dos en la zona tetragonal (45/55 y 40/60)
- Probar diferentes tratamientos térmicos y sus efectos en el polvo y las pastillas terminadas.
- Comparar el PZT obtenido con los que se reportan en otros trabajos.
- Caracterizar y valorar la calidad del PZT elaborado a partir de ésta ruta.





III.- ANTECEDENTES

3.1.- Fundamentos:

3.1.1.- Ferroelectricidad:

Es la propiedad que pueden presentar los materiales cuyas moléculas poseen un momento dipolar, es decir que se comportan como pequeños imanes susceptibles a campos eléctricos. Debido a esta propiedad el material puede presentar un comportamiento de imán, con diferentes intensidades, desde el mineral férrico que conocemos como magneto, hasta los compuestos utilizados en dispositivos de almacenamiento de datos (memorias USB y similares).

3.1.2.- Piezoelectricidad:

Así es llamada la capacidad de un material para transformar la fuerza física (presión) en impulsos eléctricos y viceversa; esto quiere decir que si presionamos o golpeamos el cerámico o el cristal del mineral obtendremos un voltaje en sus caras y de la misma forma, si aplicáramos un campo eléctrico alrededor del cristal podríamos observar una deformación del mismo; esta propiedad es debida a la variación de la estructura dipolar del sistema en cuestión. Esta capacidad, cuando es controlada nos permite la emisión y recepción de ondas en una muy amplia gama, desde el ultrasonido, hasta frecuencias superiores a las que puede captar el oído humano. En 1880 los Curie observaron ésta interesante propiedad en el cuarzo y con el paso del tiempo se ha detectado en muchos otros compuestos. Las condiciones para que un sistema pueda presentar piezoelectricidad son:

- No tener centrosimetría.
- Presentar polarización espontanea.
- Poder invertir la polarización mediante campos eléctricos.





De las 21 clases cristalográficas no centrosimétricas solamente unas 10 tienen eje polar de simetría y de entre estas solo unas pocas pueden ser utilizadas a nivel industrial.

En un principio esto quedó como una simple curiosidad de laboratorio, sin embargo, con el tiempo se fueron desarrollando mejores y más prácticos compuestos que nos permitieron aprovechar dicho sistema.

3.1.3.- Piroelectricidad:

Una propiedad ligada a la piezoelectricidad es la piroelectricidad; considerada como la capacidad de transformar la temperatura en corriente eléctrica. Esta es debida también a los cambios que pueden ocurrir en el sistema dipolar cuando es expuesto a ciertas temperaturas; esto nos permite utilizarlos como sensores para termómetros o termopares de amplio espectro, entre otros usos.

3.2.- PZT:

El zirconato titanato de plomo (PZT) es uno de los materiales cerámicos piezoeléctricos más extensamente estudiado por sus excelentes propiedades, se trata de una mezcla de PbZrO_3 y PbTiO_3 . Como muestra la Figura 3, a temperaturas elevadas el PZT presenta una estructura cubica que no expresa propiedades piroeléctricas, pero por debajo de la temperatura de Curie la estructura puede cambiar a una forma romboédrica o tetragonal que si presenta dichas propiedades. Estas, por sí mismas son excelentes, y sin embargo, empleando algunos compuestos dopantes (Mn, La, etc.) se pueden llegar a mejorar y ajustar al rango que nos interese sin muchas dificultades.

Materiales basados en PZT pueden encontrarse en una gran cantidad de aplicaciones, incluidos transductores ultrasónicos, hidrófonos, bocinas, sensores y





actuadores, se utilizan en botones para sistemas electrónicos, teclados y también como parte de los cartuchos de inyección de tinta.

Incluso se ha llegado a utilizar como una herramienta de conversión, capaz de transformar las ondas de radio en corriente eléctrica para los sistemas “wireless” de baja energía, llegando a obtenerse una producción de 2.4 volts DC con “cantilevers” microscópicos.(5) (Fig 1 Cantilever usado para la producción de energía)

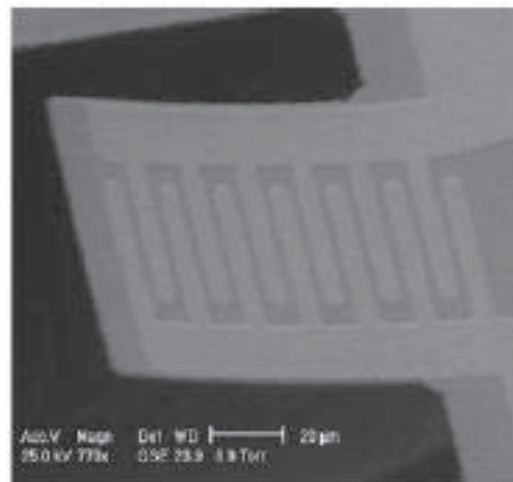


Fig 1.- Cantilever usado para la producción de energía

Esto representa solo una de las increíbles proezas que éste compuesto es capaz de realizar. No se quedan atrás sus propiedades como emisor y receptor de ultrasonidos, que lo ha llevado no solo hasta los hospitales, sino que ha podido llevar el equipo de ultrasonido a una ambulancia, al hacerlo mucho más portátil; se le ha llevado a la industria de concretos y aceros y se ha conseguido convertirlo en una herramienta de diagnóstico de superficies, soluciones, incluso para sistemas en movimiento.

El PZT exhibe una estructura perovskita (Fig. 2) no centrosimétrica por debajo de su temperatura de Curie, y presenta sus mejores propiedades





U.M.S.N.H.

piezoeléctricas en la cercanía de la fase morfotrópica que ocurre cerca de la composición 53/47 (Ti/Zr). (Fig.3)

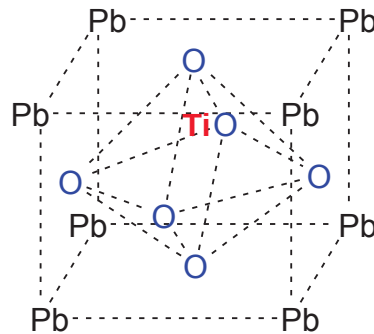


Fig 2.- Estructura cristalina de la perovskita

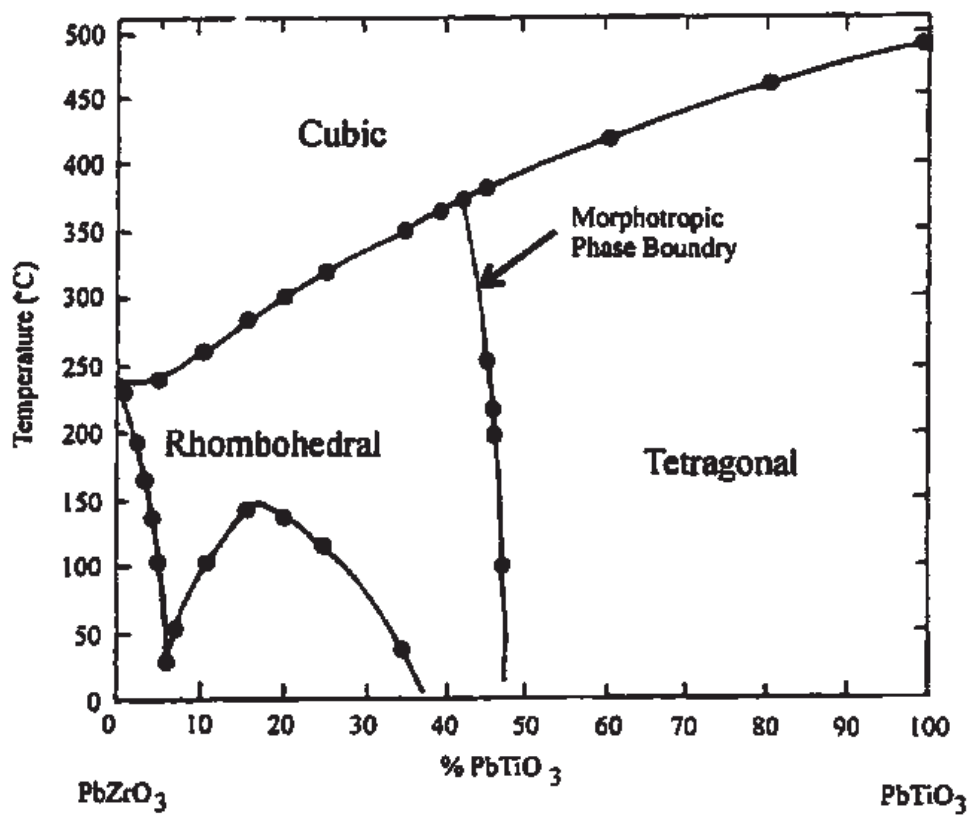


Fig 3.- Fase morfotrópica en relación con la composición y la temperatura



Q.F.B.

Fernando Sánchez Albarrán



IV.- SINTESIS DEL PZT

El proceso de elaboración ha evolucionado a la par de los usos en un acelerado proceso de retroalimentación:

Una de las primeras técnicas fue la síntesis de estado sólido; consistente en mezclar óxidos y/o carbonatos de los metales en cuestión, molerlos finamente y formar la pastilla o pelet; una vez conformado se realiza una sinterización (hasta 1500° C) y se obtiene un monolito de PZT. Esta técnica presentaba una buena alternativa para elaborar piezas como transductores para sonares y/o ultrasonidos pero tenía la desventaja de sus limitadas posibilidades en cuanto a la forma del monolito y a la alta temperatura que requiere.

Se hicieron experimentos para la elaboración de otras presentaciones, en la gran mayoría de ellos se tenía que sintetizar el PZT a altas temperaturas y luego pulverizarlo para partir de procesos de deposición (suspender en soluciones, depositar y evaporar solventes) llegar a las diversas formas de interés. Debido a esto se evolucionó a otros procesos.

4.1.- SOL-GEL

La síntesis por medio de la ruta sol gel se desarrolló en un principio como una alternativa para la elaboración de películas delgadas; utilizando compuestos metalorgánicos y en un medio propicio se favorecían reacciones de polimerización que nos entregaban una matriz con una menor temperatura de cristalización.

Partimos de alcoxidos metálicos, los cuales mediante un proceso de hidrólisis y policondensación se transforman en una red de óxidos y/o hidróxidos





metálicos con un enlace característico (M-O-M o M-OH-M) y al interaccionar con el solvente se convierte en un gel. Este sistema nos permite una amplia gama de posibilidades, a partir de aquí podemos depositar el gel por técnicas de “dip” y “spin coating” para obtener películas delgadas; controlando la densidad del gel se puede extruír para obtener fibras y otras presentaciones; se puede colocar en moldes para fabricar diversos monolitos y cerámicos con propiedades únicas, e incluso se pueden precipitar para formar polvos nanométricos. Finalmente mediante tratamientos térmicos nos deshacemos del líquido que funge como solvente y procedemos a la cristalización.

4.1.1.- 2-Metoxietanol:

Las primeras técnicas de elaboración por la ruta sol-gel fueron basadas en solventes como el 2-Metoxietanol (Fig. 4), éstas presentaban por sí mismas muchas ventajas, como el control más preciso de la composición, al tratarse de estequiometria de soluciones (mucho más fácil de controlar que la de estado sólido) y una temperatura de cristalización de aproximadamente 700°C.

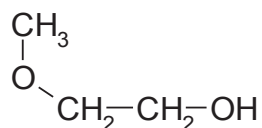


Fig 4.- 2-metoxietanol

Sin embargo, no todo resultó tan fácil, debido a que se tenía que efectuar una primera sustitución en los compuestos de partida (propoxidos y/o butoxidos) para convertirlos en metoxietoxidos y así poder continuar con la síntesis. Esto propiciaba un punto de error, ya que resultaba difícil cuantificar la cantidad de sustituciones que se habían efectuado y conocer la cantidad real de metoxietoxidos que se agregaban. Por otra parte el proceso de sustitución (reflujo y posterior destilación) implicaba una inversión importante de tiempo de trabajo, llegando a tomarse hasta 12 hrs por precursor que se preparara. Posteriormente se encontró que el 2-Metoxietanol poseía propiedades carcinogénicas, lo cual





obligó a la industria a limitar su uso y buscar alternativas de menor impacto a la salud.

4.1.2.- Ácido Acético:

Es aquí donde hace su aparición la ruta del ácido acético, (Fig. 5) ya que las reacciones son similares a las que se efectúan en la ruta del 2-Metoxietanol pero se llega a producir un compuesto mucho más estable y un tanto hidrosoluble en comparación con los metoxietoxidos de la ruta anterior. Es importante destacar que requiere una menor energía para la sustitución, ahorrando de éste modo los reflujos y otros pasos.

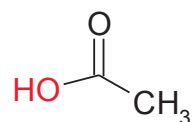


Fig 5.- Ácido acético

Nuevamente no todo es como quisiéramos y ésta técnica presenta sus propias desventajas. El pH de la solución de partida interviene en el grado de condensación y por lo tanto en el tamaño final de la partícula. En la ruta del 2-Metoxietanol el pH era una variable con la que se podía trabajar, al utilizar el ácido acético no tenemos esa posibilidad.

Otro punto muy importante es que trabajando con ácido acético suele presentarse una fase pirocloro más persistente, tal vez debida a la presencia de carbono inorgánico en el sistema, éste es producto de una combustión incompleta durante el pirolizado. Al utilizar isopropoxido de titanio y N-propoxido de zirconio, los alcoholes liberados durante la hidrólisis y policondensación son retenidos por el gel formado, así, al llevar a cabo el pirolizado suelen quedar restos de carbono inorgánico en la red; al llevar a cabo la etapa de cristalización éstos restos se liberan como CO₂, llevándose con ellos parte del oxígeno de la estructura cristalina.





Aún así, la ruta del ácido acético ha sido ampliamente utilizada, su empleo para la elaboración de películas delgadas ha sido muy extendido ya que controlando los precursores se pueden fabricar desde películas muy finas (.2nm) hasta películas medianas (5nm) gracias al uso de procesos multicapas. Pero su participación más destacada ha sido en la elaboración de polvos con un tamaño de partícula nanométrico, ya que éstos se obtienen en forma pura y mucho más rápido que por las otras rutas, además, en los polvos se puede minimizar la presencia de pirocloro con los tratamientos térmicos.

Otras de las aplicaciones del PZT requieren el uso de diferentes presentaciones, tales como fibras, microtubulos, etc. La ruta de sol gel nos permite obtener estas presentaciones, gracias a la capacidad de elaborar un gel cuya densidad nos permite aplicar técnicas de extrusión y así obtener un sin número de diferentes presentaciones. En éstos procesos la extrusión generalmente va acoplada a un sistema de horneado que impida la ruptura de nuestro material.





V.- QUIMICA DEL PROCESO

Una variante de la ruta del ácido acético fue desarrollada por la Queen's University en 1988. La base de ésta técnica es la capacidad del ácido acético para retardar la hidrólisis y condensación de los alcoxidos de metales de transición efectuando sustituciones y así haciéndolos mucho más estables. Primero se disuelve el acetato de plomo en el ácido acético, luego se agregan el propoxido de zirconio (al 70% en propanol) y el isopropoxido de titanio para formar el sol-gel. (3)

Otra variante es disolver el acetato de plomo en el ácido acético (solución 1) y en otro frasco preparar la mezcla de alcoxidos, entonces se añade la cantidad deseada de la solución 1 y finalmente se agregan los estabilizantes. (3) Todas las soluciones (especialmente las que se pretenden utilizar para elaborar películas delgadas) necesitan un tiempo de reposo para que se lleven a cabo las reacciones de condensación (24 hrs aproximadamente).

Sin importar el orden de adición la química implícita parece ser la misma. El primer paso es una sustitución de varios de los radicales alcoxidos por radicales acetilo; el titanato (Fig. 6) sufre una sola sustitución mientras que el zirconato sufre al menos 2 sustituciones en sus radicales. (Fig. 7) El efecto de dicha reacción es aumentar la solubilidad y facilitar la posterior hidrólisis y condensación. En éste punto es cuando se agrega el agua, dicha adición comienza a una reacción en cadena que desplaza al acetato (es el más vulnerable al ataque) y permite continuar con el ataque para polimerizar las cadenas. (Fig. 8). El resultado es una línea central con enlaces...M-O-M-O-M... y en los metales se pueden ramificar varios otros alcoxidos, todo ello se encuentra inmerso en el solvente (ácido acético). (Fig. 9) Con el secado se obtiene un gel que contiene solo la cadena de óxidos metálicos y sus ramificaciones de alcoxidos. Posteriormente el tratamiento a 400°C se lleva las cadenas laterales dejando solamente la cadena central. (Fig 10) A este punto tenemos el complejo de interés totalmente listo, una red muy amplia con enlaces metal-oxígeno-metal, sin embargo, la red continúa siendo





amorfa, es necesario aplicar una mayor temperatura para poder cristalizar en una red que pasa primero por la fase pirocloro, en la cual no existen propiedades particulares a recalcar en dicha fase, posteriormente se convierte en perovskita, la cual es la configuración que nos proporciona las propiedades piroeléctricas.

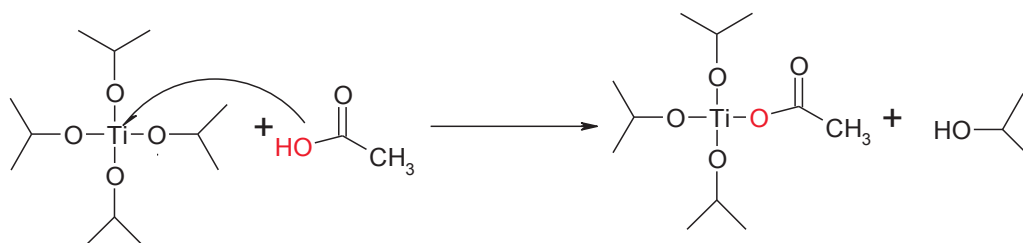


Fig 6.- Reacción de sustitución (acetilación) del isopropoxido de titanio.

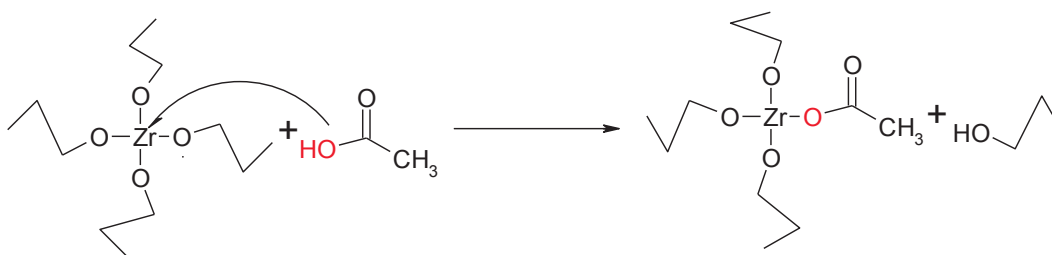


Fig 7.- Acetilación del isopropoxido de zirconio

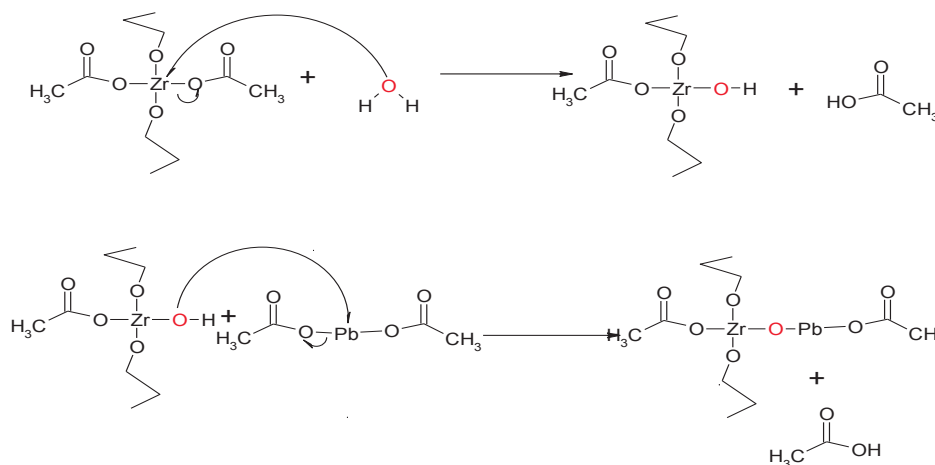


Fig 8.- Hidrólisis y policondensación



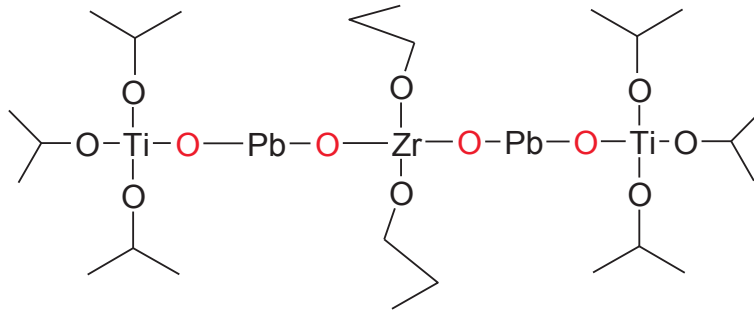


Fig 9.- Gel

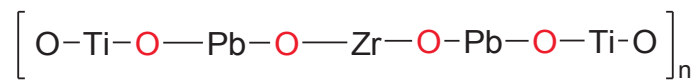


Fig 10.- Estructura química del PZT

Hasta éste punto la química es muy sencilla, los puntos de control más críticos son:

- Vigilar que no exista nada de agua ni en el material ni al mezclar los propóxidos. Ya que la reacción de éstos con el agua sería desastrosa, convirtiendo éstos en simples óxidos.
- Al mezclar las diferentes soluciones se obtiene una reacción exotérmica que permite que el sistema se mantenga en solución por un tiempo, es necesario agregar algún estabilizante.
- Para películas delgadas es imprescindible darle un tiempo de reposo para que la polimerización se lleve a cabo.





VI.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

6.1.- Difractometría de rayos X (DRX).-

Esta técnica nace en 1912 cuando los primeros materiales cristalinos fueron expuestos a esta radiación generando un diagrama característico (patrón de difracción). En la actualidad la difracción de rayos X es un método de análisis estructural que ha revolucionado el entendimiento de la química, la física, la mineralogía y la biología.

Es una herramienta de análisis para las estructuras cristalinas basada en la dispersión de los rayos X; consistente en que el electrón incidente es desviado con igual o menor energía tras colisionar con electrones de los átomos que conforman el cristal. Al interactuar con un átomo éste adquiere un comportamiento de radiador puntual, es decir dispersa la radiación elásticamente en todas direcciones. Al incidir sobre un cristal, definido como una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, las ondas reflejadas por cada uno de ellos generarán interferencia, en la mayoría de los casos de tipo destructivo, pero en determinadas direcciones y gracias a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen. (Fig. 11) Este proceso depende enteramente de la ley de Bragg, la cual, en resumen nos dice que la interferencia constructiva se producirá en 2 veces el ángulo de incidencia del rayo. Dicha difracción nos permite obtener información de la micro estructura del compuesto estudiado, ya que como vimos depende el espaciado de los planos y al ser ésta una propiedad característica para cada especie cristalina entonces el patrón de difracción será también característico.

Para realizar los experimentos se empleó un Difractómetro marca Rigaku D/Max-2100, operando a 30 kV y 16 mA, usando una radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ con un ángulo de incidencia de 2° y 5° , con un ángulo de paso 0.5° y un barrido en la escala de 2θ de 5° por minuto de 15° a 80° . El patrón de





difracción así obtenido fue transformado con el software del equipo a una señal en la longitud de onda del Co ($\lambda = 1.78899 \text{ \AA}$) con la intención de seguir el estándar de reportes.

El equipo consta de un tubo emisor, un blanco de cobre, un colimador (filtro), porta muestras y un detector, el cual realiza el conteo de la señal recibida. (Fig.12)

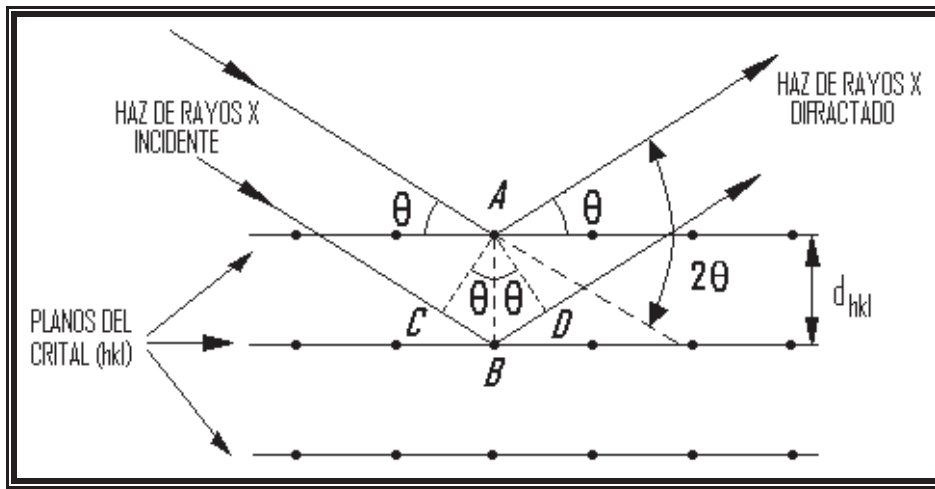


Fig 11.- Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

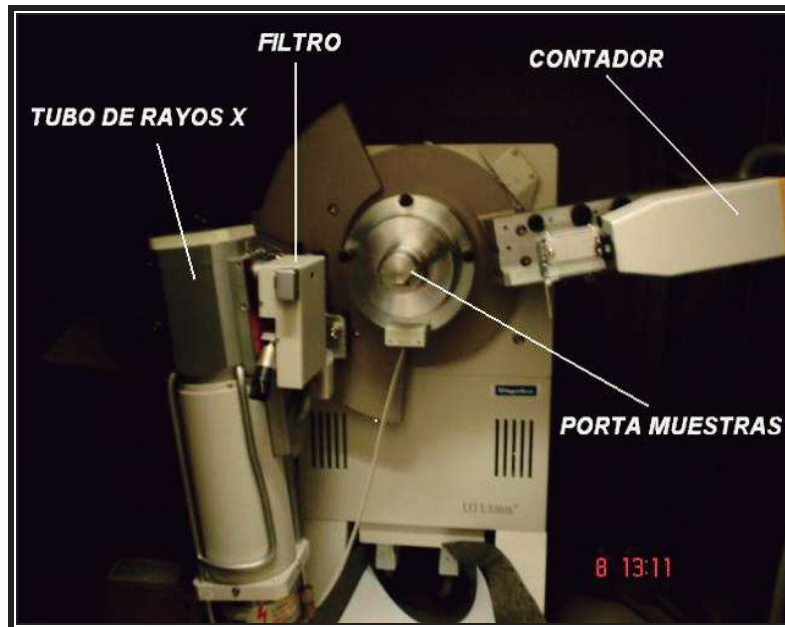


Fig 12.- Difractómetro de rayos X





6.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB).-

El microscopio electrónico convencional inventado en 1933 por Ruska y Knoll sienta las bases para que dos años después se desarrolle el Microscopio electrónico de barrido.

La microscopía electrónica, basada en el uso de electrones acelerados en lugar de fotones para aumentar la eficiencia y resolución de nuestros microscopios, con voltajes superiores a los 20,000 voltios, los cuales proveen unos 100,000 aumentos. Mediante un barrido longitudinal con el haz de electrones podemos obtener una imagen tridimensional de la muestra analizada. El microscopio consta de una tubo de emisión el cual nos provee los electrones de alta energía, este se encuentra en una cámara de alto vacío, es dirigido por “lentes” o colimadores magnéticos capaces de modificar y controlar el haz de electrones, una cámara al vacío, la cual contiene la muestra a analizar y una gran variedad de detectores que recolectan la información. Cuando los electrones interactúan con la superficie de la muestra se producen diversos tipos de señales, tales como electrones secundarios, de retrodispersión, rayos X característicos, electrones Auger, luz visible, etc. Las cuales son detectadas en forma simultánea por diferentes sistemas. (Fig.13)

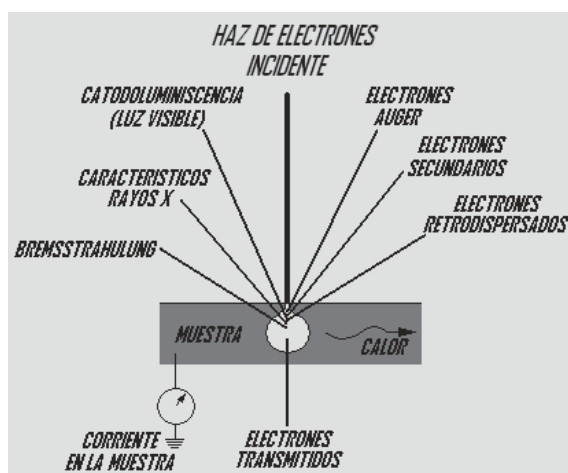


Fig 13.- Señales producidas por interacción de electrones.





El sistema que se utilizó para realizar las caracterizaciones es un microscopio electrónico de barrido ambiental marca Philips modelo XL30ESEM, el cual puede trabajar en tres modos:

- Alto vacío, en el cual se realiza un barrido convencional
- Bajo vacío, soportando una presión máxima 2 Torr.
- Presión ambiental, resistiendo una presión máxima de 50 Torr.

Para nuestro experimento el sistema trabajó en el modo de bajo vacío, a una presión de 0.9 Torr.

6.3.- Análisis termogravimétrico (TGA).-

En éste proceso se obtiene información respecto a los cambios que sufre el sistema durante su procesamiento, las pérdidas y/o ganancias en masa que presenta a lo largo de los tratamientos térmicos a los cuales se somete. En nuestro caso nos permite obtener una idea de la temperatura de Curie, la cual nos indica la temperatura a la cual el cristal de perovskita se pierde su capacidad piroeléctrica al sufrir la transformación de fase romboédrica o tetragonal a la fase cúbica. El equipo consta de una balanza de alta precisión acoplada a una mufla tubular. De ésta forma se realiza una medición continua de la masa en la muestra y sus variaciones con respecto a la temperatura, el sistema permite también tomar una medida del estado energético de la muestra, esto es gracias a un sistema que analiza la diferencia de temperatura entre la muestra y trata de compensarla, registrando la inversión de energía y el sentido de ésta. Así obtendremos una curva que incluye el comportamiento endotérmico y exotérmico de nuestro material.





6.4.- Resonador de ondas térmicas.-

Este sistema nos permite obtener la información que nos llevará al coeficiente piroeléctrico de nuestro compuesto. En éste equipo utilizamos un laser de mediana potencia (20 mW) que mediante un modulador mecánico incide en una celdilla la cual contiene la muestra a analizar. El laser modulado propicia un cambio de temperatura proporcional a la energía absorbida por el material; en el caso del PZT dicho cambio de temperatura produce una diferencia de potencial entre las caras de la muestra. La celdilla de prueba está diseñada para detectar el efecto térmico que el PZT produce, dicha carga, gracias a un amplificador, se puede registrar a travez de un equipo (lock in) y un ordenador.(Fig.14) El equipo utilizado fue montado en el Laboratorio. El barrido se realizó en un rango de 8 a 40 Hz;

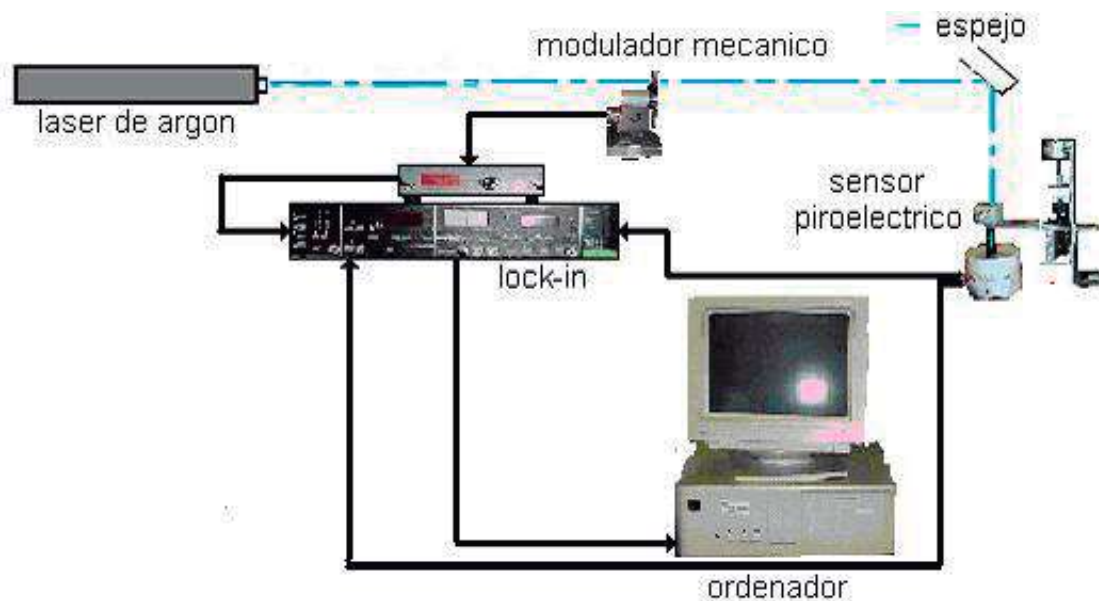


Fig 14.- Representación esquemática del resonador de ondas térmicas.





VII.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1.- Síntesis.-

Se elaboró el sol-gel a partir de los siguientes materiales de partida

- 1.- Acetato de plomo trihidratado (merck) ($\text{Pb}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$)
- 2.- N-propoxido de zirconio en N-propanol al 70% (aldrich) ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)
- 3.- Isopropoxido de Titanio 97% (aldrich) ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)
- 4.- Ácido acético glacial al 98% (aldrich). ($\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4$)

La preparación se realizó:

Composición Zr/Ti	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ml	$\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ml	$\text{Pb}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ml	CH_4O ml	H_2O ml
53/47	11.6	19.2	24.0	10.0	8.0
50/50	12.4	18.0	24.0	10.0	8.0
45/55	13.6	16.0	24.0	10.0	8.0
40/60	14.8	14.4	24.0	10.0	8.0

Tabla 1.- Cantidades utilizada en la síntesis del PZT según la composición.

- 1.- Disolver 141.169 g de acetato de plomo en 50 ml de ácido acético.
- 2.- Mezclar los alcoxidos en las proporciones indicadas.
- 3.- Agregar la solución de Acetato de plomo en ácido acético a cada una de las composiciones anteriores.





- 4.- Agitar vigorosamente hasta que el gel desaparezca. (Reacción exotérmica)
- 5.- Antes de que se enfríe agregar el metanol y el agua.
- 6.- Agitar vigorosamente por 2-3 minutos y reposar de 1 a 3 días.

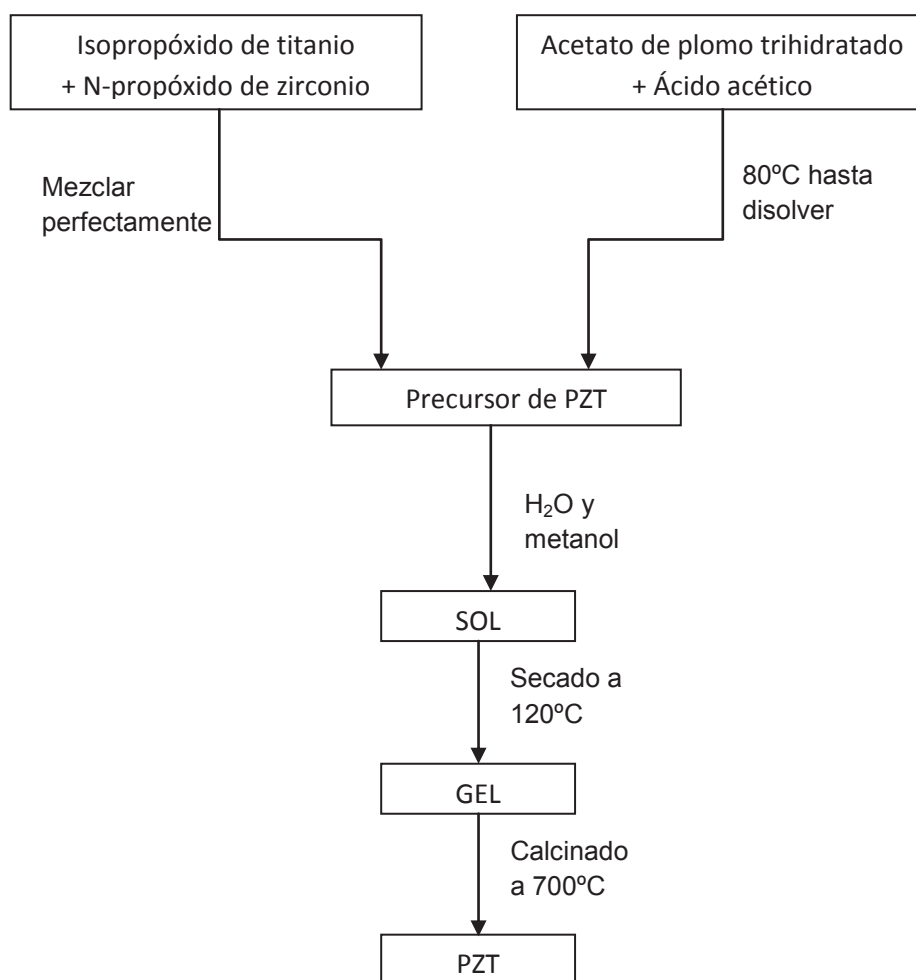


Fig 15.- Diagrama experimental de la vía del ácido acético.





7.2.- Secado.-

Se efectuó a 120° C con la intención de eliminar tanto el agua presente en la solución como el ácido acético que pudiera encontrarse en el mismo, obteniendo así un gel denso que ha perdido la mayoría de sus solventes.

7.3.- Calcinado.-

El gel obtenido se calcinó a 400° C por 2 hrs en una mufla. Se observó un cambio desde un gel blanquecino hasta cenizas de color negro con brillo metálico. Esto se debe a la pérdida de los compuestos orgánicos que permanecían adheridos a los metales de la cadena principal. En éste punto nuestra cadena consta solamente de metales y oxígenos en una cadena muy parecida a la que será finalmente.

7.4.- Cristalizado.-

En éste último se le aplicó un tratamiento de 2 y 4 horas a 700° C en mufla, utilizando crisoles de porcelana. Aquí es donde se procede a la formación de la fase cristalina y donde puede presentarse la mayor pérdida de plomo. El polvo observado poseía un color rojizo que se tornaba amarillento una vez que se enfría. Con el tratamiento a estas temperaturas se logró obtener la estructura de interés, la cual dependiendo del tiempo llegaba a observarse como una fase pura con la ausencia del pirocloro.

7.5.- Pastillas.-

A dicho polvo se le sometió a los análisis de caracterización que se exponen en el siguiente capítulo.

Una vez caracterizados los polvos se prosiguió a la elaboración de las pastillas:

- Primero se pesaron y trituraron finamente 1 gramo de polvo/pastilla.





- Se preparó una solución de alcohol polivinílico al 5 %:
 - Se colocan 2.5 g de alcohol polivinílico en un vaso de precipitados.
 - Agregamos 50 ml de agua destilada
 - Calentamos a baño maría con agitación.
 - Vigilaremos que se mantenga el volumen constante añadiendo agua si es necesario.
 - Una vez disuelto (4-6 hrs aprox) envasar etiquetar y conservar.
- Agregar una gota de la solución de alcohol polivinílico por cada gramo de PZT y mezclar perfectamente.
- Se prensó utilizando un dado de media pulgada en una prensa diseñada en el laboratorio.
- La presión que marcaba el cabezal fue de 120 -125 kg/cm², la cual convirtiéndola según las dimensiones del dado llega a aprox. 6 ton

7.6.- Sinterizado.-

Una vez efectuadas las pastillas, estas se sometieron a sinterización con un programa de varios pasos, el primero fue una rampa de calentamiento a 5 °C/minuto hasta los 500 °C, luego la rampa cambia a 2°C/minuto, hasta la temperatura final, se mantiene 4 horas a dicha temperatura y finalmente se enfría con una rampa de 3°C/min hasta los 500°C y de 5°C/minuto hasta temperatura ambiente. (Fig 16) Las temperaturas fueron de 900, 1000 y 1100 °C en cama de Zirconato de plomo, con esto pretendemos que las pastillas incrementen su densidad, debido a la aglomeración de sus partículas, de ésta manera obtenemos





pastillas con propiedades mecánicas suficientes para poder manipularlas; la cama de zirconato de plomo nos permite minimizar la pérdida del plomo, el cual se volatiliza alrededor de los 380° C.

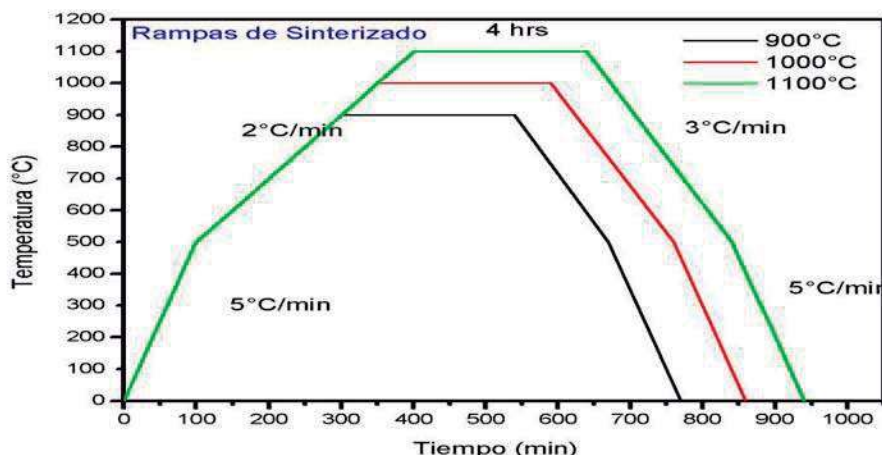


Fig 16.- Rampas de calentamiento durante el sinterizado de las pastillas.

7.8.- Pulido.-

Las pastillas se rebajan y pulen utilizando lijas de diferentes graduaciones (1200 y 2400). Esto se hace con la intención de disminuir y controlar las dimensiones de nuestra muestra para los análisis posteriores. El resultado final debe ser una pastilla con un espesor aproximado de 500 micras, debido a que el campo de polarización es dependiente del grosor de la muestra, de esta forma nos es posible aplicar un campo efectivo mucho mayor con un voltaje no tan alto.

7.9.- Contactos.-

Resulta importante que el acabado de la pastilla sea bueno (acabado espejo de preferencia) para que los contactos posean una superficie de contacto suficiente y evitar las variaciones en la distancia entre contactos. Estos son de





U.M.S.N.H.

plata, aplicados con pintura del metal y horneados a 400° C por 2 minutos para mejorar sus características y evitar que se desprendan durante la polarización.

7.10.- Polarización.-

Se llevó a cabo con un equipo propiedad del laboratorio, consistente en una fuente de voltaje regulable y un pequeño equipo armado que permite sumergir la muestra en aceite de silicón para evitar la conductividad del aire y evitar así que aparezca un arco eléctrico que pudiera generar una chispa y causar problemas a la muestra y/o al operador. Se trabajó con voltajes de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 V, que, dependiendo del grosor de la pastilla producían campos de hasta 6000V o 6 kV/mm y fueron aplicados por periodos de 15 min.



Q.F.B.

Fernando Sánchez Albarrán

VIII.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1.- Difractómetro de rayos X.-

Bajo las condiciones de análisis obtuvimos que todos los polvos elaborados por la ruta del ácido acético son PZT, coincidiendo en la base de datos del difractómetro con las composiciones elaboradas. Gracias a esto podemos decir que la ruta del ácido acético es una alternativa eficiente en dicha síntesis.

En la Gráfica 1 podemos observar la ligera variación de la estructura con respecto a la composición. En los picos de 52,54,57 y 60 ° se puede observar una transición, de 1 pico en las composiciones del área romboédrica (57/43) hacia 2 picos en las correspondientes a la conformación tetragonal (40/60).

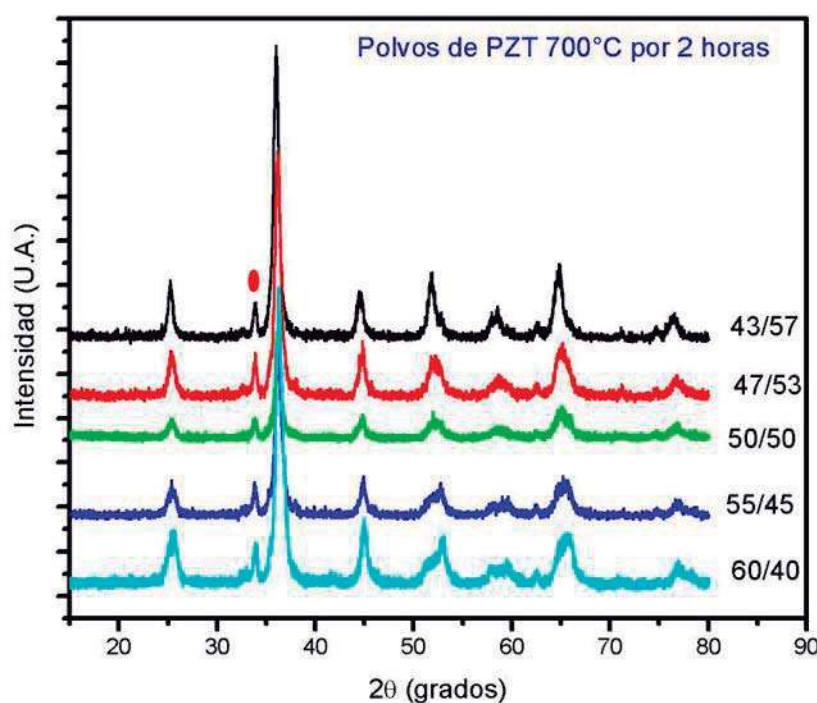


Fig 17.- Patrón de difracción de las diferentes composiciones; el punto rojo marca un pico característico del pirocloro.



Podemos apreciar también un pico característico de la fase pirocloro, (punto rojo) una deficiencia de oxígeno en la red, lo cual coincide con lo que reporta la literatura (3) al parecer cuando se utilizan propóxidos hay una tendencia a conservar carbono aún después de la etapa de calcinado y esto explica en parte la presencia de dicha fase después del tratamiento térmico. Se reporta también que el uso de butóxidos y/o la extensión del tratamiento térmico previene y corrige ésta deficiencia.

Las Gráficas 2 y 3 corroboran lo anterior y nos muestran con mayor claridad las diferencias entre las fases tetragonal y romboédrica, ya que las pastillas muestran más claramente los picos dobles en la señal.

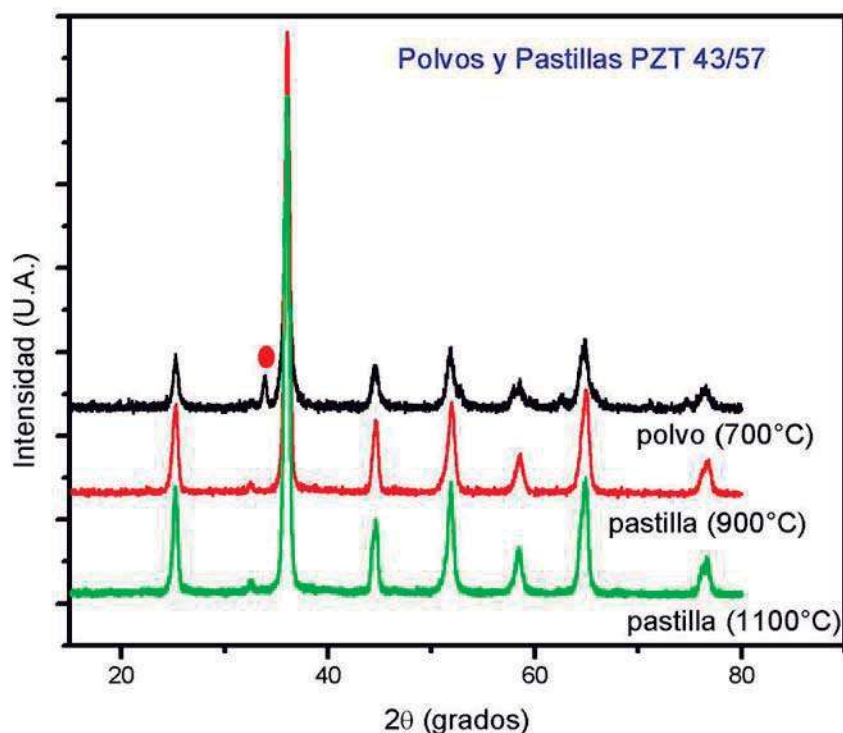


Fig 18.- Patrón de difracción del polvo y pastillas de PZT 57/43 a diferentes temperaturas. El punto rojo muestra la posición del pico característico del pirocloro, el cual solo aparece en el polvo tratado a 700 °C 2 hrs



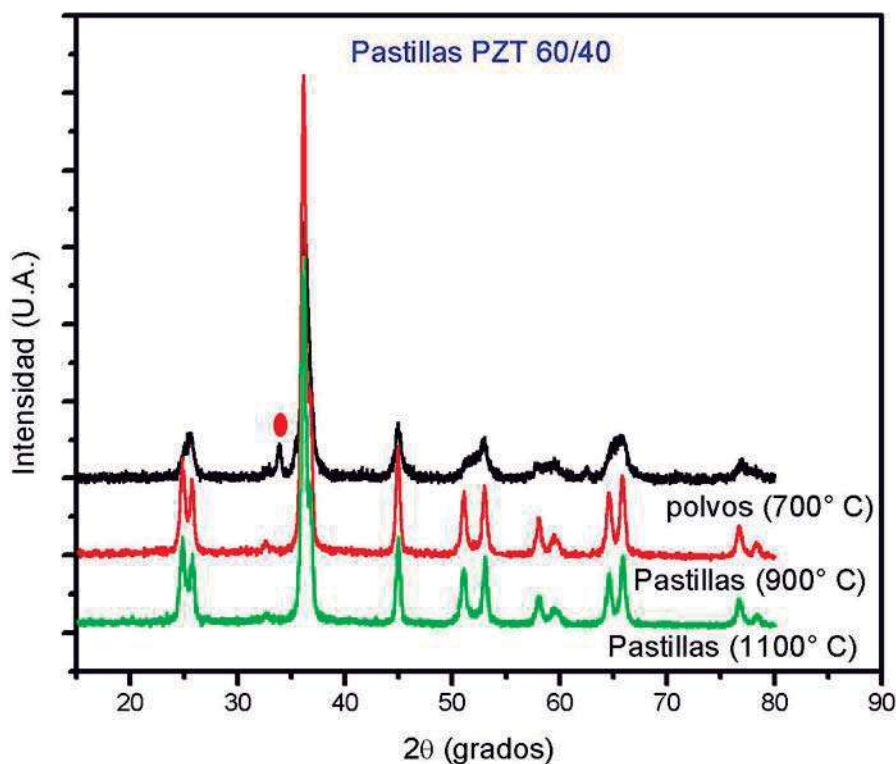


Fig 19.- Patrón de difracción del polvo y pastillas de PZT 40/60 a diferentes temperaturas. El punto rojo muestra la posición del pico característico del pirocloro, el cual solo aparece en el polvo tratado a 700 °C 2 hrs.

También, gracias a la ecuación de Scherrer se puede usar la información proporcionada por ésta técnica para obtener el dato del tamaño de partícula:

$$T = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

Donde: T= Tamaño de partícula en Amstrongs. λ = Longitud de onda. β = Anchura del pico a la mitad de la altura medida en radianes. θ = Ángulo de Bragg.

De la aplicación de dicha ecuación obtenemos un tamaño de partícula de 8.5nm para las composiciones tetragonales y 9.1nm para las romboédricas.





8.2.- Microscopio electrónico de barrido.-

Aquí podemos observar la morfología y estructura de los cristales de PZT en su estado normal, a partir del polvo sinterizado a 700°C. así pues en la Figura 20 observamos la composición 53/47 desde diferentes campos. Percibiendo una gran variedad de aglomerados de diferentes formas y tamaños, desde estructuras de más de 100 μm hasta algunas que apenas rebasarían los 10 μm .

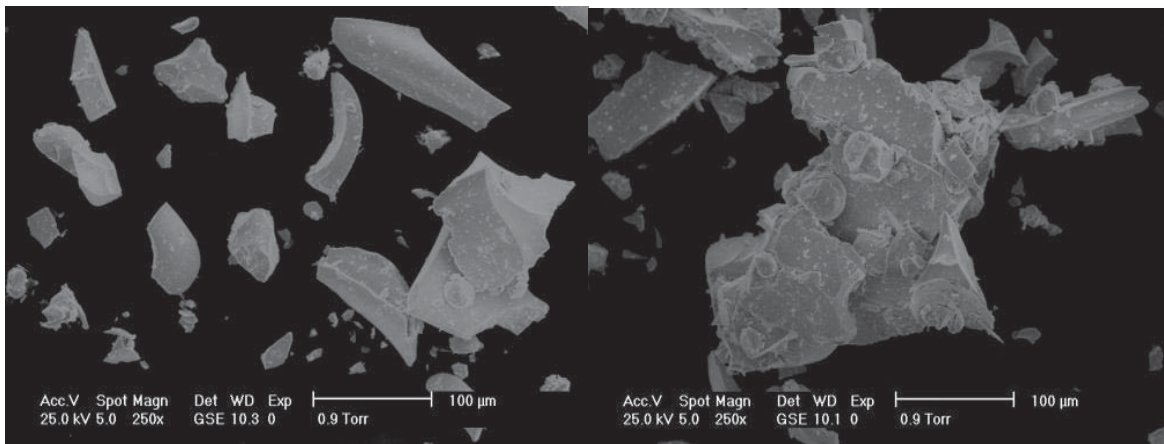


Fig 20.- Aglomerados de partículas de PZT 57/43 a 250X, el tamaño y las características son muy variables.

En las Figuras 21-24 se puede observar, además de lo anterior, un acercamiento de los conglomerados y una imagen partículas individuales que conforman dicho aglomerado.



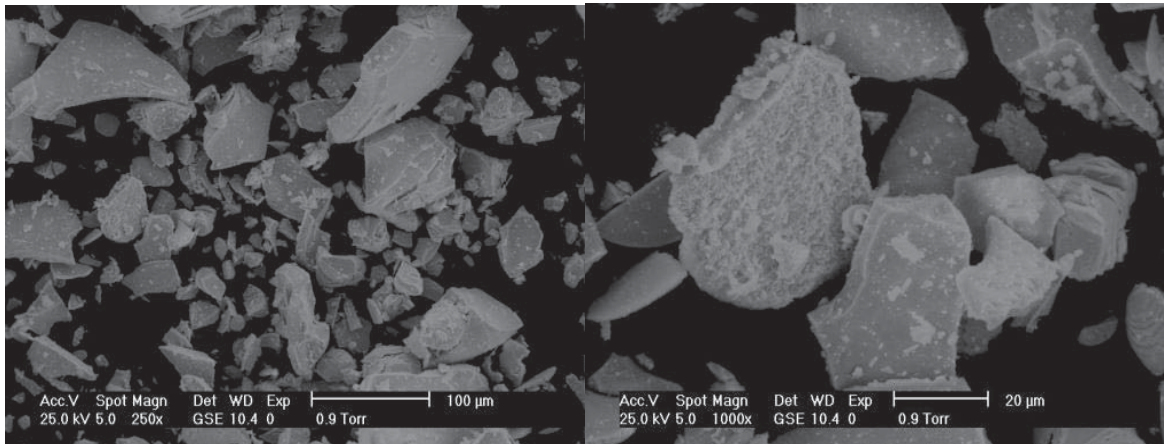


Fig 21.- Aglomerados de partículas de PZT 53/47a 250 y 1000 X.

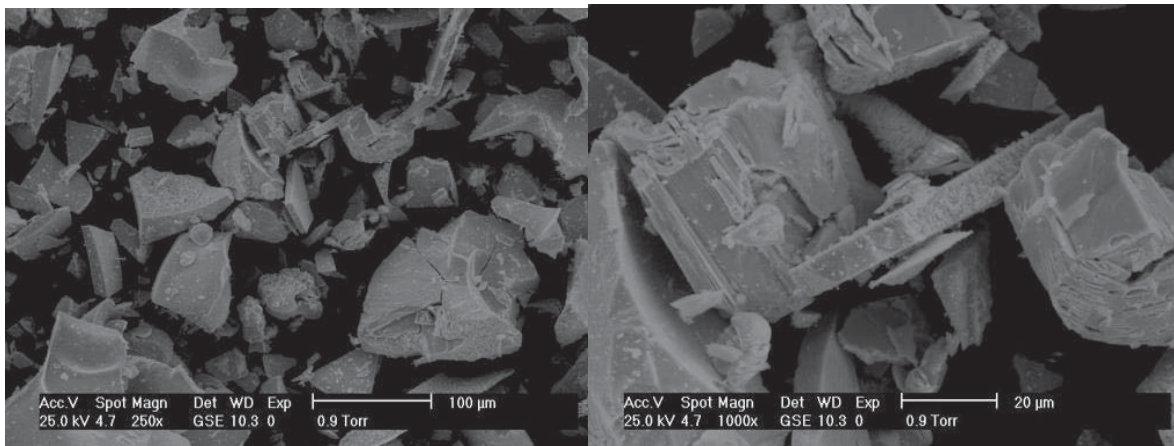


Fig 22.- Aglomerados de partículas de PZT 50/50 a 250 y 1000 X.

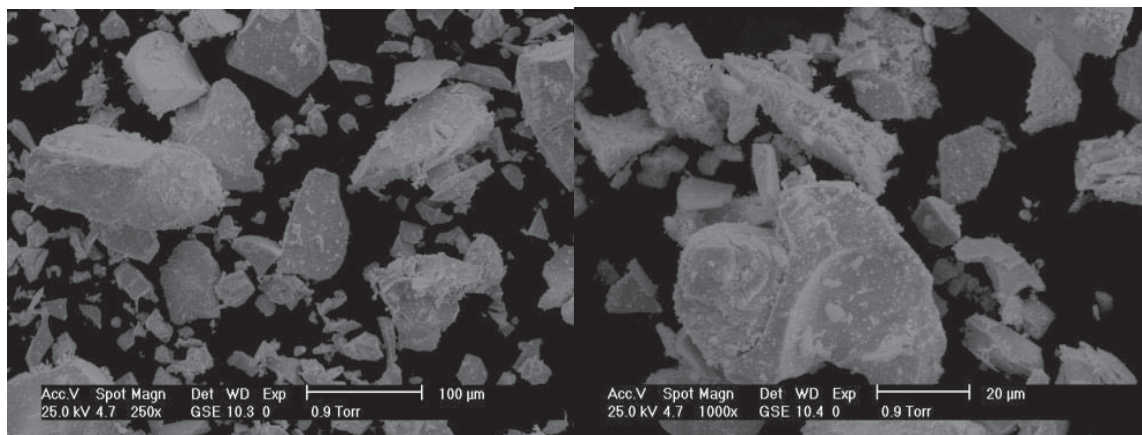


Fig 23.- Aglomerados de partículas de PZT 55/45 a 250 y 1000 X.



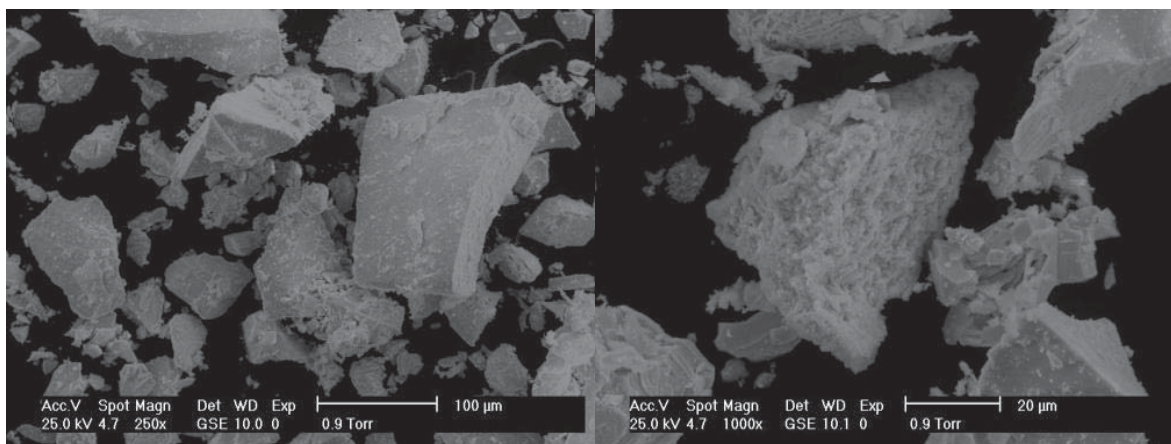


Fig 24.- Aglomerados de partículas de PZT 60/40 a 250 y 1000 X.

En todas éstas imágenes podemos notar que el tamaño de partícula del material sintetizado es muy pequeño pero los aglomerados son muy variables y sus propiedades físicas son un poco peculiares. La apariencia de los aglomerados en cada composición es visiblemente diferente y crea un patrón de menor coherencia conforme se aleja de la zona romboédrica y se adentra en la tetragonal.

8.3.- Análisis termogravimétrico.-

El TGA es un equipo de medición combinado que nos reporta tanto la curva del termogravimétrico como la Calorimetría diferencial de barrido (CDB). Con esto podemos integrar los datos y realizar un reporte mucho más completo.

En el análisis de TGA (Fig. 25) podemos observar una importante pérdida de peso entre los 900 y 1000 °C. Esto es debido a que trabajamos con polvos previamente tratados a 700 °C es lógico que no se observe ningún cambio importante hasta esa temperatura. Por otra parte, a estas temperaturas suele haber una pérdida de plomo que podría explicar dicho comportamiento, esto es debido a que la temperatura de volatilización del óxido de plomo ronda los 380°C. Aún así, es interesante notar que la composición 40/60 se mantiene estable por más tiempo.



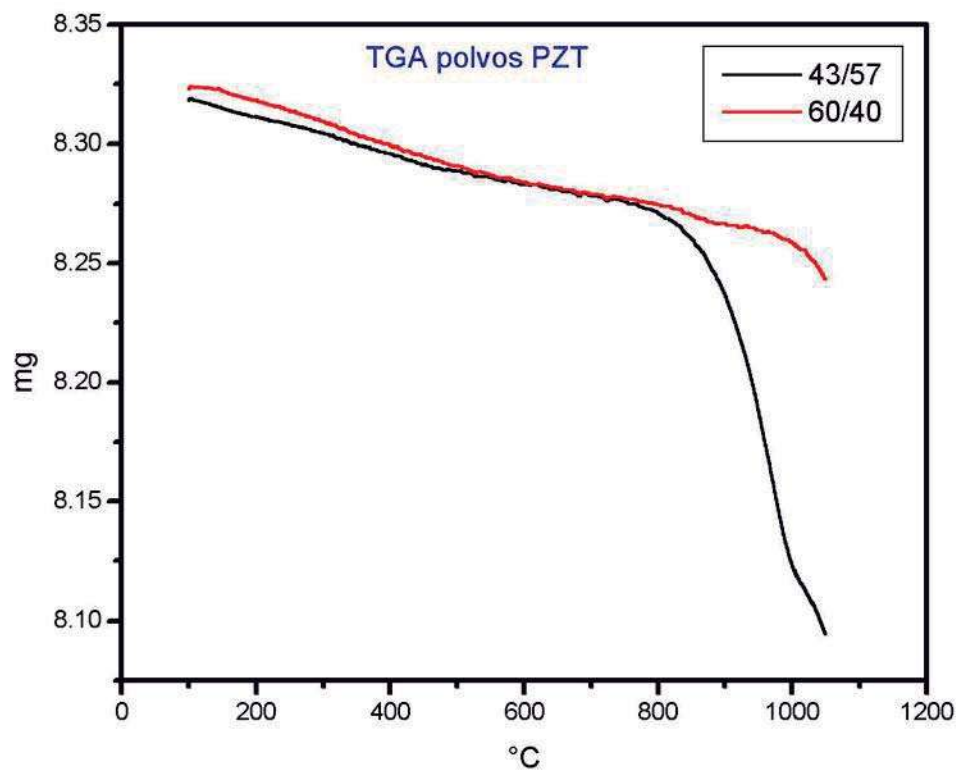


Fig 25.- TGA para los polvos de PZT 57/43 y 40/60.

Gracias a la CDB (Fig 26) podemos notar los diferentes puntos en los cuales ocurren reacciones endotérmicas. Notándose un cambio bastante marcado alrededor de los 320 °C, el cual correspondería a la temperatura de Curie del material. Se observa también una reacción endotérmica en el rango de los 700 y hasta los 1000 °C, en éstas temperaturas ocurre el cristalizado y el sinterizado del material, ambas etapas requieren de una buena inversión energética, ya que en el sinterizado se fusionan las partículas, combinando las fronteras de grano



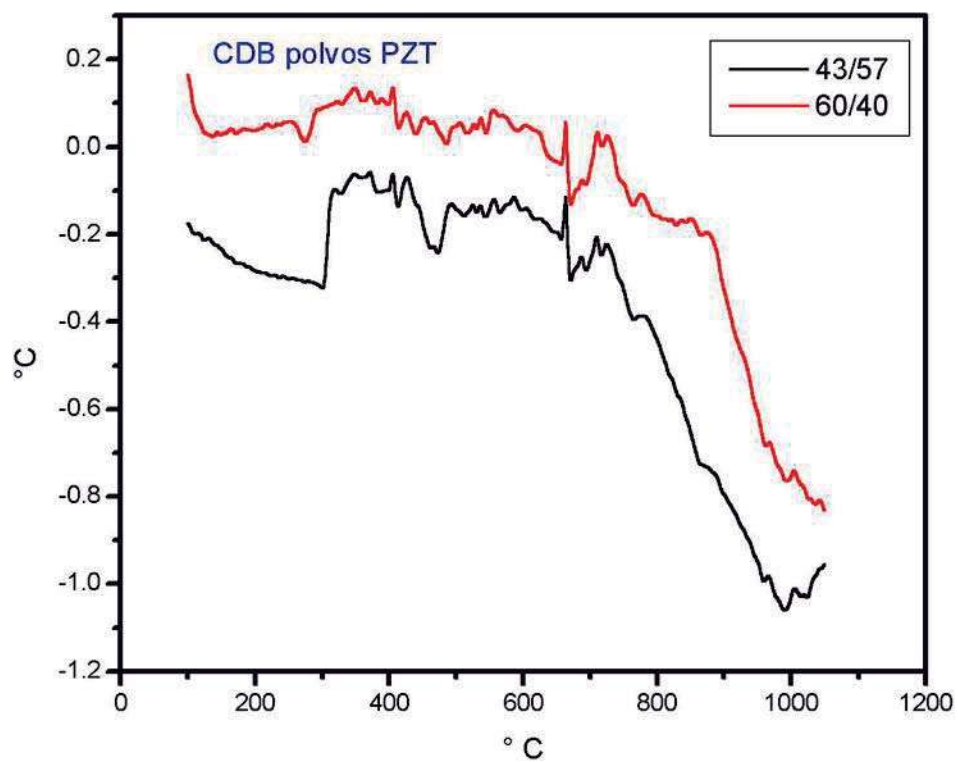


Fig 26.- Calorimetría diferencial de barrido de los polvos PZT 57/43 y 40/60.





8.4.- Resonador de ondas térmicas.

De las curvas obtenidas tras la polarización se tomó el dato en el área que presentaba menos ruido (10Hz) y calculando el campo eléctrico se obtuvieron los siguientes resultados:

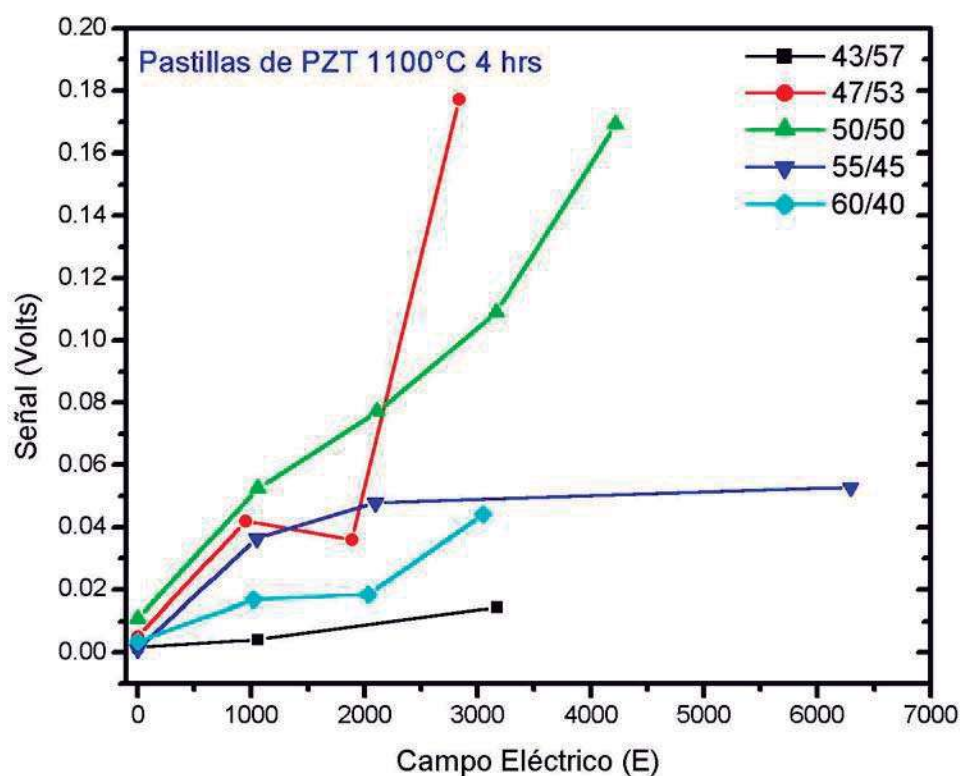


Fig 27.- Respuesta piroeléctrica de las diversas composiciones de PZT con respecto al campo eléctrico al cual fueron sometidas.

Como podemos observar en la Figura 27, no todas las pastillas resistieron todos los campos con la misma integridad. A pesar del aceite de silicona utilizado





para evitar el arco eléctrico, éste se presentó y llegó a quemar algunas de las muestras, dificultando o imposibilitando seguir estudiando los efectos de dichos campos.

Sin embargo, el comportamiento es bastante claro, las composiciones más cercanas a la línea morfotrópica (53/47 y 50/50) presentan una señal mucho más alta, llegando a los 180 mV. Esto corrobora lo que reporta la literatura, al parecer al acercarse a la línea morfotrópica ocurre una convivencia de fases que mejora tanto las cualidades eléctricas como las mecánicas del sistema.(3)

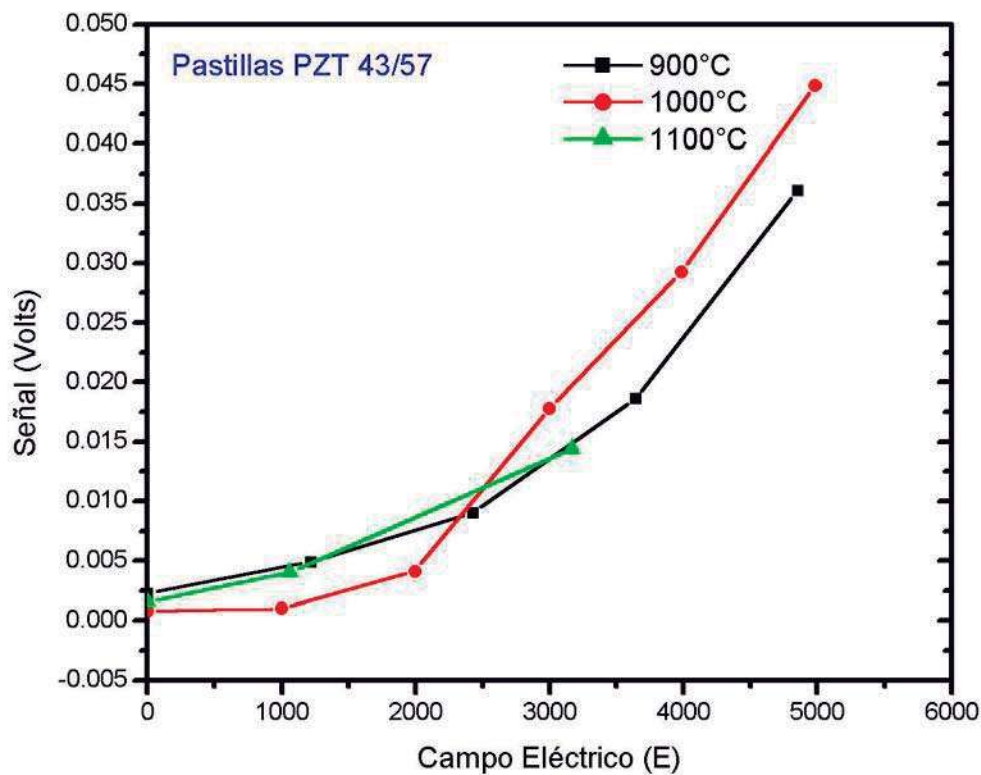


Fig 28.- Señal piroeléctrica con respecto al campo en pastillas PZT 57/43 a diferentes temperaturas de sinterizado.



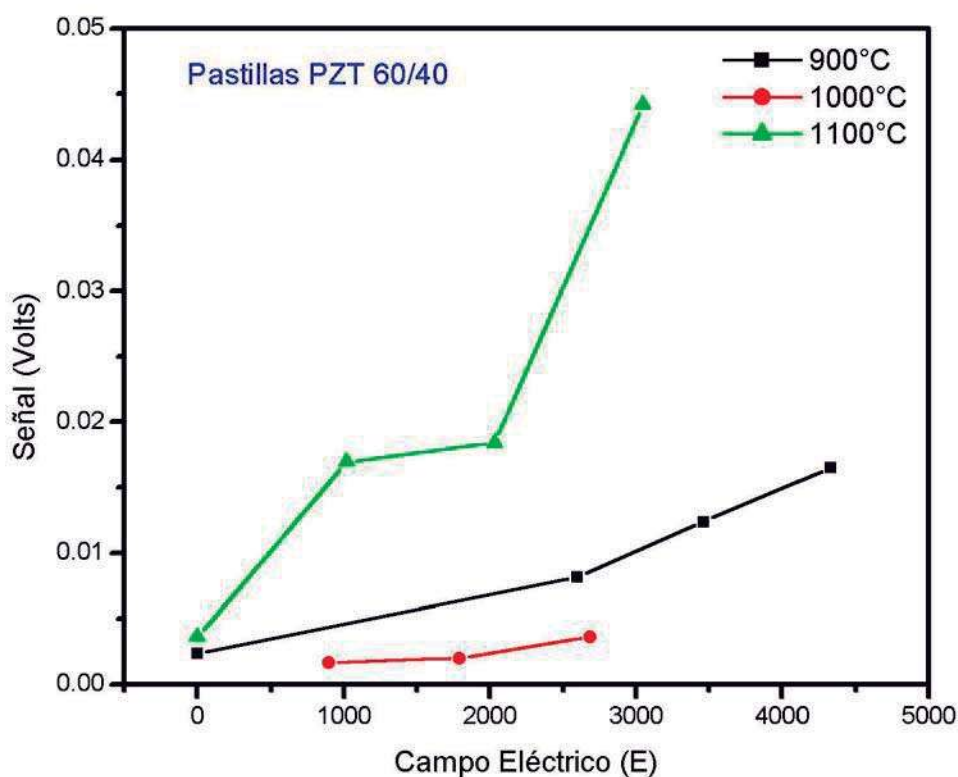


Fig 29.- Señal piroeléctrica pastillas PZT 40/60 a diferentes temperaturas de sinterizado.

Como se demuestran en las Figuras 28 y 29, el efecto de la temperatura de sinterizado con respecto a la señal piroeléctrica no es muy claro, ya que la diferencia entre las señales es de tan solo 0.01 V aproximadamente. Sin embargo, como podemos observar en la Figura 30, tratándose de la composición 53/47, el correcto cristalizado de la muestra en la etapa de preparación del polvo suele tener un efecto mucho mayor. En éste caso se puede observar claramente una diferencia de hasta 100 mV entre las dos muestras, esto puede deberse a que tras un correcto cristalizado los procesos de sinterizado someten a un menor estrés residual a nuestra muestra permitiendo una mejor y más completa fusión de los



granos que la conforman y consiguiendo así mejores propiedades eléctricas y mecánicas.

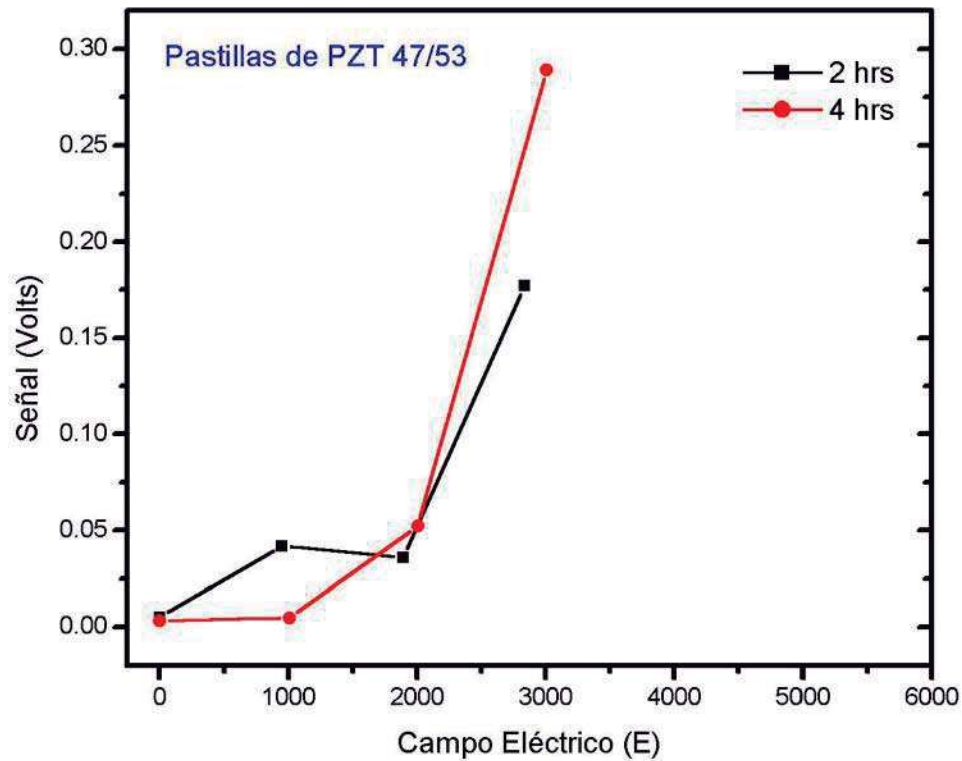


Fig 30.- Señal piroeléctrica en pastillas PZT 53/47. Los polvos fueron tratados a 700°C durante 2 y 4 horas respectivamente y las pastillas fueron sinterizadas en ambos casos a 1100 °C.





IX.- CONCLUSIONES

Así pues llegamos al final de nuestro trabajo. De entre todas las cosas interesantes que encontramos en nuestro camino cabe recalcar algunas que por sus implicaciones pueden resultarnos invaluable.

- La ruta del sol-gel por la vía del ácido acético es una ruta con una enorme facilidad para la obtención de polvos nanométricos de PZT.
- El control de las diferentes composiciones resulta convenientemente fácil y preciso al utilizar la química de soluciones en lugar de la de estado sólido.
- Es muy importante vigilar el tratamiento térmico al cual se somete a nuestro material. Dependerá del uso al cual está destinado y si nuestro interés es que se vea libre de la fase pirocloro o que se evite la pérdida de plomo.
- Gracias a esta ruta se consigue obtener pastillas cerámicas de PZT que, en la composición más cercana a la fase morfotrópica (53/47) pueden emitir una señal de hasta 290 mV con un campo de apenas 3kV/mm.





X.-REFERENCIAS

- 1.- B. Malic y M. Kosec "Electron microscope study of alkoxide-derived compositions within the $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ phase diagram". Universidad de Ljubljana, Slovenia.
- 2.- Charles D.E. Lakeman y David A. Payme "Processing effects in the sol-gel preparations of PZT dried gels, Powders, and ferroelectric thin layers" Universidad de Illinois, USA.
- 3.- Brian Leclerc "Proces optimization for sol-gel PZT films". Queen's University, Ontario Canada.
- 4.- Yasir Faheem & M. Shoaib "Sol-gel processing and characterization of phase-pure lead zirconate titanate nano-powders" . KRL, Rawalpindi 46000, Pakistan.
- 5.- Y.B. Jeon, R. Sood, J.-h Heong, S.-G. Kim. "MEMS power generator with transverse mode thin film PZT" . Sensors and actuators A 122 (2005) pg16-22.
- 6.- H. Brunckova, L. Medvecký, J. Brianxin, K. Saksl "Influence of hydrolysis conditions of the acetate sol-gel process on the stoichiometry of PZT powders" Instituto de investigación de materials de la SAS Watsomova, República de Eslovenia.
- 7.- S. Linardos, Q.Zhang, J.R. Alcock "Preparation of sub-micron PZT particles with the sol-gel technique" Journal of the European ceramic society 26 (2006) pg 117-123
- 8.- Marco Deluca, Tatsuo Sakashita, Carmen Galassi, Giuseppe Pezzotti. "Investigation of local orientation and stress analysis of PZT-based materials using micro-probe polarized Raman spectroscopy" Journal of the European ceramic society 26 (2006) pg 2337-2344
- 9.- Takaaki Suzuki, Isaku Kanno, Jacob J. Loverich, Hidetoshi Kotera, Kiyotaka Wasa. "Characterization of Pb (Zr,Ti)O_3 thin films deposited on stainless steel substrates by RF-magnetron sputtering for MEMS applications" Sensors and actuators A 125 (2006) pg 382-386.
- 10.- A. Abreu Jr, S.M. Zanetti, M. A. S. Oliveira, G.P. Thim "Effect of urea on lead zirconate titanate- $\text{Pb(Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ -nanopowders synthesized by the Pechini method" Journal of the European ceramic society 25 (2005) pg 743-748





U.M.S.N.H.

X.-REFERENCIAS

- 11.- C.L. Huang, B.H. Chen, L. Wu "Aplication feasibility of $Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics fabricated from sol-gel derived powders using titanium and zirconium alkoxides" *Materials research bulletin* 39 (2004) pg523-532
- 12.- Yu-jen IIsiao, Te-Ilua Fang, Yen-Ilwei Chang, Yee-Shin Chang, Sean Wu "Surface acoustic wave characteristics and electromechanical coupling coefficient of lead zirconate titanate thin films". *Materials letters* 60 (2006) pg 1140-1143.
- 13.- Seung-Ho Lee, Chang-Bun Yoon, Sung-Mi Lee, Hyoun- Ee Kim. "Reaction sintering of lead zinc niobate-lead zirconate titanate ceramics" *Journal of the European ceramic society* 26 (2006) pg 111-115
- 14.- E Benavidez, R. Caruso, O. de Sanctis y N. Pellegrì "Obtención y caracterización de recubrimientos de PZT por el proceso sol-gel" *Laboratorio de Materiales cerámicos, FCEIyA-UNR, IFIR.*



Q.F.B.

Fernando Sánchez Albarrán