

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Área Académica de Ciencia de la Tierra y Materiales
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

TESIS

**“Disminución de la temperatura de sinterización de BNT
mediante sustitución de Fe^{3+} ”**

Para obtener el título de Ingeniero de Materiales

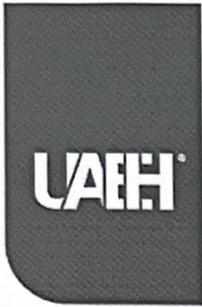
P R E S E N T A

Luis Alberto Esquivel Arias

Directores:

Dr. Félix Sánchez De Jesús
Dra. Ana María Bolarín Miró

Mineral de la Reforma, Hgo., agosto 2024



Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de julio de 2024

Número de control: ICBI-D/906/2024
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Egresado de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Luis Alberto Esquivel Arias**, quien presenta el trabajo de titulación **“Disminución de la temperatura de sinterización de BNT mediante sustitución de Fe³⁺”**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Félix Sánchez de Jesús

Secretario: Dr. Luis G. Betancourt Cantera

Vocal: Dra. Ana María Bolarín Miró

Suplente: Dr. Omar Rosales González

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
 Director del ICBI



GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
 acevedo@uaeh.edu.mx



Agradecimientos

La elaboración de este trabajo de investigación fue en gran parte gracias al apoyo de mis directores, la Dra. Ana María Bolarín Miró y el Dr. Félix Sánchez de Jesús, a quienes agradezco haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos y brindarme los conocimientos, guía, espacio y herramientas para poder desarrollar de la mejor manera esta investigación, al Dr. Luis Betancourt Cantera por dedicar gran parte de su tiempo dándome sus observaciones y brindarme sus consejos para mejorar mi trabajo.

También les agradezco a mis compañeros de laboratorio, quienes me brindaron de ayuda y tiempo en diversas ocasiones para familiarizarme con el equipo y desenvolverme de mejor manera en el laboratorio.

A mis padres por brindarme de su apoyo, tiempo y confianza para continuar con mis estudios. A mi pareja María de los Ángeles por estar a mi lado en todo mi proceso universitario, apoyándome y dándome ánimos.

Por último, se hace un agradecimiento especial al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) de México por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta tesis bajo el proyecto CF-2023-I-769.

Contenido

Índice de figuras.....	4
Índice de tablas	6
Capítulo I. Introducción	7
1.1 Antecedentes	8
1.2 Planteamiento del problema.	13
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo General	15
1.3.2 Objetivos Específicos	15
1.4 Hipótesis	16
Capítulo II. Marco teórico.....	17
2.1 Materiales cerámicos.....	17
2.1.1 Clasificación y propiedades.....	17
2.1.2 Estructura cristalina.....	19
2.1.3 Estructura cristalina tipo perovskita	21
2.2 Materiales ferroeléctricos.....	22
2.2.1 Materiales dieléctricos.....	22
2.3 Materiales piezoeléctricos.....	24
2.3.1 Generalidades y aplicaciones.....	24
2.3.2 Materiales piezoeléctricos a base de plomo (PZT)	25
2.3.3 Inconvenientes del PZT	25
2.4 Materiales piezoeléctricos libres de plomo	26
2.5 Bismuto sodio titanato $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$	26
2.5.1 Propiedades del BNT	27
2.5.3 Limitantes del BNT.....	28
2.6 Dopaje y sus efectos.....	28
2.6.1 Dopaje en la estructura perovskita.....	29
2.6.1.1 Dopaje en los sitios A.....	29

2.6.1.2 Dopaje en los sitios B.....	30
2.7 Métodos de síntesis	31
Síntesis en estado sólido.....	32
Sol-Gel.....	34
Precipitación	34
Hidrotermal.....	35
Capitulo III. Desarrollo experimental.....	36
3.1 Diseño experimental.....	36
3.2 Etapa I: Síntesis de BNT dopado con Fe ³⁺	37
3.2.1 Precursores.....	37
3.2.2 Cálculos estequiométricos.....	37
3.2.3 Molienda de alta energía	40
3.3 Etapa II: Conformación de compacto y tratamiento térmico	41
3.3.1 Prensa hidráulica	41
3.3.2 Horno tubular.....	42
3.4 Etapa III: Caracterización de compactos.....	43
3.4.1 Difractómetro de rayos X (DRX).....	43
3.4.2 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)	44
3.4.4 Pruebas dieléctricas	45
3.4.4.1 Sputtering.....	45
3.4.4.2 LCR (Inductancia (I), Capacitancia (C) y Resistencia (R)).....	46
Capitulo IV. Resultados.....	48
4.1 Estructura cristalina.....	48
4.1.2 Caracterización de estructura cristalina	49
4.2 Cambios físicos	51
4.2.1 Cambio visual (color y tamaño)	51
4.2.2 Determinación de la densidad en verde y sinterizado	54

4.3 Propiedades dieléctricas	57
4.3.1 Permitividad relativa	57
4.3.2 Pérdidas dieléctricas	59
4.3.3 Dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura	60
4.3.4 Conductividad eléctrica.....	66
4.4 Comportamiento magnético.....	67
Conclusiones	72
Problemática pendiente	75
Referencias.....	76

Índice de figuras

Figura 1 Evolución de la investigación de BNT. Imagen extraída de X. Zhou et al., 2021	9
Figura 2 Redes de Bravais. Imagen extraída de Askeland, 1998.....	20
Figura 3 Estructura cúbica de la perovskita. Imagen extraída de Alvarado Flores, 2017.	22
Figura 4 Efecto piezoeléctrico. Imagen extraída de Ferrer Roca et al., 2017.	25
Figura 5 Celda unitaria de BNT. Imagen extraída de Zhu et al., 2023.....	26
Figura 6 Diagrama de flujo de la metodología experimental	36
Figura 7 Polvos precursores de alta pureza en forma de óxidos y carbonatos.....	37
Figura 8 Molino de alta energía.....	40
Figura 9 Viales y bolas de acero	40
Figura 10 a) viales con polvos con dopaje, b) viales con polvos sin dopaje.....	41
Figura 11 Prensa hidráulica marca ENERPAC.....	42
Figura 12 Horno Thermolyne	43
Figura 13 Difractómetro de rayos X	44
Figura 14 Representación gráfica del proceso de sputtering	45
Figura 15 a) proceso de sputtering, b) muestras recubiertas con plata.....	46
Figura 16 Equipo LCR (Inductancia (I), Capacitancia (C) y Resistencia (R))	47
Figura 17 Estructura cristalina de BNT, representación de los sitios de dopaje. Imagen de autoría propia creada en VESTA.....	48
Figura 18 Perfiles de DRX para $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ para $x=0,0.025,0.05,0.075,0.1$ y 0.15	50
Figura 19 Ampliación del difractograma de DRX en el rango de 37° a 39° en ángulo 2θ , correspondientes a las muestras $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$	51
Figura 20 Comparativa de densidades en verde y después de sinterizar.....	55
Figura 21 Cambio dimensional de los compactos en el diámetro y espesor	56
Figura 22 Permitividad relativa vs frecuencia para muestras de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0,0.025,0.05,0.075,0.1$ y 0.15)	58
Figura 23 $\tan \delta$ vs frecuencia para muestras de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol)	60

Figura 24 Permitividad relativa en función de la frecuencia a distintas temperaturas para la muestra BNT-0	61
Figura 25 Análisis de permitividad en función de la temperatura para frecuencias específicas en BNT-0	62
Figura 26 Análisis de permitividad vs frecuencia a distintas temperaturas para BNT-0.075	63
Figura 27 Análisis de permitividad vs temperatura a distintas frecuencias para BNT-0.075	64
Figura 28 Análisis de permitividad vs frecuencia a distintas temperaturas para BNT-0.15.....	65
Figura 29 Análisis de permitividad vs temperatura a distintas frecuencias para BNT-0.15.	66
Figura 30 Conductividad vs frecuencia para las muestras de BNT-x dopadas con Fe ³⁺ en diferentes concentraciones (x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.15 mol)	67
Figura 31 Momentos magnéticos en el último nivel de energía de Fe ³⁺	68
Figura 32 Ciclo de histéresis del BNT sin dopaje	68
Figura 33 Ciclos de histéresis magnética correspondiente a las muestras de BNT-x dopadas con Fe en diferentes concentraciones (x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.15). ..	69

Índice de tablas

Tabla 1 Clasificación de los métodos de síntesis para cerámicos avanzados.....	31
Tabla 2 Electronegatividad y radio iónico para los cationes Ti^{4+} y Fe^{3+} . Datos obtenidos de lenntech B.V, 2001	48
Tabla 3 Resultados físicos de las muestras antes y después de sinterizado	52
Tabla 4 Representación a escala del cambio dimensional del BNT sin dopaje a) en verde, b) después de sinterizar	53
Tabla 5 Resultados de susceptibilidad magnética para BNT-x en todas sus concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15).	70

Capítulo I. Introducción

El diseño de nuevos materiales ha representado un aspecto muy relevante en el desarrollo de la sociedad, es por ello que se han invertido muchos años y recursos en investigación, centrada en la búsqueda por mejorar las propiedades y extender las aplicaciones de los materiales que hoy en día se conocen (Arias Maya y Vanegas Useche, 2004). Uno de los avances más notorios en los últimos años ha sido relacionado con la tecnología de los cerámicos avanzados con propiedades ferroeléctricas, los cuales, han adquirido un papel protagónico en las aplicaciones de nuevas tecnologías debido a sus propiedades características y sus aplicaciones muy específicas (Fernández y Durán C Moure, 1993). En este contexto, en el campo de la electrónica, destacan los materiales denominados piezoeléctricos, los cuales presentan la propiedad de generar una señal eléctrica cuando se somete a un esfuerzo mecánico, así mismo, pueden presentar el efecto inverso. Este fenómeno se presenta en materiales que exhiben una estructura cristalina no centrosimétrica, lo que significa que las cargas asociadas a sus iones, no están organizadas simétricamente, por lo tanto, hay cargas desbalanceadas en la celda unitaria (Ochoa Guerrero, 2008). En consecuencia, al aplicar tensiones mecánicas como compresión, vibración u ondas de sonido a un material con estas características, se induce un desplazamiento de sus cargas, promoviendo una diferencia de potencial en su superficie lo cual se puede aprovechar para diferentes aplicaciones, que van desde sensores, transductores, acelerómetros, generadores de chispa, vidrios solares fotovoltaicos, así como su aplicación en la generación de energía limpia. Por tanto, el progreso continuo en el desarrollo de nuevos materiales piezoeléctricos es objeto de fuerte interés.

Actualmente, existen materiales, los cuales, muestran una eficiencia piezoeléctrica elevada, como por ejemplo los Plomo Circonato Titanato, también conocidos como PZT. No obstante, su composición contiene elementos contaminantes como el plomo, el cual es dañino para la salud de los seres vivos y medio ambiente, motivo por el cual, en la última década se han tratado de desarrollar nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo, como se describirá con detalle a lo largo de esta tesis, se han alcanzado logros parciales. Lo anterior motiva a seguir investigando en el tema de los piezoeléctricos amigables con el medio ambiente.

Debido al gran interés en el desarrollo de materiales con propiedades piezoeléctricas excepcionales para dispositivos electrónicos y que, a su vez, sean amigables con el medio ambiente, subraya la importancia de profundizar en el conocimiento del efecto del método de procesamiento y particularmente la composición química sobre sus propiedades eléctricas. Entender y controlar estos aspectos es crucial para ajustar sus características y, por ende, expandir las posibilidades de uso de estos materiales en diversas aplicaciones tecnológicas. El bismuto sodio titanato con fórmula química $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) ha ido mostrando interés en su estudio debido a las buenas propiedades piezoeléctricas que muestra, consiguiendo competir con otros materiales piezoeléctricos eficaces como lo son los PZT, esto aunado a su composición libre de plomo y su facilidad para sintetizarlo han llevado a elegir a este material como una buena opción para analizarlo, seguir mejorando sus propiedades y facilitar su método de síntesis. Es por lo anterior que el presente trabajo de tesis tiene como objetivo disminuir la temperatura de sinterización del BNT mediante la sustitución de posiciones de Ti^{4+} con diferentes concentraciones del dopante Fe^{3+} , promoviendo la formación de soluciones sólidas en la que la temperatura de sinterización disminuya lo suficiente para que a 900°C se puedan obtener compactos suficientemente densos y con las propiedades piezoeléctricas similares a las que presenta el BNT sin dopar.

Esta tesis está dividida en cuatro capítulos, el primero corresponde a la introducción, donde se analizan las problemáticas que han llevado a la realización de este trabajo de investigación, así como el planteamiento de objetivos e hipótesis; en el capítulo dos se expone el marco teórico, proporcionando las bases y fundamentos para la comprensión del presente trabajo de investigación; el capítulo tres contiene el desarrollo experimental, desde los cálculos estequiométricos hasta la caracterización del material; donde se realiza difracción de rayos x, magnetometría de muestra vibrante y medición de propiedades dieléctricas mediante un medidor LCR a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas, finalmente en el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos y el análisis de los mismos.

1.1 Antecedentes

El Bismuto Sodio Titanato (BNT) emerge como un material cerámico de gran interés en el ámbito de la investigación científica y la tecnología aplicada. Su relevancia radica en

sus propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas únicas, las cuales lo convierten en un candidato prometedor para diversas aplicaciones en dispositivos electrónicos y sistemas de energía.

El interés por el BNT se remonta a varias décadas atrás, cuando investigadores comenzaron a explorar compuestos de titanato para entender y mejorar sus propiedades ferroeléctricas. Sin embargo, fue en la década de los 2000 cuando el BNT atrajo una atención significativa, como se observa en la figura 1, debido a su estructura cristalina peculiar y sus características piezoeléctricas excepcionales.

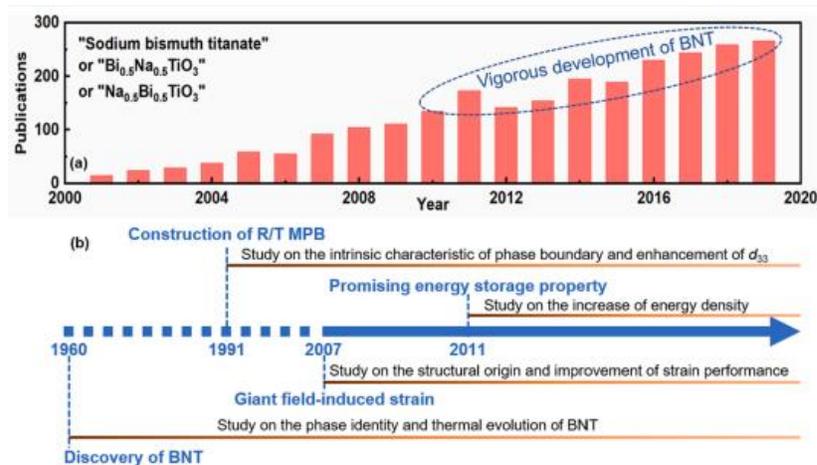


Figura 1 Evolución de la investigación de BNT. Imagen extraída de X. Zhou et al., 2021

De acuerdo con diversos artículos (Wu, 2018; Zhou et al., 2021; Singh et al., 2015; Zhu et al., 2023; entre otros) el descubrimiento del BNT o cuanto menos los primeros análisis del BNT se le adjudican a Smolenskii G.A, a partir de ello diversos autores han estudiado a detalle cada una de las características del BNT.

Comenzando por la estructura, algunos autores como Dorcet et al., 2008, y Zvirgzds et al., 1982 concuerdan en la estabilidad de la fase romboédrica R3c de BNT por debajo de los 200°C, además ambos mencionan un cambio de fase ferroeléctrica- anti ferroeléctrica en el rango de temperatura de los 200-300°C y explicando a su vez el comportamiento relajante de BNT en este rango de temperatura debido a la alternabilidad de las posiciones catiónicas en los grupos espaciales R3c y Pnma. Por parte de Dorcet, el método de síntesis se llevó a cabo mediante una ruta en estado sólido mientras que zvirgzds utiliza la técnica Czochralski.

Por otra parte, el estudio realizado por Li et al., 2020 analiza la volatilización del sodio sintetizando BNT con excesos de Na_2CO_3 por el método de síntesis de sales fundidas, preparando un precursor de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 1030°C en una sal fundida de NaCl-KCl , para posteriormente extraer las partículas de BNT utilizando el método de conversión de microcristales topoquímicos, se realizaron análisis termogravimétricos donde se evidencia la descomposición de Na_2CO_3 en un rango de temperatura que va desde los 557°C hasta los 636°C , el estudio se complementa con un análisis de DRX donde se comprueba la presencia de fases secundarias de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a una temperatura de síntesis de 760°C , mientras que al elevar la temperatura a 800°C se empezaron a formar fases de $\text{Na}_{0.13}\text{Bi}_{1.87}\text{O}_{2.87}$, concluyendo en que se pudo obtener partículas de BNT monofásica con presencia de fases secundarias sintetizadas a 1030°C con un procedimiento adicional a $760\text{-}800^\circ\text{C}$ en un baño de sales de NaCl-KCl .

Syahfandi A., 2013 por su parte reporta el método sol-gel para la síntesis de BNT, a partir de diversos procedimientos para formar el gel a 80°C , una deshidratación a 170°C por 2 horas y posteriormente llevando los polvos resultantes a diversas temperaturas que van desde los 400°C a los 800°C , consiguiendo aparentemente la formación de la fase BNT romboédrica identificando un pico extraño en el patrón del difractograma de DRX, indicando la presencia de alguna fase secundaria que no identifican, el ancho de los picos también se menciona, disminuye conforme la temperatura aumenta, indicando el crecimiento del tamaño del cristalito a medida que aumenta la temperatura, para este análisis no se hicieron más pruebas sobre propiedades piezoeléctricas o dieléctricas por lo que no se conoce con exactitud las propiedades del BNT mediante este método de síntesis.

Otro de los estudios relevantes a la síntesis a baja temperatura de BNT lo realiza Duce et al., 2021 donde analiza la formación y homogeneidad de las partículas del BNT sintetizado a partir de 1020°C hasta los 1240°C utilizando un método de síntesis en estado sólido, entre las conclusiones más relevantes a este estudio se establece que la mayor densificación se logra en una temperatura óptima de entre 1150°C y 1200°C , esto lo determinan a partir de un análisis de porosidad complementado con un análisis de DRX donde se identifican una mayor concentración de fases secundarias debido a la volatilización del Sodio que a su vez relacionan con el incremento de la porosidad a

partir de la síntesis después de los 1200°C, el análisis de MEB-SEM se utilizó para determinar la distribución y homogeneidad del tamaño de partícula, el análisis determina que a partir de los 1180°C de síntesis de BNT el crecimiento del tamaño de grano deja de ser homogéneo, esto junto con el análisis de porosidad lo atribuyen a la volatilización del Bismuto y del sodio, finalmente también se realizan análisis al ciclo de histéresis de polarización, consiguiendo valores de polarización de 38–50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para las muestras sintetizadas a 1100°C-1200°C.

Se han realizado innumerables estudios sobre el dopaje tanto en posiciones A como en posiciones B en la estructura del BNT. Para los sitios A se han realizado modificaciones sustituyendo las posiciones del Sodio o bismuto por cationes como Rb^+ , Gd^{3+} , Ho^{3+} , K^+/Li^+ , entre otros.

Park & Sun Hong, 1997 reporta el dopaje con Estroncio (Sr^{2+}) en las posiciones del Sodio (Na^+) y Bismuto (Bi^{3+}), a partir de un método de síntesis en estado sólido y en concentraciones de estroncio que van desde 0.1 a 0.5 mol Sr^{2+} sinterizado a una temperatura que oscila los 1100-1150°C. Los resultados más relevantes muestran que el incremento del dopaje disminuye la temperatura de Curie ferroeléctrica, además por debajo de 0.26 mol Sr^{2+} se observa una disminución en la distorsión de la red cristalina y por encima de esa concentración no se muestra distorsión.

Jain Ruth et al., 2016, por su parte realiza el dopaje con Rubidio, el método de síntesis se realiza mediante reacción en estado sólido sinterizando alrededor de 1150°C, los resultados muestran que a partir de una concentración de 0.01 Mol Rb se incrementa la polarización remanente y la permitividad relativa además de disminuir el campo coercitivo, mostrando valores de polarización espontánea de 66.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 59.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ de polarización remanente. También reportan un incremento en el coeficiente piezoeléctrico d_{33} en una concentración de 0.01 mol de Rb con valores de hasta 88 pC/N y un decaimiento abrupto a mayores concentraciones, su análisis de DRX aparentemente muestra la fase romboédrica con grupo espacial $R3c$ sin la presencia de fases secundarias.

En el caso del dopaje en los sitios B, Schmitt, 2013 realiza un dopaje con Cobalto en los sitios que ocupa el Titanio en concentraciones crecientes de 0.1%mol a 2.6%mol Co,

sintetizando el material mediante una reacción en estado sólido a una temperatura que oscilaba entre los 1000°C y 1150°C, la formación de la fase BNT se obtuvo con la presencia de una fase secundaria de Co_2TiO_4 , mencionan además la generación de vacancias de oxígeno atribuyendo este fenómeno a un cambio en la valencia del cobalto de Co^{3+} a Co^{2+} , además el objetivo de disminuir la temperatura de sinterización resulta exitosa, otra de las conclusiones que parecen interesantes de este estudio es que al incrementar el contenido de dopaje se reduce la temperatura de despolarización del material y disminuye el coeficiente d_{33} , relacionando este comportamiento con el aumento de la conductividad del material, la cual aumenta debido a la relajación de los dipolos entre los iones Ti y las vacancias de oxígeno vecinas.

Similarmente, en cuanto al dopaje con metales de transición en los sitios B con hierro también se han elaborado diversos artículos interesantes, uno de ellos es el que ofrece Watcharapasorn et al., 2007 revelando el beneficio de dopar con Fe^{3+} la estructura de BNT logrando aumentar la densificación del compuesto sintetizando por medio de una reacción en estado sólido a una temperatura de 850°C-1000°C en concentraciones de hierro que van desde 0 a 0.0015 mol de Fe, cabe destacar que para este método se realizó una calcinación de los polvos a 800°C durante 2 horas previo al sinterizado. A pesar de los buenos resultados en cuanto a la densificación a baja temperatura que ofrece este estudio, no se hacen más análisis en cuanto a sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas por lo que limita el panorama para analizar más al respecto sobre el dopaje con hierro.

Otro de los estudios que respalda los beneficios del dopaje con hierro para la densificación del BNT es el que realiza Muhammed et al., 2020, que mediante el método de síntesis en estado sólido y una temperatura de sinterización de 900°C con la fórmula de dopaje $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ con valores de $x = 0, 0.025, 0.0375, 0.050, 0.070$ y 0.100 , logra identificar mediante un refinamiento Rietveld una estructura perovskita pseudocúbica (Pm-3m) además de un incremento en la longitud de las celdas unitarias a medida que incrementa el contenido de dopaje, realiza además análisis MEB-SEM que ayudan a identificar que al aumentar el contenido de hierro se incrementa el tamaño del grano, concluyendo que el contenido de hierro promueve los mecanismos de difusión logrando disminuir la temperatura de sinterizado. Por último se realizan

mediciones en sus propiedades dieléctricas, concluyendo que el contenido de hierro disminuye la polarización remanente y el campo coercitivo, afectando así las propiedades ferroeléctricas deseables en el BNT, sin embargo también rescata puntos positivos dado que a una concentración de $x=0.07$ mol, a temperatura ambiente se obtienen valores de permitividad relativa altos $\epsilon' = 1050$ a una frecuencia de 1 kHz y un factor de pérdida ($\tan \delta$) de 0.006 en una concentración de $x = 0.1$ a una frecuencia aplicada de 300 kHz.

Por último Jyotsna et al., 2022 realiza por medio del método de autocombustión sol-gel el dopaje de BNT con Fe^{3+} mediante la fórmula $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en una concentración de $x=0.02$ y una sinterización a 1100°C , entre los resultados más relevantes se muestra una disminución en la permitividad relativa de BNT dopado y un incremento del factor de pérdida $\tan \delta$ a altas frecuencias, los análisis DRX muestran la formación de la fase romboédrica R3c sin embargo en la muestra dopada se puede apreciar la aparición de un pico no identificado, lo que se puede interpretar como la formación de una fase secundaria que el autor no reconoce. El análisis MEB revela una distribución y tamaño de partícula homogéneos.

1.2 Planteamiento del problema.

Actualmente, los cerámicos piezoeléctricos más eficientes para la conversión de una tensión mecánica a una señal eléctrica y viceversa, son los basados en el titanato zirconato de plomo, con fórmula general $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) comúnmente conocido como PZT. Este material presenta características ferroeléctricas a temperatura ambiente, lo que significa que se polariza cuando se expone a un campo eléctrico externo, mostrando una elevada permitividad relativa y una notable capacidad de polarización eléctrica mostrando valores de alrededor de $35.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $64.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $171.4 \text{ kV}/\text{cm}$, para polarización remanente, polarización de saturación y campo coercitivo, respectivamente (Delgado et al., 2006). Además, su elevado coeficiente piezoeléctrico d_{33} puede variar en un amplio rango, que va desde los 100 hasta los 500 pC/N (Jardiel et al., 2002). Dadas estas características, el PZT es ampliamente utilizado

en diversos dispositivos como sensores, transductores, dispositivos ultrasónicos, generadores de energía, equipos de sonido, etc. No obstante, a pesar de sus notables propiedades piezoeléctricas y su extenso uso, estos materiales presentan un gran inconveniente, debido a su elevado contenido en plomo (Pb) el cual tiene efectos adversos para la salud humana y resulta sumamente contaminante para el medio ambiente (Rodríguez Rey et al., 2016).

Para solucionar esta problemática se han investigado numerosos sistemas cerámicos libres de Pb como el niobato de litio (LiNbO_3), el óxido de zinc (ZnO), el titanato de bario (BaTiO_3), hasta el fluoruro de polivinilideno (PVDF) (Mahapatra et al., 2021), destacando entre todos, el bismuto sodio titanato, con fórmula química $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), el cual es un cerámico avanzado de estructura perovskita distorsionada debido a la disposición de sus átomos que se encuentran distribuidos en una estructura rombohedral con grupo espacial $R3c$. Este cerámico presenta notables propiedades y características únicas como una alta temperatura de Curie ferroeléctrica ($\sim 350^\circ\text{C}$), los precursores para su síntesis son de fácil adquisición y no tóxicos, exhibe altos valores de polarización $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, y de acuerdo a diferentes trabajos es posible alcanzar un coeficiente piezoeléctrico de hasta $100 \text{ pC}/\text{N}$ (Wu, 2018).

A pesar de las ventajas mencionadas anteriormente, el BNT presenta desafíos significativos tales como un coeficiente piezoeléctrico bajo en comparación al PZT. Además, el procesamiento del BNT requiere temperaturas elevadas para lograr una alta densidad. Estas condiciones incrementan los costos de producción, además de que componentes esenciales en la estequiometría del BNT como el sodio y el bismuto son susceptibles a evaporarse debido a que presentan puntos de volatilización por debajo de los 800°C , lo que significa que su pérdida tiene un impacto negativo en las propiedades eléctricas del material (Montero, 2016), lo cual debe motivar a realizar las modificaciones de estructura cristalina, en el método de procesamiento o incluso en la composición química, para promover una mejora en sus propiedades. Adicionalmente, para la síntesis del BNT suficientemente denso, son necesarias temperaturas de sinterización superiores a los 1200°C con elevados tiempos, lo cual encarece mucho su procesamiento, además de ser perjudicial sobre las propiedades piezoeléctricas, debido a que la temperatura de volatilización de los precursores se encuentra por

debajo de los 900°C, los elementos al volatilizarse se desprenden de la estructura creado vacancias dentro del sistema, este efecto tiene como consecuencia el aumento de la conductividad debido a que la corriente fluye sin tanto impedimento a través de estas vacancias, resultando finalmente en un empobrecimiento en las propiedades piezoeléctricas.

Para solventar las problemáticas mencionadas anteriormente, se propone en este trabajo de investigación realizar una sustitución de posiciones de Ti^{4+} por Fe^{3+} con el fin de fomentar una disminución de la temperatura de sinterización por formación de solución sólida, esto debido a que la implementación de un elemento dopante contribuye a la difusión de los átomos lo que en consecuencia promueve la densificación del material implementando una menor temperatura. Al ser Fe^{3+} el elemento dopante se espera que afecte sobre su polarización eléctrica espontánea, la conductividad eléctrica y la polarización magnética, debido a que se introducirá en la estructura cristalina un catión magnético, con diferente carga a la del titanio con lo cual, si se logra el objetivo de este trabajo, se sintetizaría un material con buenas propiedades piezoeléctricas, amigable con el medio ambiente y empleando menor energía para su procesamiento lo cual se traduce en un menor costo de procesamiento.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Disminuir la temperatura de sinterización de $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) mediante la sustitución de posiciones de Ti^{4+} con diferentes concentraciones del dopante Fe^{3+} , empleando para su síntesis la molienda de alta energía y evaluar su efecto sobre las propiedades eléctricas y magnéticas, para disponer de cerámicos piezoeléctricos libres de plomo sinterizados a baja temperatura.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar la estequiometría para la síntesis de los polvos.
- Evaluar la estructura cristalina, de las muestras obtenidas mediante caracterización por difracción de rayos X.

- Evaluar la densidad de las muestras obtenidas de BNT dopado con Fe^{3+} a través del proceso de síntesis a baja temperatura, y comparar estos valores con las densidades de muestras sintetizadas por métodos tradicionales a temperaturas elevadas.
- Caracterizar las propiedades dieléctricas de las muestras a temperatura ambiente.
- Caracterizar las propiedades dieléctricas de las muestras a temperatura ambiente y variando la temperatura hasta los 400°C .
- Evaluar las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas mediante magnetometría de muestra vibrante.

1.4 Hipótesis

En este trabajo de investigación, se busca sintetizar el cerámico $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT), mediante molienda de alta energía y sinterizado a baja temperatura, se busca sinterizar a temperaturas inferiores a 900°C . Esta reducción se facilitará mediante la sustitución de los iones Ti^{4+} por Fe^{3+} , lo que permitirá alcanzar densidades y propiedades dieléctricas comparables a las del material sinterizado a 1200°C . Esta estrategia se fundamenta en que el Fe^{3+} puede formar una solución sólida completa con el BNT, reduciendo la energía de difusión al incorporarse en los sitios de Ti^{4+} de la estructura cristalina, gracias a la similitud entre sus radios iónicos. Así, se obtendrá $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ (con valores de $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15), que mantendrá la estabilidad de la estructura romboédrica, así como sus propiedades dieléctricas del BNT procesado a mayor temperatura.

Capítulo II. Marco teórico

2.1 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos constituyen una parte esencial del universo de los materiales, su estructura y composición química permiten que tengan propiedades y aplicaciones únicas dentro de la fabricación de las tecnologías más recientes.

No existe una definición exacta o precisa sobre lo que puede catalogarse como un material cerámico, sin embargo, una definición aceptable que puede englobar a los cerámicos es que son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen átomos metálicos y no metálicos. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con alto punto de fusión, tienen bajas conductividades tanto eléctrica como térmica, una buena estabilidad química y térmica, además de una elevada resistencia a la compresión (Askeland, 1998).

La palabra cerámica se deriva de la palabra griega *keramos*, que significa alfarería. Sin embargo, los cerámicos conllevan un espectro mucho más grande de tipos de materiales y usos (Newell, 2010). Los materiales cerámicos, a su vez, se pueden dividir en dos grupos: los materiales cerámicos tradicionales y los materiales cerámicos de ingeniería. Distintivamente, la cerámica tradicional está hecha de tres componentes básicos: arcilla, sílice (sílex) y feldespato. Ejemplos de cerámicas tradicionales son los vidrios, ladrillos y azulejos que se usan en industrias de la construcción, y la porcelana eléctrica que se utiliza en la industria eléctrica. Las cerámicas de ingeniería, en cambio, consisten típicamente en compuestos puros o casi puros como óxido de aluminio (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si_3N_4) (Smith, 2006).

2.1.1 Clasificación y propiedades

Como se mencionó anteriormente los materiales cerámicos tienen diferentes clasificaciones, la más utilizada es la clasificación que los divide en materiales cerámicos tradicionales y materiales cerámicos avanzados o de ingeniería, sin embargo, existe una clasificación más completa que divide a los materiales cerámicos según su aplicación, los vidrios, productos de arcillas, refractarios, abrasivos, cementos y cerámicas avanzadas. A su vez las técnicas más importantes para la producción de

cerámicos se dividen en 3 categorías principalmente: procesos de conformado del vidrio; donde se pueden apreciar procesos como el prensado, soplado, estirado y conformado, procesos de conformado de partículas; donde se pueden apreciar procesos tales como el prensado de polvos uniaxial, en caliente e isotáctico, el conformado hidropultrástico y el moldeo en barbotina, y finalmente la cementación (Callister, 1995).

Entre las muchas aplicaciones que tienen los cerámicos, a nivel industrial han servido para herramientas como sellos, válvulas, intercambiadores de calor, troqueles para perfilar metales, motores adiabáticos diésel, turbinas de gas, productos médicos, herramientas de corte, etc. (Smith, 2006).

Las aplicaciones de los cerámicos avanzados también pueden llevar una clasificación de acuerdo con las propiedades involucradas, como puede ser los cerámicos aplicados en rangos de temperatura muy elevados, involucrando su resistencia al choque térmico, el ataque al metal fundido y la erosión. Las altas temperaturas de trabajo de los cerámicos los hacen una excelente opción para involucrarlos como materiales refractarios, en la producción de vidrio, en la refinación de petróleo y en la conversión de energía, sin contar el gran papel que tienen en la industria aeroespacial.

Por sus propiedades ópticas son ampliamente utilizados como ventanas, contenedores, fibras ópticas, lentes de protección; por sus propiedades eléctricas son usados como aislantes, dieléctricos en aplicaciones ferroeléctricas, piezoeléctricas y como capacitores; por sus propiedades magnéticas son utilizados como ferritas duras y blandas, imanes compuestos; por sus aplicaciones médicas son utilizados como implantes dentales, implantes de cadera, reparaciones oculares, reparaciones en el oído, prótesis, en tratamientos de cáncer etc.; otras aplicaciones también incluyen la implementación de cerámicos como herramientas de corte por su resistencia a la abrasión, componentes de motor térmico, encendedores, celdas de combustible, conversor catalítico etc. (Richerson & Lee, 2018).

2.1.2 Estructura cristalina

Para entender de mejor manera lo que es una estructura cristalina partimos de 3 principales ordenamientos dentro de la estructura del material: materiales sin orden atómico, materiales de corto alcance y materiales de largo alcance. Los materiales sin orden atómico suelen llamarse materiales amorfos y no presentan ningún arreglo u orden por el cual puedan identificarse, un ejemplo de materiales amorfos son una gran cantidad de polímeros, los vidrios tradicionales y los gases; los materiales con orden de corto alcance son aquellos que tienen un cierto nivel de ordenamiento por el cual solo llega a formar moléculas pequeñas o muy escasos cristales en la estructura; finalmente los materiales con un orden de largo alcance son aquellos en los cuales se pueden formar cristales grandes y definidos, a este tipo de materiales se les suele llamar materiales cristalinos, ya que presentan un arreglo de sus átomos completamente definido por toda la estructura del material, algunos ejemplos de estos tipos de materiales suelen ser los metales, aleaciones, algunos polímeros y diversos cerámicos (Smith, 2006).

Existen diferentes tipos de estructuras cristalinas en la cuales se pueden presentar los iones en un material cerámico. En las cerámicas podremos encontrar estructuras cristalinas simples y complejas, dentro de todas las estructuras cristalinas podemos encontrar la estructura cristalina del cloruro de cesio, estructura cristalina de cloruro de sodio, estructura cristalina de blenda de zinc, estructura cristalina de fluoruro de calcio, estructura cristalina de la antifluorita, estructura cristalina de corindón, estructura cristalina del espinel y estructura cristalina tipo perovskita. La estructura del cerámico dependerá del enlace atómico del compuesto, el enlace atómico es una mezcla de enlaces iónicos y covalentes. Los valores aproximados de los porcentajes del carácter iónico y covalente de los enlaces entre los átomos de estos compuestos se pueden obtener considerando las diferencias de la electronegatividad entre los diferentes tipos de átomos en los compuestos y usando la ecuación de Pauling para el porcentaje de carácter iónico. Por otra parte, el empaquetamiento iónico en la estructura cristalina depende de dos factores principalmente, el tamaño de los iones y el equilibrio electrostático que hay entre los iones, ya que, la estructura siempre busca acomodarse de la forma más estable posible. Otro factor por tomar en cuenta para la

estructura cristalina es el número de coordinación, este representa el número de aniones más cercanos que rodean un catión central dentro de una celda unitaria (Smith, 2006).

Todas las estructuras mencionadas anteriormente se pueden reducir a los arreglos presentados en las redes de Bravais, las cuales nos indican de manera simple la disposición de los átomos/iones para acomodarse en la estructura del material. Estas redes de Bravais se pueden clasificar en 7 sistemas cristalinos como se muestra en la figura 2.

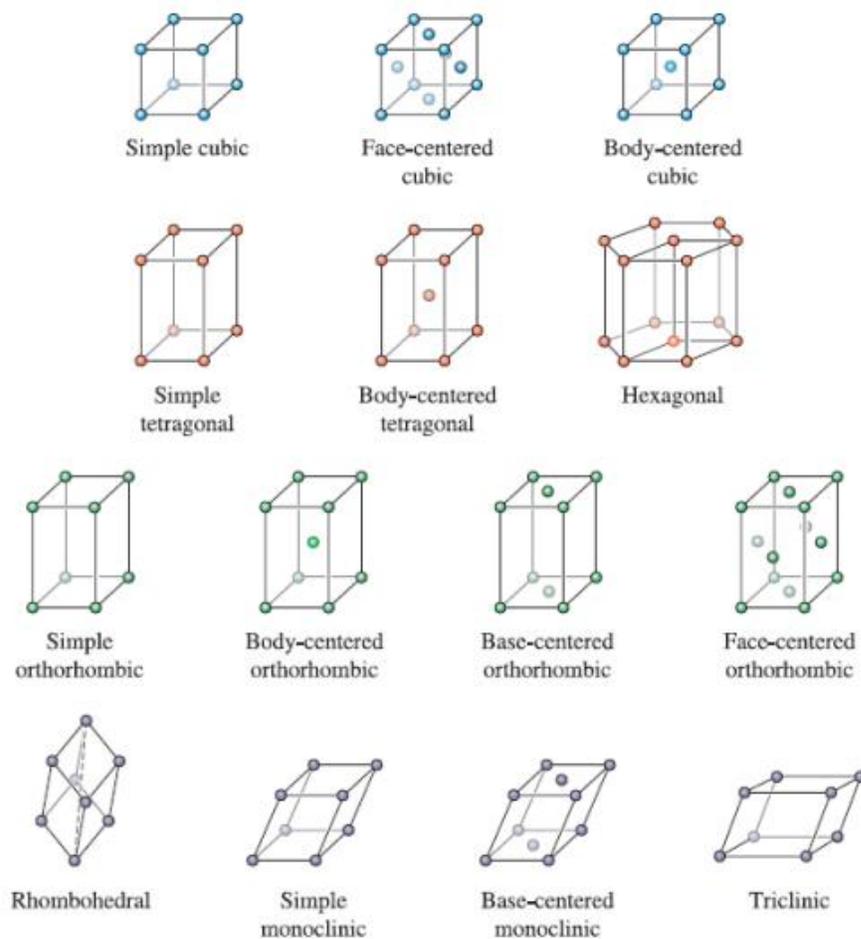


Figura 2 Redes de Bravais. Imagen extraída de Askeland, 1998

2.1.3 Estructura cristalina tipo perovskita

El mineral perovskita fue identificado por primera vez en 1839 en los montes Urales de Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose. Su nombre se atribuye en honor al destacado dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievich Perovski. En la naturaleza, se encuentran solo algunos compuestos que poseen la estructura característica de la perovskita, tales como: Latrapita ($\text{Ca} [\text{Fe}, \text{Nb}]\text{O}_3$), Loparita ($[\text{Na}, \text{Ce}]\text{TiO}_3$), Luesita (NaNbO_3), Macedonita (PbTiO_3), Titanato de calcio (CaTiO_3) y Tausonita (SrTiO_3).

La estructura perovskita puede resultar compleja debido a la inclinación de los octaedros y al ordenamiento de los elementos en los sitios A y B. Desde el punto de vista cristalográfico, pertenece a la familia ternaria con una fórmula general de ABX_3 . Esta estructura se compone de un empaquetamiento denso de aniones X, preferentemente oxígeno, con dos tipos de sitios: uno con coordinación 6 y otro con coordinación 8 o 12 como se muestra en la figura 3 (Alvarado Flores, 2017).

En los sitios hexagonales, pueden alojarse cationes de tamaños pequeños con estados de oxidación que van desde uno hasta seis, mientras que en los sitios con coordinación 6 o 12, pueden ubicarse cationes de mayor tamaño con una, dos o tres valencias. A pesar de esta diversidad, los compuestos resultantes con estructura de perovskita exhiben una alta estabilidad (factor de Goldschmidt= $0.77 \leq t \leq 1.00$), manteniendo inalterada su estructura básica. Además, las valencias, estequiometría y vacancias pueden variar considerablemente, ofreciendo una amplia variedad de fórmulas químicas, propiedades y aplicaciones (Alvarado Flores, 2017).

En la coordinación octaédrica cúbica, cada catión A está rodeado por 12 aniones X, mientras que cada catión B está rodeado por 6 aniones X. Cada anión X, a su vez, está rodeado por 2 cationes del sitio B y 4 del sitio A. Los cationes más grandes, A, junto con los átomos de oxígeno, forman una red cúbica de cara centrada (FCC). Los cationes más pequeños, B, ocupan los sitios octaédricos en la red FCC y están rodeados únicamente por iones X. Estos cationes B se sitúan en las esquinas compartidas con los octaedros y comparten caras con los dodecaedros que rodean a

los cationes A. La separación entre los cationes A y B se realiza mediante iones X (Alvarado Flores, 2017).

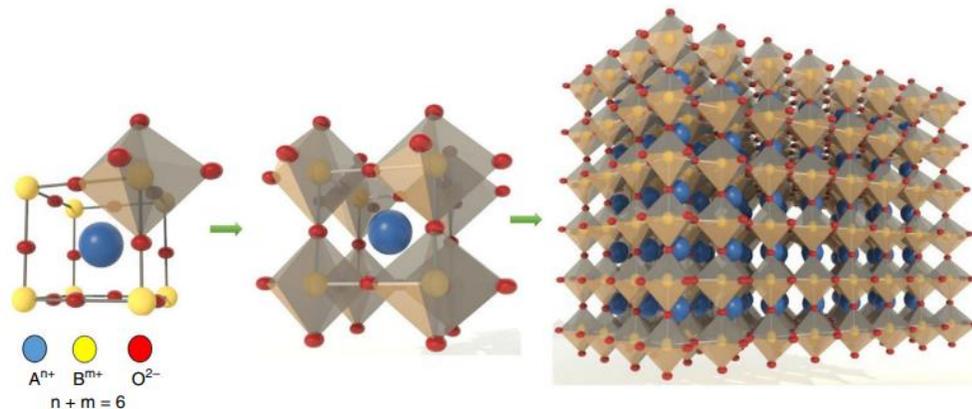


Figura 3 Estructura cúbica de la perovskita. Imagen extraída de Alvarado Flores, 2017.

2.2 Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que son capaces de retener una carga eléctrica después de haber sido expuestos a un campo eléctrico, las estructuras cristalinas de los materiales ferroeléctricos no tienen simetría centro-simétrica, lo que significa que tienen una disposición asimétrica de los átomos o iones en su red cristalina. Esto permite que los dipolos eléctricos se alineen espontáneamente y se mantengan incluso después de retirar el campo eléctrico externo. Otra característica de los materiales ferroeléctricos es que muestran un ciclo de histéresis en el cual se registra una polarización de saturación, esto quiere decir que no hay una relación de proporcionalidad directa entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. También cabe mencionar que la ferroelectricidad puede desaparecer al elevarse y rebasar una temperatura crítica, a esta temperatura se le conoce como temperatura de Curie ferroeléctrica, en donde al sobre pasarla el material se vuelve paraeléctrico (Kittel, 2005).

2.2.1 Materiales dieléctricos

Los materiales dieléctricos son aquellos que exhiben una baja conductividad eléctrica, o, dicho de otra manera, tiene una alta resistividad, por lo que también se les denominan como materiales aislantes. Existen 4 propiedades importantes que se evalúan en los

materiales dieléctricos, la permitividad relativa, la resistencia a la ruptura eléctrica, las pérdidas dieléctricas y la conductividad (Smith, 2006).

La permitividad se relaciona con la capacitancia del material, la capacitancia involucra un factor geométrico y un factor material, el factor material se refiere a una propiedad intrínseca del material denominado permitividad relativa, la permitividad relativa indica la capacidad de un material para almacenar energía eléctrica, esta a su vez se determina mediante la relación que existe entre la permitividad del material y la permitividad en el vacío. Por esta razón los materiales capacitores más eficientes son los que tienen mayores valores de permitividad relativa (Schaffer, 1999).

La resistencia a la ruptura eléctrica, o resistencia dieléctrica, se refiere a la capacidad de un material para retener el flujo de energía eléctrica a un determinado voltaje. Esta suele medirse en V/mm o kV/mm y muestra el campo eléctrico máximo que puede soportar un material dieléctrico antes de sufrir una ruptura eléctrica. En caso de que el campo eléctrico supere el valor de su resistencia dieléctrica el material empezara a permitir el flujo de electrones por lo que el material dieléctrico dejara de cumplir su función (Smith, 2006).

Las pérdidas dieléctricas se refieren a la energía perdida en forma de calor en un capacitor en un circuito de corriente alterna. Las pérdidas dieléctricas se producen principalmente por el movimiento de portadores de carga que a su vez dependen de la conductividad del material, además la orientación de los dipolos por el efecto del cambio de frecuencia requiere de energía. Las pérdidas dieléctricas dependen en gran medida de la temperatura a la cual se realice la prueba y de la frecuencia aplicada. Se puede representar el factor de disipación de energía mediante la ecuación 1. (Materiales Dieléctricos, 2015).

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon'} \quad \text{ec. 1}$$

Donde σ representa la conductividad, ω la frecuencia y ϵ' la permitividad relativa.

Finalmente la conductividad es un fenómeno por el cual un material es capaz de conducir energía eléctrica, esto se ve directamente relacionado por los portadores de carga del material, para un material metálico los portadores de carga son

principalmente los electrones de valencia de los átomos que componen el material, para un material con enlaces covalentes, el mecanismo funciona a través del rompimiento de estos enlaces covalentes para así tener electrones libres que funcionen como portadores de carga, en los materiales con enlaces iónicos el mecanismo es diferente, ya que los portadores de carga serán principalmente los iones del material, sin embargo en materiales iónicos sólidos no habrá una movilidad de carga, debido a la neutralidad de la red iónica, solamente en un material iónico en estado líquido será posible la movilidad de los iones y por tanto la conductividad del material (García Romero & Monasterio Guisasola, 2018).

2.3 Materiales piezoeléctricos

2.3.1 Generalidades y aplicaciones

Los materiales piezoeléctricos son aquellos que tienen la capacidad de polarizarse eléctricamente al aplicarles una fuerza de tensión o compresión, como se muestra en la figura 4. Cuando el esfuerzo de compresión aplicado es proporcional al momento eléctrico hablamos de efecto piezoeléctrico directo, mientras que, si al introducir un campo eléctrico el material sufre una deformación en su estructura cristalina, entonces se refiere a efecto piezoeléctrico inverso (Gutiérrez Melero, 2010). El fenómeno de la piezoelectricidad puede apreciarse en 20 de las 32 estructuras cristalinas que existen, hablamos de aquellas estructuras que no presentan un centro de simetría (Castro Noguera, 2018). Con centro de simetría se hace referencia al punto interior de un cristal que divide en dos partes iguales a todo segmento rectilíneo que pase por él y esté limitado por la superficie del cristal mientras que el eje de simetría es toda línea que, tomada como eje de rotación, hace que el cristal coincida consigo mismo dos o más veces en una vuelta. Según el número de coincidencias los ejes pueden ser binarios, ternarios, cuaternarios o senarios (Castellanos, 2013.).

Materiales como el cuarzo, la turmalita, la blenda, el ácido tartárico, el azúcar de caña, la sal de Rochelle y en otros cristales fueron los primeros en ser detectados con este efecto (Castellanos, 2013.).

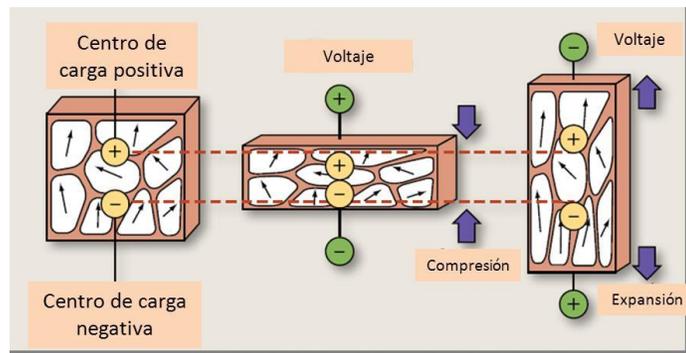


Figura 4 Efecto piezoeléctrico. Imagen extraída de Ferrer Roca et al., 2017.

2.3.2 Materiales piezoeléctricos a base de plomo (PZT)

Dentro de una amplia variedad de materiales piezoeléctricos existe una especie sobresaliente, los piezoeléctricos a base de plomo, más concretamente el titanato zirconato de plomo o como mejor se le conoce PZT, este material es ampliamente usado en la industria gracias a que presenta una estructura cristalina tetragonal, la cual es considerada una estructura anisotrópica, (Cúpich Rodríguez & Elizondo Garza, 2000), esto le permite tener propiedades excepcionales en comparación a otros materiales piezoeléctricos llegando a tener un coeficiente piezoeléctrico d_{33} de 500-600 pC/N, propiedades dieléctricas con valores de permitividad relativa de alrededor de 2000, una alta polarización remanente de entre 30 y 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una temperatura de Curie de 385°C (Mahapatra et al., 2021), (Martín et al., 2018) y (Jardiel et al., 2002). Gracias a estas propiedades inigualables el PZT prevalece respecto a los demás materiales piezoeléctricos.

2.3.3 Inconvenientes del PZT

A pesar de las destacadas propiedades del PZT, su elevado contenido de plomo lo cataloga como un material altamente perjudicial durante su proceso de fabricación y al llegar al final de su ciclo de vida (Rodríguez Rey et al., 2016). Dada esta problemática, surge la imperante necesidad de desarrollar materiales piezoeléctricos que prescindan del plomo y que aspiren a igualar las propiedades piezoeléctricas del PZT, con el objetivo de posibilitar una sustitución significativa en las aplicaciones en las que comúnmente se emplea el PZT (Castro Noguera, 2018).

2.4 Materiales piezoeléctricos libres de plomo

En la búsqueda de desarrollar materiales piezoeléctricos libres de plomo, por las razones comentadas anteriormente, han surgido varios materiales con aceptables propiedades piezoeléctricas, entre los que destacan el óxido de zinc (ZnO), niobato de litio (LiNbO₃), titanato de bario (BaTiO₃), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el bismuto sodio titanato (Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃) (Mahapatra et al., 2021).

Este último ha sobresalido debido a sus excelentes propiedades y su relativo bajo costo de producción.

2.5 Bismuto sodio titanato Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃

El bismuto sodio titanato (Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃) exhibe una estructura tipo perovskita distorsionada con formula ABX₃, una estructura romboédrica y pertenece al grupo espacial R3c a temperatura ambiente, (Revelo Castro et al., 2020).

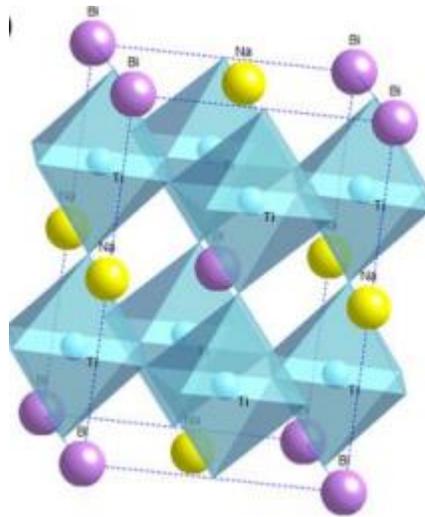


Figura 5 Celda unitaria de BNT. Imagen extraída de Zhu et al., 2023

Como se muestra en la figura 5 los átomos en los sitios A los ocupan los cationes de Na⁺ y Bi³⁺ mientras que los del sitio B los ocupan los cationes de Ti⁴⁺, los iones de oxígeno se posicionan en el centro de las caras para formar un octaedro (Zhu et al., 2023).

2.5.1 Propiedades del BNT

En cuanto a las propiedades de interés, el BNT presume de ser un material ferroeléctrico con comportamiento piezoeléctrico, con una alta polarización remanente ($47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), una permitividad relativa alta ($\epsilon' = 1200$) en comparación a otros materiales piezoeléctricos libres de plomo (Mahapatra et al., 2021), así como una alta temperatura de Curie de 370°C (Halim et al., 2016).

Zhou et al., 2021 reporta que el comportamiento ferroeléctrico del BNT proviene de su estructura cristalina, donde los cationes Bi^{3+} y Na^+ ocupan el sitio A en una estructura de tipo ABO_3 . A temperatura ambiente, el BNT exhibe ferroelectricidad y presenta picos dieléctricos difusos en el espectro temperatura-dieléctrico. Se considera que la estructura del BNT a temperatura ambiente tiene una simetría romboédrica con grupo espacial $R3c$, con inclinación octaédrica $a^- a^- a^-$ antifásica y desplazamiento paralelo de los cationes $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$ y Ti^{4+} a lo largo de $[1\ 1\ 1]$ PC. Sin embargo, existen controversias sobre la identidad de fase real entre $200\text{--}320^\circ\text{C}$ y la existencia de una fase antiferroeléctrica (AFE). Algunos estudios sugieren la coexistencia de fases rómbicas y tetragonales, mientras que otros proponen la presencia de una fase intermedia ortorrómbica. El proceso de transición de fase del BNT es complejo, con múltiples fases y transiciones, lo que contribuye a su comportamiento ferroeléctrico.

Por otro lado, Zhou et al., 2021 menciona que el comportamiento “relaxor” del BNT se atribuye a las heterogeneidades estructurales locales y a las tensiones existentes en su estructura cristalina. A temperaturas específicas, el BNT muestra un comportamiento relaxor, donde la transición de fase entre las fases rómbica y tetragonal es un proceso difuso. La existencia de una fase intermedia modulada también contribuye al comportamiento relaxor del BNT. Este comportamiento se manifiesta en la aparición de picos dieléctricos difusos y en bucles P-E pellizcados, en lugar de una transición de fase nítida y un bucle P-E completo, como se esperaría en un ferroeléctrico clásico.

Gracias a estas propiedades encuentran aplicaciones prácticas en sensores, actuadores y condensadores dieléctricos. Además, se ha investigado el potencial de las cerámicas basadas en BNT en áreas como la electrocalórica, la conducción de iones de óxido y la luminiscencia (X. Zhou et al., 2021).

2.5.3 Limitantes del BNT

Aunque la investigación orientada a modificar las propiedades de las composiciones basadas en BNT constituye un área de interés crucial, la atención dedicada a su evaluación desde la perspectiva de las cerámicas y el proceso de fabricación ha sido relativamente limitada (Dunce et al., 2021). Este hecho puede atribuirse, en parte, a las exigentes condiciones de sinterización asociadas a elevadas temperaturas, las cuales, si bien resultan esenciales para la consolidación efectiva de las cerámicas, también generan desafíos económicos considerables.

En particular, los óxidos precursores del BNT, especialmente el sodio y bismuto, experimentan procesos de volatilización durante las etapas de sinterización a temperaturas elevadas. Este fenómeno, si bien es crítico para la formación estructural deseada de las cerámicas, introduce complejidades en el proceso de síntesis. La volatilización de estos elementos es propensa a generar deficiencias en la homogeneidad composicional, como las vacancias, afectando así la consistencia y reproducibilidad de las propiedades informadas sobre el BNT (Dunce et al., 2021).

Por ende, se destaca la necesidad de una atención más detenida en la caracterización de las cerámicas BNT desde su fase de producción, considerando no solo las propiedades finales, sino también las transformaciones y fenómenos inherentes a las etapas intermedias del proceso de síntesis. Este enfoque permite una comprensión más completa de los factores que contribuyen a las variaciones en las propiedades y facilita estrategias más efectivas para la optimización de la síntesis y aplicación de este material prometedor en diversas áreas tecnológicas.

2.6 Dopaje y sus efectos

El dopaje es un proceso mediante el cual se introducen impurezas intencionales en la estructura cristalina de un material para alterar sus propiedades físicas, químicas o eléctricas. Este proceso es común en la fabricación de materiales semiconductores, cerámicas y compuestos para mejorar o modificar sus características (Connor, 2020).

Profundizando en esta estrategia, el dopaje consiste en añadir iones de una especie atómica diferente, ya sea de valencia similar (dopaje isovalente) o diferente (dopaje aliovalente) a los presentes en el material objetivo. En el caso de las cerámicas

ferroeléctricas la cantidad de dopante suele oscilar entre 0.1 mol % y 2.5 mol % (Schmitt, 2013).

El dopaje puede tener varios efectos en los materiales, dependiendo del tipo y la cantidad de impurezas introducidas. Algunos de los efectos principales es la modificación de la conductividad eléctrica, las propiedades magnéticas y ópticas del material a través de la modificación de su estructura cristalina.

2.6.1 Dopaje en la estructura perovskita

Dada su habilidad para acomodar una significativa cantidad estequiométrica de vacancias de oxígeno, su estabilidad inherente y su carácter mixto iónico-electrónico, especialmente en cromitas, manganitas y titanatos, las perovskitas permiten el dopado con diversos iones que presentan diferentes estados de oxidación. Este proceso mejora la conductividad y la actividad catalítica de estos materiales. Es en este contexto que las perovskitas han ganado una notable importancia, especialmente en su aplicación en el campo de la electrónica de baja potencia y la computación neuromórfica. Debido a su capacidad para cambiar de estado rápidamente y de manera eficiente bajo la influencia de campos eléctricos externos, en la creación de dispositivos de conmutación y memoria que son fundamentales para el desarrollo de computadoras más rápidas y eficientes energéticamente (Alvarado Flores, 2017).

2.6.1.1 Dopaje en los sitios A

De acuerdo con Montero, 2016, en relación con el BNT, la introducción de dopantes en la posición A de la perovskita emerge como una estrategia destacada para mejorar las propiedades funcionales de cerámicas ferroeléctricas y piezoeléctricas, buscando obtener materiales con rendimientos optimizados. La sustitución en la posición A, específicamente mediante dopantes de tipo dador, implica la incorporación de cationes con mayor número de oxidación, induciendo modificaciones significativas en el comportamiento eléctrico del material mediante la generación de vacantes catiónicas. Este fenómeno, caracterizado por la creación de vacantes catiónicas, facilita el movimiento de las paredes de dominio, una observación particularmente destacada en cerámicas basadas en el PZT y BNT-BaTiO₃.

La elección específica de dopantes de tipo dador, como diferentes lantánidos (p. ej., Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+} y Y^{3+}), ha sido crucial en la mejora de las propiedades funcionales de cerámicas ferroeléctricas libres de plomo, especialmente en el caso de los materiales basados en el BNT-BT.

2.6.1.2 Dopaje en los sitios B

Con respecto a los sitios B, se ha observado que la inclusión de iones complejos como el $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ y el $(\text{Nd}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})^{4+}$ sustituyen al Ti^{4+} en el BNT. Los cerámicos modificados con $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ muestran una estructura de perovskita pura mediante un método de calcinación de dos pasos, sin embargo, se observa un comportamiento de transición de fase difusa más pronunciado. Por otro lado, la cantidad adecuada de dopaje con $(\text{Nd}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})^{4+}$ puede reducir ligeramente la P_r ($34.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y la E_c ($64.9 \text{ kV}/\text{cm}$) (C. R. Zhou & Liu, 2008).

Además, en estudios realizados por Shi et al., 2019 se exploró el diseño de vacancias de Ti^{4+} en el sitio B para fabricar cerámicos de $\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5-x}\text{Ti}_{1-0.5x}\text{O}_3$. En estos cerámicos, se observó una disminución notable de la temperatura de transición depolarizante (T_d), pasando de 170°C a 65°C . Además, la temperatura correspondiente al máximo de P_r se redujo de 180°C a 100°C .

Montero, 2016, los resultados destacan que diferentes metales de transición dopantes generan desplazamientos en los picos principales del patrón del difractograma de rayos x, evidenciando la sensibilidad del material a la naturaleza del dopante. La elección del metal dopante influye en la estructura y la microestructura, manifestándose en granos cuboidales predominantes y un incremento notable en el tamaño de grano, especialmente con manganeso y zinc. La adición de metales de transición resulta en un aumento de la permitividad relativa y desplazamientos en las transiciones de fase, con estabilidad a temperatura ambiente, particularmente en la cerámica dopada con manganeso. Las pérdidas dieléctricas se mantienen bajas a temperatura ambiente, pero aumentan cerca del máximo de permitividad, destacando cambios en la polarización con temperatura y la transición de comportamiento ferroeléctrico a antiferroeléctrico. El dopaje con Fe^{3+} aumenta la polarización remanente y el campo coercitivo. Manganeso y zinc generan ciclos ferroeléctricos no saturados y elevada polarización remanente, posiblemente atribuible a la presencia de vacantes aniónicas.

La investigación realizada por Muhammed et al., 2020 revela que el ion Fe^{3+} se emplea como sustituto del ion Ti^{4+} en las cerámicas de $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-0.5x}$, lo cual conduce a una reducción efectiva de la temperatura de sinterización, pasando de $1075^{\circ}C$ a $900^{\circ}C$. Como resultado, tanto la polarización remanente (P_r) como la coercitividad eléctrica (E_c) experimentan una disminución, alcanzando valores de $1.18 \mu C/cm^2$ y $21.92 kV/cm$ respectivamente. Además, se observa la formación de un lazo P-E alargado como consecuencia de este proceso.

Finalmente, es de resaltar que la introducción de metales de transición modifica significativamente la estructura, microestructura y propiedades funcionales, permitiendo la optimización controlada del tamaño de grano y las características dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas.

2.7 Métodos de síntesis

Según Richerson & Lee, 2018 dentro de los distintos métodos de síntesis de materiales cerámicos avanzados podemos encontrar una clasificación la cual divide los procesos en síntesis mecánica, síntesis química y mixta, los cuales se describen en la tabla 1.

Tabla 1 Clasificación de los métodos de síntesis para cerámicos avanzados

Mecánica	Química	Mixta
<ul style="list-style-type: none"> • Cribado • Elutriación • Clasificación por aire • Molienda por bolas • Molienda por vibración • Molienda por atrición • Turbomolienda • Molienda por energía fluida • Molienda por martillos • Trituración por rodillos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitación • Sol-gel • Mezcla líquida • Descomposición • Liofilización • Secado con queroseno caliente • Plasma • Láser • Hidrotérmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Calcinación • Lecho fluidizado • Horno rotatorio • Síntesis por combustión • Condensación por gas

Sin embargo, solo se profundizará en los que han sido, los más relevantes y utilizados en la síntesis de cerámicos semiconductores.

Síntesis en estado sólido

De acuerdo con (Alarcón, 2003) la síntesis en estado sólido emerge como el método preeminente para la confección de sólidos policristalinos, ya sea en forma de polvos o en la consolidación de sólidos mediante la reacción directa de una amalgama de materiales iniciales sólidos (reactivos). Además, enfatiza las siguientes consideraciones:

Selección de reactivos: Si los reactivos presentan propiedades higroscópicas, es imperativo llevar a cabo un tratamiento térmico preliminar antes del proceso de mezclado. Además, se requiere que los reactivos sean molidos hasta obtener la finura óptima. Asimismo, es crucial realizar cálculos estequiométricos de todos los óxidos precursores antes de iniciar el proceso.

Proceso de mezclado: Cuando se trata de muestras de pequeñas dimensiones (<20 μm), se recomienda emplear métodos manuales como el mortero y la mano. Este enfoque proporciona un control preciso y cuidadoso sobre la mezcla, asegurando una distribución uniforme de los componentes.

En el caso de cantidades más significativas de muestras, se aconseja la utilización de dispositivos mecánicos especializados, tales como molinos de bolas o mezcladoras. Estos equipos ofrecen una mayor eficiencia y consistencia en el proceso de mezcla, garantizando una homogeneidad adecuada en la combinación de los materiales. La elección entre métodos manuales y dispositivos mecánicos dependerá del tamaño de la muestra, así como de la precisión requerida en el resultado final.

Tipos de reactores (contenedores): La elección del tipo de reactor o contenedor es esencial en el proceso de síntesis, y se deben considerar diferentes opciones según las características específicas de la reacción. Algunas recomendaciones incluyen:

Reactores inertes a los reactivos: Para reacciones sensibles o propensas a interacciones no deseadas, se sugiere el uso de reactores inertes que minimicen la interferencia de los reactivos externos. Esta estrategia es crucial para garantizar la pureza y la reproducibilidad de la síntesis.

Otros reactores metálicos a bajas temperaturas: En situaciones donde se requieren condiciones de baja temperatura, el empleo de reactores metálicos específicos puede ser fundamental. Estos reactores ofrecen control sobre las condiciones térmicas y garantizan la estabilidad del proceso en rangos de temperatura más bajos.

Materiales inorgánicos refractarios basados en Alúmina, Zircona estabilizada, etc.: La elección de materiales refractarios, como alúmina y zircona estabilizada, es crucial en casos donde se enfrentan condiciones extremas de temperatura. Estos materiales proporcionan resistencia y estabilidad térmica, asegurando la integridad del reactor durante la síntesis. La selección cuidadosa de estos materiales contribuye significativamente a la calidad y durabilidad del proceso de síntesis.

Tratamiento térmico: El tratamiento térmico desempeña un papel crucial en la síntesis de materiales, y se deben tener en cuenta diversas consideraciones:

Dependencia de la forma en que se presentan los reactivos y su reactividad: La presentación física de los reactivos tiene un impacto directo en su reactividad. La forma en que se dispone o estructura los reactivos influye significativamente en la eficacia del proceso de tratamiento térmico.

Binomio temperatura y tiempo: El binomio temperatura y tiempo es esencial para lograr resultados óptimos en el tratamiento térmico. La selección adecuada de la temperatura y el tiempo de exposición es crucial para garantizar la transformación deseada de los materiales y la obtención de propiedades específicas.

Aumento de la velocidad de reacción mediante incremento de la temperatura: El aumento de la temperatura contribuye directamente a acelerar la velocidad de reacción. Este fenómeno es especialmente útil para procesos que requieren una respuesta rápida y eficiente. No obstante, es esencial equilibrar la temperatura para evitar reacciones no deseadas o pérdida de control en el proceso.

Estabilización de estados de oxidación de cationes mediante atmosferas controladas:

La utilización de atmosferas controladas durante el tratamiento térmico es fundamental para estabilizar los estados de oxidación de los cationes. Este enfoque garantiza la preservación de las características químicas esenciales de los materiales, proporcionando un entorno controlado para el desarrollo de la síntesis.

Sol-Gel

El término "sol-gel" es genérico y abarca una variedad de técnicas para lograr una composición de alta pureza con homogeneidad a nivel molecular. La preparación de un polvo mediante el enfoque sol-gel implica los siguientes pasos:

- Formar una dispersión estable (sol) de partículas con un diámetro inferior a 0.1 μm en un líquido.
- Mediante cambios en la concentración (evaporación de una porción del líquido), envejecimiento o adición de un electrolito adecuado, inducir la formación de enlaces tridimensionales tipo polímero en todo el sol para formar un gel.
- Evaporar el líquido restante del gel.
- Aumentar la temperatura para convertir el gel deshidratado en la composición cerámica.

La rigidez del gel evita la migración o segregación de átomos durante el secado y asegura la homogeneidad a nivel molecular. El polvo resultante tiene una alta área superficial y un tamaño de partícula pequeño, generalmente en el rango de 20-50 nm. Se han informado áreas superficiales tan altas como 500 m^2/g . Debido a la alta área superficial, el tamaño de partícula fino y la distribución homogénea de átomos, estos polvos derivados del sol-gel pueden densificarse a temperaturas más bajas que los polvos preparados por procesos mecánicos convencionales (Richerson & Lee, 2018).

Precipitación

La precipitación de sales solubles seguida de la descomposición térmica a óxido es un método ampliamente utilizado tanto para el dimensionamiento de partículas como para la purificación de cerámicas de óxido. También se han utilizado técnicas análogas en atmosferas controladas para producir polvos cerámicos no óxidos.

El proceso Bayer para la producción de Al_2O_3 a partir de bauxita se basa en una precipitación controlada. El hidróxido de aluminio en la bauxita se disuelve con sosa cáustica y se separa de las impurezas no solubles en la bauxita mediante filtración.

Luego, el trihidrato de aluminio se precipita cambiando el pH, controlando el tamaño de partícula resultante (Richerson & Lee, 2018).

Hidrotermal

La síntesis hidrotermal involucra la cristalización de una composición en un entorno de agua caliente y presión elevada. Las temperaturas típicas oscilan entre 100°C y 350°C (212°F a 630°F), con presiones de hasta 15 MPa (2175 psi). En estas condiciones, es factible producir una amplia gama de composiciones cerámicas puras con partículas finas. Los materiales de partida pueden ser óxidos, hidróxidos, sales, geles, compuestos orgánicos, ácidos y bases. Las condiciones pueden configurarse como oxidantes o reductoras, y el tamaño de las partículas se controla mediante factores como el tiempo de residencia, la temperatura y la presión. El polvo resultante está formado por cristales individuales de la composición final, sin necesidad de tratamientos térmicos ni procesos de molienda (Richerson & Lee, 2018).

Capitulo III. Desarrollo experimental

3.1 Diseño experimental

En la figura 6 se presenta el diagrama de flujo experimental que describe como se desarrolló la síntesis y caracterización del material

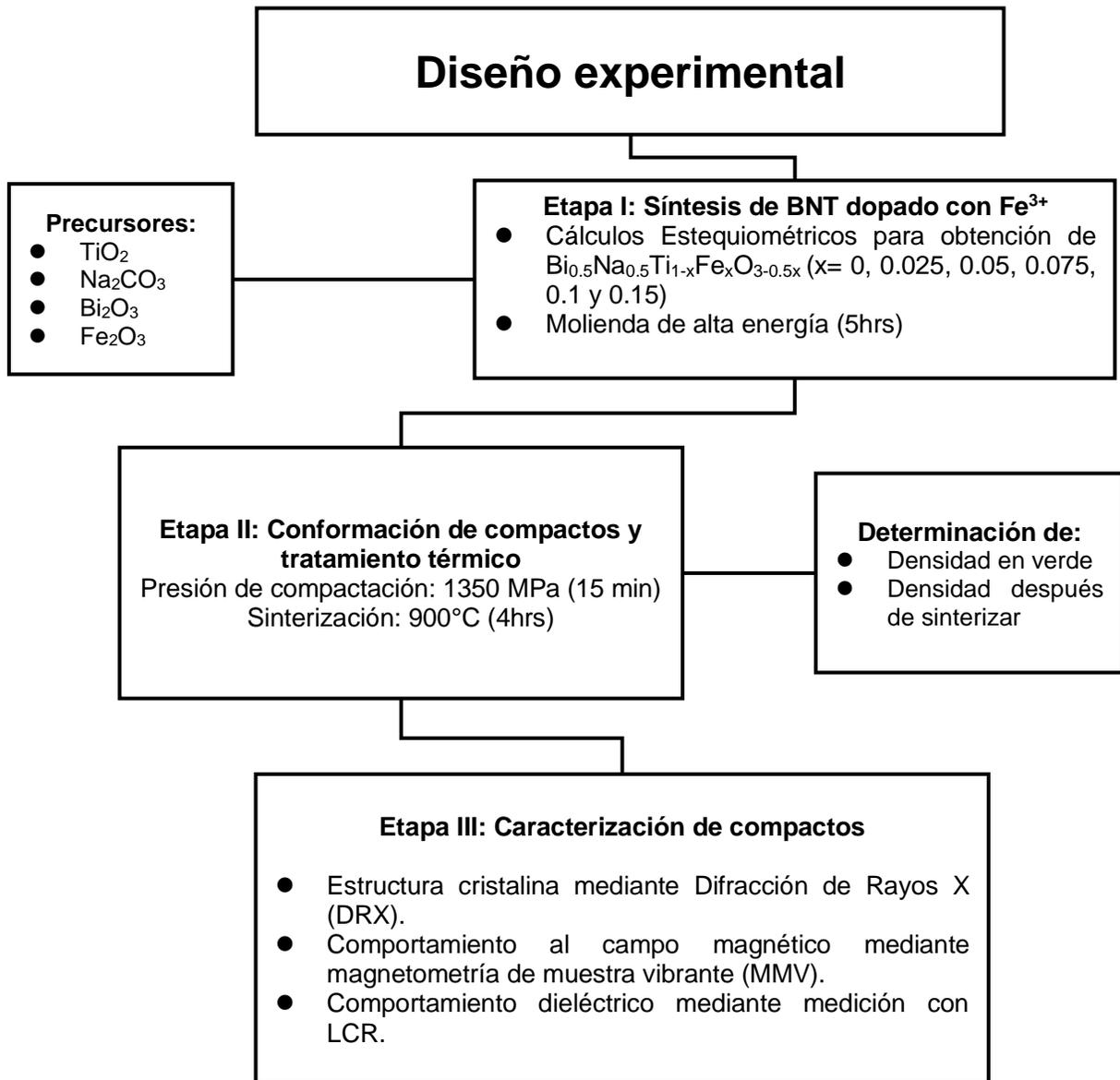


Figura 6 Diagrama de flujo de la metodología experimental

Como se puede observar en el diagrama presentado en la figura 6 el proceso experimental consta de 3 etapas. En la primera se sintetizaron los polvos con diferentes

concentraciones del dopante Fe, para ello se elaboraron los cálculos estequiométricos correspondientes, contemplando la lista de precursores señalada, posteriormente la mezcla de polvos se sometió a molienda de alta energía durante 5 horas. En la etapa II se conformaron los compactos y posteriormente fueron sometidos a sinterización. Finalmente, en la etapa III se caracterizó a las distintas muestras obtenidas.

3.2 Etapa I: Síntesis de BNT dopado con Fe³⁺

3.2.1 Precursores

Para realizar la síntesis de BNT se dispuso de los siguientes precursores grado laboratorio: TiO₂ Marca Fermont al 99.99% de pureza, Bi₂O₃ Marca Aldrich Chemical Company al 99.99% de pureza, Na₂CO₃ Marca Meyer al 99.99% de pureza y se utilizó Fe₂O₃ Marca Aldrich Chemical Company al 99.99% de pureza para el dopaje, a continuación, se muestran los precursores en la figura 7.

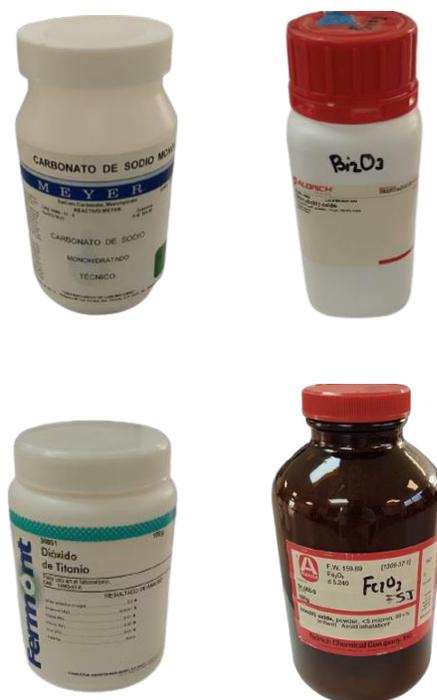
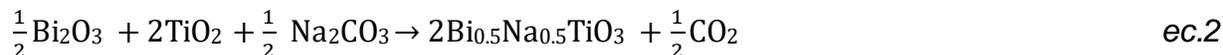


Figura 7 Polvos precursores de alta pureza en forma de óxidos y carbonatos

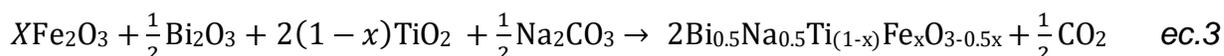
3.2.2 Cálculos estequiométricos

Partiendo de la siguiente fórmula Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-0.5x}, la cual se analizó partiendo de un balance de cargas del BNT, se realizaron los cálculos estequiométricos para las

siguientes concentraciones de Fe; $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 . Con base en la fórmula se realizó un balance de concentraciones para conocer las cantidades de óxidos y carbonatos que se usaran. El balance para la síntesis de BNT sin dopaje se muestra en la ecuación 2.



De igual manera se calculó las concentraciones de los precursores para el BNT dopado, el balance se muestra en la ecuación 3.



Posteriormente se calculó la cantidad de cada precursor basándose en cada reacción. Para la síntesis de BNT se pretendió sintetizar 5 gramos de cada concentración, para garantizar una relación en peso bolas:polvo de 12:1. Con este factor en cuenta, se calcularon las concentraciones de cada precursor para BNT sin dopaje, las concentraciones se muestran en la ecuación 4, ecuación 5 y ecuación 6.

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{\frac{1}{2} \text{ mol Bi}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{465.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3} \right) = 2.7594 \text{ g Bi}_2\text{O}_3 \quad \text{ec.4}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol TiO}_2}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{79.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) = 1.885 \text{ g TiO}_2 \quad \text{ec.5}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{\frac{1}{2} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{105.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \right) = 0.6253 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{ec.6}$$

Para las concentraciones de BNT dopado, no fue necesario calcular las concentraciones de Na_2CO_3 ni de Bi_2O_3 ya que estas se mantienen fijas, variando únicamente la concentración del TiO_2 . Por lo tanto, las concentraciones de Fe_2O_3 y TiO_2 para $x=0.025$ quedan calculadas como se muestra en la ecuación 7 y ecuación 8 respectivamente.

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.025 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{159.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0.0471 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ec.7}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1.950 \text{ mol TiO}_2}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{79.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) = 1.835 \text{ g TiO}_2 \quad \text{ec.8}$$

Para $x= 0.05$ Fe las concentraciones se muestran en la ecuación 9 y ecuación 10.

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.05 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{159.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0.0942 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ec.9}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1.900 \text{ mol TiO}_2}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{79.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) = 1.7910 \text{ g TiO}_2 \quad \text{ec.10}$$

Las concentraciones para $x= 0.075$ Fe se representan en la ecuación 11 y ecuación 12.

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.075 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{159.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0.1413 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ec.11}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1.850 \text{ mol TiO}_2}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{79.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) = 1.7435 \text{ g TiO}_2 \quad \text{ec.12}$$

Las concentraciones para $x= 0.1$ Fe se representan en la ecuación 13 y ecuación 14.

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{159.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0.1884 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ec.13}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1.850 \text{ mol TiO}_2}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{79.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) = 1.7435 \text{ g TiO}_2 \quad \text{ec.14}$$

Las concentraciones para BNT de $x= 0.15$ Fe se representan en la ecuación 15 y ecuación 16.

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{0.15 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{159.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0.2826 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{ec.15}$$

$$5\text{g BNT} \left(\frac{2 \text{ mol BNT}}{423.68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) \left(\frac{1.7 \text{ mol TiO}_2}{2 \text{ mol BNT}} \right) \left(\frac{79.867 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol TiO}_2} \right) = 1.6023 \text{ g TiO}_2 \quad \text{ec.16}$$

3.2.3 Molienda de alta energía

Una vez determinadas las concentraciones, se prepararon los viales para realizar la molienda de alta energía. La molienda se realizó en un equipo Mixed/Mill 8000D de doble molino como se muestra en la figura 8. Los viales y esferas utilizadas se muestran en la figura 9, los cuales fueron meticulosamente limpiados, además, las esferas de acero se dejaron inmersas en alcohol durante 10 minutos para eliminar cualquier rastro de contaminantes para posteriormente ser introducidas en los viales.



Figura 8 Molino de alta energía



Figura 9 Viales y bolas de acero

En los viales se añadieron los polvos para la mezcla de BNT sin dopaje y posteriormente se fue añadiendo la mezcla con las concentraciones de dopaje calculadas anteriormente como se muestra en la figura 10, para cada proceso de molienda se retiraron los polvos molidos y los viales fueron limpiados adecuadamente, además se retiró cualquier rastro de contaminación.

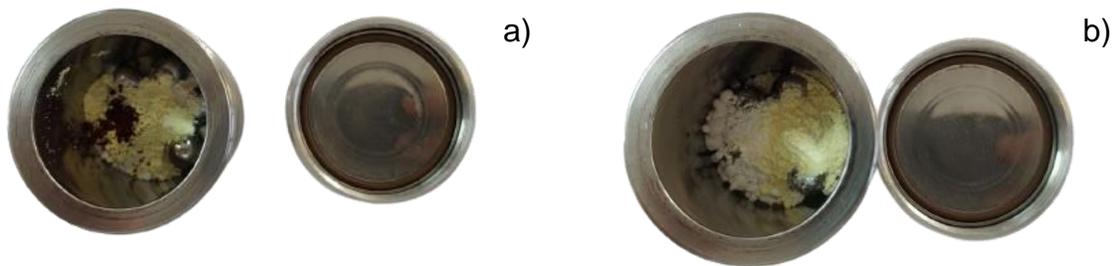


Figura 10 a) viales con polvos con dopaje, b) viales con polvos sin dopaje

Cada proceso de molienda se realizó en 3 ciclos de 90 minutos y un último de 30 minutos con descansos de 30 minutos entre cada ciclo para evitar el sobrecalentamiento del equipo, en total por cada proceso de molienda se tomó un tiempo de 6 horas 30 minutos.

Después del proceso de molienda, se recuperaron los polvos y se guardaron en viales de plástico y fueron etiquetados para poderlos identificar más adelante.

3.3 Etapa II: Conformación de compacto y tratamiento térmico

3.3.1 Prensa hidráulica

Una vez obtenidos los polvos de todas las concentraciones se realizaron los compactos con ayuda de una prensa ENERPAC similar a la que se muestra en la figura 11, el proceso consistió en pesar 0.45 gramos de cada una de las concentraciones, para ello se utilizaron instrumentos de laboratorio como pinzas, espátula, charolas, balanza digital de alta precisión y algodón. Luego de obtener la cantidad adecuada, se utilizaron unas piezas cilíndricas de acero para el prensado, los cuales previamente se habían

limpiado con alcohol y acetona, se les colocó una pequeña cantidad de cera a los instrumentos de prensado con el fin de minimizar la fricción entre los componentes. Luego de tener todo preparado se introdujo el polvo dentro del juego de cilindros para el prensado, se aplicó una presión de compactación de alrededor de 1375 MPa durante 15 minutos. Para cada una de las concentraciones se prensó un total de 4 compactos por concentración, obteniendo un total de 24 compactos, esto con el fin de obtener suficientes compactos por si ocurría alguna inconformidad durante el resto del proceso.



Figura 11 Prensa hidráulica marca ENERPAC

3.3.2 Horno tubular

Para el proceso de sinterizado se tomó un compacto de cada concentración fueron introducidos en un horno thermolyne modelo 21100 Tube Furnace como se muestra en la figura 12, posteriormente se elevó la temperatura hasta alcanzar los 900°C en una rampa de calentamiento de 10°C/min. El tratamiento se mantuvo en 900°C durante 4 horas, finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.



Figura 12 Horno Thermolyne

3.4 Etapa III: Caracterización de compactos

Para la caracterización se realizaron las siguientes mediciones: la estructura cristalina con un equipo de Difracción de Rayos X (DRX), esto nos permitirá conocer si se ha formado la fase deseada e información sobre la estructura cristalina, además de darnos información acerca de la formación de posibles fases secundarias; propiedades dieléctricas con un medidor LCR, esta caracterización se realiza con el propósito de conocer las propiedades de permitividad relativa, conductividad y pérdidas dieléctricas del BNT así como para comparar los cambios producidos por el dopaje; propiedades magnéticas con un equipo de magnetometría de muestra vibrante (MMV), como se ha comentado anteriormente la implementación de Fe^{3+} provee a la estructura momentos magnéticos adicionales no apareados, lo cual hace interesante evaluar la magnetización del material mediante esta caracterización y finalmente, además se determinó la densidad teórica con ayuda de un micrómetro y una balanza digital de alta precisión.

3.4.1 Difractómetro de rayos X (DRX)

El análisis por DRX sirve principalmente para dar a conocer información respecto una estructura cristalina, el funcionamiento se basa en la emisión de rayos X a una sola longitud de onda, estos rayos inciden en los diferentes planos cristalográficos del material, al ser dispersados son captados por un receptor que interpreta el ángulo de incidencia y el ángulo de refracción y lo grafica en un difractograma que posteriormente

es interpretado por el usuario, quien identifica la fase o fases presentes y los principales puntos de incidencia de los rayos x, dando a conocer la estructura cristalina del material y su composición química.

Para la caracterización de la estructura cristalina, los compactos se colocaron en un porta muestras previamente desinfectado con alcohol, para posteriormente ser llevado a un difractor de rayos X (inel EQUINOX 2000), como el que se muestra en la figura 13, se utilizó radiación $\text{CoK}\alpha_1$ para obtener los patrones de difracción y el tiempo de duración del análisis por muestra fue de 30 minutos. Siendo un total de 3 horas las invertidas para el análisis de todas las muestras.



Figura 13 Difractor de rayos X

3.4.2 Magnetómetro de muestra vibrante (MMV)

Un magnetómetro funciona a través de la detección del campo magnético generado por el material, para lograr crear este campo magnético la muestra se coloca en un porta-muestras en medio de dos bobinas que producen un campo magnético, la muestra se hace vibrar a una magnitud y longitud de onda determinados, esto provoca que la muestra genere un campo magnético secundario que es detectado e interpretado por una bobina que convierte las señales receptora de la magnetización en datos que pueden ser graficados e interpretados por el usuario.

Para llevar a cabo la caracterización del comportamiento magnético de las muestras, se dispusieron los compactos en un porta muestras especialmente diseñado para su análisis en el magnetómetro. La aplicación de un campo magnético en un rango que oscila entre -18 a 18 kOe se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante, específicamente el modelo EV7 de MicroSense. Es importante destacar que un magnetómetro constituye un dispositivo intrínsecamente diseñado para la medición precisa de la intensidad y, en algunos casos, la orientación del campo magnético en su entorno. Este tipo de instrumentos encuentra aplicaciones cruciales en diversos campos, desde la navegación hasta la investigación geofísica y la detección de propiedades ferromagnéticas en materiales.

Mediante la utilización de dicho equipo, se logró determinar los ciclos de histéresis de todas las muestras sintetizadas, proporcionando así una comprensión detallada de las propiedades magnéticas inherentes a cada variante de la muestra bajo estudio.

3.4.4 Pruebas dieléctricas

3.4.4.1 Sputtering

El sputtering o también conocido como pulverización catódica, es una técnica que es de utilidad en el recubrimiento de películas delgadas sobre otra superficie, en este caso se recubrió las caras de los compactos con iones de plata con la finalidad de formar un capacitor como se muestra en la figura 14, conociendo las dimensiones y recubriendo ambas caras del compacto se puede calcular las propiedades dieléctricas del material.

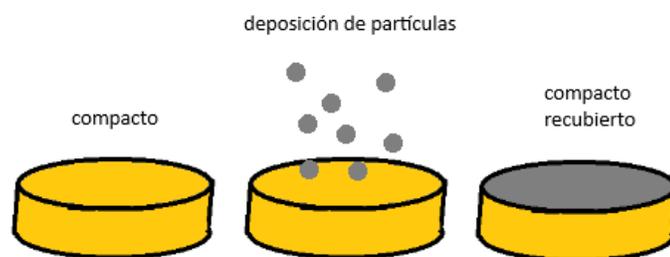


Figura 14 Representación gráfica del proceso de sputtering

Para la técnica de sputtering los compactos se colocaron en una capsula de vacío, en donde se sustituyó la atmósfera de oxígeno por una atmósfera de argón, con esta técnica las muestras fueron recubiertas en su superficie con una delgada capa de plata

como se muestra en la figura 15, de esta manera se logró realizar un capacitor para posteriormente aplicarle la caracterización dieléctrica.

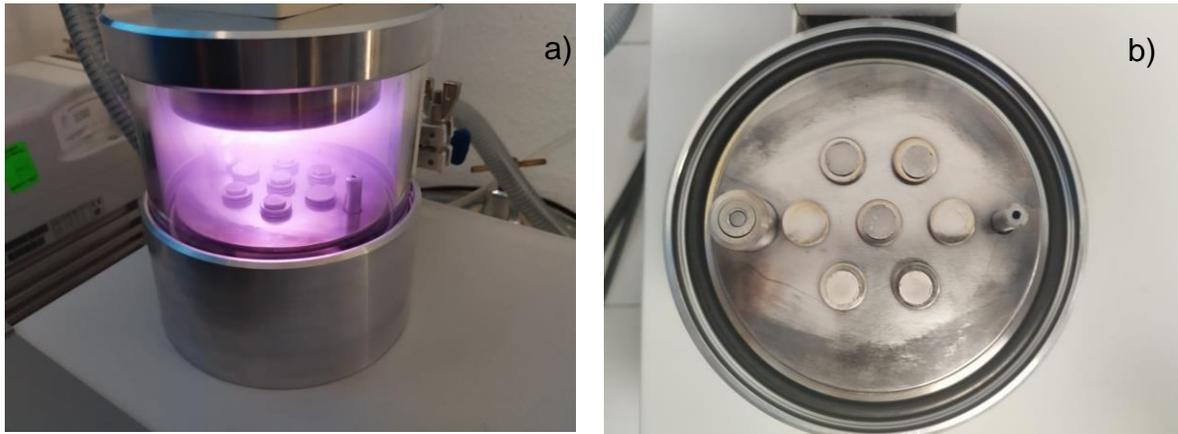


Figura 15 a) proceso de sputtering, b) muestras recubiertas con plata

3.4.4.2 LCR (Inductancia (I), Capacitancia (C) y Resistencia (R))

Para la caracterización dieléctrica, los compactos previamente recubiertos con plata para formar un capacitor, se colocaron en una mini prensa especial para realizar pruebas dieléctricas, esta prensa funciona colocando electrodos en las bases para que al realizar una pequeña presión los electrodos tengan contacto directo sobre las caras del compacto, de esta manera el flujo de electrones actuara sobre las dos caras del compacto logrando determinar las propiedades dieléctricas. Un medidor LCR es un instrumento diseñado para medir propiedades como la inductancia, capacitancia, resistencia, factor de perdida e impedancia, además realizando el análisis a diferentes frecuencias, un ejemplo de este equipo se ilustra en la figura 16. Las propiedades de mayor interés en el estudio de materiales piezoeléctricos, en este caso, son los valores de capacitancia, conductividad, derivado de la resistencia, y el factor de perdida ($\tan \delta$), dichas propiedades ya se han descrito anteriormente (Lecklider, 2014).



Figura 16 Equipo LCR (Inductancia (L), Capacitancia (C) y Resistencia (R))

Capítulo IV. Resultados

4.1 Estructura cristalina

Como se repasó anteriormente el BNT presenta una estructura tipo perovskita con fórmula ABX_3 , donde los átomos en los sitios A los ocupan los cationes de (Na^+) y Bi^{3+} mientras que los del sitio B los ocupan los iones de Ti^{4+} (Zhu et al., 2023). En este estudio el dopaje se realizó con Fe^{3+} , por lo cual, debido a las características que presenta este ion (electronegatividad y radio iónico) semejantes al ion Ti^{4+} , como se presenta en la tabla 2, se supone un intercambio en los sitios que ocupa el Ti^{4+} como se representa en la figura 17.

Tabla 2 Electronegatividad y radio iónico para los cationes Ti^{4+} y Fe^{3+} . Datos obtenidos de lenntech B.V, 2001

Catión	Electronegatividad	Radio iónico (Å)
Ti^{4+}	1.5	0.68
Fe^{3+}	1.8	0.64

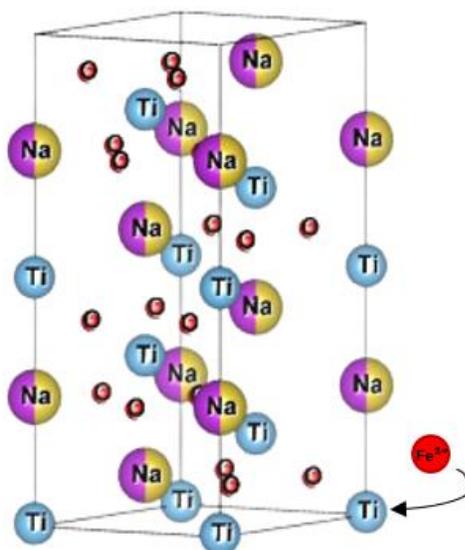


Figura 17 Estructura cristalina de BNT, representación de los sitios de dopaje. Imagen de autoría propia creada en VESTA.

Seis iones de oxígeno ocupan el centro de la cara, conectándose para formar un octaedro de oxígeno. Bi^{3+} y Na^+ se ubican en los ocho vértices, ocupando el sitio A,

mientras que el ion Ti^{4+} se encuentra en el centro del octaedro, ocupando el sitio B. La polarización de BNT no está exclusivamente determinada por el desplazamiento de Ti^{4+} , común en ferroeléctricos con desplazamiento normal, sino también por el desplazamiento de los cationes locales en el sitio A. El desorden en la estructura de BNT induce distorsión en la red cristalina. Bi^{3+} y Na^+ comparten entornos locales distintos, llevando a BNT a perder su simetría original de alta orden y adquirir polarización espontánea, dotándola así de propiedades ferroeléctricas (Zhu et al., 2023).

4.1.2 Caracterización de estructura cristalina

Los resultados obtenidos mediante DRX muestran la obtención de $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-0.5x}$ monofásico con estructura romboédrica y grupo espacial R3c para la muestra sin dopaje, lo que confirma la obtención exitosa del material.

En la figura 18 se observan los perfiles de difracción de rayos X pertenecientes a las muestras BNT-x dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15). En la muestra BNT sin dopaje (BNT SD) se realizó la identificación de los picos principales, obteniendo un material monofásico con estructura romboédrica con grupo espacial R3c.

De manera paralela, se llevaron a cabo mediciones de difractogramas para diversas concentraciones de dopaje ($x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15). La representación gráfica revela que, para cada nivel de concentración, se obtuvo el compuesto monofásico BNT, exhibiendo uniformemente una estructura romboédrica con el grupo espacial R3c. La identificación de cada pico se llevó a cabo de acuerdo con el patrón de difracción característico de la muestra no dopada, evidenciando la consistencia en la fase cristalina del material en función de las concentraciones de dopaje evaluadas.

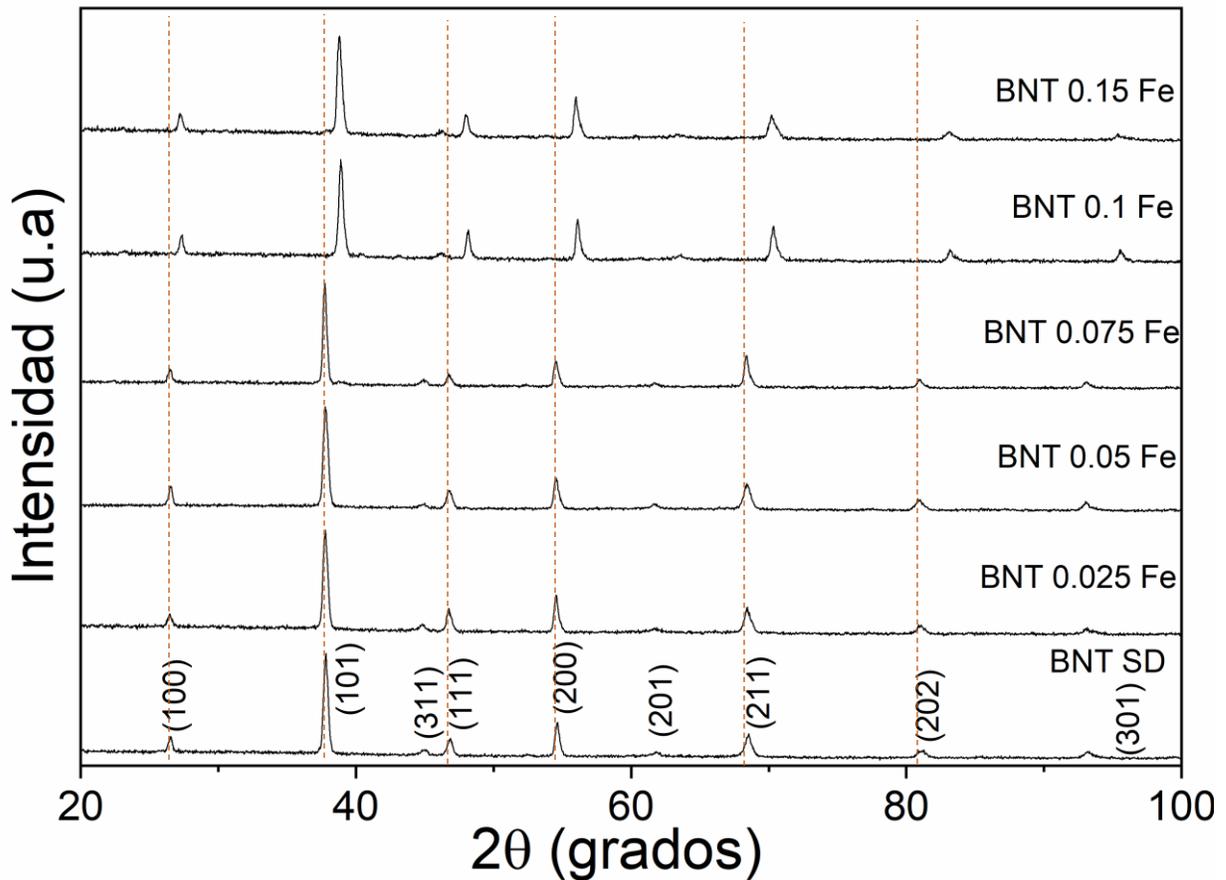


Figura 18 Perfiles de DRX para $Bi_{0.5}Na_{0.5}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-0.5x}$ para $x=0,0.025,0.05,0.075,0.1$ y 0.15 .

En adición al análisis de los patrones de difracción, la figura 19 muestra una ampliación en el eje x (ángulo 2θ) desde 37° a 39° , donde se puede observar el desplazamiento del pico principal en el patrón de difracción, lo cual se atribuye a la introducción del catión Fe^{3+} en la estructura, distorsionando la celda unitaria y provocando que los índices de Miller sean detectados hacia ángulos menores, debido a que estos índices de Miller representan los planos que cumplen la ley de Bragg, mismos que dependen del lugar donde se sustituyen los cationes. Por otra parte, la anchura de los picos no es muy amplia, esto indica que el tamaño de cristalito grande. En cuanto a la intensidad de los picos, esta puede verse afectada debido a distintos factores como se menciona en Pérez Pérez, 2014, donde la intensidad del haz del rayo dispersado depende enteramente del ángulo de dispersión, el factor estructural relaciona la intensidad de haz dispersado con la cantidad de electrones que contiene los átomos que conforman

la celda unitaria, en este caso, al realizar el dopaje, este factor puede verse involucrado al introducir un elemento con diferente número de electrones, otro factor que se considera es el factor de Lorentz, el cual involucra factores geométricos, y finalmente otro factor que se considera en este caso es el factor de absorción, el cual presupone la absorción del rayo incidente, consiguiendo que el rayo dispersado no sea detectado en su máxima intensidad.

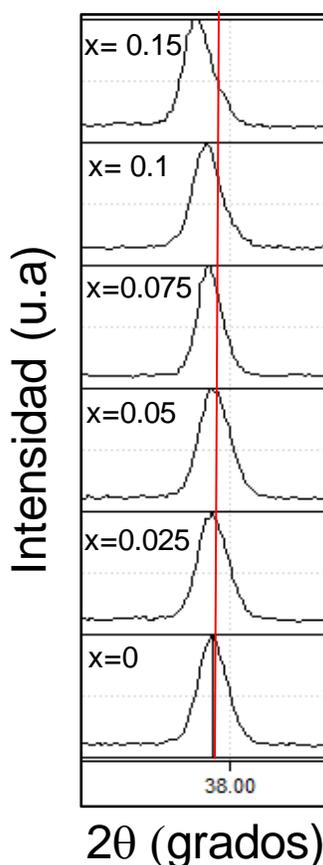


Figura 19 Ampliación del difractograma de DRX en el rango de 37° a 39° en ángulo 2θ , correspondientes a las muestras $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$.

4.2 Cambios físicos

4.2.1 Cambio visual (color y tamaño)

Los primeros resultados se mostraron en la etapa de la síntesis, donde se puede observar un cambio en la coloración de los polvos, como se muestra en la tabla 3, esto nos indica que a partir de un material prensado en verde con una estructura pasamos a tener un material con una estructura cristalina bien definida, además una reducción

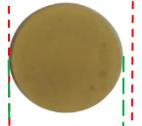
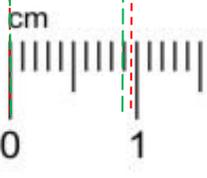
en el tamaño del compacto, lo que nos da indicios de que la densificación se realizó de manera exitosa. La coloración de las muestras en verde fue cambiando a medida que se elevaba la cantidad de Fe_2O_3 , comenzando en un color grisáceo para la muestra sin dopaje y adquiriendo un color rojizo cada vez más intenso.

Tabla 3 Resultados físicos de las muestras antes y después de sinterizado

Tipo de compacto	X, Concentración de Fe^{3+} (mol)					
	0	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15
En verde (sin tratamiento térmico)						
Sinterizado (tratado a 900°C)						

Por otra parte, se observa que para el BNT se obtuvo una coloración amarilla como se ha reportado en diferentes autores como Supriya et al., 2015, Syahfandi A., 2013, entre otros. Se ha observado un incremento gradual en la coloración de los compactos dopados resultando en un cambio de coloración que va desde un amarillo para la muestra $x=0$, hasta un color prácticamente gris oscuro para la muestra $x=0.15$.

Tabla 4 Representación a escala del cambio dimensional del BNT sin dopaje a) en verde, b) después de sinterizar

	a)	Diámetro: 0.96 cm
	b)	Diámetro: 0.91 cm
		Escala en cm

La contracción de los compactos es uno de los efectos que ocasiona una reducción en la energía de difusión, como se muestra en la tabla 4, los compactos en verde solo tienen los polvos mezclados, sin embargo no hay ningún proceso de difusión que logre contener al material en una sola fase ni que le brinde buenas propiedades mecánicas, por lo que en este punto, solo hay una mezcla de polvos compactados de tal manera que se pueden sostener como un sólido estable, sin embargo después del tratamiento térmico, se produce un cambio significativo en la estructura del material. Antes del sinterizado, la mezcla de polvos utilizada para la fabricación de los materiales cerámicos tiene una estructura amorfa, lo que significa que las partículas de los óxidos precursores están dispuestas de manera desordenada, sin una estructura cristalina definida. Durante el proceso de sinterizado, las partículas de polvo se someten a altas temperaturas, lo que provoca la fusión parcial de las partículas y la formación de enlaces químicos entre ellas.

Durante esta etapa de tratamiento térmico, los procesos de difusión, como la difusión intersticial y la difusión por vacancias, juegan un papel crucial en la transformación de la estructura amorfa en una estructura cristalina bien definida. La difusión intersticial implica el movimiento de los átomos a través de los espacios intersticiales en la red cristalina, mientras que la difusión por vacancias implica el movimiento de los átomos a

través de los defectos en la red cristalina, como las vacancias. A medida que la temperatura aumenta durante el sinterizado, la energía térmica proporciona a los átomos la energía necesaria para moverse dentro de la estructura. Los átomos de los diferentes óxidos precursores comienzan a difundirse y a redistribuirse a lo largo de la estructura cerámica en crecimiento. Este proceso de difusión permite que los átomos se reorganicen y se unifiquen, formando enlaces químicos más fuertes y una estructura cristalina más ordenada. Como resultado de la difusión durante el sinterizado, la estructura amorfa inicial se transforma en una estructura cristalina bien definida, con una disposición regular y ordenada de los átomos en la red cristalina.

4.2.2 Determinación de la densidad en verde y sinterizado

Con ayuda de un micrómetro se tomaron las medidas de espesor y de diámetro antes y después del sinterizado, se repitieron las mediciones 4 veces para obtener un promedio y la desviación estándar de los resultados, esto con el fin de obtener una mayor precisión en las mediciones. Con ayuda de cálculos (ecuación 17) se determinó la densidad teórica en verde y después del sinterizado.

$$densidad = \frac{masa}{volumen} = \frac{g}{cm^3} \quad ec. 17$$

Los resultados muestran un incremento de la densidad al incrementar el contenido de hierro en la estructura como se puede observar en la figura 20.

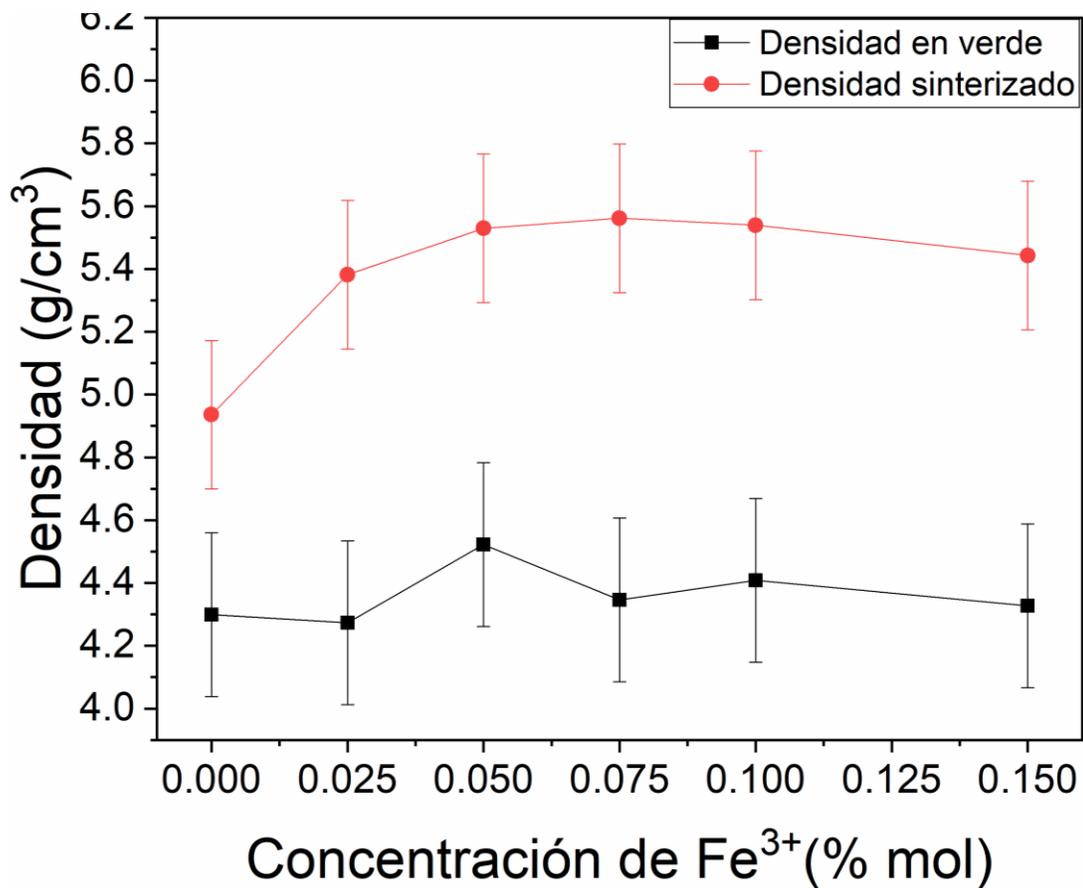


Figura 20 Comparativa de densidades en verde y después de sinterizar

La densidad más alta de 5.56 g/cm³ se alcanzó con una concentración de 0.075 mol de Fe³⁺, por otra parte, para las concentraciones de 0.1 y 0.15 mol de Fe³⁺, las densidades se ven ligeramente disminuidas, sin embargo, mediante el análisis del cambio dimensional que sufre el diámetro que se muestra en la figura 21, calculada mediante la ecuación 18, podemos observar que el porcentaje de cambio dimensional para las muestras x=0.1 y x=0.15 muestran los valores más altos. El análisis se aplicó de manera análoga con el espesor, los resultados también son mostrados en la figura 21.

$$\frac{(\text{diámetro inicial} - \text{diámetro final}) * 100}{\text{diámetro inicial}} = \% \text{ cambio dimensional (diámetro)} \quad \text{ec.18}$$

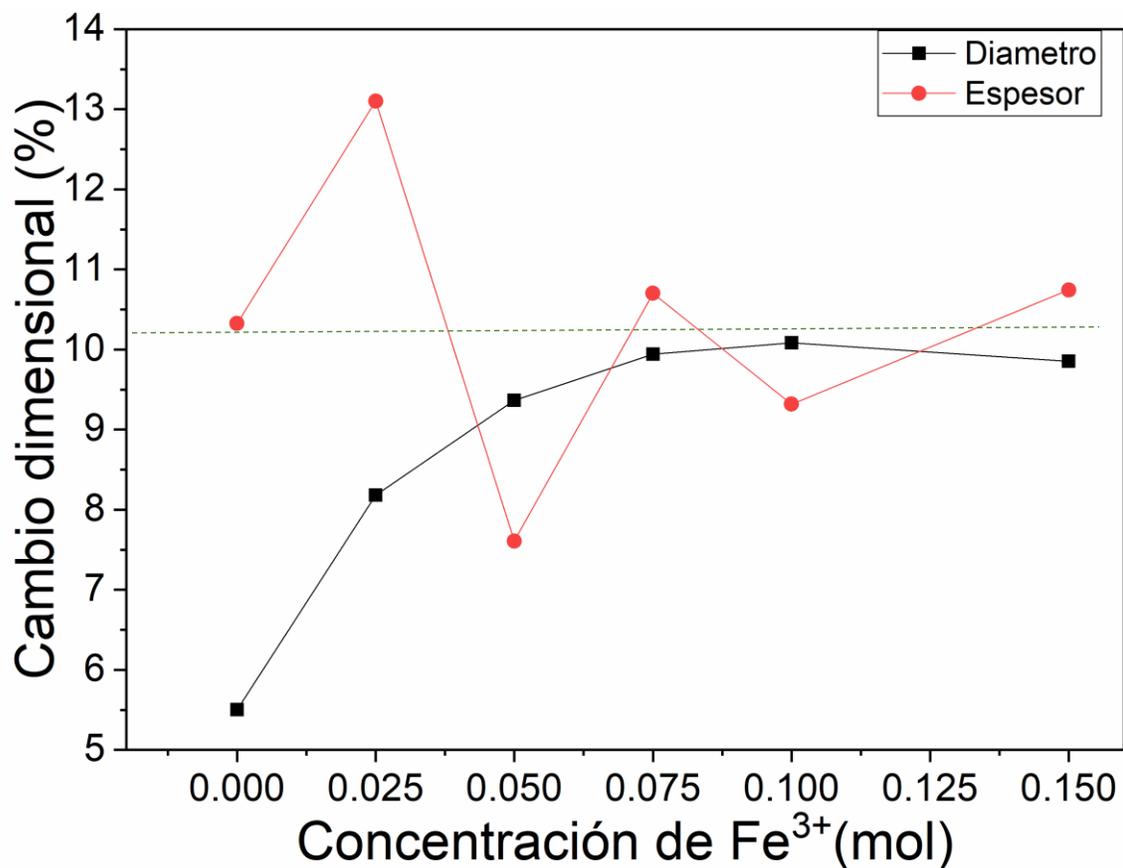


Figura 21 Cambio dimensional de los compactos en el diámetro y espesor

El cambio dimensional en el diámetro parece tener un incremento proporcional a la concentración de Fe³⁺ hasta llegar, aparentemente, a un cambio del 10% como límite, la reducción volumétrica en general se asocia a la difusión de los polvos para formarse en una fase sólida, la difusión volumétrica actúa de manera que los espacios vacíos entre las partículas son ocupados por la concentración de dopante lo cual se ve reflejado en la contracción de las dimensiones del compacto, por otra parte el cambio en el espesor, que resulta en un comportamiento más irregular, podría deberse a la técnica a la hora de distribuir los polvos en la etapa de prensado, ya que inclusive los compactos en verde obtuvieron variaciones en las medidas de los espesores, si bien se usó la misma cantidad de polvos para cada compacto, la distribución pudo no ser la adecuada para todos los compactos resultando en una variación irregular después del sinterizado.

4.3 Propiedades dieléctricas

En el ámbito de la electrónica, la comprensión de las propiedades eléctricas y dieléctricas de los materiales es esencial para el diseño eficiente de dispositivos. Las propiedades eléctricas, como la permitividad, resistividad y conductividad, son fundamentales para la fabricación de componentes electrónicos, cables y dispositivos eléctricos. Por otro lado, las propiedades dieléctricas se centran en la capacidad de un material para almacenar energía eléctrica en un campo eléctrico, siendo especialmente relevantes en la fabricación de condensadores.

4.3.1 Permitividad relativa

En la figura 22 se exhibe el comportamiento de la permitividad relativa (ϵ_r) en función de la frecuencia (Hz) para las muestras de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con distintas concentraciones de Fe^{3+} ($x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol). La muestra de BNT sin dopaje muestra un valor sustancialmente elevado de ϵ_r , del orden de 10^4 a frecuencias de 50 Hz. Sin embargo, a medida que la frecuencia se incrementa, los valores de ϵ_r experimentan una disminución abrupta, estabilizándose entorno a los 10^4 Hz con valores cercanos a 450 de permitividad relativa. Este fenómeno se vincula al mecanismo de polarización interfacial, donde los defectos de porosidad, límites de grano y defectos volumétricos y superficiales son los principales contribuyentes de la polarización a bajas frecuencias. Estos componentes actúan anclando las cargas eléctricas, restringiendo así su movilidad a lo largo del material.

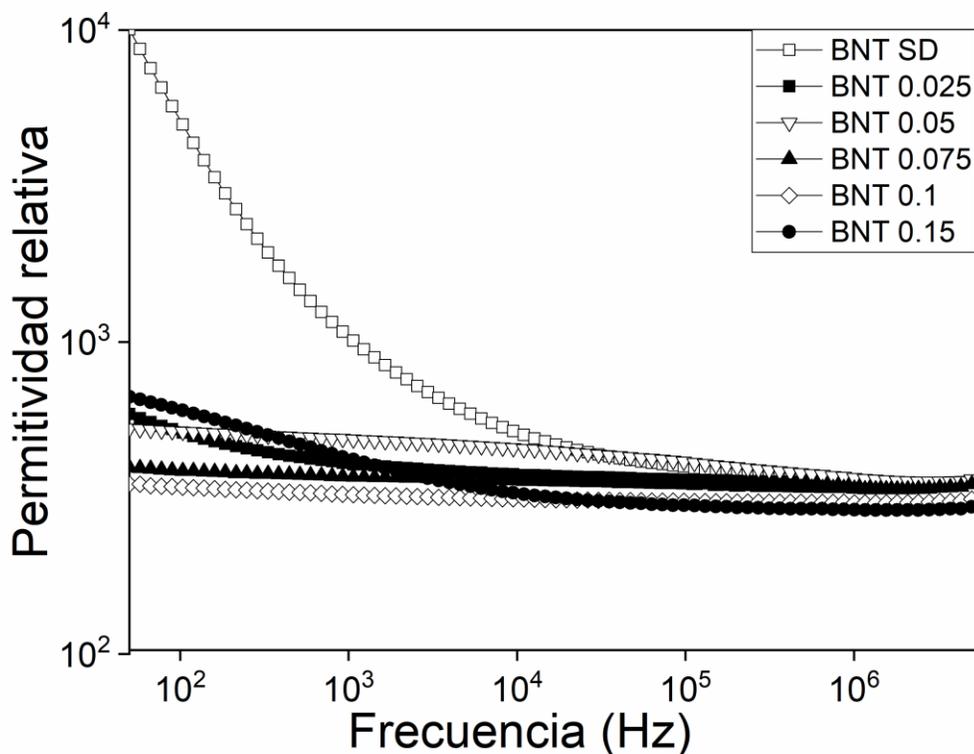


Figura 22 Permitividad relativa vs frecuencia para muestras de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0,0.025,0.05,0.075,0.1$ y 0.15)

En contraposición, las muestras con dopaje de Fe^{3+} exhiben valores de la permitividad relativa (ϵ_r) dentro de un intervalo de 400 a 500, manifestando una notable estabilidad a lo largo de la totalidad del espectro de frecuencias. Este comportamiento puede atribuirse a la reducción de la porosidad inducida por el catión Fe^{3+} dentro de la estructura cristalina del BNT. La presencia de Fe^{3+} tiene el efecto de disminuir la energía de difusión entre los átomos, generando materiales de alta densidad y, por ende, reduciendo de manera significativa la contribución de la polarización interfacial a la permitividad relativa. Es por lo anteriormente observado que se puede concluir que los mecanismos de polarización predominantes en la contribución a la permitividad relativa son la polarización iónica y electrónica. Es de resaltar que los valores de permitividad son estables a altas frecuencias, lo que resulta de gran interés en materiales ferroeléctricos.

4.3.2 Pérdidas dieléctricas

La figura 23 se ilustra las pérdidas dieléctricas o disipación de energía vs frecuencia en las muestras de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol) al ser sometidas a distintas frecuencias, representado como $\tan \delta$ vs Frecuencia. En el grafico se puede observar un comportamiento proporcional entre la frecuencia y las perdidas dieléctricas para la muestra sin dopaje, a mayor frecuencia menores perdidas dieléctricas, este comportamiento parece ser similar en las muestras dopadas, sin embargo, podemos observar que a medida que se incrementa la cantidad de dopante también disminuyen las perdidas dieléctricas. Este fenómeno se asocia a la generación de vacancias de oxígeno como resultado de la sustitución de Fe^{3+} por Ti^{4+} , las cuales pueden originar estados electrónicos adicionales en la banda prohibida del material, contribuyendo así a la disipación de energía.

A pesar de este efecto, los valores moderados obtenidos para el BNT dopado, inferiores a los registrados para el BNT no dopado, indican que los materiales sintetizados exhiben eficacia en términos de almacenamiento de energía eléctrica, destacando su potencial como material piezoeléctrico.

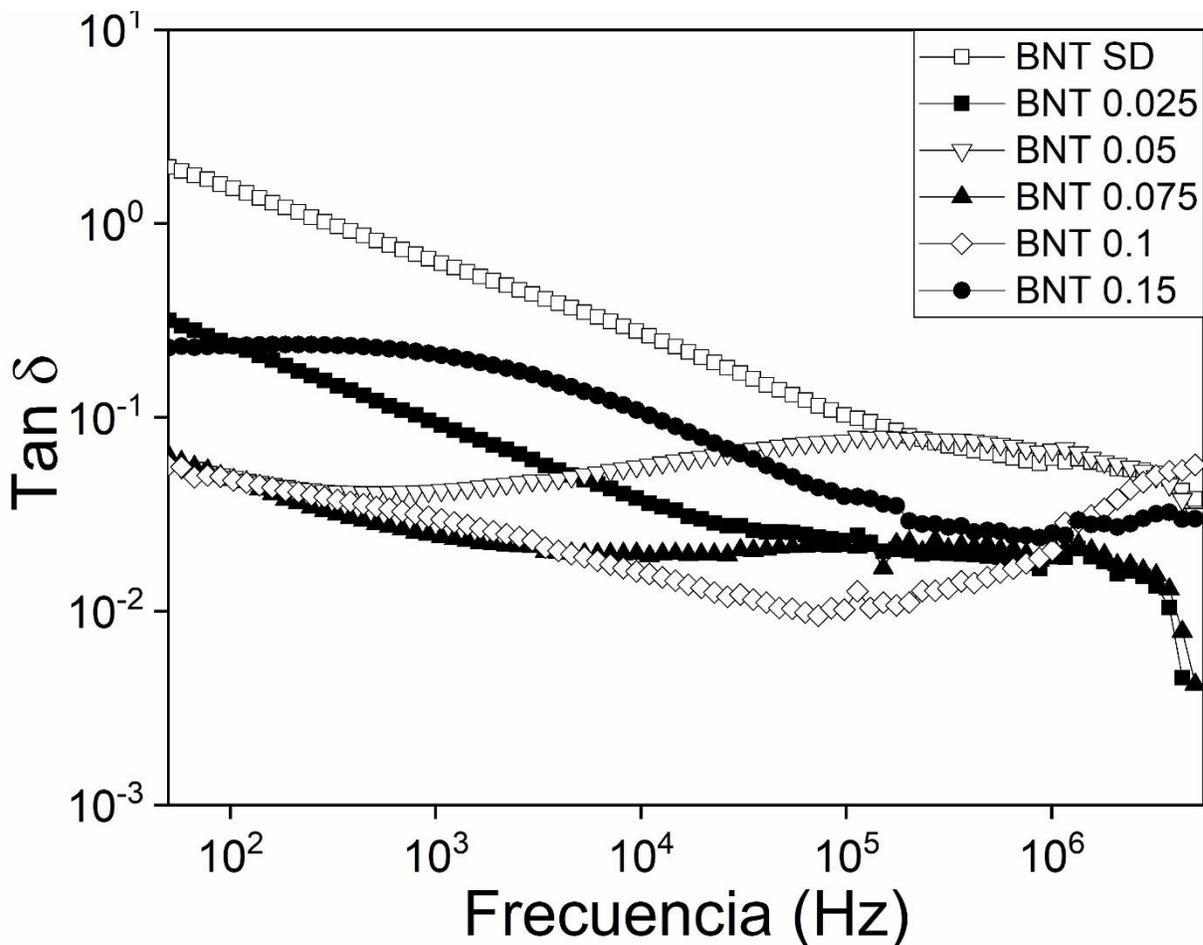


Figura 23 Tan δ vs frecuencia para muestras de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol)

4.3.3 Dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura

Para determinar el efecto de la permitividad en función de la temperatura se realizaron pruebas dieléctricas desde temperatura ambiente (20°C) hasta 400°C , los resultados obtenidos son de suma importancia, los cuales permiten determinar la temperatura de Curie ferroeléctrica del material, debido a que resulta relevante ya que este dato indica a que temperatura el material pierde sus propiedades ferroeléctricas y pasa a comportarse como un material paraeléctrico. En materiales piezoeléctricos esto se traduce a que sobrepasando la temperatura de Curie el material perderá su piezoelectricidad y por lo tanto su utilidad.

En la figura 24 se observa la gráfica permitividad relativa vs frecuencias donde se graficaron los distintos comportamientos de permitividad relativa en un rango de

temperatura que va desde los 20°C a los 400°C para la muestra BNT-0, como se esperaba, el incremento de la temperatura promueve el aumento de los valores de permitividad relativa, esto se debe a que al proveerle de energía al material promueve a que los dipolos del material se puedan alinear más fácilmente al campo aplicado, otro fenómeno que promueve el aumento de la temperatura es la facilidad para que los portadores de carga se movilicen dentro del material, lo que también ayuda a incrementar los valores de permitividad.

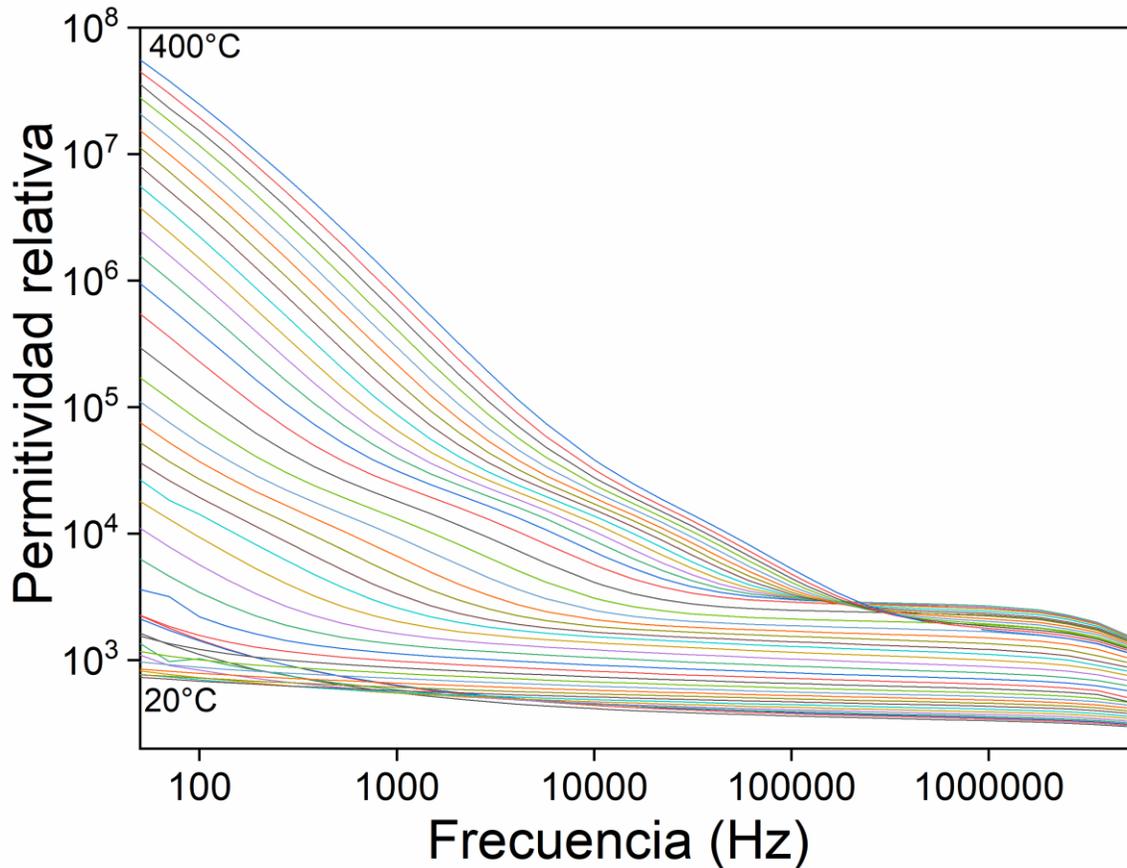


Figura 24 Permitividad relativa en función de la frecuencia a distintas temperaturas para la muestra BNT-0

En adición al análisis, en la figura 25 se exhibe la gráfica del comportamiento de la permitividad relativa vs temperatura a frecuencias específicas correspondiente a la muestra BNT-0, las frecuencias determinadas suelen ser altas ya que a bajas frecuencias no se logró observar el cambio de permitividad debido a los distintos mecanismos de polarización que actúan.

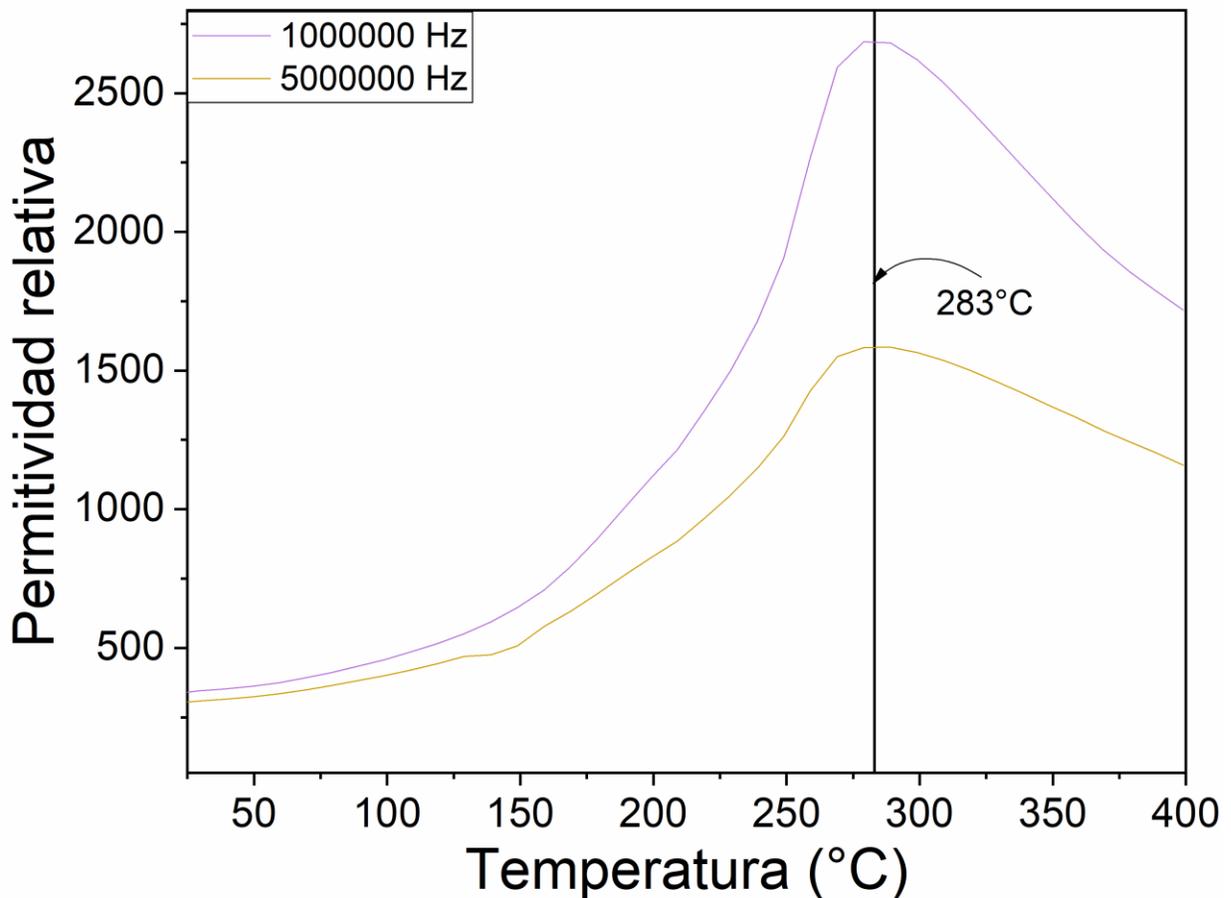


Figura 25 Análisis de permitividad en función de la temperatura para frecuencias específicas en BNT-0

Este cambio en el comportamiento de la permitividad se relaciona con la temperatura de Curie ferroeléctrica, en la cual un material ferroeléctrico pierde sus propiedades ferroeléctricas y pasa a comportarse como un material paraeléctrico. En artículos como Halim et al., 2016, Zhu et al., 2023, y Montero, 2016, reportan temperaturas de Curie superiores a los 300°C, sin embargo, bajo las condiciones de síntesis que se realizaron para este estudio, los resultados fueron diferentes, consiguiendo identificar la temperatura de Curie de BNT puro alrededor de 283°C.

De manera paralela se realizó el análisis para BNT-0.075 y BNT-0.15, haciendo el estudio en diferentes puntos de concentración de dopaje para tener un panorama general del efecto del hierro. En la figura 26 se expone la gráfica permitividad relativa vs frecuencia en un rango de temperaturas que va de los 20°C hasta los 400°C para la

muestra BNT-0.075, dejando ver un comportamiento similar al de la muestra sin dopaje, esto en principio por la misma razón que con la muestra sin dopaje, ya que los mecanismos de polarización afectan de manera similar para esta muestra.

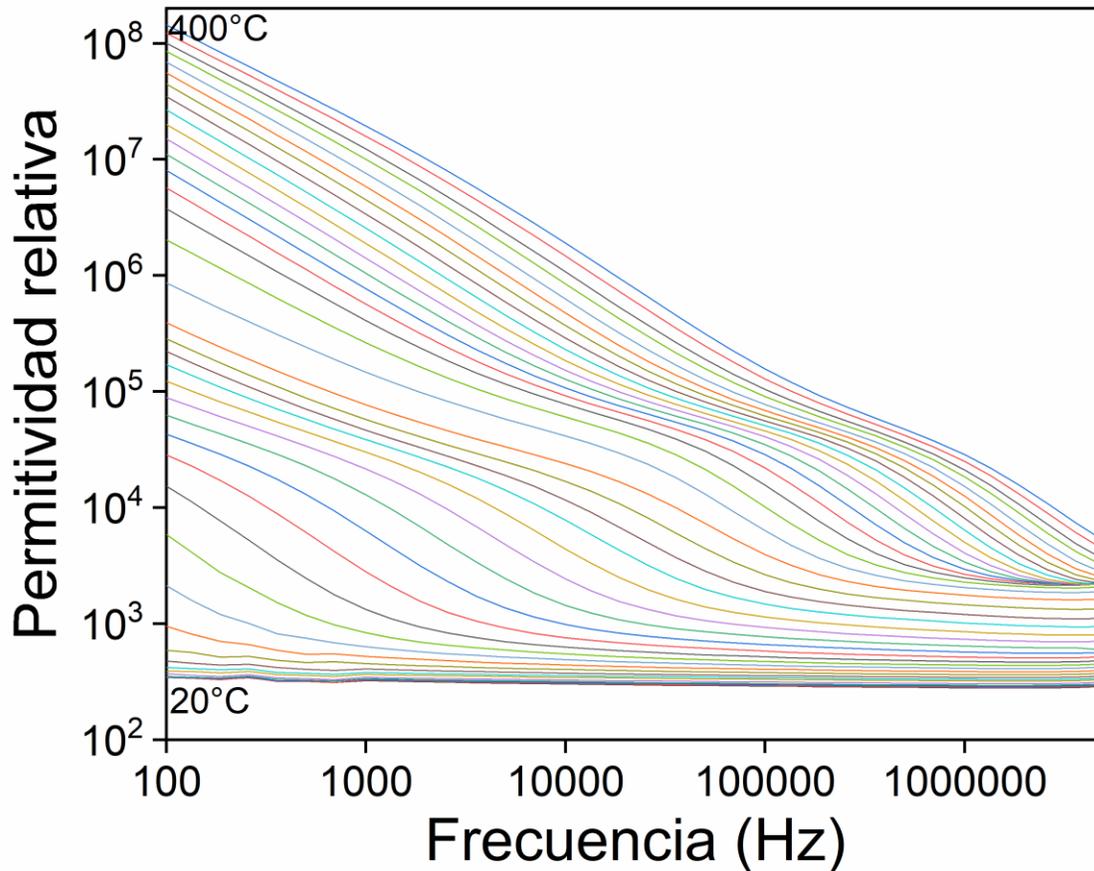


Figura 26 Análisis de permitividad vs frecuencia a distintas temperaturas para BNT-0.075

A pesar de que la muestra BNT-0.075 registra un comportamiento similar al de la muestra sin dopaje, se pueden apreciar mayores valores de permitividad, debido a las razones expuestas anteriormente en el apartado de análisis de permitividad relativa donde se describe la influencia del hierro para facilitar la polarización del BNT influyendo en su permitividad.

En la figura 27, se muestra la permitividad relativa vs temperatura a frecuencias específicas de la muestra BNT-0.075, donde se observa un cambio en el comportamiento de la permitividad relativa entorno a los 250°C-275°C. El comportamiento se aprecia similar al de la muestra de BNT-0, el efecto que provoca el

hierro en el comportamiento de la temperatura de Curie ferroeléctrica resulta en una disminución de temperatura respecto a la muestra sin dopaje rondando los 275°C.

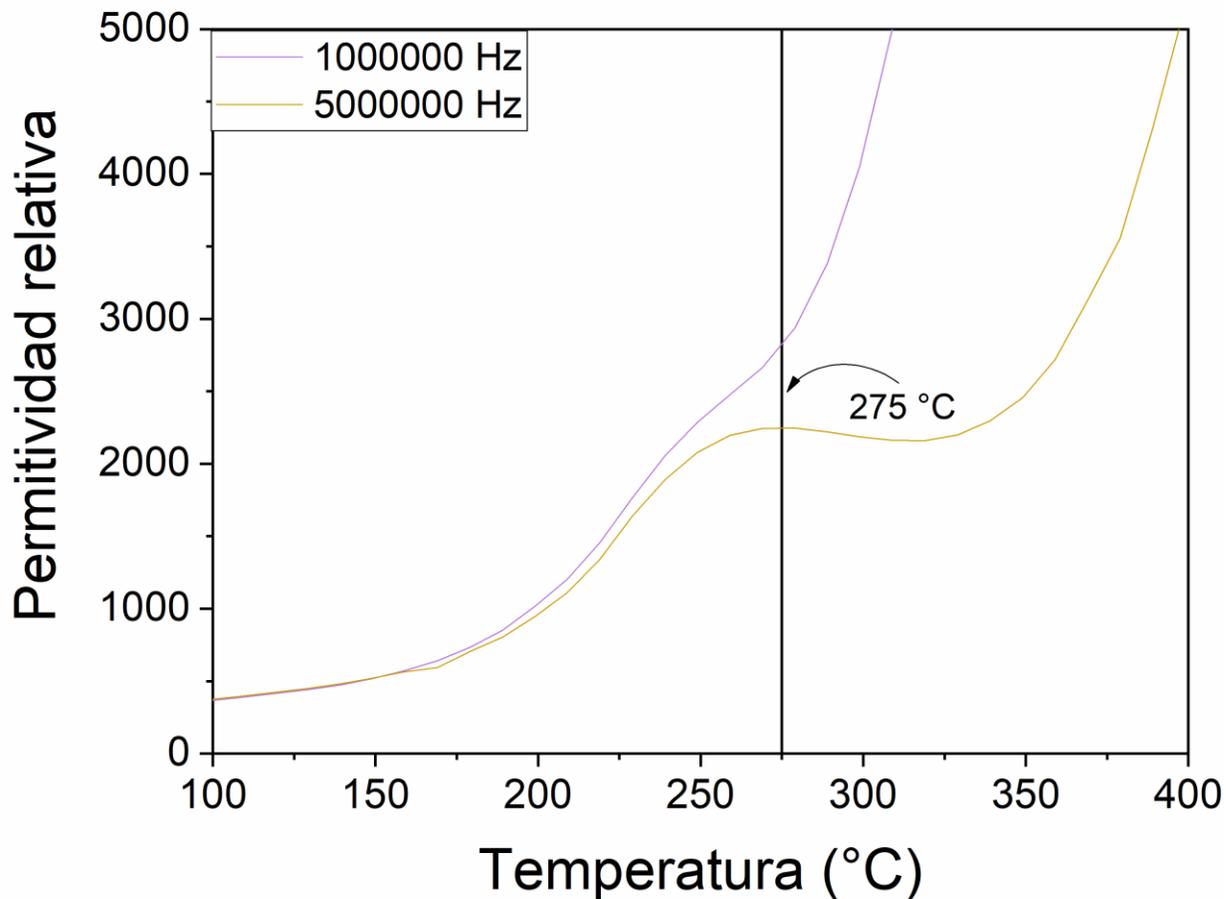


Figura 27 Análisis de permitividad vs temperatura a distintas frecuencias para BNT-0.075

En la figura 28 se realiza el análisis de permitividad relativa vs frecuencias en un rango de temperatura que va desde los 20°C hasta los 400°C para la muestra BNT-0.15. La respuesta esperada fue la misma que para la BNT sin dopaje, un incremento en los valores de permitividad relativa a medida que aumenta la temperatura, y un decaimiento de permitividad relativa a medida que aumenta la frecuencia por las razones explicadas anteriormente.

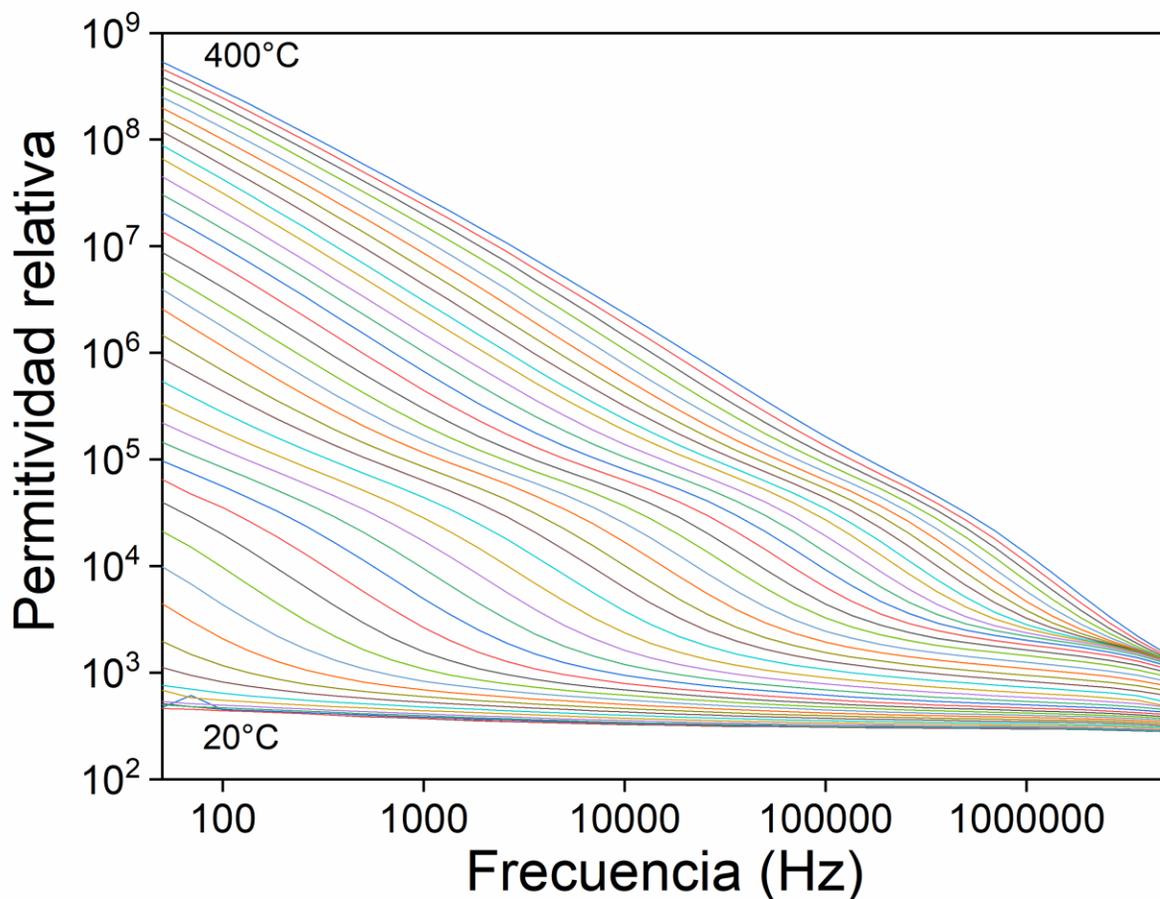


Figura 28 Análisis de permitividad vs frecuencia a distintas temperaturas para BNT-0.15

En la figura 29, se exhibe la gráfica de permitividad vs temperatura a distintas frecuencias específicas para la muestra BNT-0.15, donde se logra identificar otro comportamiento similar al de la muestra de BNT-0 detectando un cambio abrupto en los valores de permitividad relacionados a la temperatura de Curie, pero en esta ocasión identificando el comportamiento de tal fenómeno por alrededor de los 320°C . Este comportamiento contrario a la muestra BNT-0.075, parece elevar la temperatura de Curie a una mayor concentración del elemento dopante.

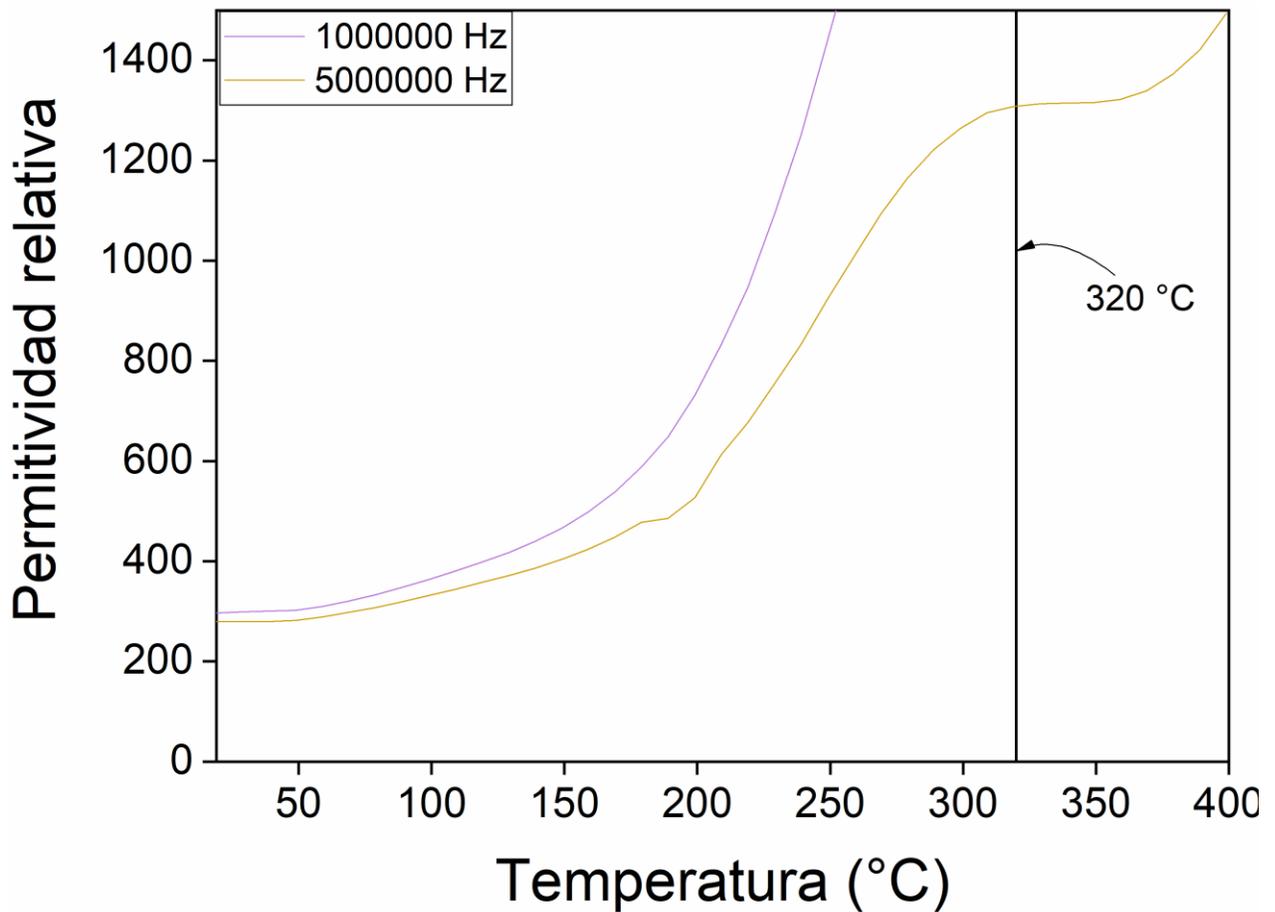


Figura 29 Análisis de permitividad vs temperatura a distintas frecuencias para BNT-0.15.

4.3.4 Conductividad eléctrica

En la figura 30 se detalla el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia para las muestras de BNT-x dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15). Se destaca que todas las muestras manifiestan un incremento en la conductividad eléctrica directamente correlacionado con la frecuencia, manteniéndose en un rango de error de $\pm 1 \times 10^{-8}$ S/cm. Esta estrecha tolerancia en los resultados asegura una alta reproducibilidad de los datos adquiridos, fortaleciendo la validez y consistencia de las observaciones. Este fenómeno observado puede atribuirse a la mayor movilidad de los portadores de carga dentro del material dopado. La capacidad mejorada de conducción eléctrica a frecuencias más altas sugiere que los portadores de carga tienen una mayor facilidad para desplazarse a

través de la estructura cristalina. Este comportamiento está en línea con la teoría de conducción iónica, donde la frecuencia está directamente relacionada con la movilidad de los iones presentes en el material. De manera adicional, las vacancias de oxígeno generadas como resultado del proceso de dopaje también desempeñan un papel crucial en el incremento de la conductividad eléctrica. La presencia de estas vacancias proporciona sitios adicionales para el transporte de carga, contribuyendo así al aumento global de la conductividad en las muestras dopadas.

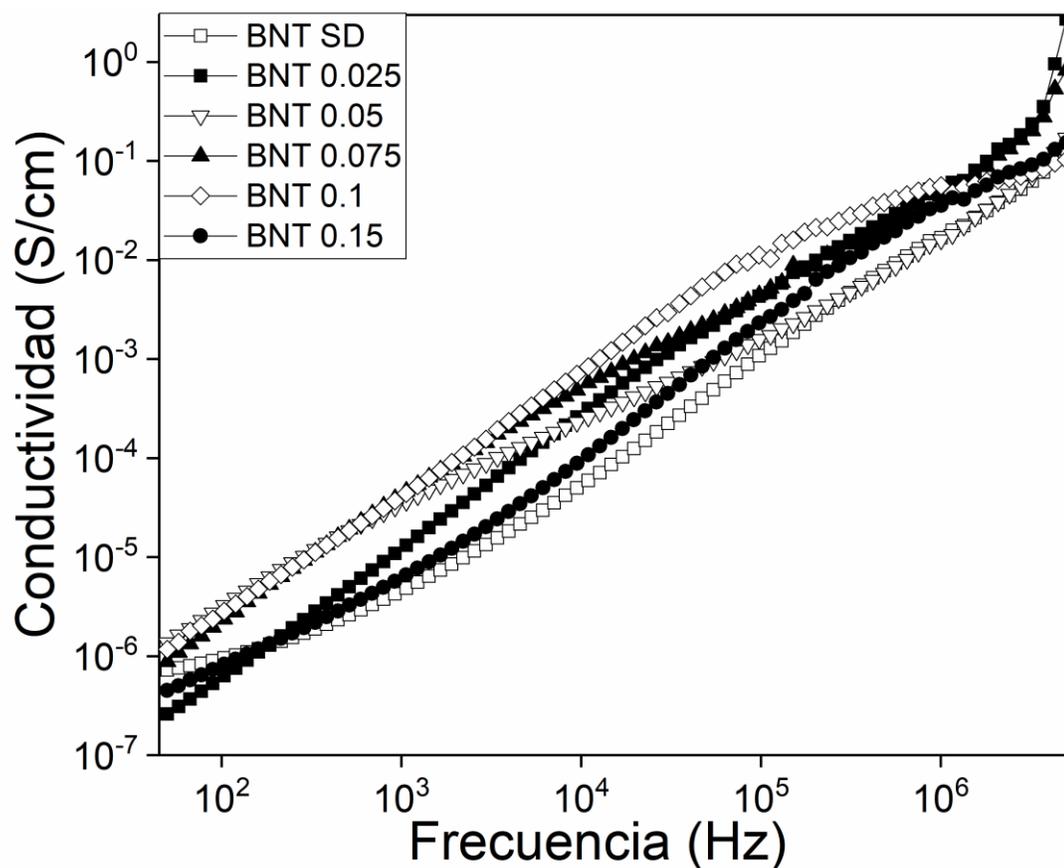
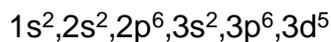


Figura 30 Conductividad vs frecuencia para las muestras de BNT-x dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15 mol)

4.4 Comportamiento magnético

La idea de analizar el comportamiento magnético del material surge a partir de los momentos magnéticos que tiene el Fe^{3+} , al dopar el material con este elemento y aún

más específicamente con esta valencia el hierro podría proveer un comportamiento magnético al material, la configuración electrónica del Fe^{3+} se muestra a continuación:



El Fe^{3+} contiene un total de 23 electrones, resultando el último nivel de energía con 5 electrones distribuidos como se muestra en la figura 31.

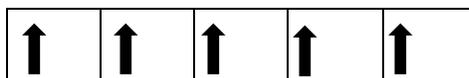


Figura 31 Momentos magnéticos en el último nivel de energía de Fe^{3+}

Como se puede observar, la presencia de 5 momentos magnéticos no apareados en el hierro puede proveer un comportamiento magnético a la estructura BNT, lo cual se evaluó. Los resultados del ciclo de histéresis para el BNT-0 se muestran en la figura 32, donde se ve un claro comportamiento paramagnético.

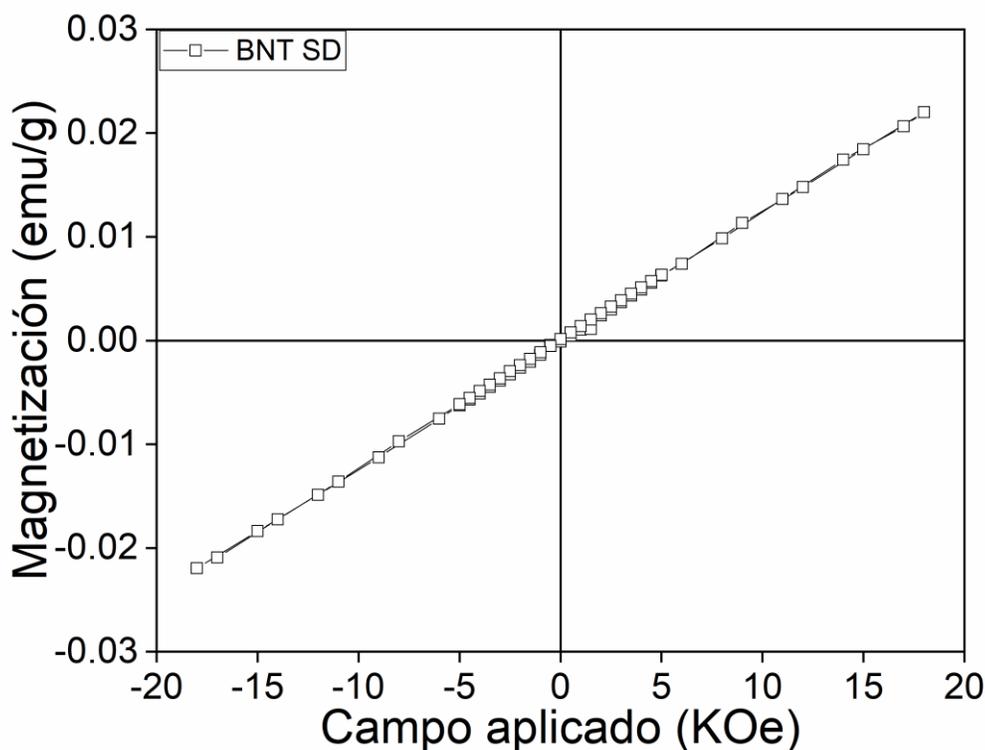


Figura 32 Ciclo de histéresis del BNT sin dopaje

En congruencia con el propósito experimental, se llevaron a cabo las evaluaciones en las muestras dopadas, anticipando que la disparidad en los momentos magnéticos entre el catión Fe^{3+} y el catión Ti^{4+} podría influir en la modificación del comportamiento magnético.

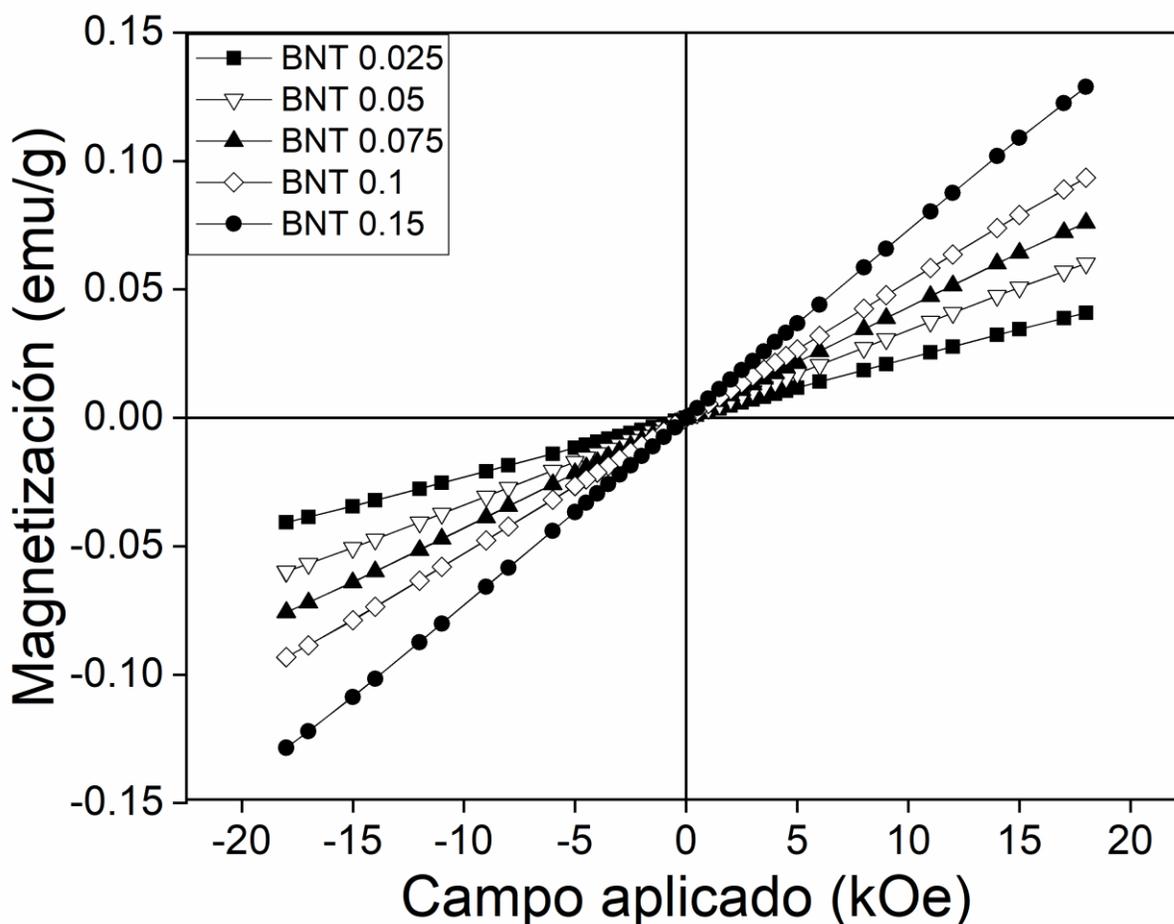


Figura 33 Ciclos de histéresis magnética correspondiente a las muestras de BNT-x dopadas con Fe en diferentes concentraciones ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15)

En la Figura 33, se muestra las curvas de histéresis magnética correspondientes a las muestras BNT-x dopadas con Fe^{3+} en diferentes concentraciones ($x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.15) como se puede observar, las curvas de histéresis no manifestaron alteraciones apreciables en comparación con la muestra sin dopaje. Este fenómeno se atribuye a la capacidad del material de resistirse a cambios sustanciales en su comportamiento magnético, a pesar de la incorporación de un catión con un momento magnético diferente, como es el caso del Fe^{3+} . Es crucial destacar que, a pesar de la

expectativa de modificaciones inducidas por la implementación de Fe³⁺, otros factores, como la distorsión de la celda unitaria y las variaciones en electronegatividades entre el hierro y el titanio, podrían estar reconfigurando la estructura de la celda de tal manera que los momentos magnéticos continúan cancelándose mutuamente. Por ende, la ausencia de cambios sustanciales en el comportamiento magnético podría atribuirse a la conservación de la tendencia paramagnética original del material.

Como complemento se calculó la susceptibilidad magnética de la muestra BNT pura con apoyo de la ecuación 19.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{ec.19}$$

Donde M representa la magnetización del material (emu/g), mientras que H representa la intensidad del campo magnético (Oesters), las unidades de la susceptibilidad esta expresada en m³/kg, esto representa el grado de sensibilidad que tiene el material a ser magnetizado.

El registro de los datos obtenidos se representa en la tabla 5. Dado que los comportamientos de todas las muestras fueron lineales el cálculo de la susceptibilidad se obtuvo mediante la ecuación 20 que representa la pendiente de una recta.

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad \text{ec.20}$$

Tabla 5 Resultados de susceptibilidad magnética para BNT-x en todas sus concentraciones (x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.15).

Muestra	x=0	x=0.025	x=0.05	x=0.075	x=0.1	x=0.15
Susceptibilidad Magnética (χ)	1.17E-06	2.30E-06	3.37E-06	4.18E-06	5.15E-06	7.12E-06

Tomando los datos y aplicando la formula podemos encontrar que:

- Los valores de susceptibilidad son positivos
- Los valores se encuentran en el orden de 10⁻⁶
- Los valores de susceptibilidad magnética incrementan con el contenido de hierro

El incremento en los valores de la susceptibilidad podría explicarse a partir de lo comentado anteriormente, recalcando que los momentos no apareados del Fe^{3+} inducen a un incremento de la susceptibilidad del material, sin embargo, no modifica el comportamiento en cuanto a su magnetización, atribuyendo este comportamiento a que los momentos magnéticos del hierro no logran polarizar sustancialmente el momento magnético neto del material.

Conclusiones

Estructura cristalina

Mediante la aplicación del proceso de síntesis de reacción en estado sólido, utilizando molienda de alta energía, prensado y sinterizado a baja temperatura, se logró la obtención de $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-0.5x}$ dopado con diversas concentraciones de Fe^{3+} ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$). El objetivo primordial de este trabajo se centró en obtener un material ferroeléctrico sinterizado a baja temperatura mediante a la adición de un dopante. Durante los análisis de Difracción de Rayos X (DRX), se observó que el dopaje de hierro en el material cerámico se refleja en una estructura monofásica en todas las concentraciones estudiadas. La estructura cristalina identificada en todos los casos fue la romboédrica con grupo espacial $R3c$, lo que sugiere una homogeneidad en la composición del material dopado con hierro. En este contexto los resultados obtenidos respaldan la hipótesis de que los iones de hierro se incorporan exitosamente en los sitios del titanio dentro de la red cristalina del material. Esta incorporación se atribuye a la cercanía de los radios iónicos entre el hierro y el titanio, lo que facilita la sustitución dentro de la estructura del BNT.

Cambios físicos

Los análisis revelan cambios significativos en las propiedades físicas del BNT como resultado del dopaje con hierro. Uno de los hallazgos más destacados es el incremento en la densidad del BNT a medida que se aumenta el contenido de dopante de hierro. Este aumento en la densidad sugiere una mayor compactación facilitando los procesos de difusión en el BNT, permitiendo que los iones de hierro se introduzcan en los sitios pertenecientes al Ti^{4+} de la red cristalina del BNT durante el proceso de sinterización. Esta incorporación de hierro contribuye a la densificación del material y esto a su vez lleva a una reducción de la temperatura de sinterización del BNT, lo que facilita la consolidación de la estructura cerámica.

Propiedades dieléctricas

Permitividad relativa

Los resultados obtenidos en cuanto a la permitividad relativa muestran una tendencia hacia la estabilización de los valores, especialmente a altas frecuencias, en las muestras dopadas. Este fenómeno puede atribuirse a la reducción de la energía de difusión inducida por el dopante. Esta reducción de la energía de difusión contribuye a la disminución de los defectos del material, como la porosidad. Como resultado, los mecanismos de polarización iónica y electrónica pueden asumir un papel más predominante en el material dopado. Este efecto sugiere que la presencia del dopante, en este caso el hierro, tiene un impacto significativo en las propiedades dieléctricas del BNT, mejorando su estabilidad.

Perdidas dieléctricas

Los resultados de las pérdidas dieléctricas revelaron una tendencia consistente, a medida que aumenta el contenido de dopante, las pérdidas dieléctricas del material disminuyen. Este hallazgo sugiere que el dopaje con hierro tiene un efecto beneficioso en la eficiencia del material en términos de sus propiedades ferroeléctricas. Se postula que este efecto se debe a la generación de vacancias de oxígeno inducidas por el dopante. Estas vacancias pueden afectar la conductividad del material, lo que a su vez influye en el factor de pérdida dieléctrica. En este caso, la disminución en las pérdidas dieléctricas del material sugiere una mejora en su eficiencia y estabilidad, lo que respalda la viabilidad del dopaje con hierro como una estrategia para mejorar las propiedades ferroeléctricas del BNT.

Conductividad

En cuanto a la conductividad, también se observó un aumento conforme se incrementaba el contenido de dopante. Este fenómeno puede explicarse por la generación de vacancias de oxígeno en el material, inducidas por la diferencia de valencias entre el Ti^{4+} y el Fe^{3+} . Sin embargo, es importante destacar que, si bien se observa un aumento en la conductividad, los valores obtenidos se mantienen dentro de un rango aceptable que no compromete el uso del BNT dopado con hierro para potenciales aplicaciones piezoeléctricas. Este resultado sugiere que, a pesar del aumento en la conductividad, las propiedades piezoeléctricas del material se conservan dentro de un rango adecuado para su aplicación en dispositivos piezoeléctricos.

Propiedades dieléctricas dependientes de la temperatura

Hemos observado un aumento significativo en la permitividad relativa del BNT al incrementar el dopaje de hierro. Durante las mediciones, realizadas en función de la temperatura, hemos encontrado que conforme aumenta el contenido de hierro en el material, también aumenta la permitividad relativa. Curiosamente, no se ha observado una tendencia clara sobre la temperatura de Curie del BNT a medida que aumenta la cantidad de dopante de hierro. Este comportamiento sugiere que el dopaje de hierro está afectando la estabilidad de la polarización del BNT al distorsionar la celda por la diferencia de radios iónicos entre Fe^{3+} y Ti^{4+} , lo que se refleja en la inestabilidad del comportamiento de la temperatura de Curie a medida que se incrementa la cantidad de dopante.

Propiedades magnéticas

A pesar que los cationes de Fe^{3+} tienen momentos magnéticos no apareados, el dopaje de hierro en estas concentraciones no es suficiente para cambiar la tendencia paramagnética del BNT. Esto se refleja en la obtención de ciclos de histéresis con ausencia de una magnetización de saturación. Sin embargo, se observó que la implementación de hierro sí incrementa la susceptibilidad magnética del material. Este aumento en la susceptibilidad magnética podría atribuirse a la interacción entre los momentos magnéticos de los cationes de hierro y la estructura cristalina del BNT. Es posible que la presencia de los cationes de hierro modifique sutilmente la distribución de los momentos magnéticos en el material, lo que resulta en un incremento en la susceptibilidad magnética del BNT.

Aunque los resultados obtenidos hasta ahora respaldan con solidez la efectividad del hierro para reducir la temperatura de sinterización del BNT, es importante destacar que aún quedan aspectos críticos por abordar. Uno de los principales desafíos es asegurar la estabilidad a largo plazo del material desarrollado, especialmente cuando se encuentra sometido a condiciones ambientales y de uso prolongado. La capacidad de mantener sus propiedades piezoeléctricas a lo largo del tiempo es crucial para su aplicación práctica y su viabilidad en diversos contextos industriales y tecnológicos. Otro aspecto clave a considerar es la eficiencia piezoeléctrica del material en

situaciones reales. Si bien los resultados obtenidos en condiciones controladas de laboratorio pueden ser prometedores, es fundamental evaluar cómo se comporta el material en entornos prácticos y bajo diferentes cargas y exigencias. La capacidad de generar y mantener una respuesta piezoeléctrica óptima en aplicaciones del mundo real determinará en última instancia su utilidad y aplicabilidad en la industria y la tecnología.

Problemática pendiente

A pesar de los resultados satisfactorios obtenidos en esta tesis, persisten áreas de conocimiento que deben ser abordadas en relación con el BNT. Aunque los resultados demuestran que este material piezoeléctrico puede ser sintetizado a baja temperatura mediante el dopado con Fe^{3+} , aún se requiere un extenso proceso de investigación para mejorar sustancialmente sus propiedades piezoeléctricas. Solo así podrá competir efectivamente con su principal competidor, los PZT. Es fundamental continuar explorando y optimizando diversos aspectos de la síntesis y el dopado para alcanzar un rendimiento superior y establecer al BNT como una alternativa viable y competitiva en aplicaciones piezoeléctricas.

Referencias

- Alarcón, J. (2003). *Métodos de preparación de materiales cerámicos, ¿Qué técnicas se utilizan para la preparación de materiales cerámicos?* <https://www.uv.es/uimcv/Castellano/ModuloMatCeramicos/Unidad%202.pdf>
- Alvarado Flores, J. J. (2017). Análisis de la estructura perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ con potencial aplicación como ánodo para celdas de combustible de óxido sólido. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(2), 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.09.003>
- Arias Maya, L. S., & Vanegas Useche, L. (2004). Materiales compuestos inteligentes. *Scientia et Technica*, 25, 143–148.
- Askeland, D. (1998). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (3rd ed.). PWS Publishing Company.
- Callister, W. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (6th ed.). Reverté.
- Castellanos, N. (2013). Evaluación Preliminar del Uso del Efecto Piezoeléctrico para Generación de Energía. *Inventum*, 8(15), 35–40.
- Castro Noguera, O. (2018). *Diseño de un dispositivo nanoelectromecánico para la recolección de energía*. Universidad veracruzana.
- Connor, N. (2020, March 9). *¿Qué es el dopaje de los semiconductores? Definición*. Radiation Dosimetry. <https://www.radiation-dosimetry.org/es/que-es-el-dopaje-de-los-semiconductores-definicion/>
- Cúpich Rodríguez, M., & Elizondo Garza, F. J. (2000). Actuadores piezoeléctricos. *Ingenierías*, 3(6), 22–28.
- Delgado, E. M., Cortés, A., Lopera, W., & Prieto, P. (2006). Correlación entre estados de enlace de plomo y oxígeno con las propiedades ferroeléctricas de películas delgadas de pzt. *Revista Colombiana de Física*, 38, 121–124. <https://www.researchgate.net/publication/28110702>

- Dorcet, V., Trolliard, G., & Boullay, P. (2008). Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition. *Chemistry of Materials*, 20(15), 5061–5073. <https://doi.org/10.1021/cm8004634>
- Dunce, M., Birks, E., Antonova, M., Bikse, L., Dutkevica, S., Freimanis, O., Livins, M., Eglite, L., Smits, K., & Sternberg, A. (2021). Influence of sintering temperature on microstructure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 884. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160955>
- Fernandez, J. F., & Duran C Moure, P. Y. (1993). Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 32, 5–15.
- Ferrer Roca, C., Cros, A., & Garrido, J. (2017). *Lanzador de combustión y transformaciones de energía autor ficha*. <http://www.uv.es/fisicademos>
- García Romero, A. M., & Monasterio Guisasola, N. (2018). *Introducción a la ciencia de los materiales y sus propiedades (I)*.
- Gutiérrez Melero, F. (2010). Principios de piezoelectricidad. *Innovación y Experiencias Educativas*.
- Halim, N. A., Velayutham, T. S., & Abd. Majid, W. H. (2016). Pyroelectric, ferroelectric, piezoelectric and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramic prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, 42(14), 15664–15670. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.022>
- Jain Ruth, D. E., Muneeswaran, M., Giridharan, N. V., & Sundarakannan, B. (2016). Enhanced electrical properties in Rb-substituted sodium bismuth titanate ceramics. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(5). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0033-8>
- Jardiel, T., Fernández, J. F., Caballero, A. C., & Villegas, M. (2002). Influencia de la presencia de fases secundarias en las propiedades piezoeléctricas de materiales cerámicos basados en PZT. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41(1), 10–15.

- Jyotsna, K., Paris Chanu, L., & Phanjoubam, S. (2022). Effect of Fe substitution on the structural, microstructural and dielectric properties of sodium bismuth titanate. *Materials Today: Proceedings*, 65, 2781–2787. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.216>
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics* (S. Johnson, P. McFadden, R. Smith, & M. Batey, Eds.; 8th ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Lecklider, T. (2014, November). *¿qué es un medidor LCR?* IET Labs, Inc. <https://es.ietlabs.com/lcr-meter-informational-guide>
- Iennotech B.V. (2001). <https://www.iennotech.es/>. Clasificación Periódica de Los Elementos Químicos.
- Li, J., Huang, R., Peng, C., Dai, Y., Xiong, S., Cai, C., & Lin, H. T. (2020). Low temperature synthesis of plate-like Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ via molten salt method. *Ceramics International*, 46(12), 19752–19757. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.299>
- Mahapatra, S. Das, Mohapatra, P. C., Aria, A. I., Christie, G., Mishra, Y. K., Hofmann, S., & Thakur, V. K. (2021). Piezoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications: Roadmap for Future Smart Materials. *Advanced Science*, 8(17). <https://doi.org/10.1002/advs.202100864>
- Martín, A., Tutor, M., Javier, D., & Cuadros, U. (2018). *Aplicaciones del efecto piezoeléctrico para la generación de energía*.
Materiales Dieléctricos. (2015).
- Montero, E. C. (2016). *Materiales piezoeléctricos derivados del (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃: preparación y estudio de las propiedades funcionales* [Tesis de doctorado]. Universitat de Barcelona.
- Muhammed, K. R., Scrimshire, A., Sterianou, I., Bell, A. M. T., & Bingham, P. A. (2020). Physical properties and sinterability of pure and iron-doped bismuth sodium titanate ceramics. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(4), 1441–1449. <https://doi.org/10.1007/s41779-020-00461-5>

- Newell, J. (2010). *Ciencia de Materiales Aplicaciones en Ingeniería* (1st ed.). Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V.
- Ochoa Guerrero, D. A. (2008). *Respuesta extrínseca y comportamiento no lineal en materiales cerámicos piezoeléctricos* [Tesis de doctorado]. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Park, S.-E., & Sun Hong, K. (1997). *Variations of structure and dielectric properties on substituting A-site cations for Sr^{2+} in $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$* . <http://journals.cambridge.org>
- Pérez Pérez, J. (2014). *Difracción de rayos X*. https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- Revelo Castro, M., Gaona Jurado, S., & Villaquiran Raigoza, C. F. (2020). Structural and Microstructural Properties of Systems Based on $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$. *Revista EIA*, 17(33), 1–8. <https://doi.org/10.24050/reia.v17i33.1356>
- Richerson, D., & Lee, W. (2018). *Modern ceramic engineering. Properties, processing, and use in design*. (4th ed.). CRC Press. <http://taylorandfrancis.com>
- Rodríguez Rey, A., Cuéllar Luna, L., Maldonado Cantillo, G., & Suardiaz Espinosa, M. E. (2016). Efectos nocivos del plomo para la salud del hombre. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 35(3), 251–271. <http://scielo.sld.cu>
- Schmitt, V. (2013). *Effect of dopants on the local atomic structure and sintering behavior of Bismuth Sodium Titanate* [Doctoral]. University of Bayreuth.
- Shi, J., Liu, X., & Tian, W. (2019). Structure evolution and ferroelectric properties in stoichiometric $Bi_{0.5+x}Na_{0.5-x}Ti_{1-0.5x}O_3$. *Journal of Materials Science*, 54(7), 5249–5255. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03262-1>
- Singh, K. N., Sao, V., Tamrakar, P., Soni, S., Dubey, V. K., & Bajpai, P. K. (2015). Structural and Raman Spectroscopic Study of Antimony Doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$; Electroceramic. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 03(08), 43–49. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.38007>

- Smith, W. (2006). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales* (4th ed.). The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Supriya, S., Dos Santos-García, A. J., De Frutos, J., & Fernández-Martínez, F. (2015). Estudio de fases simples y binarias en BNT puro y dopado con cerio $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{(0.5-x)}\text{Ce}_x\text{TiO}_3$. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 54(6), 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.11.002>
- Syahfandi A., M. (2013). Metode sol gel untk sintesis bahan piezoelektrik ramah lingkungan bismut natrium titanat. *Jurnal Sains Materi Indonesia Indonesian Journal of Materials Science*, 14(2), 142–146.
- Watcharapasorn, A., Jiansirisomboon, S., & Tunkasiri, T. (2007). Sintering of Fe-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ at < 1000 °C. *Materials Letters*, 61(14–15), 2986–2989. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.059>
- Wu, J. (2018). $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Piezoelectric Materials. In *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials* (pp. 191–245). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8998-5_4
- Zhou, C. R., & Liu, X. Y. (2008). Effect of B-site substitution by $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ for Ti^{4+} on microstructure and piezoelectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1–2), 563–567. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.094>
- Zhou, X., Xue, G., Luo, H., Bowen, C. R., & Zhang, D. (2021). Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics. In *Progress in Materials Science* (Vol. 122). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100836>
- Zhu, W., Shen, Z. Y., Deng, W., Li, K., Luo, W., Song, F., Zeng, X., Wang, Z., & Li, Y. (2023). $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ (BNT)-based energy storage ceramics. *Journal of Materiomics*. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.05.002>
- Zvirgzds, J. A., Kapostins, P. P., Zvirgzde, J. V., & Kruzina, T. V. (1982). X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 40(1), 75–77. <https://doi.org/10.1080/00150198208210600>