

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA UABC

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA FCITEC



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE SOLUCIONES
SÓLIDAS TIPO BNT DOPADAS CON PRASEODIMIO.**

TESIS

**QUE OPTA POR EL GRADO DE INGENIERO EN
ENERGÍAS RENOVABLES**

PRESENTA

MANCERA COLLINS MARÍA BETZABE

DIRECTOR DE TESIS

DR. RODRIGO VIVAR OCAMPO

CODIRECTOR DE TESIS

M.I. ERIC EFREN VILLANUEVA VEGA

TIJUANA, BAJA CALIFORNIA, A 24 DEL MES SEPTIEMBRE 2021

Dedicatoria

A mi padre Gilberto. El cual me formó junto a mi madre para ser lo que represento hoy, a querer incondicionalmente, a servir, ayudar, a trabajar duro, amar la ingeniería y a realizar todo con amor y entrega total. Porque no estás para ver la culminación de mi carrera, pero sé que eres mi mayor admirador y que donde quiera que estes, estás orgulloso porque cada paso que doy es en honor a tu memoria.

A mi madre Rosa María. La cual cuando más tropezaba, más me alentaba a jamás claudicar, a la que en los momentos más oscuros ella iluminó con sus consejos y su gran amor, por ser mi amiga y consejera. Porque ella es la representación de la fuerza que puede contener una mujer para enfrentar las adversidades de la vida.

A mi hija María Fernanda. Quien fué la que me esperaba hasta conciliar el sueño esperando a que terminara mis trabajos, quien presencié mi cansancio, quien me sacó sonrisas cuando ya no contaba con ellas, quien me motivó a terminar la carrera, quien me ama incondicionalmente, el motor de mi vida y la alegría de mi alma.

A mis hermanos Gilberto y Andrea, cuñados Víctor, Rocío, y a mis sobrinos. Por estar a mi lado, por cuidarme, por aconsejarme, por estar siempre apoyándome, por entenderme aun en mis momentos más difíciles, por ser mis guías y escucharme siempre.

A todos mis amigos. Amigos de 15, 20 y hasta 30 años de amistad; Brenda, Satzy, Cinthya, Berenice, Diana; a mis amigos de la universidad Juan Manuel, Maricela, Paulina quienes estuvieron conmigo en las buenas, incluso en los peores días. Porque todos creyeron siempre en mí, siempre estuvieron a mi lado y son mi segunda familia.

Dedicado especialmente a las víctimas y familiares por la presente pandemia SARS-CoV-2.

“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad”.

(Hugo, Víctor)

Agradecimientos institucionales

Agradecimiento al Cuerpo Académico de Ingeniería y Tecnología en Energías Renovables, Dra. María Cristina Castañón Bautista, M. I. Eric Villanueva Vega, Dr. Rodrigo Vivar Ocampo por el apoyo y guía incondicionales otorgados durante toda la carrera y desarrollo de la tesis, ya que nunca desistieron en motivarme y formarme para desarrollarme académica y profesionalmente. Por ser mis amigos, aconsejarme y creer en mi a pesar de la pandemia COVID-19 vigente desde 2019, y que aún se encuentra presente en nuestras vidas.

Agradecimiento al proyecto de investigación con subvención “Diseño, síntesis y caracterización de sistemas cerámicos multifuncionales libres de plomo” por el apoyo económico y moral a cargo del profesor M. I. Eric Villanueva Vega.

Agradecimiento al Dr. Federico González García de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y LDRX-UAMI (T128) por las mediciones en Difracción de Rayos X.

Agradecimiento al Dr. Armado Reyes Montero y el laboratorio de cerámicas avanzadas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo en la calcinación de materiales.

“Estoy en deuda con mi padre por vivir, pero con mi maestro por vivir bien”

(Alejandro Magno).

Índice

| | |
|---|-----------|
| Dedicatoria..... | 2 |
| Agradecimientos institucionales | 3 |
| Índice de figuras..... | 7 |
| Índice de tablas. | 10 |
| Resumen..... | 11 |
| Abstract..... | 12 |
| Capítulo I..... | 13 |
| Introducción | 13 |
| Objetivo | 17 |
| Metas..... | 17 |
| Metas cumplidas | 18 |
| Capítulo II | 19 |
| Marco teórico..... | 19 |
| Solidos cristalinos..... | 19 |
| Solidos cristalinos y amorfos..... | 20 |
| Índices de Miller | 20 |
| Análisis estructural por el método de difracción de rayos X. | 22 |
| Materiales cerámicos | 25 |

| | |
|--|-----------|
| Estructura y propiedades | 27 |
| Piezoelectricidad | 28 |
| Dopaje | 29 |
| Dopaje con tierras raras | 30 |
| Propiedades piezoeléctricas..... | 30 |
| Antecedentes | 32 |
| Factor de tolerancia de Goldschmidt | 33 |
| Métodos de síntesis | 36 |
| Método de Pechini | 36 |
| Capítulo III..... | 37 |
| Metodología | 37 |
| Síntesis..... | 37 |
| Caracterización..... | 38 |
| Calcinación | 39 |
| Caracterización estructural, método de Rietveld | 41 |
| Bitácora de materiales | 42 |
| Precursores utilizados, pureza y Chemical Abstracts Service (CAS)..... | 43 |
| Blanco BNT | 45 |
| Preparación de 1er compuesto..... | 47 |
| Dopado [x]=0.002 Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ : Pr | 50 |
| Preparación de dopado Pr x=0.002 | 52 |

| | |
|--|-----------|
| Dopado [x]=0.004 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: Pr | 54 |
| Preparación de dopado Pr x=0.004 | 56 |
| Dopado [x]=0.006 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: Pr | 58 |
| Preparación de dopado Pr x=0.006 | 60 |
| Dopado [x]=0.008 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: Pr | 62 |
| Preparación de dopado Pr x=0.008 | 64 |
| Capítulo IV | 66 |
| Resultados | 66 |
| Capítulo V | 87 |
| Observaciones y discusión | 87 |
| Capítulo VI | 90 |
| Conclusiones | 90 |
| Anexo I | 91 |
| Evidencia Fotográfica | 91 |

Índice de figuras.

| | |
|--|----|
| Figura 1. Tipo de enlaces en sólidos cristalinos (Peula, 2014). | 19 |
| Figura 2. Estructuras en estado sólido (Soto, 2019). | 20 |
| Figura 3. (a) Distancias perpendiculares (en proyección); (b) Índices de Miller (West A. R., Solid State chemistry and its applications, 2014). | 21 |
| Figura 4. Difracción de rayos X. Ley de Bragg (West A. R., Solid State chemistry and its applications, 2014). | 23 |
| Figura 5. Referencia Cristalográfica calculada en programa Vesta, (VESTA, 2021). | 24 |
| Figura 6. Red perovskita de $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ o $\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{TiO}_3$ (VESTA, 2021). | 25 |
| Figura 7. Red titanato de plomo (PbTiO_3) (VESTA, 2021). | 26 |
| Figura 8. Materiales más conocidos que se deforman al ser sometidos a un campo eléctrico (Milachay, 2010). | 28 |
| Figura 9. Esquema de una red cristalina de silicio dopado con impurezas para producir un material semiconductor de tipo n y de tipo p (Honsberg, s.f.). | 29 |
| Figura 10. Efecto en el material piezoeléctrico al aplicarse una presión mecánica (Materiales piezoeléctricos, 2011). | 31 |
| Figura 11. Serie lantánidos correspondiente al sexto período de la familia IIIB de la tabla periódica (2020). | 32 |
| Figura 12. Factor de tolerancia de Goldschmidt (t) (La prueba del radio de iones utilizada en el cálculo del factor de tolerancia de la perovskita., 2021). | 35 |
| Figura 13. Método de Pechini para la síntesis de polvos cerámicos (P.Serranoab, 2010). | 36 |
| Figura 14. Proceso de Sol-Gel; a) Sol y b) Gel (Mendoza, 2008). | 37 |
| Figura 15. Dos haces de rayos X, 1 y 2, se reflejan desde planos, A y B, dentro del cristal (West A. R., Solid State chemistry and its applications, 2014). | 39 |
| Figura 16. Cámara cerrada de alta temperatura o mufla utilizada para la calcinación de materia orgánica (Laboratorio, 2021). | 40 |
| Figura 17. Crisoles de alta temperatura para la calcinación de materia orgánica (Platos de incineración de alúmina, 2021). | 40 |
| Figura 18. Técnica de refinamiento mediante software MAUD (MAUD, 2021). | 41 |
| Figura 19. Alcohol Etilico Absoluto (Etanol Anhidro) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, y Figura 20. Ácido Cítrico monohidratado $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Imagen propia). | 43 |
| Figura 21. Nitrato de Bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y Figura 22. Nitrato de sodio NaNO_3 , (Imagen propia). | 43 |
| Figura 23. Nitrato de praseodimio (III) hidrato $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, y Figura 24. Isopropoxido de Titanio $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, (Imagen propia). | 44 |
| Figura 25. Muestra después de proceso de secado a 300°C y muestra después de proceso de calcinación a 827°C , (Imagen propia). | 49 |
| Figura 26. Muestra después de proceso de secado a 300°C y muestra después de proceso de calcinación a 800°C , (Imagen propia). | 53 |
| Figura 27. Tratamiento térmico para muestra $x=0.004$, (Imagen propia). | 57 |
| Figura 28. Tratamiento térmico de la muestra $X=0.006$ hasta los 800°C , (Imagen propia). | 61 |
| Figura 29. Tratamiento térmico de la muestra $X=0.008$ hasta los 800°C , (Imagen propia). | 65 |
| Figura 30. Difractogramas de las muestras en polvo sintetizadas con indexación cúbica: BNT dopado con praseodimio, $x=0.00, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$. | 66 |
| Figura 31. Difractograma experimental y modelado de la estructura tipo BNT dopada con 0.004 %mol praseodimio. | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 32. Difractogramas de las muestras en polvo sintetizadas reflexión 1 1 1, indexación cúbica. | 68 |
| Figura 33. Índice de Miller 002, indexación cúbica. | 69 |
| Figura 34. Índice de Miller 1 1 2, indexación cúbica. | 70 |
| Figura 35. Índice de Miller 0 2 2, indexación cúbica. | 71 |
| Figura 36. Índice de Miller 0 1 3, indexación cúbica. | 72 |
| Figura 37. Análisis estructural del polvo de BNT, indexación romboédrica..... | 73 |
| Figura 38. Índices de Miller 006r y 202r, para la muestra BNT: Pr, X= 0.002, indexación romboédrica. | 74 |
| Figura 39. Índice de Miller 0 2 4, para la muestra BNT: Pr X= 0.002, indexación romboédrica..... | 75 |
| Figura 40. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.002, correspondiente a los índices romboédricos (018), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales. | 76 |
| Figura 41. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.002, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales..... | 76 |
| Figura 42. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.002, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales..... | 77 |
| Figura 43. Análisis estructural para la muestra BNT: Pr X= 0.004, indexación romboédrica en (110). | 77 |
| Figura 44. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (006) y (202) para obtener parámetros estructurales..... | 78 |
| Figura 45. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente al índice romboédrico (024) para obtener parámetros estructurales. | 78 |
| Figura 46. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (018), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales. | 79 |
| Figura 47. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales..... | 79 |
| Figura 48. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales..... | 80 |
| Figura 49. Análisis estructural para la muestra BNT: Pr X= 0.006, indexación romboédrica en (110). | 80 |
| Figura 50. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (006) y (202) para obtener parámetros estructurales..... | 81 |
| Figura 51. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente al índice romboédrico (024) para obtener parámetros estructurales. | 81 |
| Figura 52. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (015), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales. | 82 |
| Figura 53. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales..... | 82 |
| Figura 54. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales..... | 83 |
| Figura 55. Análisis estructural para la muestra BNT: Pr X= 0.008, indexación romboédrica en (110). | 83 |
| Figura 56. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente a los índices romboédricos (006) y (202) para obtener parámetros estructurales..... | 84 |
| Figura 57. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente al índice romboédrico (024) para obtener parámetros estructurales. | 84 |

| | |
|---|----|
| Figura 58. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008 correspondiente a los índices romboédricos (018), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales. | 85 |
| Figura 59. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales..... | 85 |
| Figura 60. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales..... | 86 |
| Figura 61. Perspectiva poliédrica de Perovskita (VESTA, 2021). | 88 |
| Figura 62. Proceso de Quelación después de haber añadido el Ácido Cítrico y Figura 64. Esterificación por el Etilenglicol, (Imagen propia). | 91 |
| Figura 63. Polimerización obtenida después del tratamiento térmico durante 24hrs, (Imagen propia). | 91 |
| Figura 64. Tratamiento térmico de 4hrs de la muestra, (Imagen propia). | 92 |
| Figura 65. Proceso de secado de la muestra, (Imagen propia). | 92 |
| Figura 66. Proceso de calcinación, (Imagen propia). | 93 |
| Figura 67. Materiales requeridos para los procesos, (Imagen propia). | 93 |

Índice de tablas.

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Enlaces en solidos cristalinos..... | 19 |
| Tabla 2.Valores típicos de conductividad eléctrica..... | 27 |
| Tabla 3. Factor de tolerancia de Goldschmidt. Ecuación $(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.94} (\text{Ba}_{0.9} \text{Ca}_{0.1})_{0.6} \text{TiO}_3$. | 33 |
| Tabla 4. Factor de tolerancia de Goldschmidt (t)..... | 34 |
| Tabla 5. Factor de tolerancia: $(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.94} (\text{Ba}_{0.9} \text{Ca}_{0.1})_{0.6} \text{TiO}_3$ | 35 |
| Tabla 6. Bitácora de materiales..... | 42 |
| Tabla 7. Pureza y CAS de precursores..... | 44 |
| Tabla 8. Pesos moleculares..... | 45 |
| Tabla 9. Pesos a medir del compuesto $X=0.002$ | 46 |
| Tabla 10. 1ra calcinación de mufla/rampas..... | 48 |
| Tabla 11. Pesos moleculares..... | 50 |
| Tabla 12. Pesos a medir del compuesto $X=0.002$ | 51 |
| Tabla 13. Pesos moleculares..... | 54 |
| Tabla 14. Pesos a medir del compuesto $X=0.004$ | 55 |
| Tabla 15. Pesos moleculares..... | 58 |
| Tabla 16. Pesos a medir del compuesto $X=0.006$ | 59 |
| Tabla 17. Pesos moleculares..... | 62 |
| Tabla 18. Pesos a medir del compuesto $X=0.008$ | 63 |
| Tabla 19. Datos generales de los difractogramas..... | 89 |

Resumen

El propósito de este estudio de caso, es realizar la síntesis y caracterización de los materiales BNT Y BT dopados con Pr, de formula general: $\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{TiO}_3$, BaTiO_3 , a fin de obtener un enfoque en la síntesis y obtención de cerámicas con propiedades piezoeléctricas y diseñar un material dopado, ya que se busca probar el modelo estructural tetragonal-romboédrica partiendo de los materiales mencionados.

El BNT se considera un buen candidato cerámico libre de plomo por su excelente polarización por ello el estudio busca sintetizar materiales dopados a fin de reducir agentes contaminantes cuando acaba el ciclo de vida de un dispositivo y reducir costos en los materiales. Se pretende cubrir con las alternativas para fabricar dispositivos sin plomo y generar un impacto en el desarrollo de las energías limpias sostenibles lo que incide mantener el rendimiento y la eficacia de los materiales PZT, atendiendo propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, mejorando las temperaturas en cambios de fase y sus estabilidades dieléctricas en el campo eléctrico.

Los materiales analizados poseen una estructura tipo perovskita no centrosimétrica, esta característica es necesaria para la existencia de las propiedades ferroeléctrica y piezoeléctrica, a partir de eso, se manejan técnicas como el método de Pechini, y el método sol-gel el cual es una variante, además de la difracción de rayos X, analizando los tamaños de grano y morfología por medio del desarrollo experimental como vaporización de soluciones y calcinación. Como se van a analizar los datos, posteriormente se realizarán los debidos análisis mediante los softwares *Vesta* y *Origin8* llevándonos a la oportunidad de transferir los conocimientos finales e iniciar una base de investigación para futuros trabajos que apliquen materiales PZT.

Abstract

The purpose of this case study is to carry out the synthesis and characterization of the BNT and BT materials doped with Pr, with the general formula: $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , in order to obtain a focus on the synthesis and obtaining of ceramics with piezoelectric properties and design a doped material, since it seeks to test the tetragonal-rhombohedral structural model starting from the aforementioned materials.

BNT is considered a good lead-free ceramic candidate due to its excellent polarization, therefore the study seeks to synthesize doped materials in order to reduce pollutants when the life cycle of a device ends and reduce material costs. It is intended to cover the alternatives to manufacture lead-free devices and generate an impact on the development of sustainable clean energies, which affects maintaining the performance and effectiveness of PZT materials, attending dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties, improving temperatures in changes. phase and their dielectric stabilities in the electric field.

The materials analyzed have a non-centrosymmetric perovskite-type structure, this characteristic is necessary for the existence of the ferroelectric and piezoelectric properties, from that, techniques such as the Pechini method are used, and the sol-gel method which is a variant, in addition to X-ray diffraction, analyzing grain sizes and morphology through experimental development such as vaporization of solutions and calcination. As the data will be analyzed, the appropriate analyzes will be carried out later using the Vesta and Origin8 software, leading us to the opportunity to transfer the final knowledge and start a research base for future works that apply PZT materials.

Capítulo I

Introducción

La piezoelectricidad fue descubierta hace ciento cuarenta años por Pierre y Jackes Curie, durante sus estudios acerca de los efectos de la presión en la generación de cargas eléctricas en los cristales de cuarzo, turmalina y sal de Rochelle, como un fenómeno que se presenta en cristales, naturales o sintéticos, que al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Y aunque se utilizó como radar en la primera guerra mundial, fue hasta los años posteriores a la segunda guerra mundial, cuando la cristalografía describió que el único requerimiento cristalográfico para que un material exhiba piezoelectricidad, es que este sea no centrosimétrico (Uchino, 2000).

El desarrollo científico en la actualidad nos permite el uso de dispositivos electrónicos cada vez más sofisticados, gran parte de este desarrollo se debe a los materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos que han permitido su miniaturización e integración de diferentes propiedades eléctricas; sin embargo, este progreso conlleva uno de los más graves problemas a nivel mundial, el desecho de miles de toneladas en aparatos obsoletos anualmente, como por ejemplo las pantallas táctiles que utilizamos con regularidad; y que desafortunadamente, la mayor parte de los materiales utilizados para su construcción contienen plomo, elemento del que conocemos su toxicidad. Aunque en la actualidad surge la confusión de que la perovskita es un material o una estructura, se debe hacer hincapié de que la primera es una falacia ya que la perovskita es una estructura no centrosimétrica presentando propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas (Mártil, 2020).

Otro problema que surge, es sobre la disposición al final de su ciclo de vida, ya que, si no se hace apropiadamente, lo cual es muy difícil, daña gravemente los ecosistemas involucrados. (Villafuerte-Castrejon, y otros, 2016) (Rodel, y otros, 2015). Lo que ha motivado la búsqueda de insumos sustentables y dada su magnitud se ha vuelto un desafío a nivel global, que pone en riesgo al ambiente y el desarrollo sostenible que buscamos.

Una de estas aplicaciones se presenta en beneficio de la infraestructura civil con las técnicas de evaluación de daños por los ingenieros, de las cuales una de las más conocidas es la de monitoreo de calidad estructural (SHM) aquí en el país, que como sabemos México (A.Narayanan, 2016), se encuentra en una de las zonas con mayor actividad sísmica a nivel mundial, esta técnica con PZT monitorea todas las vibraciones de las estructuras para poder determinar daños en ellas ya que la respuesta del material piezoeléctrico se genera a partir del comportamiento elástico utilizado con los materiales obteniendo muy buenas respuestas. Asimismo, podemos apuntar que la infraestructura energética aprovecha estos dispositivos para aumentar el uso eficiente de recursos energéticos.

Una vez que se comprendió la relación entre la estructura cristalina y las propiedades, se desarrollaron nuevos materiales y se sucedió un vertiginoso progreso en materia de abaratamiento y miniaturización de dispositivos electrónicos, como son actuadores y sensores y utilizados principalmente en industrias como la automotriz o la aeroespacial, entre otras muchas ya que son capaces de medir presión, aceleración tensión o fuerza, por lo que tienen un amplio intervalo de aplicaciones.

Con relación a las energías renovables, la Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología FCITEC, tiene como objetivo aportar el conocimiento para el desarrollo de nuestra sociedad, esperando que sea una contribución a mejoras de calidad en la vida de los ciudadanos, así como estimular la vocación científica, la innovación y la transferencia de

conocimientos de los jóvenes asimismo despertar interés en los estudiantes que realizan estudios de posgrado en las universidades más importantes del país.

Haciendo énfasis por la eliminación del plomo en los ecosistemas en la presente tesis, cabe mencionar que la Universidad Autónoma de Baja California UABC, para el año 2030, tiene la visión en ser reconocida nacional e internacionalmente por ser una institución socialmente responsable contribuyendo con equidad y pertenecía a los mejores estándares de calidad e incrementar el nivel de desarrollo humano de la sociedad bajacaliforniana, así como la promoción de ciencia, cultura y arte.

En relación con ello, el 25 de septiembre de 2015, los líderes mundiales adoptaron un conjunto de objetivos globales para erradicar la pobreza (ONU, 2021), proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos como parte de una nueva agenda de desarrollo sostenible. Cada objetivo tiene metas específicas que deben alcanzarse en los próximos 15 años de los cuales 3 se alinean en la presente tesis:

Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna. De aquí a 2030, aumentar la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y la tecnología relativas a la energía limpia, incluidas las fuentes renovables, la eficiencia energética y las tecnologías avanzadas y menos contaminantes de combustibles fósiles, y promover la inversión en infraestructura energética y tecnologías limpias.

Además de garantizar el acceso universal a servicios energéticos asequibles, fiables y modernos, aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas y duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética.

De aquí a 2030, lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales.

Alentar a las empresas, en especial las grandes empresas y las empresas transnacionales, a que adopten prácticas sostenibles e incorporen información sobre la sostenibilidad en su ciclo de presentación de informes.

Ayudar a los países en desarrollo a fortalecer su capacidad científica y tecnológica para avanzar hacia modalidades de consumo y producción más sostenibles.

Objetivo

El objetivo del presente trabajo fue analizar la estructura de 4 cerámicas dopadas con Praseodimio (Pr): $\text{Bi}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$: Pr, $[x]= 0.00, 0.002, 0.004, 0.006$ y 0.008 para conocer cómo afecta el dopaje del Pr a la red perovskita BNT, con el propósito de promover materiales libres de plomo acorde con los objetivos globales citados anteriormente.

Aunado a ello, es imprescindible encontrar materiales con propiedades tales que permitan la generación de nuevos dispositivos electrónicos y que se pueda llevar a cabo la fabricación de los mismos ya que se consideran materiales más económicos, menos tóxicos al medio ambiente y los procesos requeridos son menos complejos a comparación de los actuales.

Es por ello que en la presente tesis se propone como objetivo principal, el dopaje del perovskita con tierras raras (Pr) como material principal por sus propiedades, puesto que sus capas electrónicas más extensas permiten una mejor polarización eléctrica.

Metas

- Analizar las diferentes estructuras de los materiales dopados con Praseodimio (Pr) $\text{Bi}_{0.5-x}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ para conocer cómo afecta el dopaje del Pr a la red perovskita BNT.
- Promover la divulgación científica respecto a los análisis de materiales piezoeléctricos por su auge en la actualidad.
- Fomentar el uso de nuevos materiales para la aplicación en dispositivos electrónicos actuales.
- Desarrollar una investigación para la publicación de la misma en relación a la beca del proyecto dado por el cuerpo académico “Diseño, síntesis y caracterización de sistemas cerámicos multifuncionales libres de plomo”.

Metas cumplidas

Los productos surgidos en la presente investigación, tienen raíz en base a los trabajos que se realizaron desde el año 2019 hasta la fecha, ya que tienen relación con el contenido de la tesis.

- I. Reconocimiento 3er lugar a nivel Nacional CNEER-UNAM 2019 “Síntesis y Caracterización de material cerámico BNT-BT para el desarrollo de piezoeléctricos libres de plomo”.
- II. Reconocimiento participación estatal UABC. 7mo Encuentro Estatal de Jóvenes Investigadores 2020.
- III. Publicación artículo de divulgación en revista CICDECH, Chihuahua México 2020 “Uso de materiales piezoeléctricos en monitoreo y análisis de daños en el sector de la construcción”.
- IV. Artículo para Congreso Internacional de Desarrollo Sustentable y Energías Renovables CIDESER 2021.
- V. Finalización de la investigación con relación al “Diseño, síntesis y caracterización de sistemas cerámicos multifuncionales libres de plomo”.

Capítulo II

Marco teórico

Sólidos cristalinos

Muchas de las propiedades de los sólidos sólo pueden ser explicadas partir de su estructura, es decir, de la forma en que se distribuyen los átomos en el cristal y de los tipos de enlaces interatómicos (Figura 1, Tabla 1), (Peula, 2014).

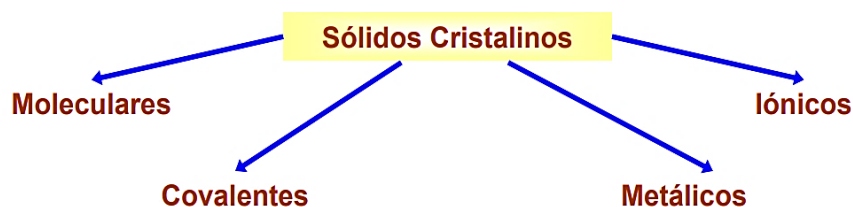


Figura 1. Tipo de enlaces en sólidos cristalinos (Peula, 2014).

Tabla 1. Enlaces en sólidos cristalinos.

| Sólidos cristalinos | |
|----------------------|--|
| Sólidos moleculares: | Están constituidos por moléculas que actúan como dipolos. |
| Sólidos covalentes: | Formados por átomos que están ligados por electrones de valencia compartidos. |
| Sólidos iónicos: | Distribución de iones positivos y negativos alternados. El enlace es debido a la atracción electrostática. |
| Sólidos metálicos: | Todos los iones del cristal comparten electrones (gas electrónico). |

Nota. (Peula, 2014)

Sólidos cristalinos y amorfos

Sólidos amorfos o no cristalinos: Los átomos o moléculas que los constituyen están dispuestos de manera aleatoria (Figura 2).

Sólidos cristalinos: Los átomos o moléculas o iones que los constituyen presentan una distribución ordenada (Figura 2). El patrón regular que se repite recibe el nombre de red cristalina (Peula, 2014).

En el caso de una estructura perovskita, se considera como un sólido cristalino con una estructura ordenada y periódica en sus tres direcciones (Figura 2).

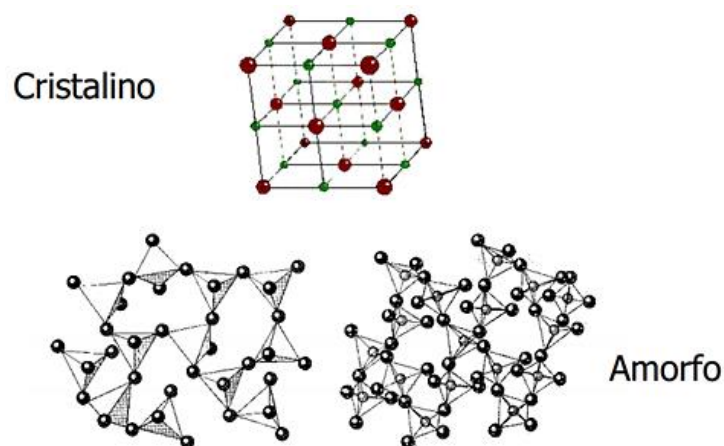


Figura 2. Estructuras en estado sólido (Soto, 2019).

Índices de Miller

En cualquier estructura simple (como un metal o una estructura iónica), se pueden presentar capas o planos de átomos formando una estructura en 3D. Estas capas suelen estar relacionadas de manera sencilla con la celda unitaria; por ejemplo, la cara de una celda unitaria puede coincidir con una capa de átomos (West A. R., 2014).

Si se observa la matriz en 2D en la figura 3 (a), donde observamos el variado conjunto de filas y en cada conjunto, distancias perpendiculares. Ahora, si se aplica en 3 dimensiones, estas filas se convierten en planos adyacentes separados por el espaciado d .

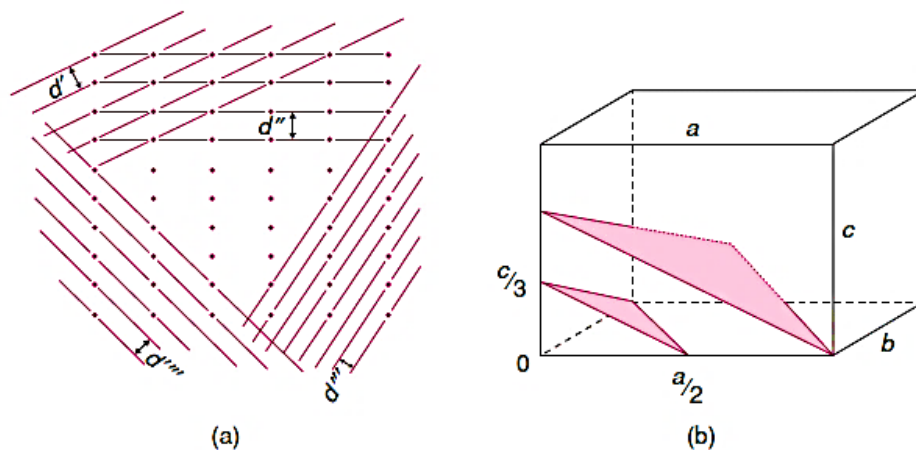


Figura 3.(a) Distancias perpendiculares (en proyección); (b) Índices de Miller (West A. R., 2014).

En cada plano se le asignan 3 números conocidos como índices de Miller en cada conjunto (Figura 3, b), y el origen de la celda unitaria está en el punto 0.

Para asignar índices de Miller a un conjunto de planos, hay cuatro etapas:

1. En la estructura cristalina, identificar la celda unitaria, elegir el origen y etiquetar los ejes a , b , c y los ángulos α (entre b y c), β (entre a y c) y γ (entre A y B).

2. Identificar el plano adyacente al que pasa por el origen.

3. Encontrar la intersección de este plano en los tres ejes de la celda y escribe estas intersecciones como fracciones de los bordes de la celda. Ejemplo en la figura 3 (b), cortar el eje X en $a/2$, el eje y en b y el eje z en $c/3$; las intersecciones fraccionarias son, por tanto, $1/2$, 1 , $1/3$.

4. Tomar recíprocos de estas fracciones y escribir los tres números entre paréntesis; esto da (213). Estos tres números enteros, (213), son los índices de Miller del plano y todos los demás planos paralelos a él y separados de los planos adyacentes por el mismo espaciado d .

En los ejemplos elegidos hasta ahora, todos los índices de Miller son 0 o positivo, también es importante definir planos que intersecan ejes en sus direcciones negativas. En estos casos, el índice relevante tiene una barra sobre el número; por tanto, los planos $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ se denominan "bar h, bar k, bar l" (West A. R., 2014).

Análisis estructural por el método de difracción de rayos X.

El método de difracción por rayos X o rayos X, presenta bajas radiaciones electromagnéticas y se puede distinguir de las demás radiaciones por su longitud de onda como la luz visible, radiaciones ultravioleta e infrarroja en el orden 10^{-10} m Angstrom. En el campo de la cristalografía, los rayos X disponen una longitud de onda de 1 Angstrom, haciendo capaz de interactuar a los átomos para poder obtener información de los mismos, produciéndose este método en laboratorios de cristalografía o instalaciones de sincrotrón, este proceso ocurre creando un arreglo periódico de los átomos para poder dispersar la onda electromagnética según las leyes de Bragg.

En una muestra cristalina, el rayo X (Figura 4), incide sobre átomos agrupados de una forma periódica y ordenada, cuando se realiza esta técnica estos se dispersan en determinadas direcciones conforme el fenómeno de la difracción.

La difracción de rayos X se presenta cuando los rayos difractados por los planos paralelos separados por una distancia "d" presenta una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente, esta se cumple bajo la ley de Bragg (IPICYT, 2021).

Cuando el haz de rayo X penetra sobre un material cristalino una parte del rayo X se dispersa, haciendo que ocurra una dispersión por cada electrón de cada átomo. La longitud de onda de los rayos X también recibe el nombre de límite de longitud de onda corta. Cuando el límite de longitud de onda corta disminuye se presenta un aumento de fotones como consecuencia, la presencia de fotones superpone una serie de picos, representando un espectro característico y único para cada tipo de átomo. Con estos resultados también es posible medir las intensidades de los picos y conocer la composición de cada átomo.

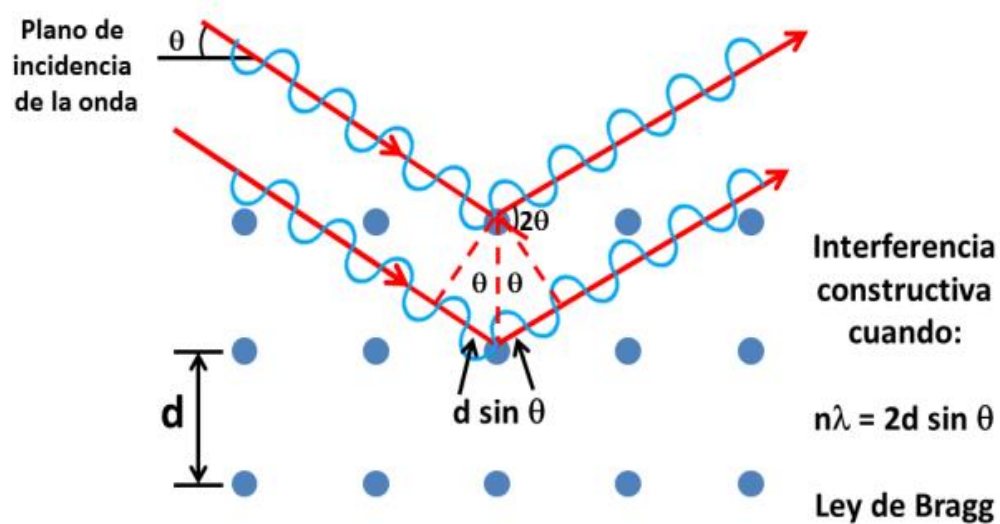


Figura 4. Difracción de rayos X. Ley de Bragg (West A. R., 2014).

Donde:

d = Distancia perpendicular entre planos adyacentes.

θ = Ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg.

λ = Longitud de onda

Para poder leer un difractograma debemos de identificar los patrones que se arrojan a partir de los picos de mayor intensidad. En el diagrama de difracción (Figura 5), se obtiene

el eje vertical la intensidad de los rayos X, todo ello anuado al ángulo de incidencia y el de difracción (2θ).

En el caso de los picos, en el momento de aplicarse los rayos X, al producir una difracción, la distancia perpendicular entre planos adyacentes se relaciona con los índices de Miller. A partir de este diagrama (Figura 5), podemos identificar los patrones que se ajusten a los picos de mayor intensidad (Payán, 2018).

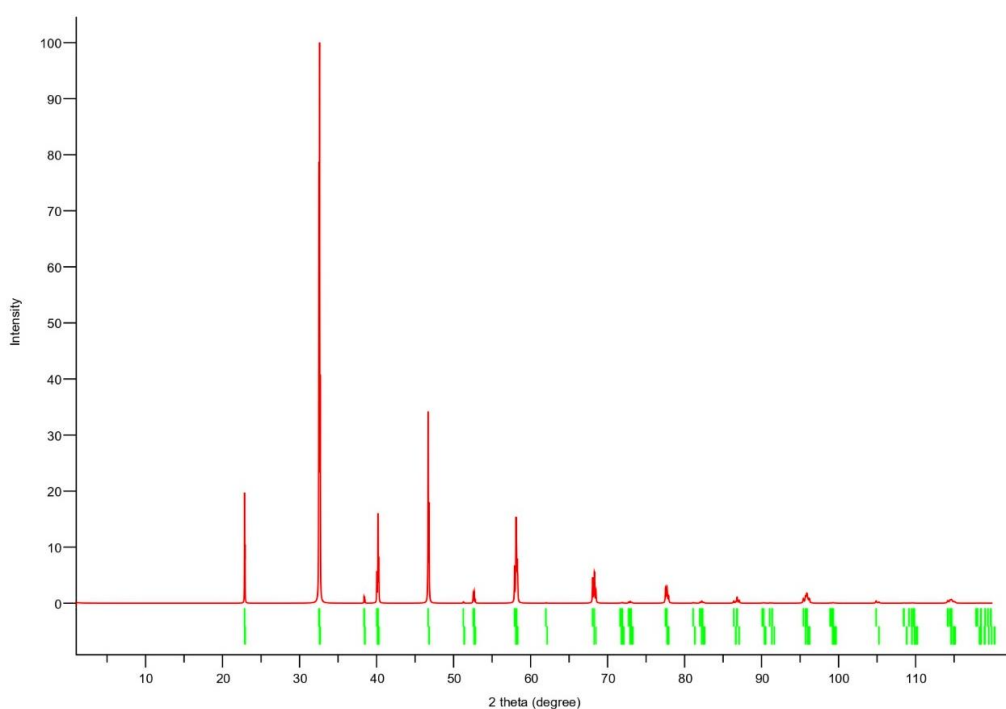


Figura 5. Referencia Cristalográfica calculada en programa Vesta, (VESTA, 2021).

El conjunto de información que describe un difractograma final es muy concreto:

- La longitud de onda de los rayos X, el patrón de difracción obtenido (la intensidad e índices hkl ,) de las ondas dispersadas por el cristal.
- Dimensiones de la celda y simetría del cristal.

- Datos que expresan la posición de cada átomo en la estructura.

Materiales cerámicos

El titanato de bismuto de sodio o el óxido de titanio y bismuto de sodio (BNT) es un compuesto inorgánico sólido de sodio, bismuto, titanio y oxígeno con la fórmula química de $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ o $\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{TiO}_3$ a partir de su descubrimiento y estudio, se han desarrollado un considerable número de estudios sobre nuevos materiales cerámicos ferroeléctricos.

En la mayoría de los casos existe una analogía estructural entre muchos de ellos, pues la red cristalina tipo perovskita típica del ABO_3 (Figura 6), es común para un gran número de composiciones, que por sí solas o formando soluciones sólidas dan lugar a una extensa variedad de materiales cerámicos con características ferroeléctricas.

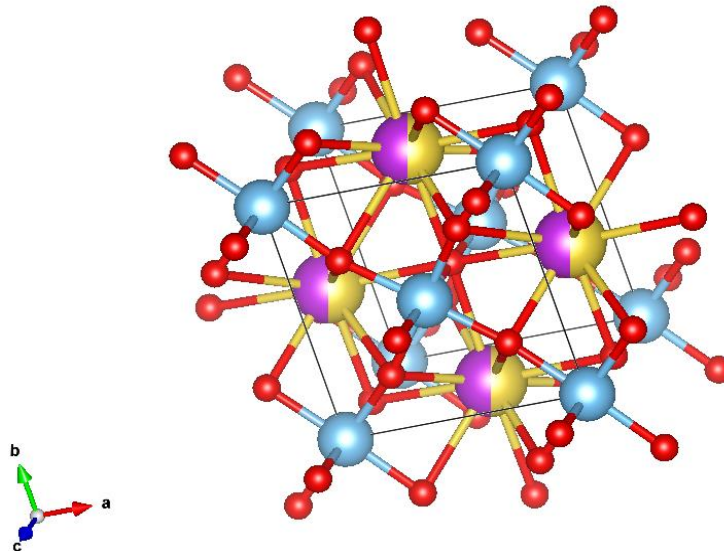


Figura 6. Red perovskita de $\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5} \text{TiO}_3$ o $\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5} \text{TiO}_3$ (VESTA, 2021).

Muchos de los materiales cerámicos ferroeléctricos con aplicaciones industriales en dispositivos piezoeléctricos cristalizan en la estructura perovskita. Los más importantes, tanto por sus múltiples aplicaciones como por la intensidad con que han sido estudiados, son

los basados en titanio circonato de plomo y titanio de bario (BaTiO_3), (J. F. Fernandez, 1993).

La cerámica que muestra propiedades piezoeléctricas pertenece al grupo de materiales ferroeléctricos. Los sistemas actuales se basan casi exclusivamente en el titanato circonato de plomo (PZT); esto quiere decir que consisten en cristales mixtos de circonato de plomo (PbZrO_3) y titanato de plomo (PbTiO_3), (Tek, 2003).

Las electrocerámicos son agregados policristalinos, esto es, comprenden numerosos cristalitas, cada uno de los cuales consisten en una pluralidad de celdas elementales. Las celdas elementales de estas cerámicas ferroeléctricas muestran una estructura cristalina de perovskita (Figura 7), lo cual se puede describir generalmente mediante la fórmula estructural $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$.

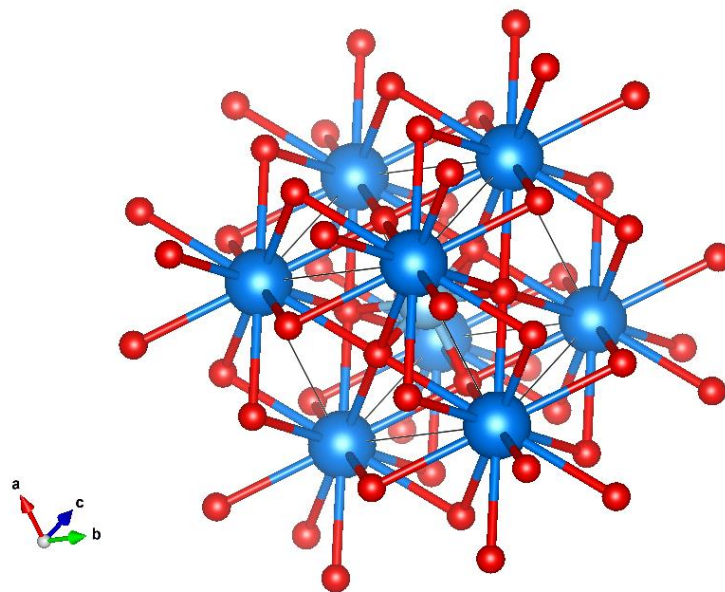


Figura 7. Red titanato de plomo (PbTiO_3) (VESTA, 2021).

Estructura y propiedades

Es importante conocer todas las características químicas de las propiedades eléctricas ya que se involucran directamente con las estructuras cristalinas y sus propiedades.

Las propiedades eléctricas penden de su conductividad o del aislante presente (dieléctricos), haciendo posible que existan infinidad de aplicaciones con una amplia variedad de materiales. Esta conductividad es la responsable de las características de los metales y semiconductores (West A. R., 2014).

Los materiales dieléctricos se conocen por la usencia de las conductividades eléctricas o iónicas, en el caso de las conductividades iónicas se presentan valores típicos (Tabla 2).

Tabla 2. Valores típicos de conductividad eléctrica.

| Propiedad | Material | $\sigma/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1a}$ |
|-------------------------------|--------------------------------|---|
| Conducción iónica | Cristales iónicos | $< 10^{18} - 10^{-4}$ |
| | Electrolitos sólidos | $10^{-3} - 10^1$ |
| | Electrolitos fuertes(líquidos) | $10^{-3} - 10^1$ |
| Conducción electrónica | Metales | $10^{-1} - 10^5$ |
| | Semiconductores | $10^{-5} - 10^2$ |
| | Aislantes | $<10^{-12}$ |

Nota. (West A. R., 2014).

Donde presenta que la conductividad en un material aumenta con la temperatura (excepto para los superconductores. La conductividad σ con las unidades Ω^{-1} representan la resistividad de cada material (West A. R., 2014).

Piezolectricidad

Para conocer el funcionamiento de la piezolectricidad es necesario conocer la estructura cristalina de un material y su ferroelectricidad. La ferroelectricidad ocurre en un grupo pequeño de materiales, los materiales piezoeléctricos más conocidos son el cuarzo, la sal de Rochelle, el rubidio y diversos cerámicos (Figura 8), donde el límite de desplazamientos atómicos conlleva la polarización neta y la creación de un momento dipolar.

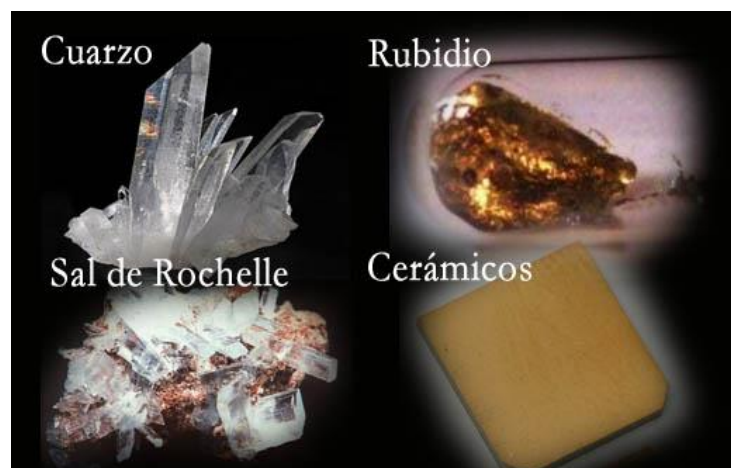


Figura 8. Materiales más conocidos que se deforman al ser sometidos a un campo eléctrico (Milachay, 2010).

Para entender mejor la piezolectricidad y su relación con la estructura cristalina, se parte del titanato de bario (BaTiO_3), prototipo de un material ferroeléctrico (Missael Zamora), el cual presenta una estructura de perovskita ideal por encima de los 120°C .

Dopaje

Esta técnica se utiliza para variar el número de electrones y huecos en materiales semiconductores. En este sistema, es posible cambiar todo equilibrio de los electrones y huecos en la red cristalina por el dopaje que se aplique con otros átomos, todo esto con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas.

Puesto que los semiconductores intrínsecos presentan el mismo número de electrones (e^-) de conducción que de Hidrogeno (H^+) (Figura 9), no son lo suficientemente flexibles para la mayor parte de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. Para aumentar el número de portadores el procedimiento más común consiste en introducir, de forma controlada, una cierta cantidad de átomos de impurezas obteniéndose lo que se denomina semiconductor extrínseco o dopado (OCW, 2021).

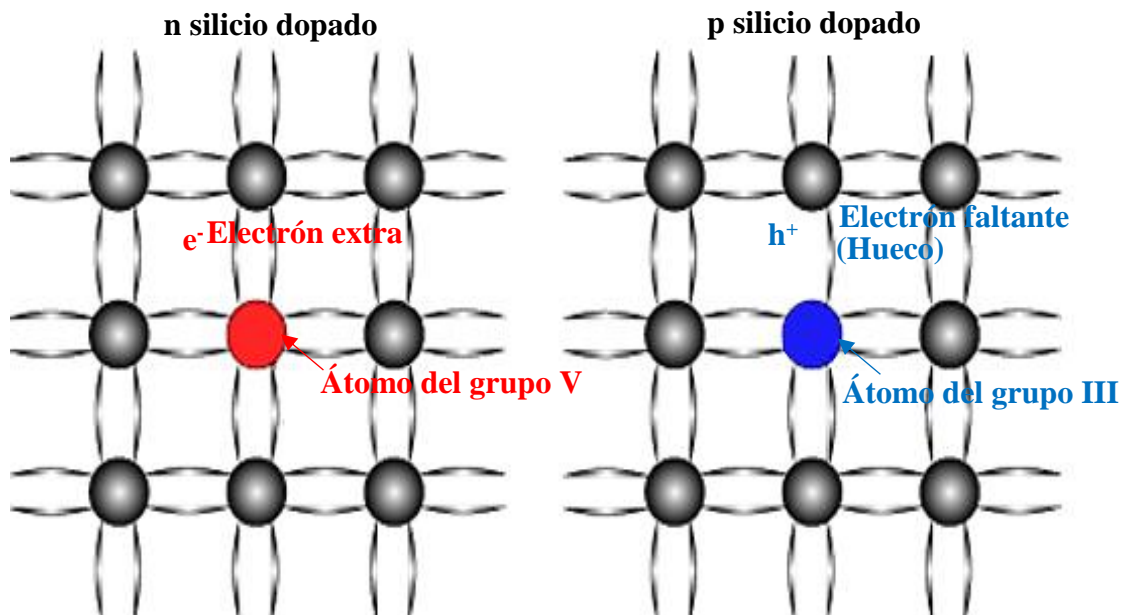


Figura 9. Esquema de una red cristalina de silicio dopado con impurezas para producir un material semiconductor de tipo n y de tipo p (Honsberg, s.f.).

Dopaje con tierras raras

Se conoce a las tierras raras como al conjunto o grupo de elementos que conforman el periodo 6 en la tabla periódica de los elementos son denominadas tierras raras porque se presentan en forma de óxidos junto a los actínidos.

Lo que las hace diferente al resto de los elementos es que se le confieren propiedades físicas y químicas pues sus capas electrónicas más externas se ubican en $6s^2$ mientras que las capas electrónicas más externas de los electrones de valencia están situadas en la capa 4f (Gutierrez, 2017).

Este comportamiento obliga a que los electrones de valencia de los lantánidos no se relacionen como usualmente los demás metales de transición cuando ingresan estos a una red cristalina, sin embargo, resulta una conveniente excepción ya que los lantánidos aportan una serie de propiedades físicas y químicas del resto de los demás elementos que se localizan en la tabla periódica de los elementos (Morales, 2010).

Todas estas propiedades llevan como resultado a que los iones que contienen los lantánidos sean elementos con aplicaciones de interés para materiales fotónicos y aunque se encuentran en constante estudio, las posibilidades de las aplicaciones futuras que ofrecen en la actualidad tienen muy buen pronóstico (Gutiérrez, 2017).

Propiedades piezoeléctricas

Se entiende por piezoelectricidad como un fenómeno conformado por cristales los cuales, al ser sometidos a una tensión se origina una polarización eléctrica. El más importante es BaTiO que data su origen desde los años 40 aunque en las últimas décadas ha sido suplantado para diversas aplicaciones por PZT Y PLZT.

Las cerámicas ferroeléctricas para aplicaciones piezoeléctricas han sido formuladas a partir de una serie de composiciones y soluciones solidas formuladas que incluyen BaTiO, PZT, PLZT, PbN, O, NaNbO y PT. Los materiales, poseen un origen natural el cual puede ser cuarzo o turmalina y los ferroeléctricos que al ser sometidos a una polarización presenta una propiedad piezoeléctrica (nitrato de litio, tantalio de litio, bernilita en forma de materiales monocristalinos (Haertling, 1999).

Se conocen a los materiales piezoeléctricos como cristales naturales o sintéticos y carecen de centro de simetría. En estos materiales aparecen dipolos en sus respectivas cargas negativas y positivas el cual al aplicar la presión mecánica al piezoeléctrico este genera una diferencia de potencia o voltaje (Figura 10).

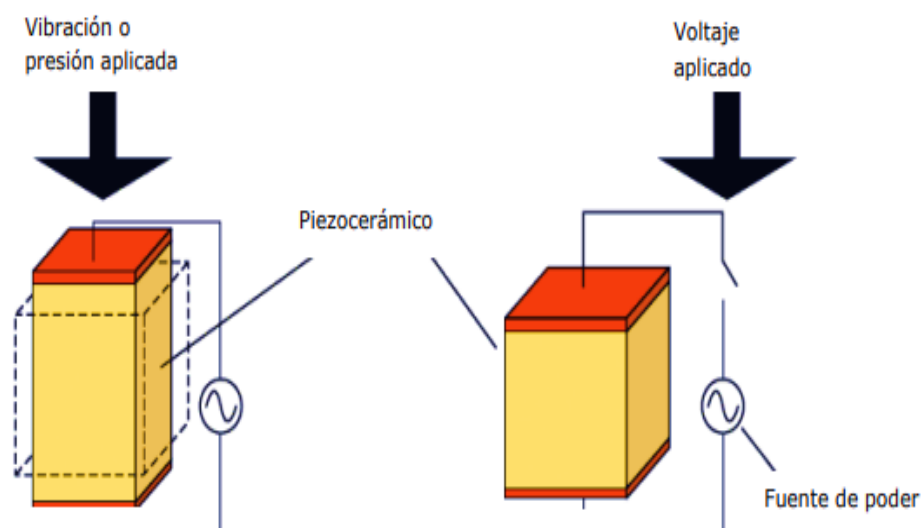


Figura 10. Efecto en el material piezoeléctrico al aplicarse una presión mecánica (Fecyt, 2011).

Los materiales piezoeléctricos constan de 32 grupos cristalográficos de los cuales 21 no tienen centro de simetría. Diez de ellos son polares pues presentan polarización instantánea debido a que contienen un dipolo eléctrico y el material exhibe piroelectricidad. Están

compuestas por dos clases cristalográficas las cuales son: clases cristalográficas piezoeléctricas y clases cristalográficas piroeléctricas (Haertling, 1999).

Antecedentes

La propuesta de estos materiales con tierras raras, es debido a que aportan una serie de propiedades físicas y químicas del resto de los demás elementos que se encuentran en la tabla periódica; esto ayuda a que los niveles energéticos se modifiquen muy poco cuando son introducidos en un material (Figura 11).

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|---|--------------------|---------------|-----------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|---------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------|---------------|
| 1 | H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | He 4.0026 | |
| 2 | Li 6.94 | Be 9.01218 | | | | | | | | | | | B 10.81 | C 12.011 | N 14.007 | O 15.999 | F 18.998 | Ne 20.1797 | |
| 3 | Na 22.98976928 | Mg 24.304 | | | | | | | | | | | Al 26.9815385 | Si 28.0855 | P 30.973761998 | S 32.06 | Cl 35.45 | Ar 39.948 | |
| 4 | K 39.0983 | Ca 40.078 | Sc 44.955912 | Ti 47.88 | V 50.9415 | Cr 51.9961 | Mn 54.938 | Fe 55.845 | Co 58.933195 | Ni 58.6934 | Cu 63.546 | Zn 65.38 | Ga 69.723 | Ge 72.63 | As 74.9216 | Se 78.9718 | Br 79.904 | Kr 83.799 | |
| 5 | Rb 85.4678 | Sr 87.62 | Y 88.90584 | Zr 91.224 | Nb 92.90638 | Mo 95.94 | Tc 98 | Ru 101.07 | Rh 102.9055 | Pd 106.42 | Ag 107.8682 | Cd 112.411 | In 114.818 | Sn 118.710 | Sb 121.757 | Te 127.60 | I 126.90545 | Xe 131.29 | |
| 6 | Cs 132.90545196 | Ba 137.327 | 57-71 | | Hf 178.49 | Ta 180.94788 | W 183.84 | Re 186.207 | Os 190.23 | Ir 192.222 | Pt 195.084 | Au 196.966569 | Hg 200.59 | Tl 204.38 | Pb 207.2 | Bi 208.9804 | Po 209 | At 210 | Rn 222 |
| 7 | Fr 223 | Ra 226 | 89-103 | | Rf 261 | Db (262) | Sg (263) | Bh (264) | Hs (265) | Mt (266) | Ds (267) | Rg (268) | Cn (269) | Nh (270) | Fl (271) | Mc (272) | Lv (273) | Ts (274) | Og (274) |
| | | | | | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
| | | | | | La 138.90547 | Ce 140.116 | Pr 140.90766 | Nd 144.242 | Pm (145) | Sm 150.36 | Eu 151.964 | Gd 157.25 | Tb 158.92534 | Dy 162.50019 | Ho 164.93033 | Er 167.259 | Tm 168.93032 | Yb 173.0547 | Lu 174.967 |
| | | | | | Ac 227 | Th 232.0377 | Pa 231.036888 | U 238.02891 | Np 237 | Pu 244 | Am 243 | Cm 247 | Bk 247 | Cf 251 | Es 252 | Fm 257 | Md 258 | No 259 | Lr 262 |

Figura 11. Serie lantánidos correspondiente al sexto período de la familia IIIB de la tabla periódica (Characteristicass.de, 2020).

Los elementos lantánidos se rigen de la tabla periódica, ya que los electrones de valencia de los iones lantánidos no están en las capas más externas, lo que le hace que sea poseedor de propiedades físicas y químicas diferentes al resto de los elementos. La capa electrónica más externa, que está completa, es la $6s^2$, mientras que los electrones de valencia están situados en la capa $4f$ (Gutiérrez, 2017).

Factor de tolerancia de Goldschmidt

El factor de tolerancia de Goldschmidt es una expresión matemática (Ecuación 1) donde muestra la distorsión y estructura cristalina que se presente en una estructura perovskita, siendo así, calcula la relación de un ion con una estructura cristalina.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

t = Factor de tolerancia

r_A = Es el radio del catión A.

r_B = Es el radio del catión B.

r_O = Es el radio del anión (generalmente oxígeno).

Tabla 3. Factor de tolerancia de Goldschmidt. Ecuación $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}(Ba_{0.9}Ca_{0.1})_{0.6}TiO_3$.

| A-O | Coordinación |
|-------------|---|
| Bi-O | (6) 2.42 (8) 2.51 |
| Na-O | (4) 2.39 (9) 2.72 |
| Ba-O | (6) 2.76 (12) 3.00 |
| Ca-O | (6) 2.40 (8) 2.47 |
| Ti-O | (6) ¹¹ 2.26 (6) ^{IV} 2.01 |

Nota. Creación propia.

Como la piezoelectricidad se presenta en cristales, naturales o sintéticos, al ser sometidos a tensiones mecánicas adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie.

Todos estos cristales pueden dividirse en 32 grupos que son subdivisiones de siete sistemas cristalinos básicos los cuales son: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal,

romboédrico (trigonal), hexagonal y cubico. De los 32 grupos 21 no poseen centro de simetría y 20 de estos últimos son los piezoeléctricos, de modo que, como no existe un centro de simetría, se establece la presencia de piezoelectricidad (Ocampo, 2017).

Una estructura perovskita tiene los siguientes factores de tolerancia (t), (Tabla 4):

Tabla 4. Factor de tolerancia de Goldschmidt (t).

| Factor de tolerancia de Goldschmidt (t) | Estructura | Definición |
|---|----------------------------|---|
| > 1 | Hexagonal o tetragonal | Un ion demasiado grande o un ion B demasiado pequeño. |
| 0.9-1 | Cúbico | Los iones A y B tienen un tamaño ideal. |
| 0,71 - 0,9 | Ortorrómbico / Romboédrico | Los iones A son demasiado pequeños para caber en los intersticios de los iones B. |
| <0,71 | Diferentes estructuras | Los iones A y B tienen radios iónicos similares. |

Nota. (Liu, Hong, & Tian, 2008).

Cabe señalar que su estabilidad depende de características geométricas relacionadas con los tamaños relativos de aniones y cationes (Figura 12), y puede expresarse mediante el factor de tolerancia (t) mostrada en la ecuación 1, además de que, la formación de una fase perovskita pura está en competición con otras fases, especialmente las fases pirocloro (Ocampo, 2017).

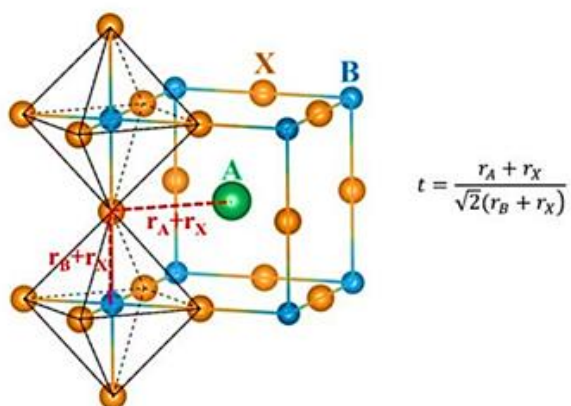


Figura 12. Factor de tolerancia de Goldschmidt (t) (programmerclick, 2021).

Tabla 5. Factor de tolerancia: $(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.94} (\text{Ba}_{0.9} \text{Ca}_{0.1})_{0.6} \text{TiO}_3$.

| A-O | Coordinación / radio iónico efectivo (Å) | Coordinación / radio iónico efectivo (Å) |
|-------------|---|---|
| Bi-O | (6) 2.42 | (8) 2.51 |
| Na-O | (4) 2.39 | (9) 2.72 |
| Ba-O | (6) 2.76 | (12) 3.00 |
| Ca-O | (6) 2.40 | (8) 2.47 |
| Ti-O | (6) ^{11*} 2.26 | (6) ^{IV*} 2.01 |

Nota. Creación propia. /*11, IV VALENCIA

Métodos de síntesis

Método de Pechini

El método de Pechini es un proceso químico donde se involucran ácidos y alcoholes junto a la esterificación que, a comparación del método de gel, los alcoholes no se utilizan, agregando así ácido cítricos y soluciones de nitrato metálico (West & Payne, 2003).

Esta técnica, fue desarrollada en 1967 por A. Pechini con el fin de preparar óxidos puros y homogéneos y obtener una resina de poliéster cerámico producida por un quelato metálico complejo usando ácido cítrico y alcoholes polihidroxíficos (etilenglicol) (Jorge Hernando Bautista Ruiz, 2011).

La mayoría de los metales-acido cítricos son solubles en agua y en etilenglicol asegurando así una buena mezcla de los iones metálicos presentes (Jorge Hernando Bautista Ruiz, 2011); esto facilita la esterificación del ácido cítrico con el etilenglicol a altas temperaturas por debajo de los 100°C (Figura 13).

En la fase de la calcinación (donde se utilizan temperaturas mayores a los 300°C) se presenta la estructura perovskita esperada para hacer el seguimiento con la difracción de los rayos X y así observar la estructura obtenida.

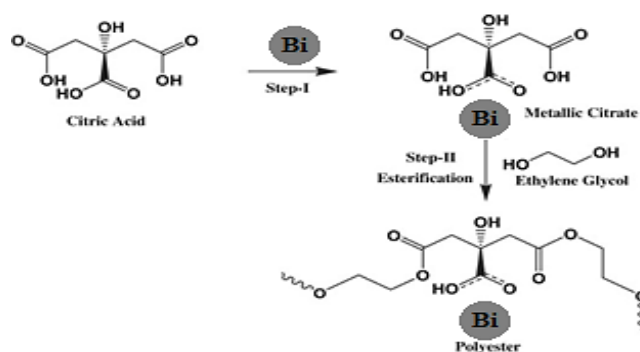


Figura 13. Método de Pechini para la síntesis de polvos cerámicos (P.Serranoab, 2010).

Capítulo III

Metodología

Síntesis

Se pueden utilizar muchos métodos para poder sintetizar sólidos, aunque algunos sólidos pueden ser mucho más difíciles de preparar, uno de los métodos más convenientes se describe en este capítulo por medio del método de sol-gel (Figura 14), ya que es muy utilizado para la obtención de cerámicas (Mendoza, 2008).

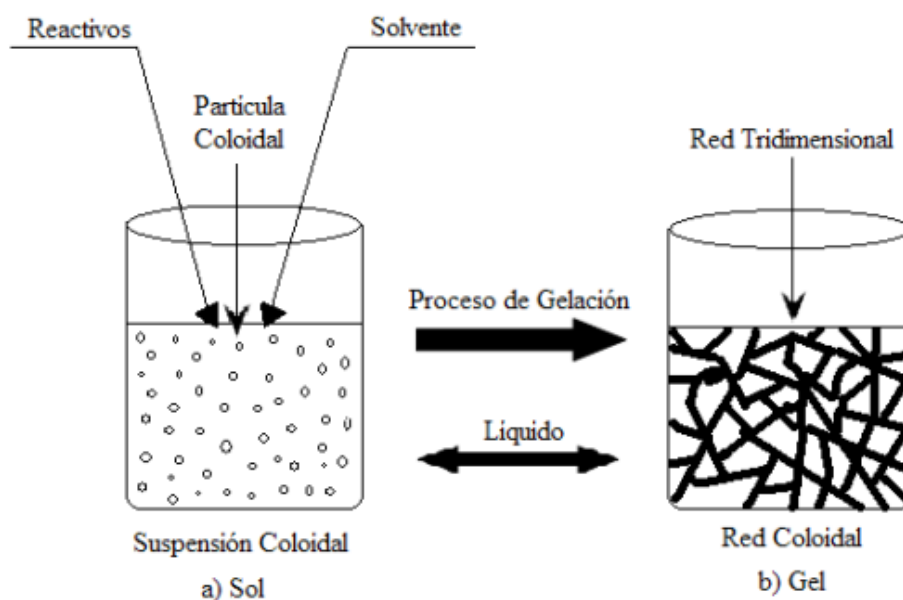


Figura 14. Proceso de Sol-Gel; a) Sol y b) Gel (Mendoza, 2008).

En el método de sol-gel se utilizan ácidos carboxílicos como el ácido cítrico y etilenglicol inclusive nitratos. En el estado sólido, el ácido cítrico actúa como un escudo para eliminar cualquier oxidación y posteriormente formar complejos con cationes metálicos. El ácido en sí, es un agente muy útil, ya que está formado de ácidos carboxílicos en cada molécula del ácido en cuestión (Ocampo, 2017).

Incluso, se pueden utilizar otros ácidos orgánicos como ácido tartárico, y moléculas pequeñas como glicerol hasta polímeros más grandes como alcohol vinílico y etilenglicol (West A. R., Solid State Chemistry and its Applications, 2014), esta es una etapa muy importante en la preparación de las cerámicas ya que la pureza y tamaño de cada reactivo hace este método favorable para la creación de materiales cerámicos en obleas o películas. Del estado sólido se recurre a la vaporización de las soluciones ya que es determinante en el proceso de sinterización puesto que las soluciones se mezclan para obtener una estructura sólida y posteriormente eliminar todos los solventes (Gutiérrez, 2017).

Caracterización

En términos generales, los materiales cerámicos contienen fases cristalinas la cual determinan sus propiedades; esto conlleva a la importancia de conocer la estructura de ellos como la forma en que se encuentra, sus defectos cristalinos, impurezas y sobre todo estructura.

Una de las técnicas más utilizadas, es la difracción de rayos X, ya que se consideran una de las más útiles por sus aplicaciones específicas. Aunque existen varios métodos de aplicaciones la técnica más apropiada para la investigación, es la difracción de polvo de rayos X (Figura 15), donde por medio de un haz que incide sobre la muestra de polvo, se detectan los rayos X mediante una película o difractómetro (West A. R., 2014).

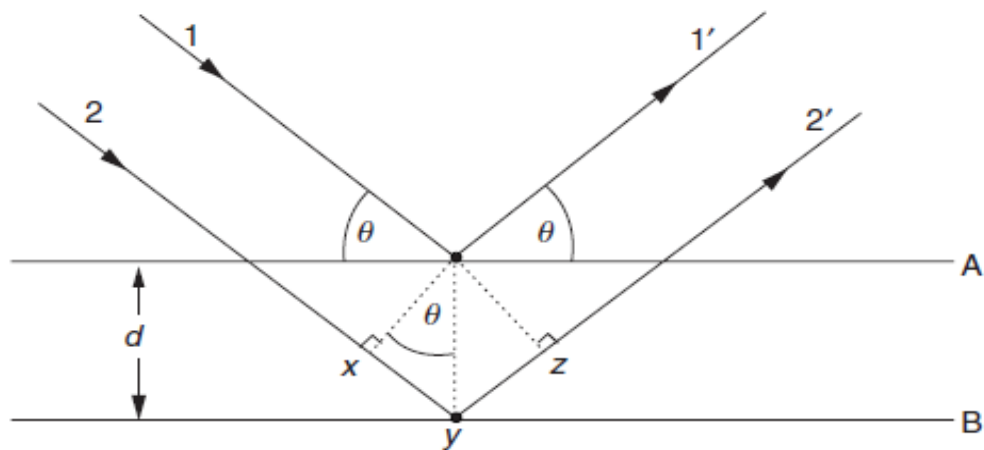


Figura 15. Dos haces de rayos X, 1 y 2, se reflejan desde planos, A y B, dentro del cristal (West A. R., 2014).

1 y 2= Haces de rayos en X.

A y B= Planos dentro del cristal.

d= Distancia perpendicular entre planos adyacentes.

θ = Ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg.

Calcinación

Con la finalidad de obtener un polvo BNT-BCT, en la etapa de la calcinación, el producto obtenido de la síntesis al que se sometió, es necesario eliminar toda la materia orgánica residual, es decir, los polímeros que sujetan a los cationes (redes de carbón), ya que ellos fueron solo el medio para obtener los sólidos procediendo a su eliminación en esta fase.

En esta etapa, el polvo cerámico que se obtiene debe de tener la estructura que se busca, para posteriormente llevarlo al proceso de molienda con zirconias durante periodos de 24 horas ya que estas son inertes y no contaminan los polvos y poder homogenizar el tamaño de las partículas.

Para la obtención de estos polvos cerámicos de BNT-BCT es necesario optimizar la temperatura de calcinación a 1150°C en una mufla (Figura 16), esto para la obtención de una fase y única para la cerámica utilizando crisoles de alta temperatura para la calcinación (Figura 17).



Figura 16. Cámara cerrada de alta temperatura o mufla utilizada para la calcinación de materia orgánica (Laboratorio, 2021).



Figura 17. Crisoles de alta temperatura para la calcinación de materia orgánica (Canfortlab, 2021).

Caracterización estructural, método de Rietveld

A partir de los difractogramas obtenidos experimentalmente, podemos determinar si se trata de una sola fase y obtener los parámetros estructurales del material. Para el análisis estructural se utilizó el método de Rietveld, técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al difractograma experimental, mediante el método de mínimos cuadrados.

En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. también contempla factores microestructurales como la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y micro deformaciones, este análisis también incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

Para ello, se utilizó el programa MAUD (MAUD, 2021), ampliado de Rietveld para realizar el análisis combinado. Se puede utilizar para ajustar datos de difracción, fluorescencia y reflectividad utilizando rayos X, neutrones, TOF o electrones.

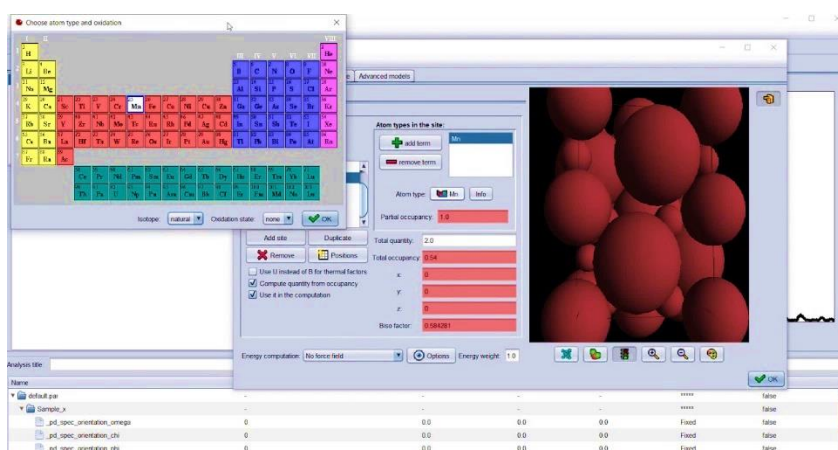


Figura 18. Técnica de refinamiento mediante software MAUD (MAUD, 2021).

Bitácora de materiales

Tabla 6. Bitácora de materiales

| Materiales | Reactivos | Equipo |
|--|-------------------------|----------------------------------|
| 1 vaso de precipitado 250ml | Nitrato de bario | 2 placas calefactoras |
| 2 vasos de precipitados 50 ml | Nitrato de calcio | 2 muflas |
| 1 espátula | Isopropoxido de titanio | 4 agitadores magnéticos |
| Papel aluminio | Nitrato de praseodimio | 1 termómetro Infrarrojo Genérico |
| 4 cajas Petri | Ácido cítrico | |
| Caja de alúmina porosa (Crisol) | Etilenglicol | |
| Papel | | |
| Alcohol para cristalería | | |
| Acetona para cristalería | | |
| Jabón para cristalería | | |
| Pipeta 10 ml | | |
| Bureta 10 ml | | |
| 2 pizetas | | |
| Agua destilada | | |
| 2 guantes térmicos | | |
| Calcomanías para etiquetar muestras | | |
| viales | | |
| Guantes quirúrgicos estériles para químicos. | | |

Nota: Creación propia.

Precursores utilizados, pureza y Chemical Abstracts Service (CAS).

Dada la adaptabilidad del estado sólido, se pueden utilizar carbonatos, solidos incluso nitratos, en este caso, a las soluciones solidas BNT (Titanato de Bismuto de Sodio) y BCT (Bario, Calcio, Titanio) a la cual se le agrega Praseodimio a la estructura del BCT, (Figuras 19-24).

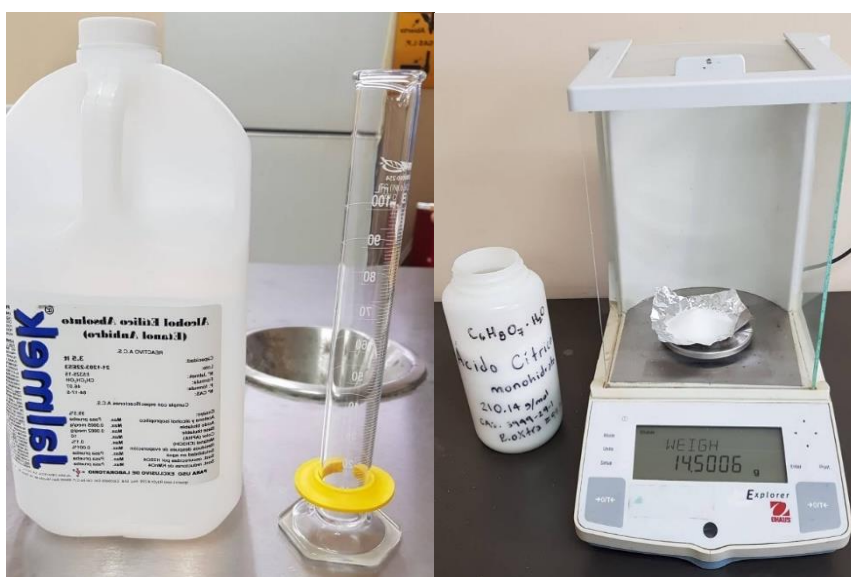


Figura 19. Alcohol Eílico Absoluto (Etanol Anhidro) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, y Figura 20. Ácido Cítrico monohidratado $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Imagen propia).



Figura 21. Nitrato de Bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y Figura 22. Nitrato de sodio NaNO_3 , (Imagen propia).

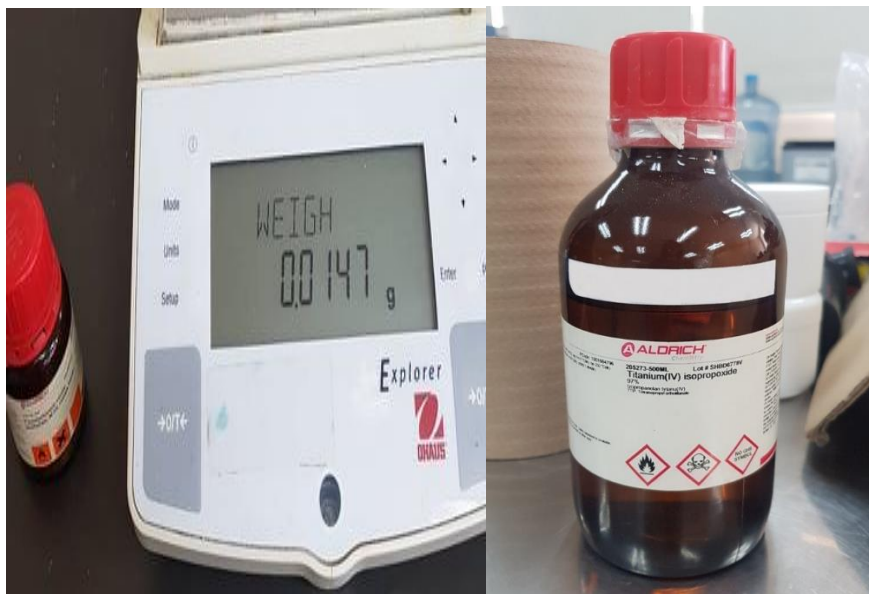


Figura 23. Nitrato de praseodimio (III) hidratado $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, y Figura 24. Isopropóxido de Titanio $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, (Imagen propia).

Tabla 7. Pureza y CAS de precursores.

| Reactivo | Pureza | Marca | CAS # |
|-----------|---------------|-----------------|------------|
| Bi | 99.8 g/mol | J.T Baker | 10035-06-0 |
| Na | 88.6 g/mol | J.T Baker | 7440-23-5 |
| Ti | 79.8658 g/mol | J.T Baker | 546-68-9 |
| Pr | 99.9 g/mol | Strem chemicals | 15878-77-0 |

Nota. (Baker, 2020), (Chemicals, 2021).

A la matriz cerámica $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ se le agregará el praseodimio, pero antes se realizan los pesos moleculares atómicos para conocer la cantidad que se le agregarán respectivamente a cada muestra.

Eligiéndose los porcentajes para los dopajes con praseodimio:

- 0.002%
- 0.004%
- 0.006%
- 0.080%

Blanco BNT



$$0.5 - 0.002 = 0.498$$



Tabla 8. Pesos moleculares

| Compuesto | | Peso Atómico | Peso molecular |
|-----------------------------|-----|--------------|-----------------------|
| Bi | 0.5 | 208.98 | 104.4900 g/mol |
| Na | 0.5 | 22.989 | 11.4945 g/mol |
| Ti | 1 | 47.90 | 47.9 g/mol |
| O | 3 | 15.99 | 47.997 g/mol |
| Peso molecular total | | | 211.815 g/gmol o uma. |

Nota. Recuperados de Tabla periódica de los elementos.

$$\therefore 5ml \left(\frac{0.96 g}{ml} \right) \left(\frac{0.97 gT}{\frac{g}{m}} \right) \left(\frac{1 mol}{284.22 \frac{g}{mol}} \right) = 0.0164 mol \text{ de Ti en } 5ml$$

5* densidad*pureza*conversión de gr/mol

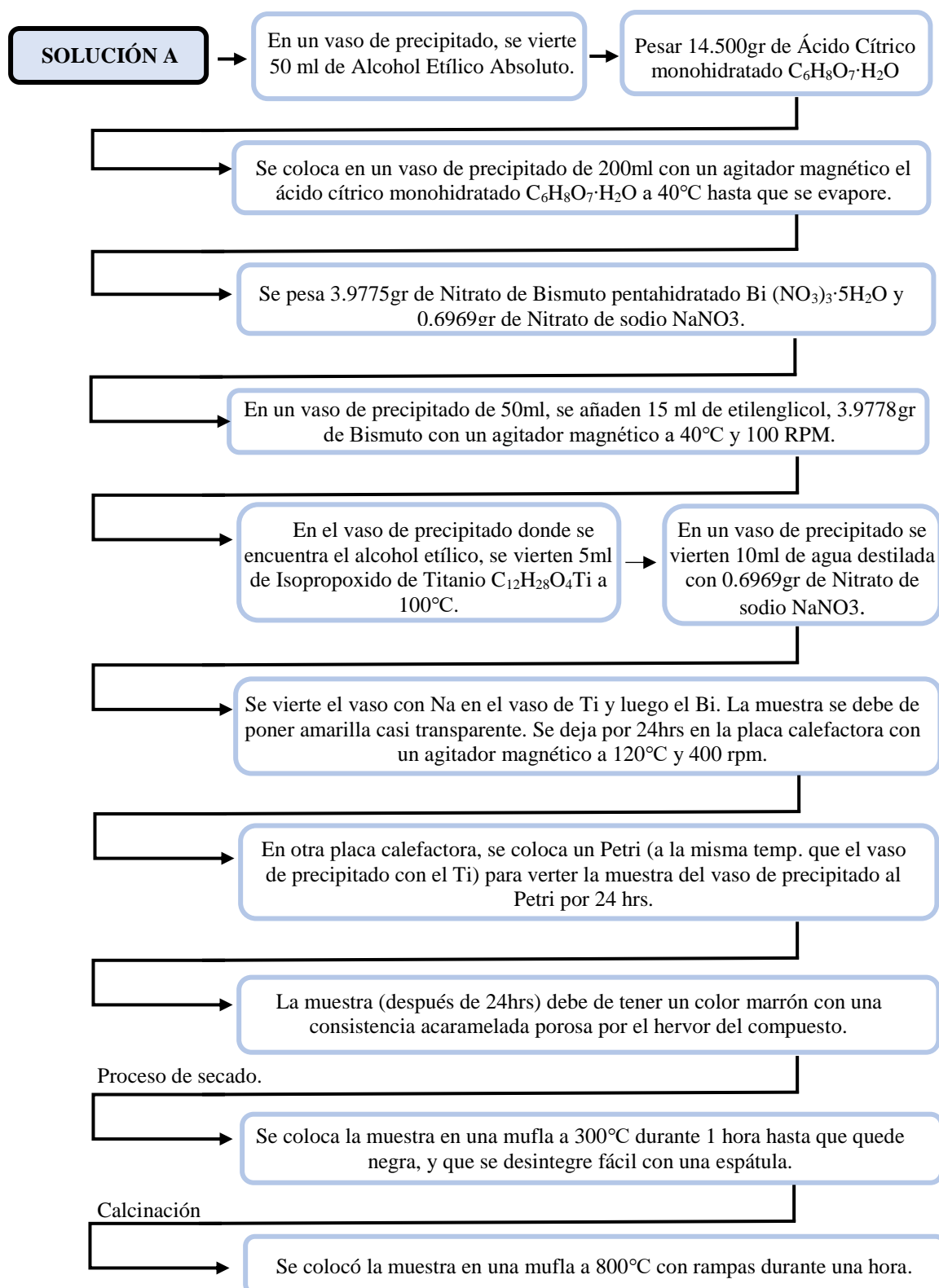
A cada 5ml del compuesto, se le asignan 0.0164 mol de Ti.

Tabla 9. Pesos a medir del compuesto X=0.002

| Precusores | Peso del compuesto | Peso molecular | Parte estequiométrica | Total |
|-------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| Bi | (485.07) | (0.5) | (0.0164) = | 3.9775 |
| Na | (84.9999) | (0.5) | (0.0164) = | 0.6969 |

Nota. Creación propia.

Preparación de 1er compuesto



Observaciones de la calcinación (1er compuesto).

La primera calcinación se realizó controlando el tratamiento térmico con las temperaturas mínimas y máximas, anuado a ello, se decidió realizar una segunda prueba del blanco con rampas controladas para observar los comportamientos de las muestras (Tabla 9).

Calcinación con rampas:

Tabla 10. 1ra calcinación de mufla/rampas.

| Temperatura | Tiempo/rampa |
|--------------------|---------------------|
| 45 | 1:48 pm |
| 100 | 1:51 pm |
| 200 | 1:53 pm |
| 300 | 1:56 pm |
| 400 | 1:59 pm |
| 500 | 2:04 pm |
| 600 | 2:10 pm |
| 700 | 2:18 pm |
| 800 | 2:28 pm |
| 827 | 2:38 pm |
| 826 | 2:41 pm |
| 824 | 2:44 pm |

| | |
|-----|---------|
| 822 | 2:46 pm |
| 819 | 2:49 pm |
| 816 | 2:51 pm |
| 806 | 3:04 pm |

Nota. Creación propia.

El tratamiento térmico se midió desde la temperatura ambiente hasta 827°C obteniendo un promedio de calentamiento de 100°C cada 2 min en cada rampa. Se mantiene la temperatura por una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente.

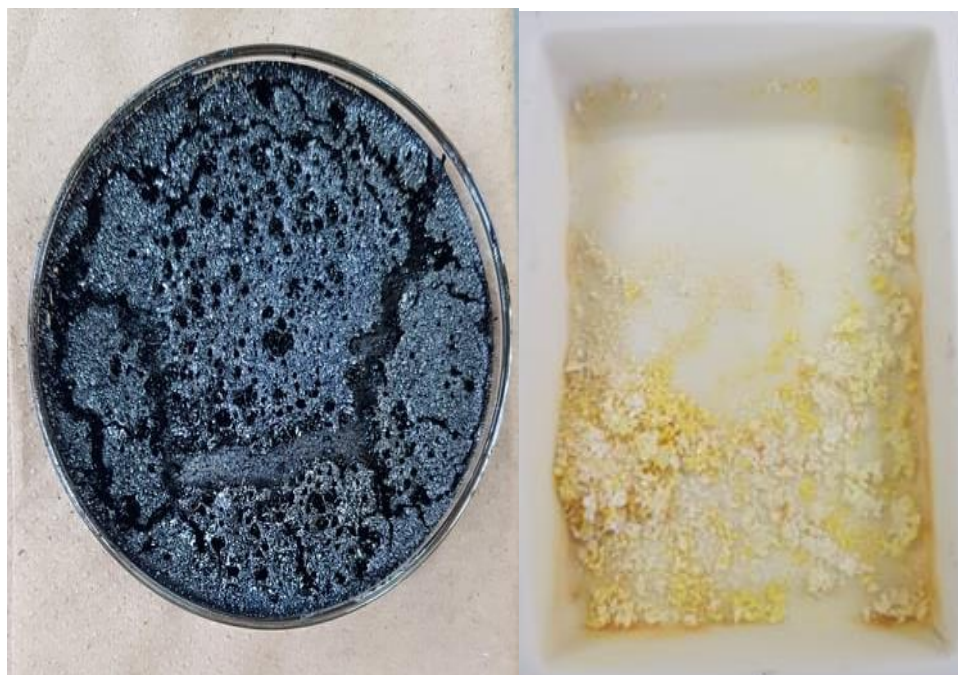
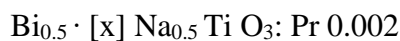


Figura 25. Muestra después de proceso de secado a 300°C y muestra después de proceso de calcinación a 827°C, (Imagen propia).

Dopado [x]=0.002 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃: Pr



$$0.5 - 0.002 = 0.498$$

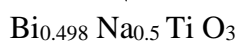


Tabla 11. Pesos moleculares

| Compuesto | | Peso Atómico | Peso molecular |
|-----------------------------|-------|--------------|------------------------|
| Bi | 0.498 | 208.98 | 104.0720 g/mol |
| Na | 0.5 | 22.989 | 11.4945 g/mol |
| Ti | 1 | 47.90 | 47.9 g/mol |
| O | 3 | 15.99 | 47.997 g/mol |
| Pr | 0.002 | 140.907 | 0.2818 g/mol |
| Peso molecular total | | | 211.7453 g/gmol o una. |

Nota. Recuperados de Tabla periódica de los elementos.

$$\therefore 5 \text{ml} \left(\frac{* 0.96 \text{ g}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{* 0.97 \text{ gT}}{\frac{\text{g}}{\text{m}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{* 284.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 0.0164 \text{ mol de Ti en 5ml}$$

5* densidad*pureza*conversión de gr/mol

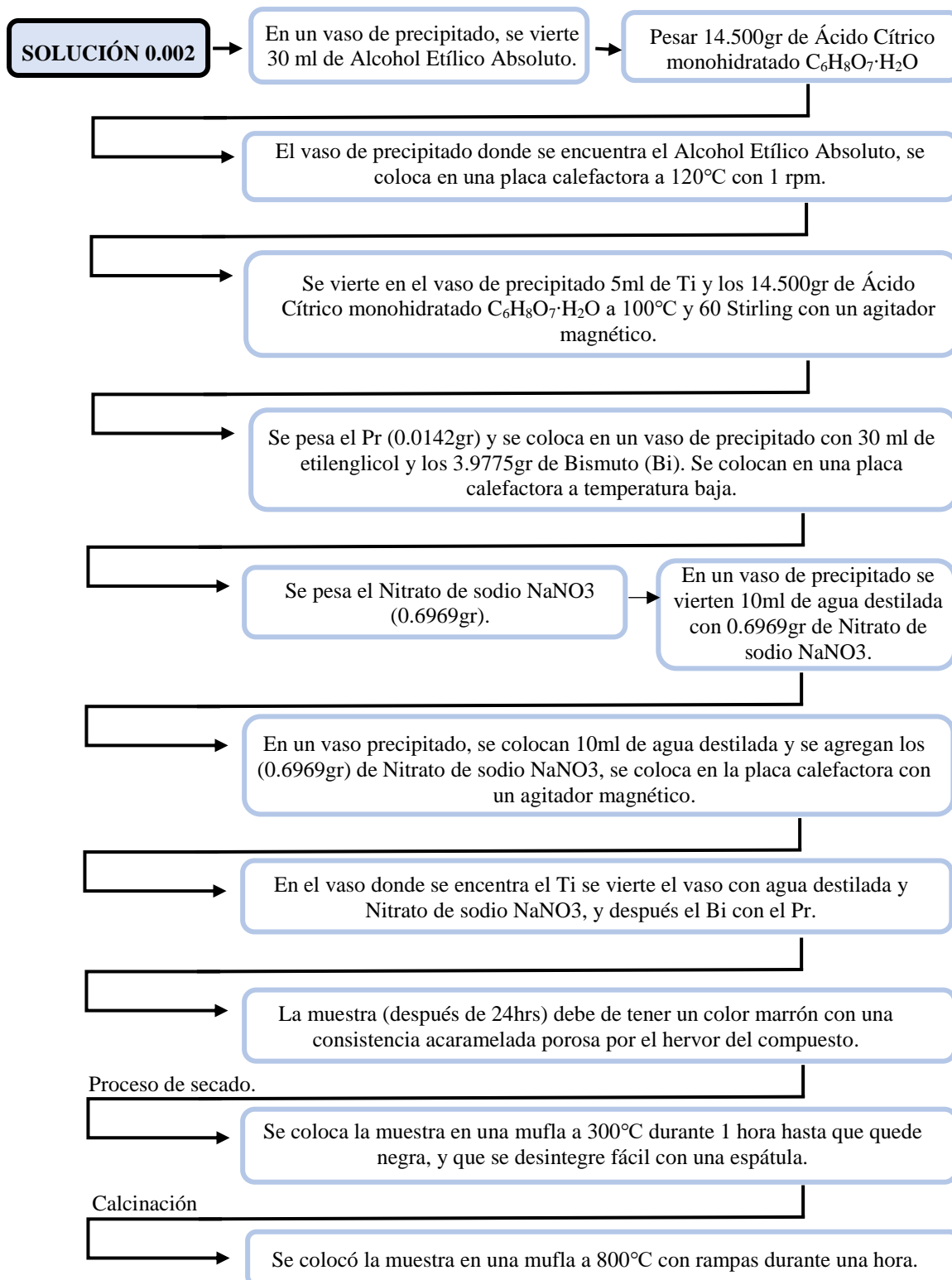
A cada 5gr del compuesto, se le asignan 0.0164 mol de Ti.

Tabla 12. Pesos a medir del compuesto X=0.002

| Precusores | Peso del compuesto | Peso molecular | Parte estequiométrica | Total |
|-------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| Bi | (485.07) | (0.498) | (0.0164) = | 3.9775 |
| Na | (84.9999) | (0.5) | (0.0164) = | 0.6969 |
| Pr | (435.02) | (0.002) | (0.0164) = | 0.0142 |

Nota. Creación propia.

Preparación de dopado Pr x=0.002



Observaciones de la calcinación $X=0.002$:

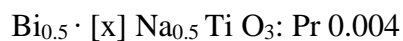
Al igual que el blanco, se realizó una calcinación de la muestra $x=0.002$ con rampas controladas.

El tratamiento térmico se midió desde la temperatura ambiente hasta 800°C obteniendo un promedio de calentamiento de 100°C cada 2 min en cada rampa. Se mantiene la temperatura por una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente.



Figura 26. Muestra después de proceso de secado a 300°C y muestra después de proceso de calcinación a 800°C , (Imagen propia).

Dopado [x]=0.004 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃: Pr



$$0.5 - 0.004 = 0.496$$



Tabla 13. Pesos moleculares.

| Compuesto | | Peso Atómico | Peso molecular |
|-----------------------------|-------|--------------|------------------------|
| Bi | 0.496 | 208.98 | 103.6540 g/mol |
| Na | 0.5 | 22.989 | 11.4945 g/mol |
| Ti | 1 | 47.90 | 47.9 g/mol |
| O | 3 | 15.99 | 47.997 g/mol |
| Pr | 0.004 | 140.907 | 0.5636 g/mol |
| Peso molecular total | | | 211.6091 g/gmol o una. |

Recuperados de Tabla periódica de los elementos.

$$\therefore 5 \text{ml} \left(\frac{* 0.96 \text{ g}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{* 0.97 \text{ gT}}{\frac{\text{g}}{\text{m}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{* 284.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 0.0164 \text{ mol de Ti en 5ml}$$

5* densidad*pureza*conversión de gr/mol

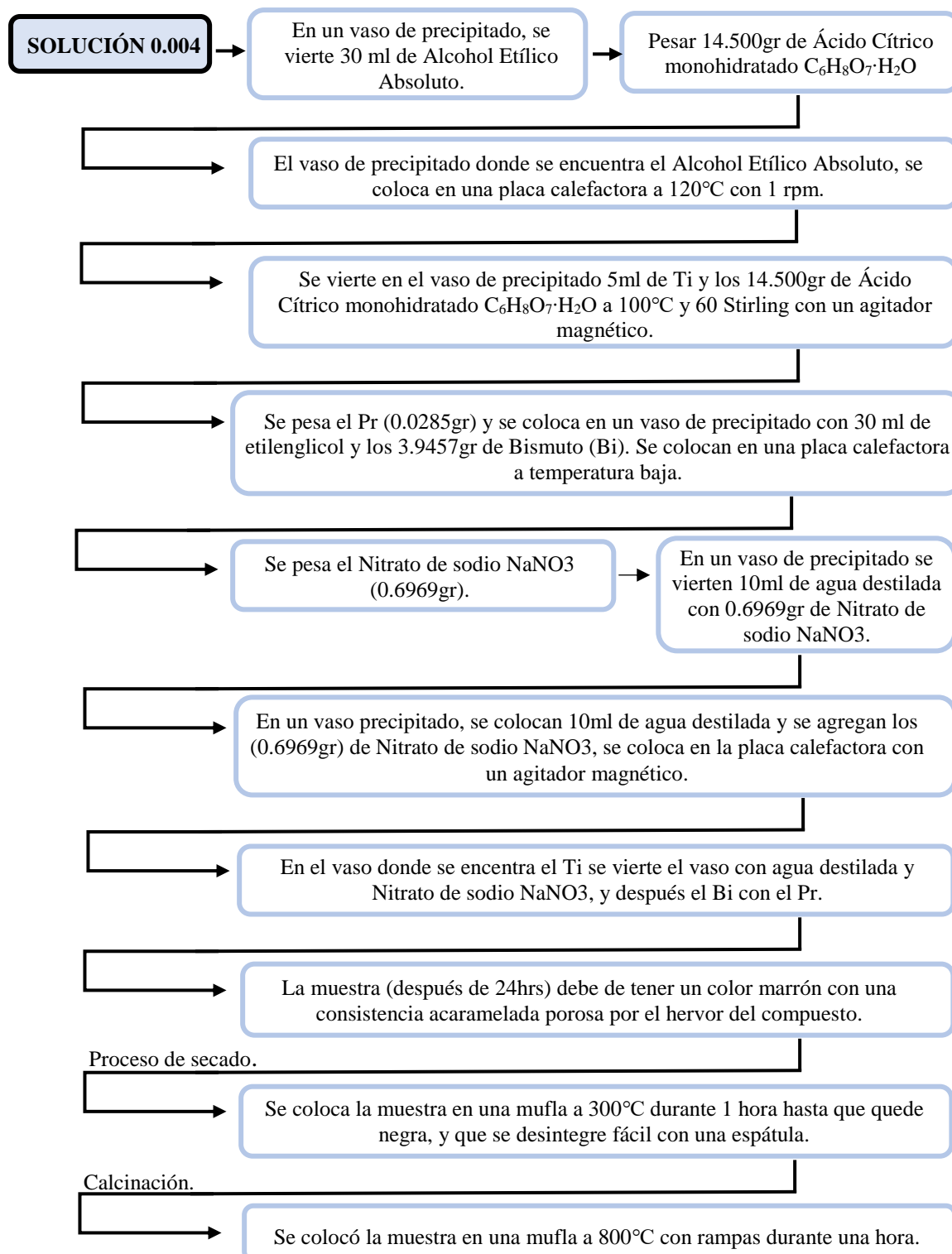
A cada 5gr del compuesto, se le asignan 0.0164 mol de Ti.

Tabla 14. Pesos a medir del compuesto X=0.004

| Precursores | Peso del compuesto | Peso molecular | Parte estequiométrica | Total |
|--------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| Bi | (485.07) | (0.496) | (0.0164) = | 3.9457 |
| Na | (84.9999) | (0.5) | (0.0164) = | 0.6969 |
| Pr | (435.02) | (0.004) | (0.0164) = | 0.0285 |

Nota. Creación propia.

Preparación de dopado Pr x=0.004



Observaciones de la calcinación $X=0.004$:

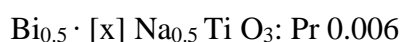
El tratamiento térmico se midió desde la temperatura ambiente hasta 800°C obteniendo un promedio de calentamiento de 100°C cada 2 min en cada rampa.

A diferencia de las anteriores calcinaciones, esta muestra, al llegar a los 788°C se le subió 5°C dejándola estable durante 3 minutos para subir la rampa hasta los 800. Anuado a ello, se mantiene la temperatura por una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente.



Figura 27. Tratamiento térmico para muestra $x=0.004$, (Imagen propia).

Dopado [x]=0.006 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃: Pr



$$0.5 - 0.006 = 0.494$$

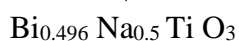


Tabla 15. Pesos moleculares.

| Compuesto | | Peso Atómico | Peso molecular |
|-----------------------------|-------|--------------|-----------------------|
| Bi | 0.494 | 208.98 | 103.2361 g/mol |
| Na | 0.5 | 22.989 | 11.4945 g/mol |
| Ti | 1 | 47.90 | 47.9 g/mol |
| O | 3 | 15.99 | 47.997 g/mol |
| Pr | 0.006 | 140.907 | 0.8454 g/mol |
| Peso molecular total | | | 211.473 g/gmol o una. |

Nota. Recuperados de Tabla periódica de los elementos.

$$\therefore 5 \text{ml} \left(\frac{* 0.96 \text{ g}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{* 0.97 \text{ gT}}{\frac{\text{g}}{\text{m}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{* 284.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 0.0164 \text{ mol de Ti en 5ml}$$

5* densidad*pureza*conversión de gr/mol

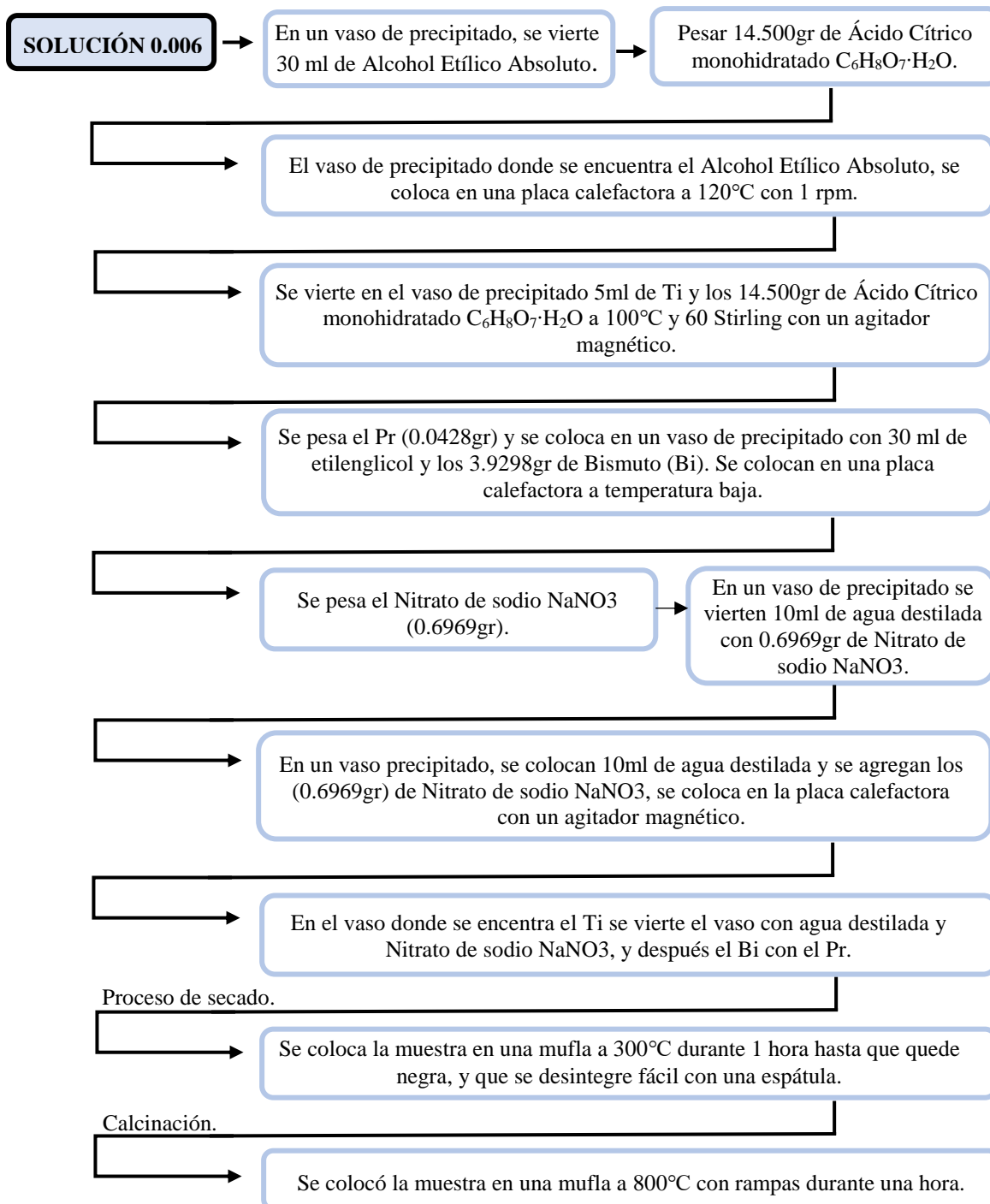
A cada 5gr del compuesto, se le asignan 0.0164 mol de Ti.

Tabla 16. Pesos a medir del compuesto X=0.006.

| Precusores | Peso del compuesto | Peso molecular | Parte estequiométrica | Total |
|-------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| Bi | (485.07) | (0.494) | (0.0164) = | 3.9298 |
| Na | (84.9999) | (0.5) | (0.0164) = | 0.6969 |
| Pr | (435.02) | (0.006) | (0.0164) = | 0.0428 |

Nota. Creación propia.

Preparación de dopado Pr x=0.006



Observaciones de la calcinación $X=0.006$:

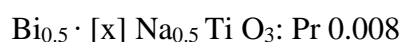
El tratamiento térmico se midió desde la temperatura ambiente hasta 800°C obteniendo un promedio de calentamiento de 100°C cada 2 min en cada rampa.

A diferencia de las anteriores calcinaciones, esta muestra, al llegar a los 788°C se le subió 5°C dejándola estable durante 3 minutos para subir la rampa hasta los 800. Anuado a ello, se mantiene la temperatura por una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente.



Figura 28. Tratamiento térmico de la muestra $X=0.006$ hasta los 800°C, (Imagen propia).

Dopado [x]=0.008 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃: Pr



$$0.5 - 0.008 = 0.492$$

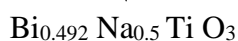


Tabla 17. Pesos moleculares

| Compuesto | | Peso Atómico | Peso molecular |
|-----------------------------|-------|--------------|------------------------|
| Bi | 0.492 | 208.98 | 102.8181 g/mol |
| Na | 0.5 | 22.989 | 11.4945 g/mol |
| Ti | 1 | 47.90 | 47.9 g/mol |
| O | 3 | 15.99 | 47.997 g/mol |
| Pr | 0.008 | 140.907 | 1.1272 g/mol |
| Peso molecular total | | | 211.3368 g/gmol o una. |

Recuperados de Tabla periódica de los elementos.

$$\therefore 5 \text{ml} \left(\frac{* 0.96 \text{ g}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{* 0.97 \text{ gT}}{\frac{\text{g}}{\text{m}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{* 284.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 0.0164 \text{ mol de Ti en 5ml}$$

5* densidad*pureza*conversión de gr/mol

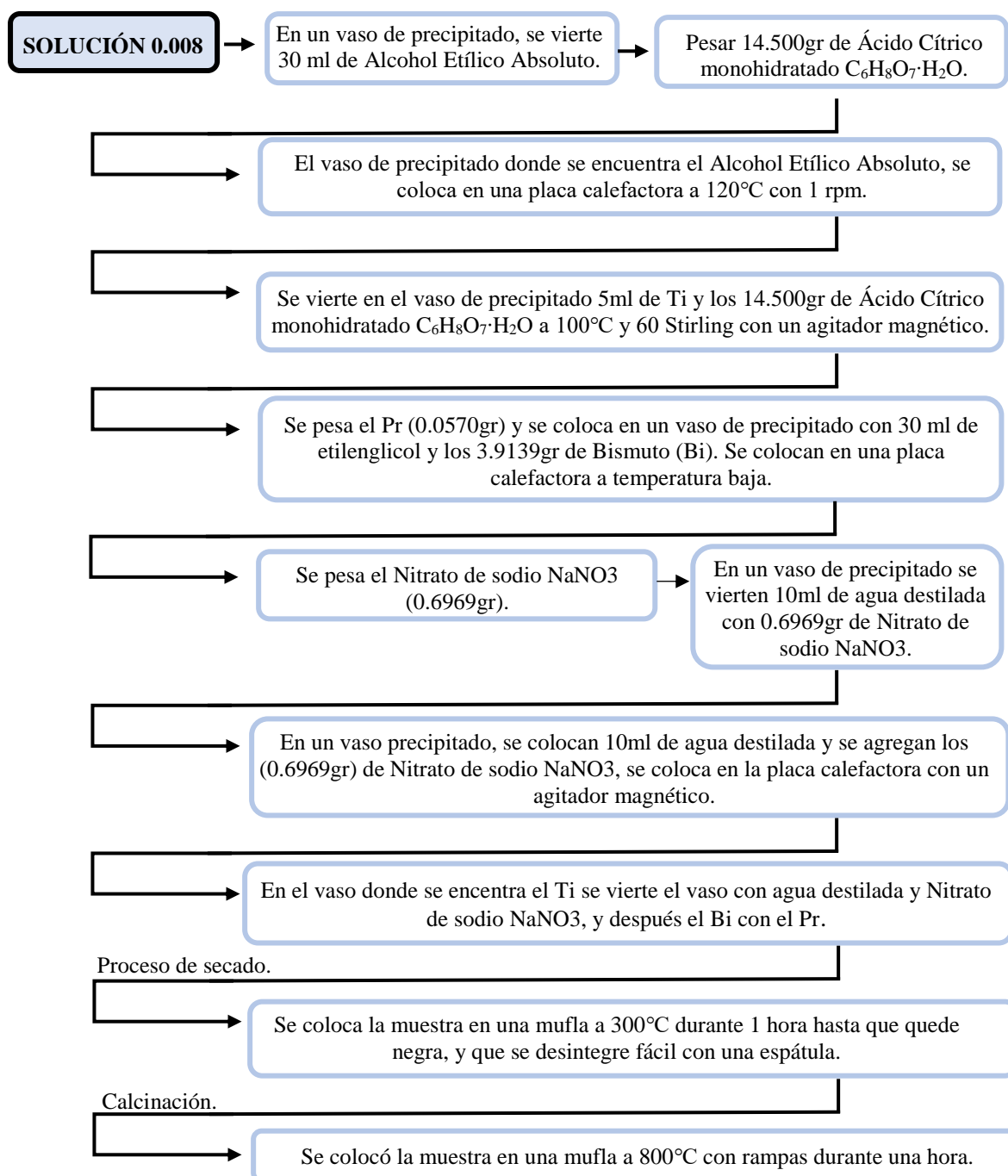
A cada 5gr del compuesto, se le asignan 0.0164 mol de Ti.

Tabla 18. Pesos a medir del compuesto X=0.008

| Precursores | Peso del compuesto | Peso molecular | Parte estequiométrica | Total |
|--------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| Bi | (485.07) | (0.492) | (0.0164) = | 3.9139 |
| Na | (84.9999) | (0.5) | (0.0164) = | 0.6969 |
| Pr | (435.02) | (0.008) | (0.0164) = | 0.0570 |

Nota. Creación propia.

Preparación de dopado Pr x=0.008



Observaciones de la calcinación $X=0.008$:

El tratamiento térmico se midió desde la temperatura ambiente hasta 800°C obteniendo un promedio de calentamiento de 100°C cada 2 min en cada rampa.

A diferencia de las anteriores calcinaciones, esta muestra, al llegar a los 788°C se le subió 5°C dejándola estable durante 3 minutos para subir la rampa hasta los 800. Anuado a ello, se mantiene la temperatura por una hora dejándose enfriar a temperatura ambiente.



Figura 29. Tratamiento térmico de la muestra $X=0.008$ hasta los 800°C , (Imagen propia).

Capítulo IV

Resultados

Análisis Estructural:

Para poder analizar las estructuras (CIF) en su fase cúbica y romboédrica, en el capítulo IV, Factor de tolerancia de Goldschmidt se menciona que el bismuto y el sodio se presentan en la misma proporción molar, podemos considerar que se forma la misma cantidad de celdas unitarias con uno u otro, por lo tanto, el factor puede promediarse con lo que se obtiene $t = 0.91995$, lo que corresponde a una estructura cúbica de acuerdo a la tabla 4, sin embargo, la literatura establece que la estructura que predomina experimentalmente es la romboédrica tal como se refleja en la base de datos cristalográfica. (Jones & Thomas, 2002).

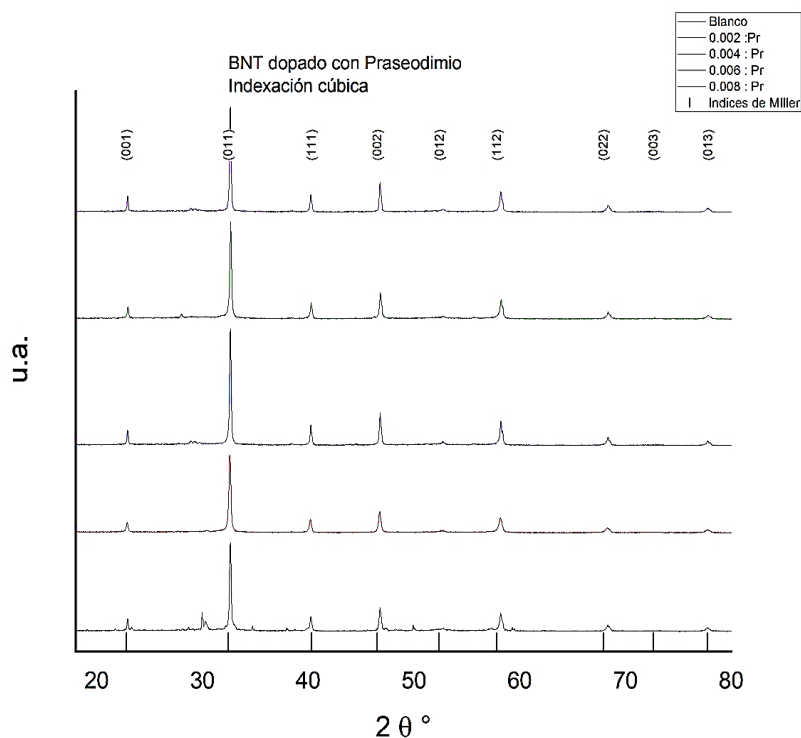


Figura 30. Difractogramas de las muestras en polvo sintetizadas con indexación cúbica: BNT dopado con praseodimio, $x = 0.00, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$.

La figura 30 muestra los difractogramas de las composiciones de BNT dopado con praseodimio con $X= 0.00, 0.002, 0.004, 0.006$ y 0.008 en peso mol, las reflexiones se corresponden con los índices de Miller de la fase cúbica del BNT Pm-3m (Jones & Thomas, 2002), lo que indica que se formó la fase perovskita pura en $X=0.002$, sin embargo, se observa la presencia de fase secundaria en $X=0.00$ y en menor proporción en $X=0.004, 0.006$ y 0.008 .

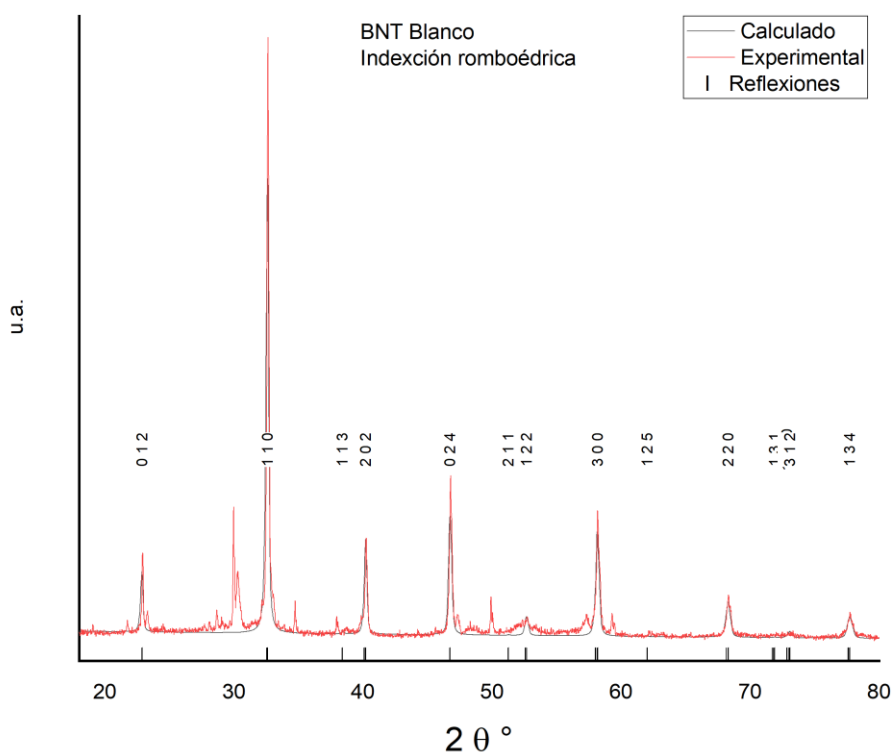


Figura 31. Difractograma experimental y modelado de la estructura tipo BNT dopada con 0.004 %mol praseodimio.

En la figura 31, se observa la formación de una fase secundaria en $2\theta = 30^\circ$, la cual se encontró que corresponde a $\text{Na}_5\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, esta fase secundaria se produce debido a que la calcinación se lleva a cabo a 800°C , mientras que la temperatura de evaporación del sodio es de 883°C , aunque parezca una diferencia considerable, en el proceso se pueden producir

puntos de calor máximo que alcance o superen esta temperatura con lo que se presentaría la pérdida de estequiometría.

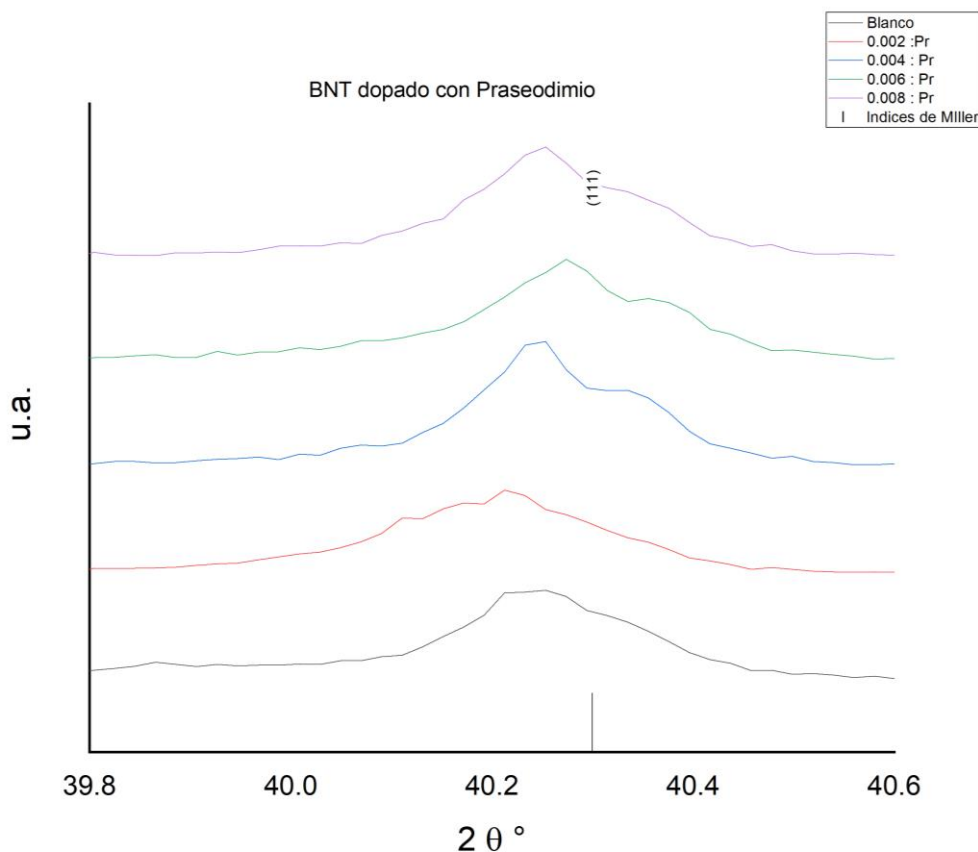


Figura 32. Difractogramas de las muestras en polvo sintetizadas reflexión 1 1 1, indexación cúbica.

Como se menciona en el capítulo de factor de tolerancia de Goldsmith, todos estos cristales pueden dividirse en 32 grupos que son subdivisiones de siete sistemas cristalinos básicos los cuales son: triclínico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico (trigonal), hexagonal y cubico. De los 32 grupos 21 no poseen centro de simetría y 20 de estos últimos son los piezoeléctricos, de modo que, como no existe un centro de simetría, se establece la presencia de piezoelectricidad (Ocampo, 2017).

La figura 32, muestra en detalle el índice cubico 1 1 1c (de aquí en adelante c corresponde a cubico y r a la indexación romboédrica) cuando $X= 0.00$, se observa un solo pico achatado, lo que es indicio de que la perovskita tiende a la simetría cúbica, conforme el dopaje aumenta se observa la presencia de una segunda reflexión, lo que indica que la simetría del perovskita tiende al lado romboédrico.

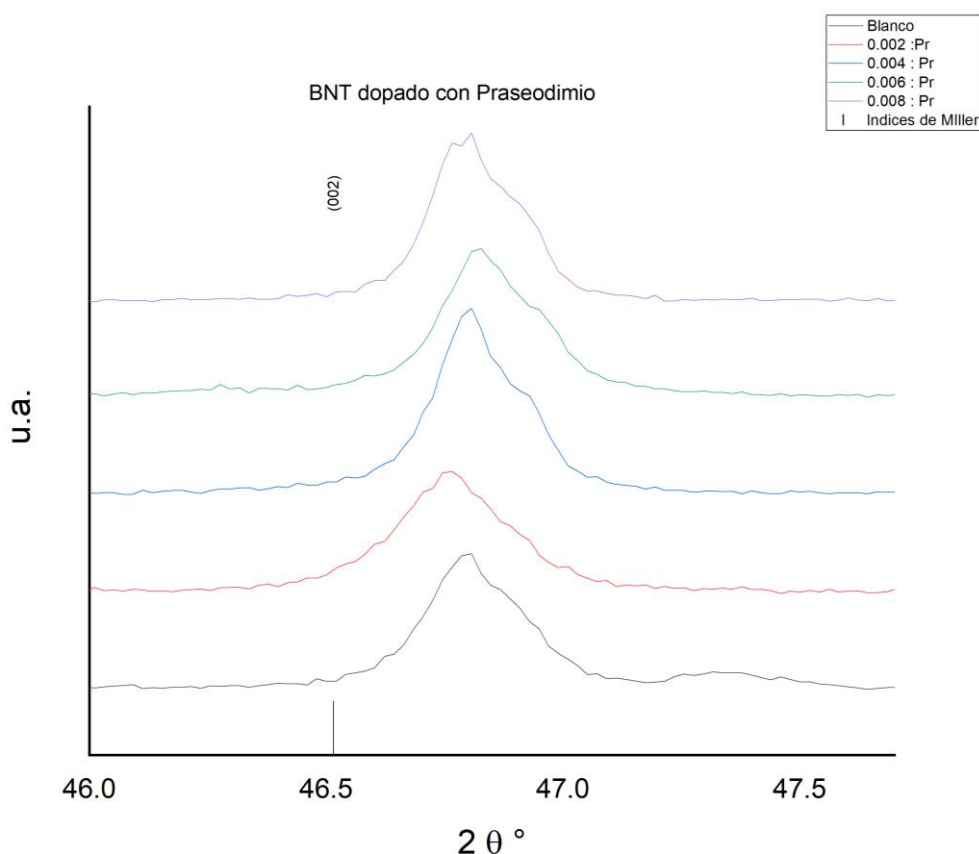


Figura 33. Índice de Miller 002, indexación cúbica.

La figura 33, muestra el índice 002c, se observa que la altura media del pico en $X=0.00$ es la más baja y aumenta conforme aumenta el dopaje, lo que indica que la cristalinidad aumenta en este sentido, asimismo se observa que la altura máxima de los picos se recorre hacia los ángulos altos, lo que indica que los parámetros de red disminuyen en este sentido.

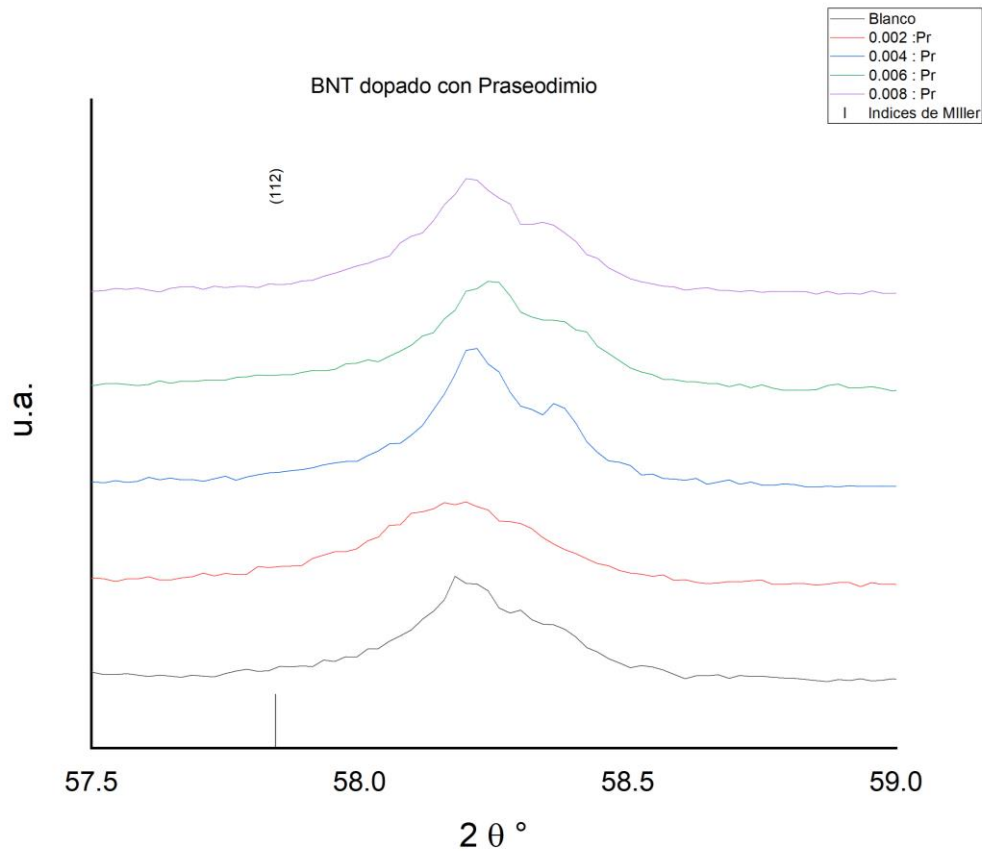


Figura 34. Índice de Miller 1 1 2, indexación cúbica.

La figura 34, muestra el índice 1 1 2c, salvo en X=0.002, los picos siguen la tendencia mencionada anteriormente y adicionalmente el desdoble de picos es evidente y muy marcada en X=0.006.

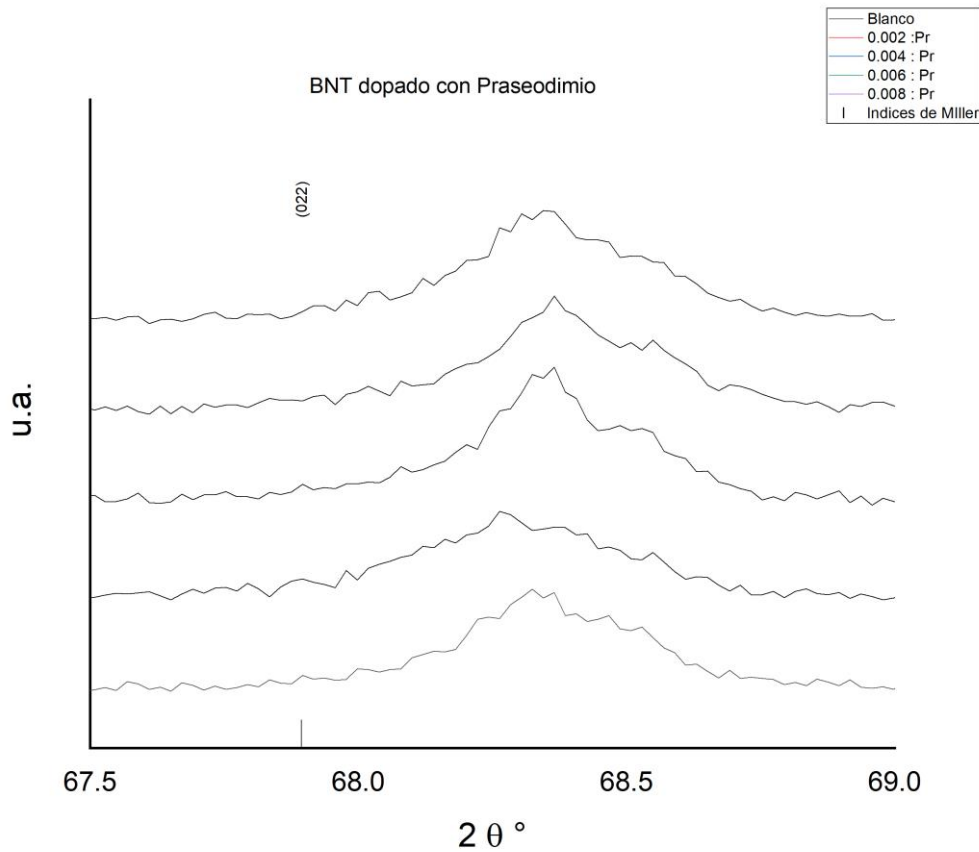


Figura 35. Índice de Miller 0 2 2, indexación cúbica.

La figura 35, muestra que el desdoble de los picos está más definido en $X=0.004$ y $X=0.006$, respecto a las demás composiciones, lo que indica una transición de simetrías en la perovskita. Se observa una simetría común para $X=0.00$ y 0.002 , otra en $X=0.004$ y 0.006 y una tercera en $X=0.008$.

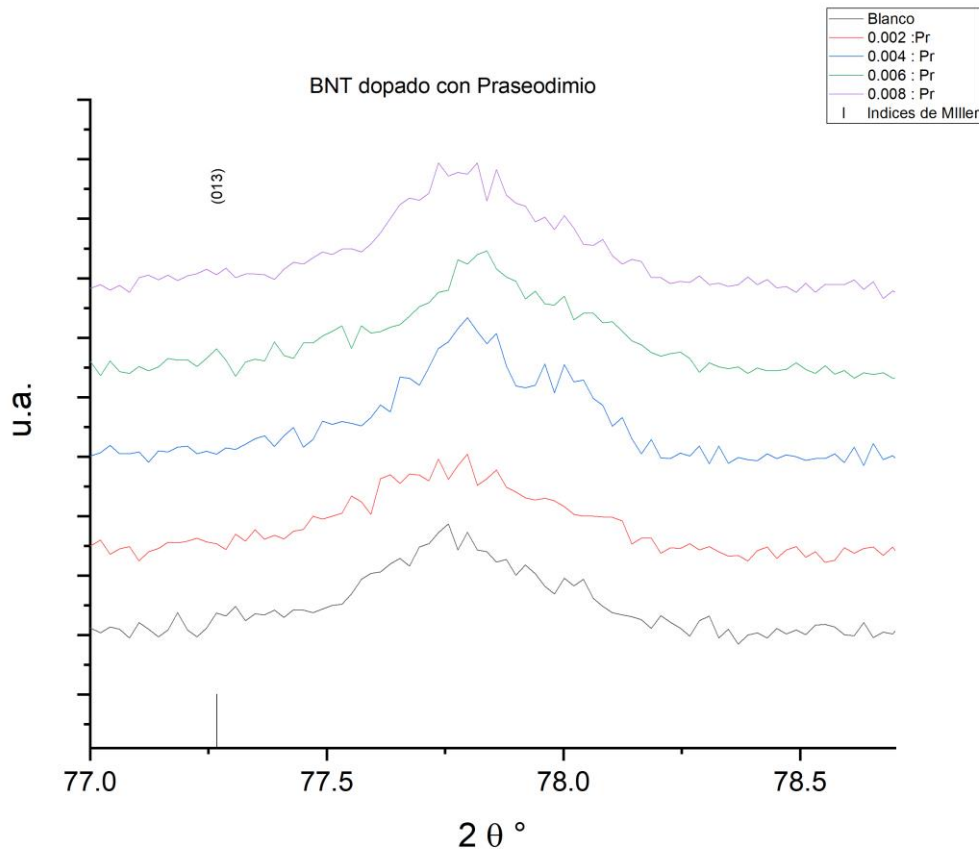


Figura 36. Índice de Miller 0 1 3, indexación cúbica.

En la figura 36, el desdoble definido para el índice 0 1 3c en X=0.004, es evidencia de la transición en las simetrías lo que indica una posible frontera polimórfica.

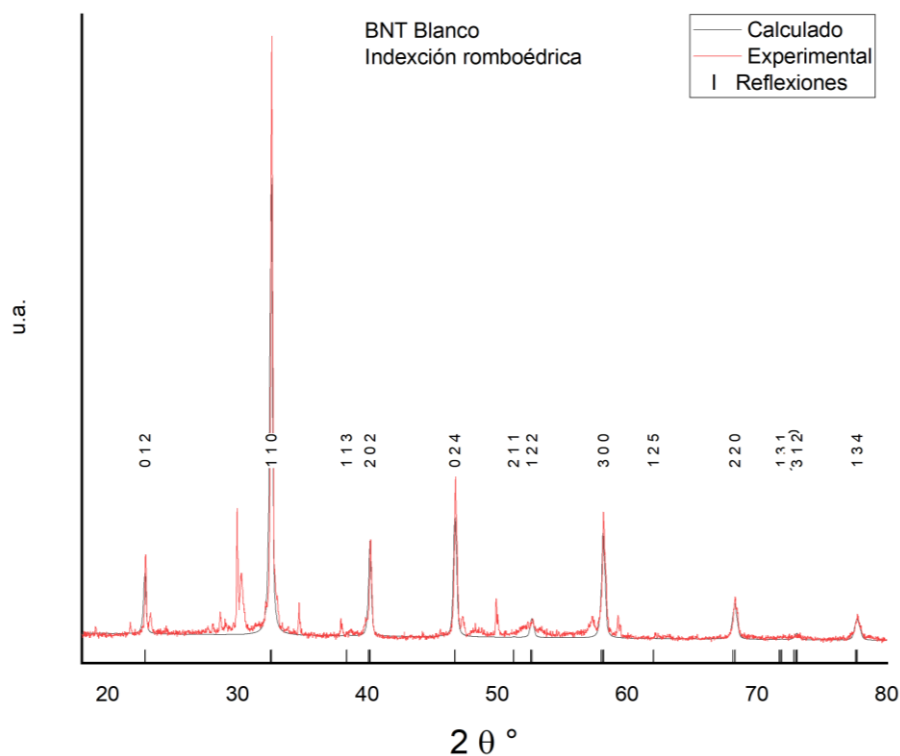


Figura 37. Análisis estructural del polvo de BNT, indexación romboédrica.

La figura 37, muestra el difractograma para $X=0.00$ del BNT sin dopaje, la línea roja corresponde a los datos experimentales, mientras que la línea negra corresponde al modelo estructural del BNT romboédrico. Los índices romboédricos correspondientes al grupo espacial $R3cH$ (Jones & Thomas, 2002) que se utilizó para construir el modelo estructural. Se observa la presencia de fase secundaria con altura máxima en la reflexión alrededor de los 30° , esta fase secundaria se forma debido a la pérdida de bismuto y por ende a la pérdida de la estequiometría. No se ha definido a que compuesto corresponde esta fase secundaria.

Los datos experimentales del pico 110c muestran el doble de la altura media del pico del modelo teórico, lo que es indicio de un material texturizado en este plano.

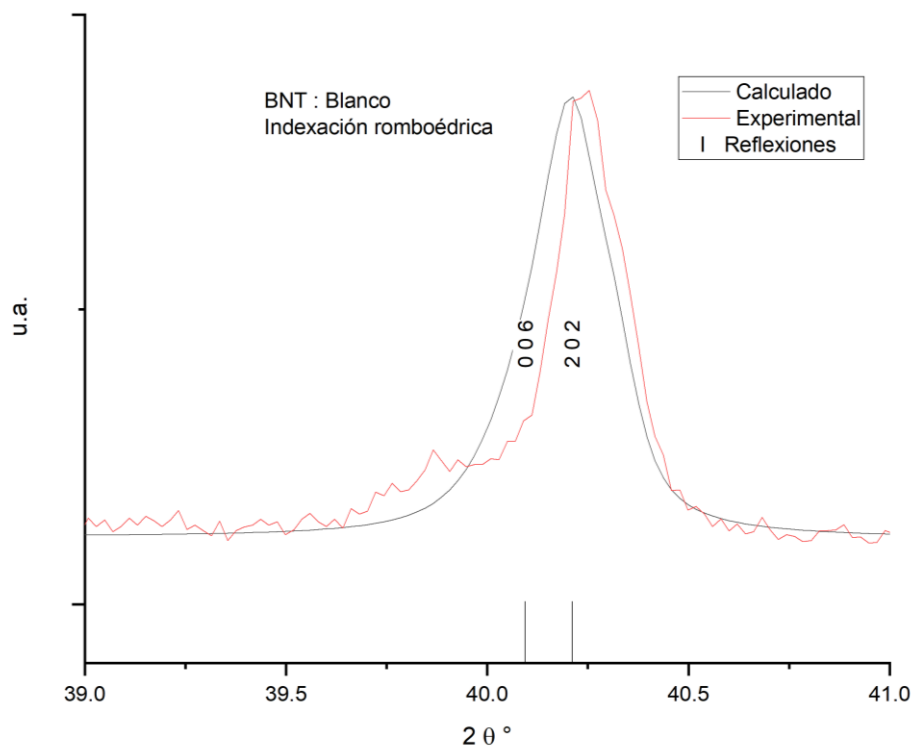


Figura 38. Índices de Miller 006r y 202r, para la muestra BNT: Pr, X= 0.002, indexación romboédrica.

La figura 38, muestra en detalle los picos correspondientes 006r y 202r, se observa que ambos picos se relacionan en uno, posiblemente a un tamaño pequeño de partícula. Denota el pico en 39.5 lo que indica una transición de simetrías en la perovskita.

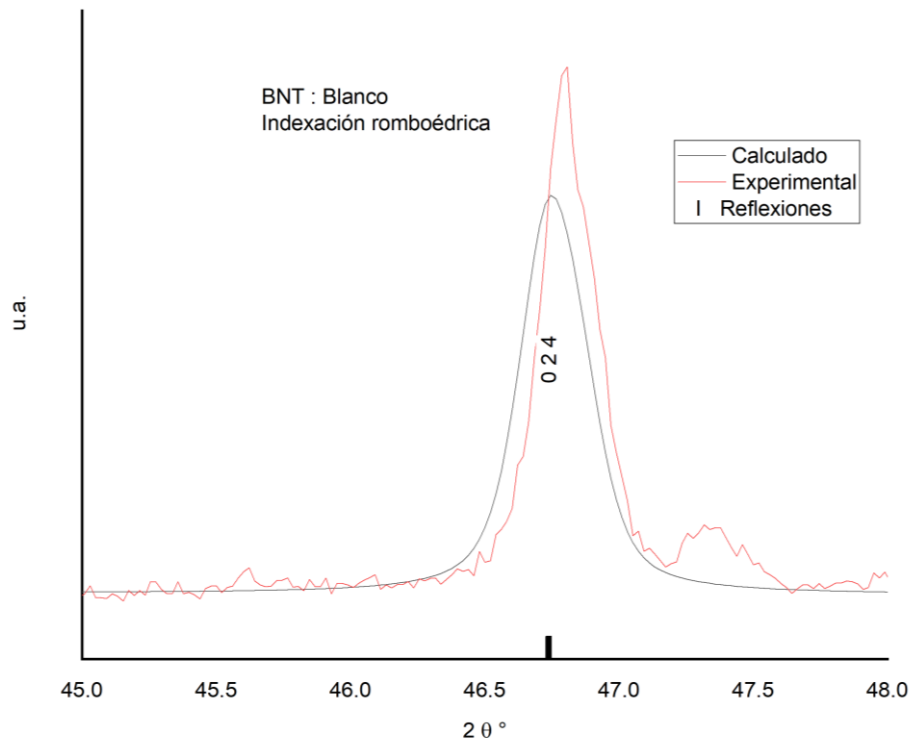


Figura 39. Índice de Miller 0 2 4, para la muestra BNT: Pr X= 0.002, indexación romboédrica.

En la figura 39, se observa el pico simple 024r y un pico adicional perteneciente a la fase secundaria.

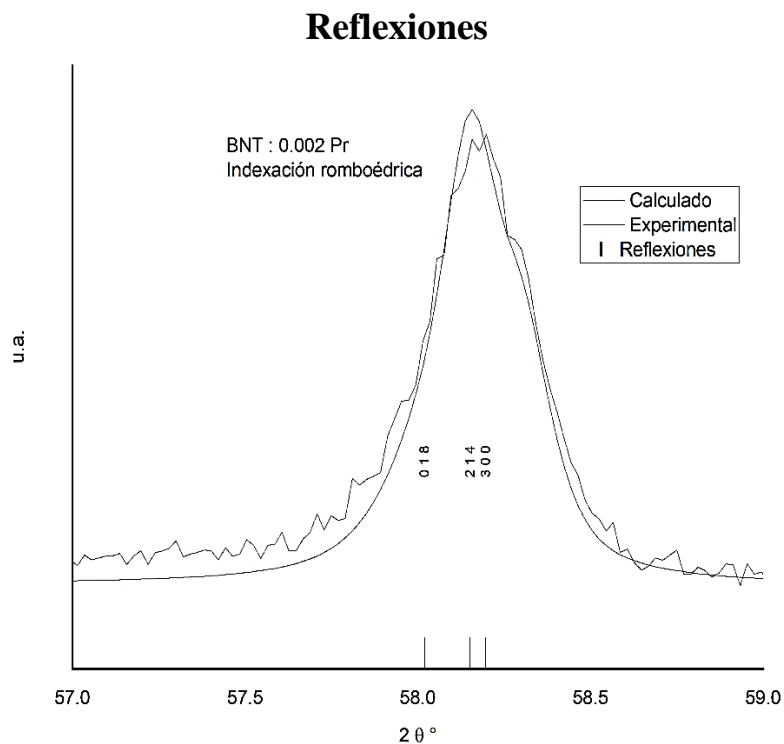


Figura 40. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.002, correspondiente a los índices romboédricos (018), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales.

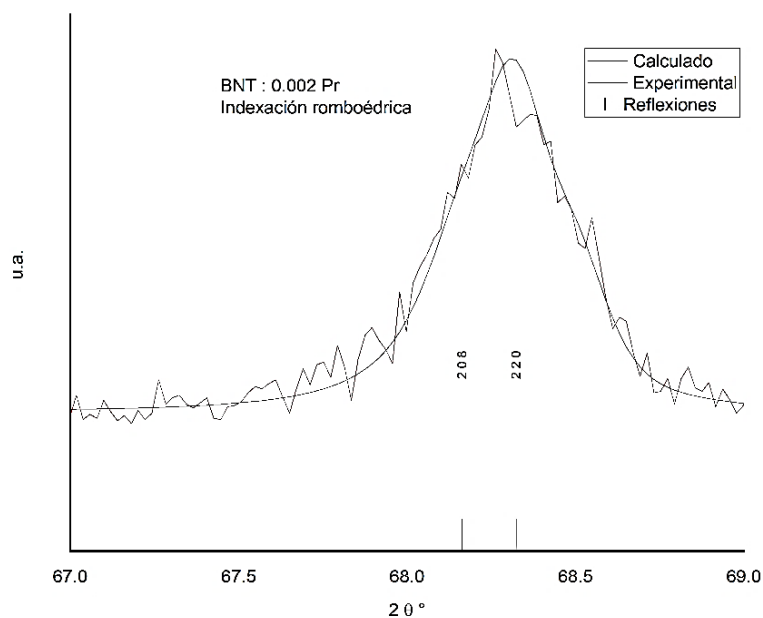


Figura 41. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.002, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales.

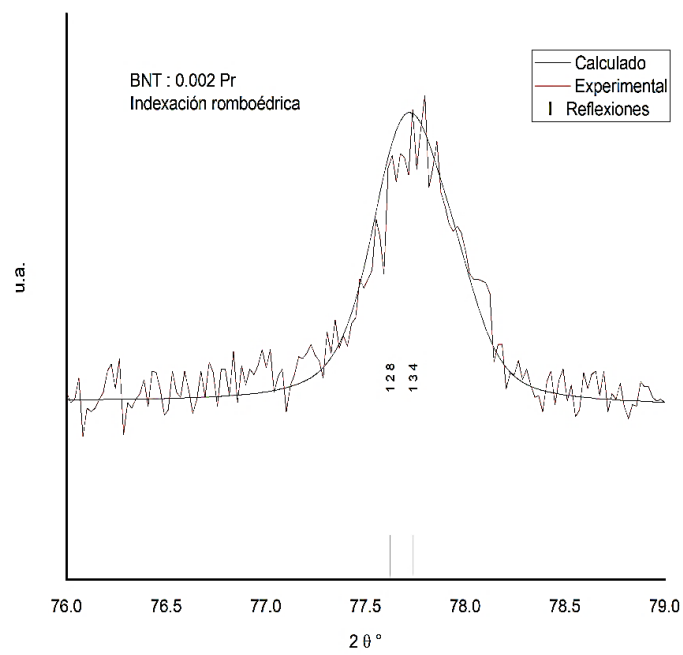


Figura 42. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.002, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales.

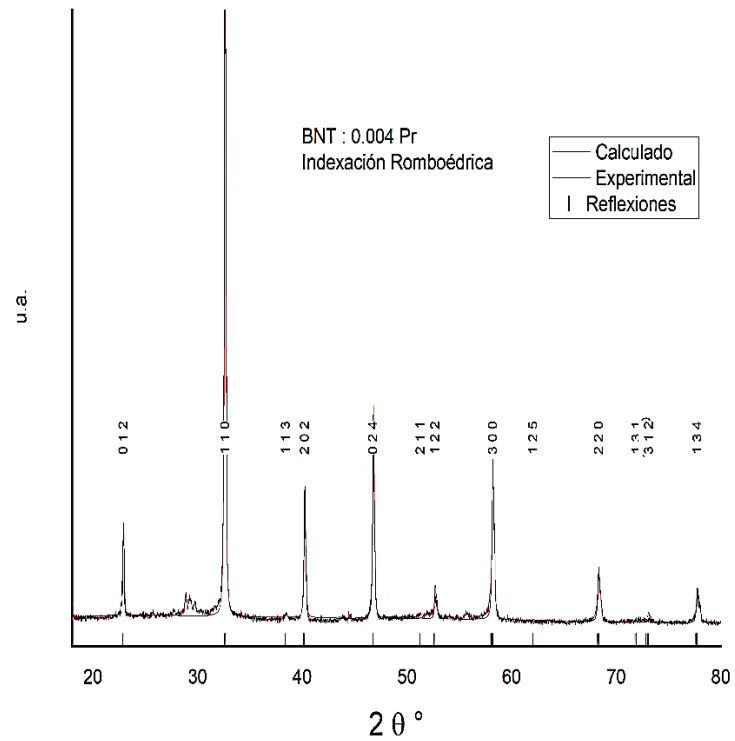


Figura 43. Análisis estructural para la muestra BNT: Pr X= 0.004, indexación romboédrica en (110).

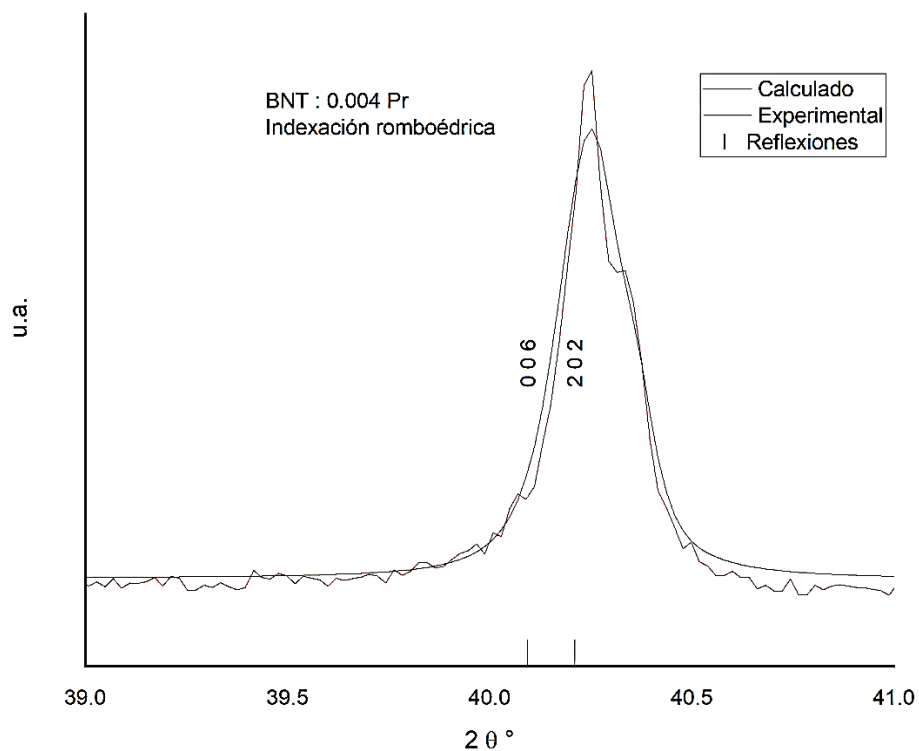


Figura 44. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (006) y (202) para obtener parámetros estructurales.

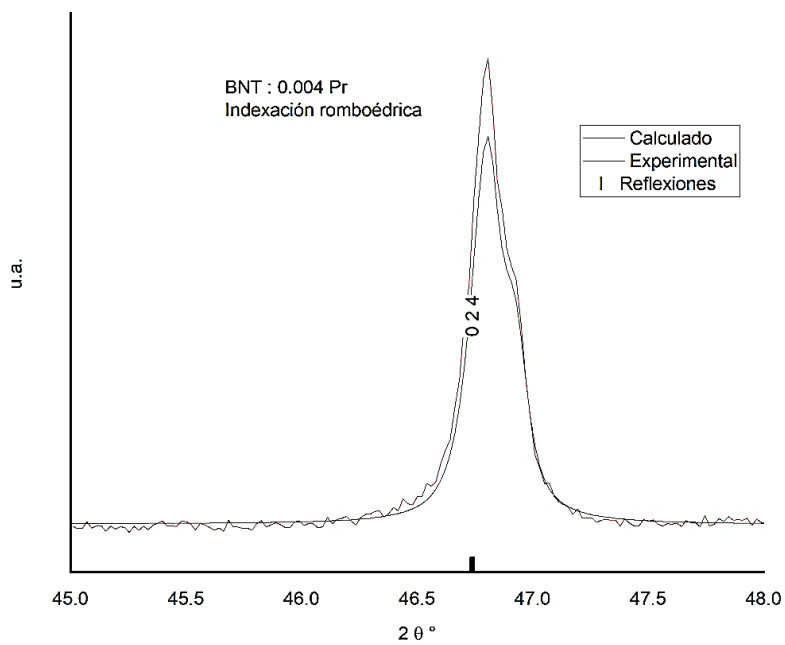


Figura 45. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente al índice romboédrico (024) para obtener parámetros estructurales.

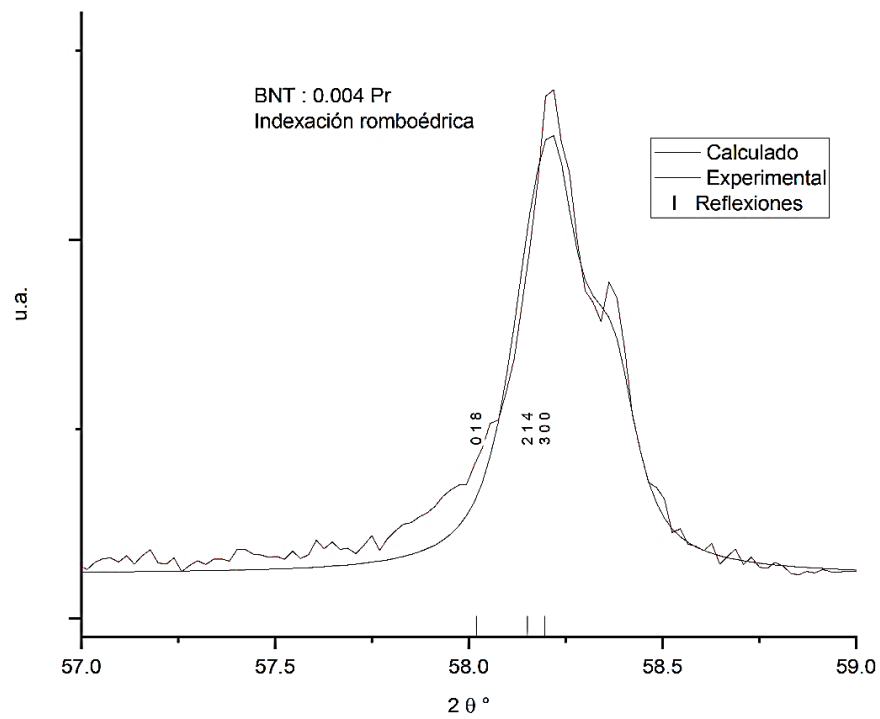


Figura 46. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (018), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales.

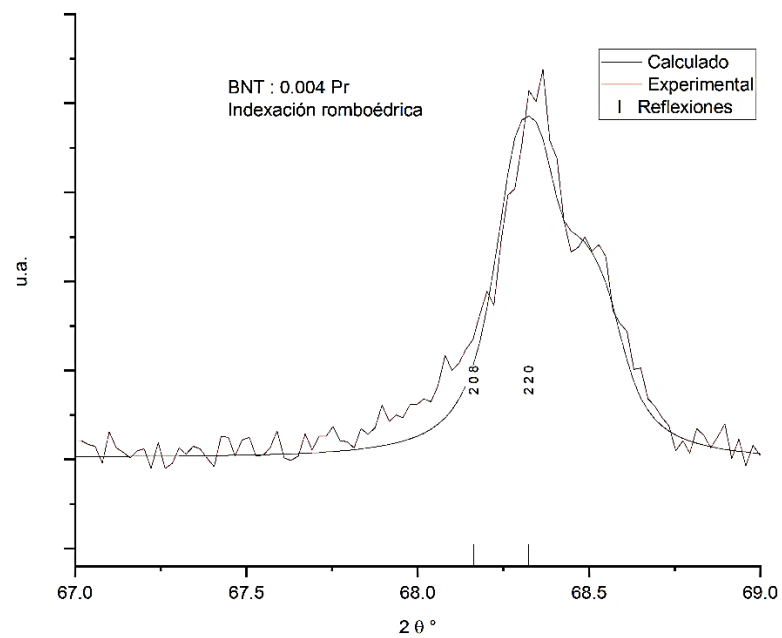


Figura 47. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales.

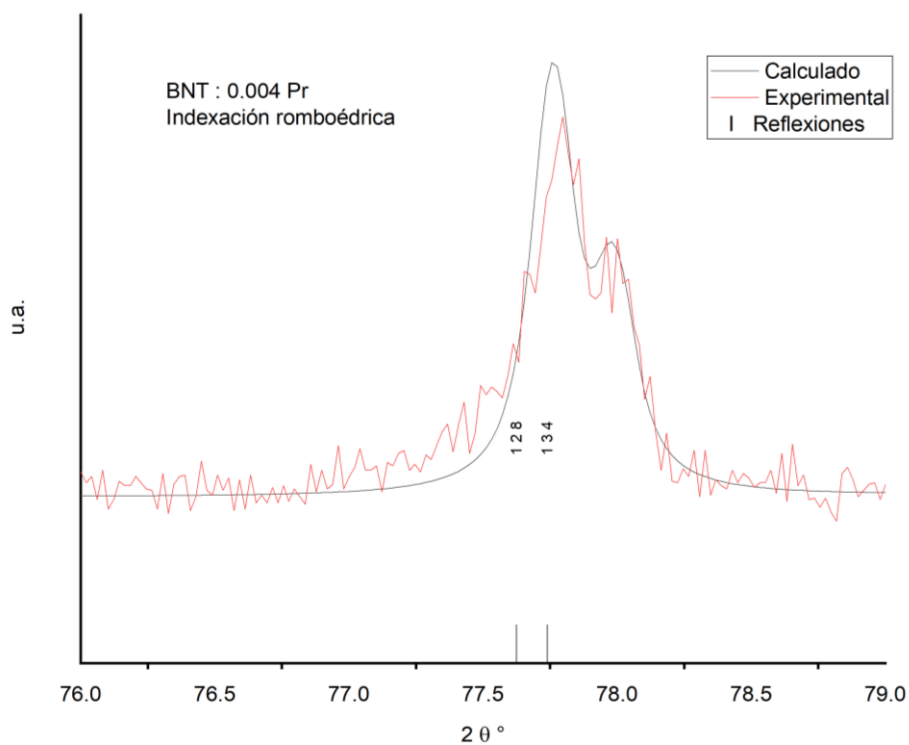


Figura 48. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.004, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales.

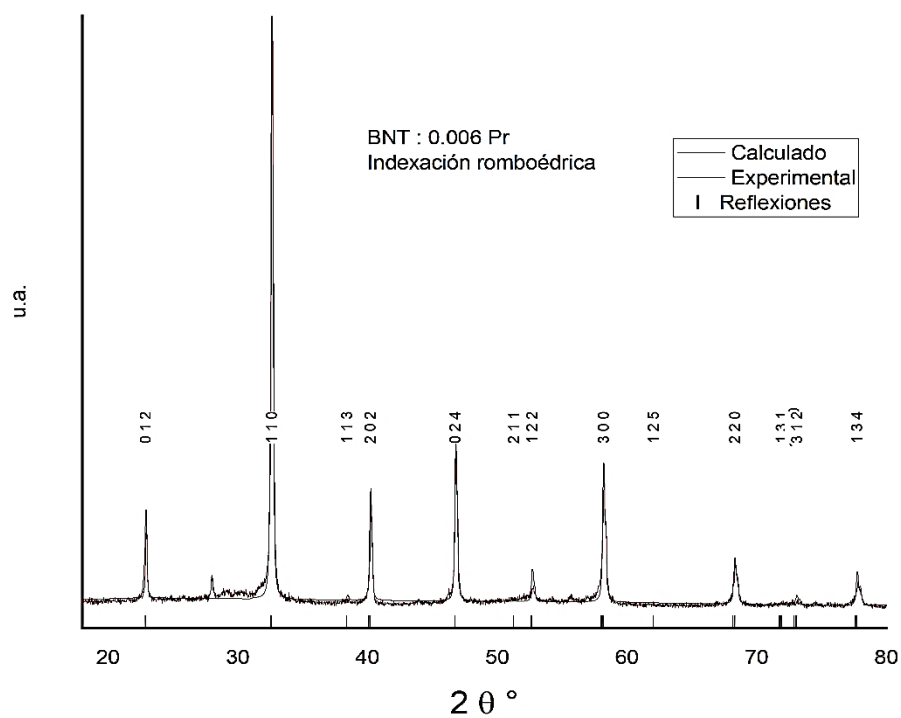


Figura 49. Análisis estructural para la muestra BNT: Pr X= 0.006, indexación romboédrica en (110).

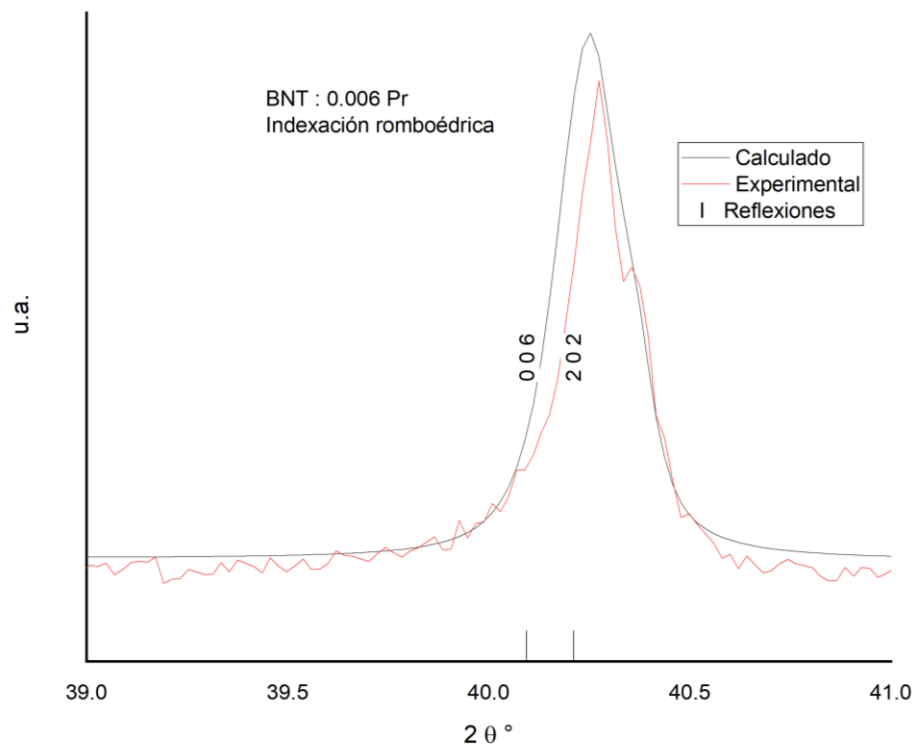


Figura 50. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (006) y (202) para obtener parámetros estructurales.

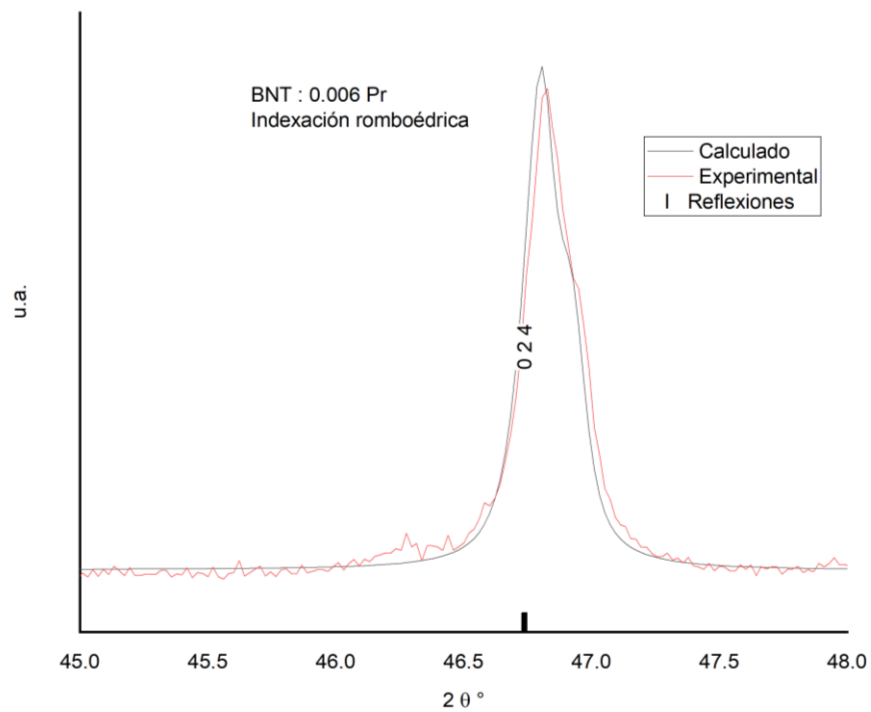


Figura 51. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente al índice romboédrico (024) para obtener parámetros estructurales.

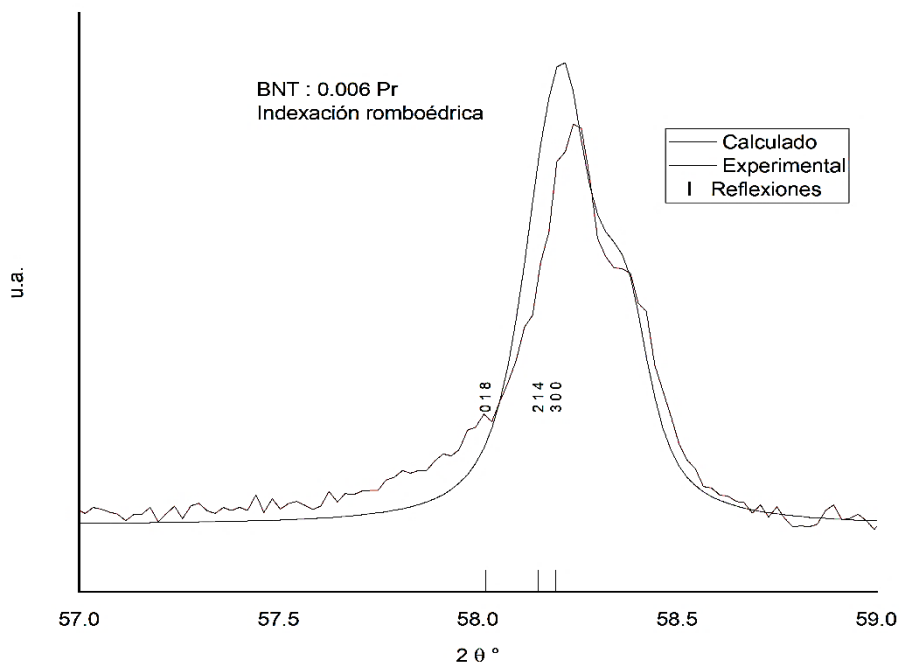


Figura 52. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (015), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales.

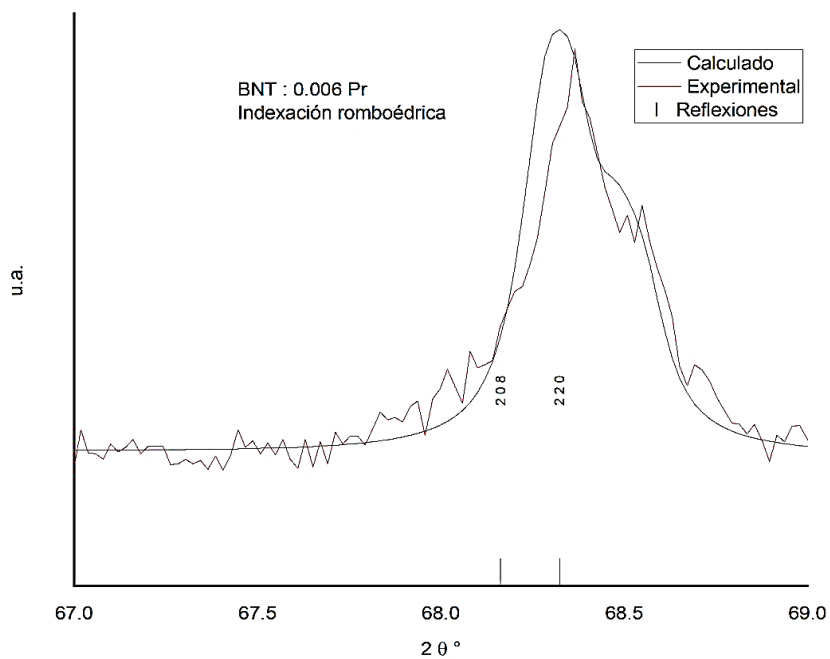


Figura 53. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales.

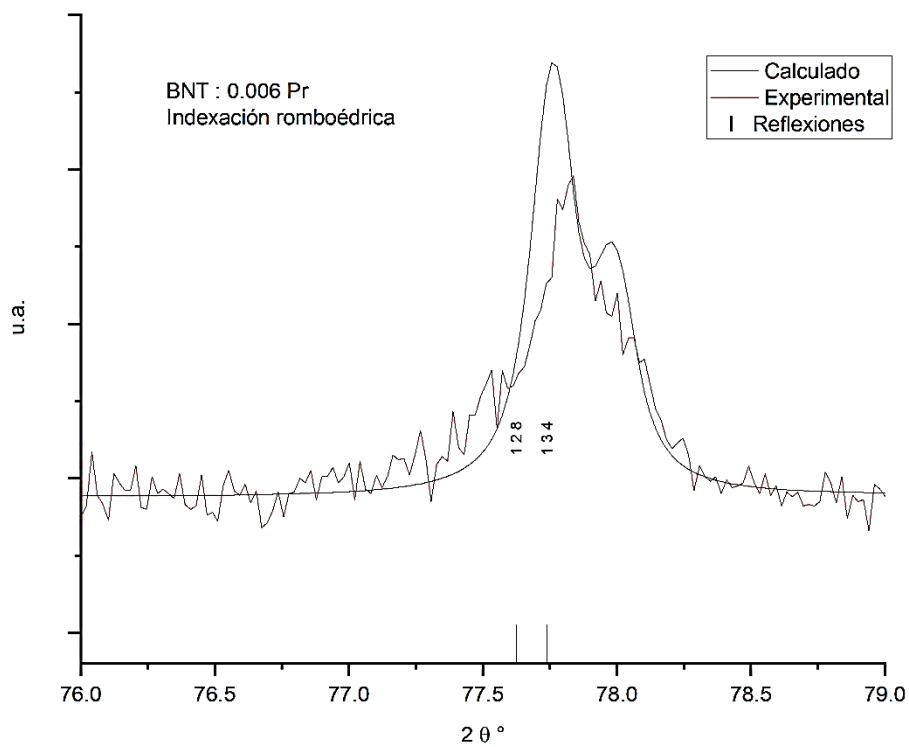


Figura 54. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.006, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales.

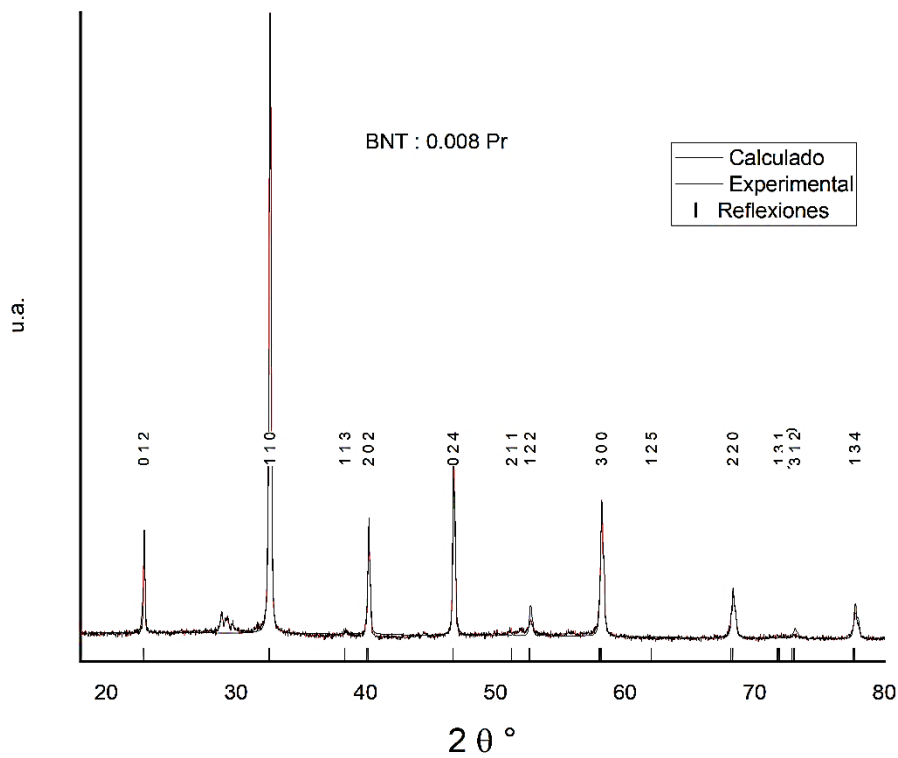


Figura 55. Análisis estructural para la muestra BNT: Pr X= 0.008, indexación romboédrica en (110).

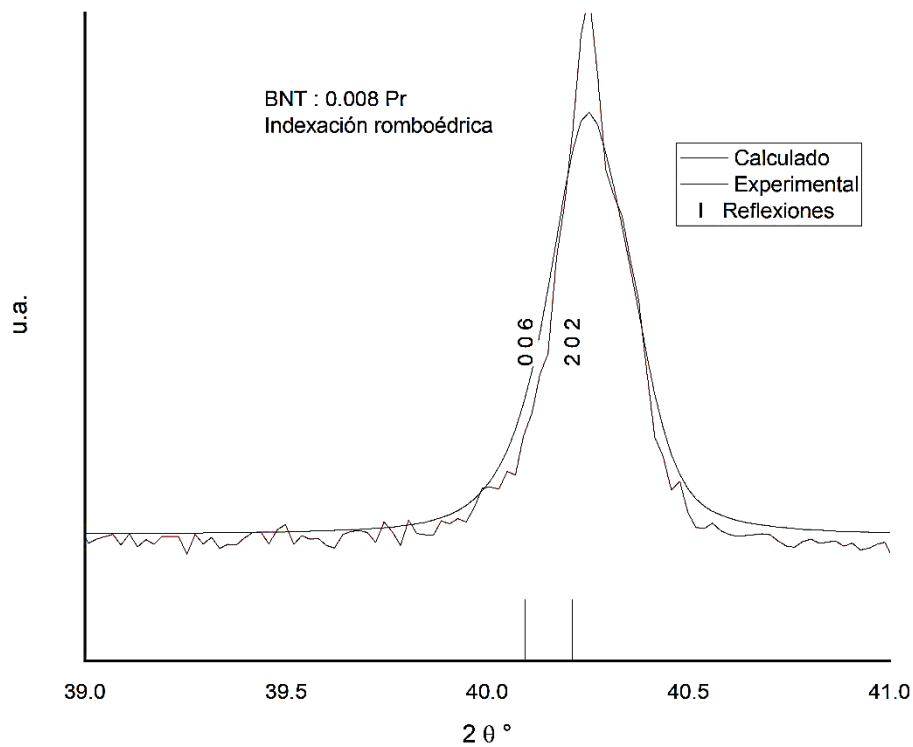


Figura 56. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente a los índices romboédricos (006) y (202) para obtener parámetros estructurales.

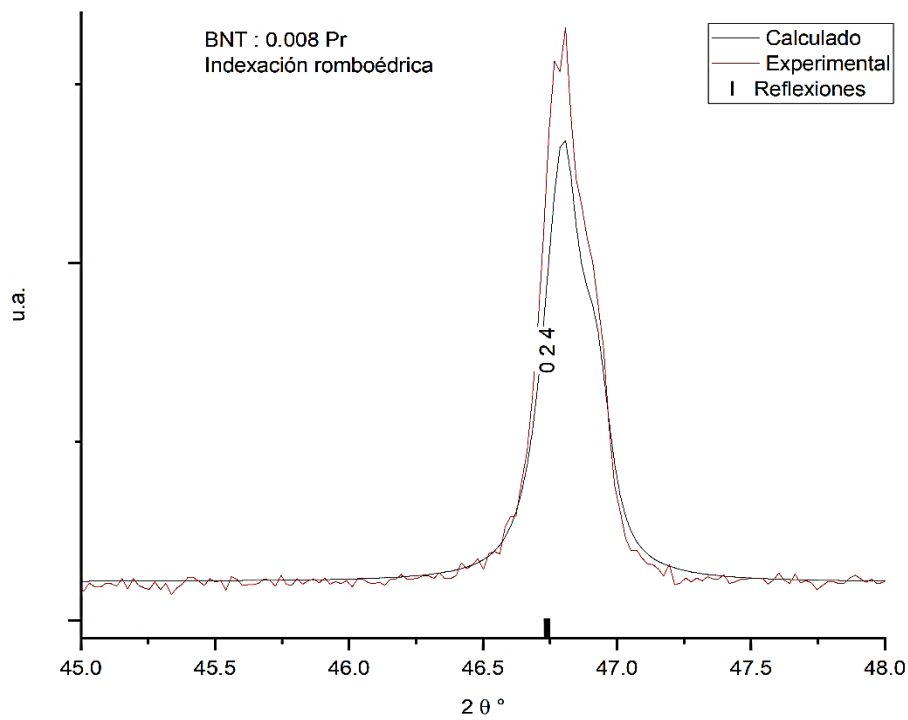


Figura 57. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente al índice romboédrico (024) para obtener parámetros estructurales.

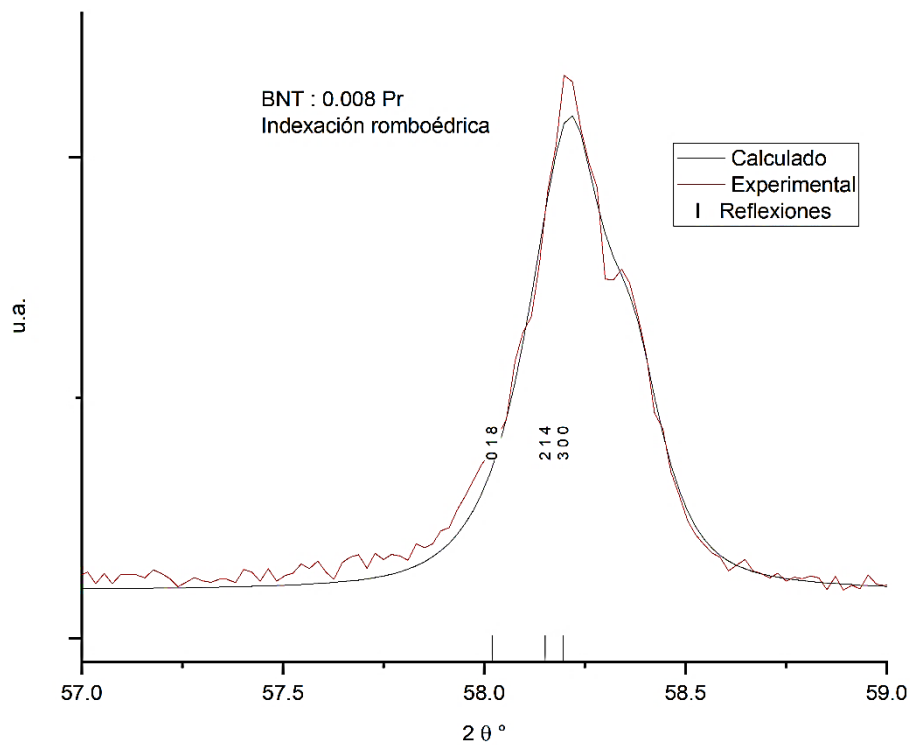


Figura 58. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008 correspondiente a los índices romboédricos (018), (214) y (300) para obtener parámetros estructurales.

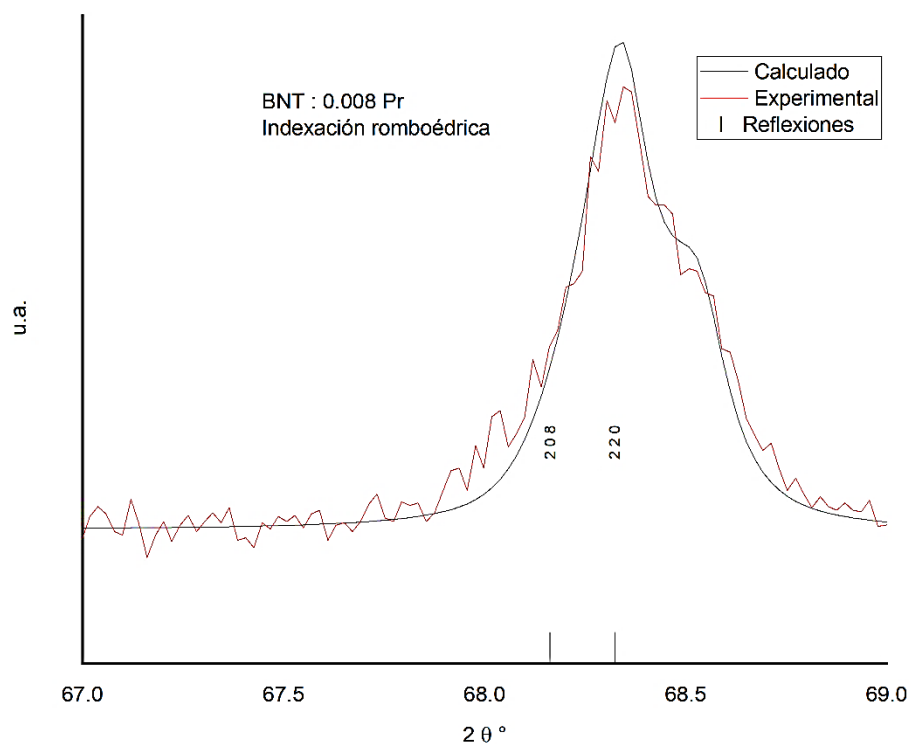


Figura 59. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente a los índices romboédricos (208) y (220) para obtener parámetros estructurales.

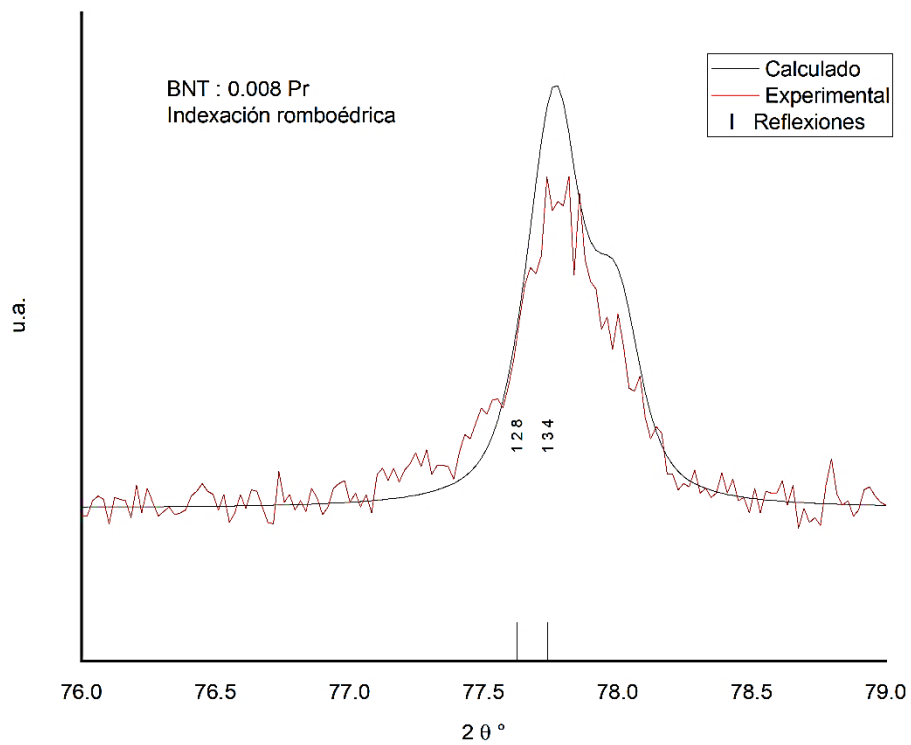


Figura 60. Modelado del pico para la muestra BNT: Pr X= 0.008, correspondiente a los índices romboédricos (128) y (134) para obtener parámetros estructurales.

Capítulo V

Observaciones y discusión

Factor de tolerancia de Goldschmidt (t)/Sustitución.

La estructura perovskita es estable si el factor de tolerancia está en el rango de 0.8 a 1.06. En el caso del titanato de bismuto sodio, BNT, presenta una distancia $r_{\text{Bi-O}} = 2.51 \text{ \AA}$ y la otra mitad por Na^+ ($r_{\text{Na-O}} = 2.72 \text{ \AA}$), el octaedro TiO_6 está formado por Ti^{4+} ($r_{\text{Ti-O}} = 2.01 \text{ \AA}$).

$$t = \frac{r_{A^+} + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Sustitución:

$$\text{BiTiO} \longrightarrow \frac{\sqrt{2}(2.51)}{2(2.01)} = 0.8830$$

$$\text{NaTiO} \longrightarrow \frac{\sqrt{2}(2.72)}{2(2.01)} = 0.9569$$

$$\text{BaTiO} \longrightarrow \frac{\sqrt{2}(3.00)}{2(2.01)} = 1.05$$

$$\text{CaTiO} \longrightarrow \frac{\sqrt{2}(2.47)}{2(2.01)} = 0.8689$$

Con base en que el bismuto y el sodio se presentan en la misma proporción molar, podemos considerar que se forma la misma cantidad de celdas unitarias con uno u otro, por lo tanto, el factor puede promediarse con lo que se obtiene $t = 0.91995$, lo que corresponde a una estructura cúbica de acuerdo a la tabla 4, sin embargo, la literatura establece que la estructura que predomina experimentalmente es la romboédrica (Jones & Thomas, 2002), esto se debe a que los octaedros de la perovskita formada con bismuto, presentan diferentes

grados de inclinación dependiendo de factores ajenos al geométrico, como puede ser la microtensión, microdeformación e inclusive la heterogeneidad en la distribución espacial de las fases (Simons, Daniels, Wook, Dittmer, & Studer, 2011). La figura 30 muestra la perspectiva poliédrica de la perovskita donde se observan los octaedros en azul.

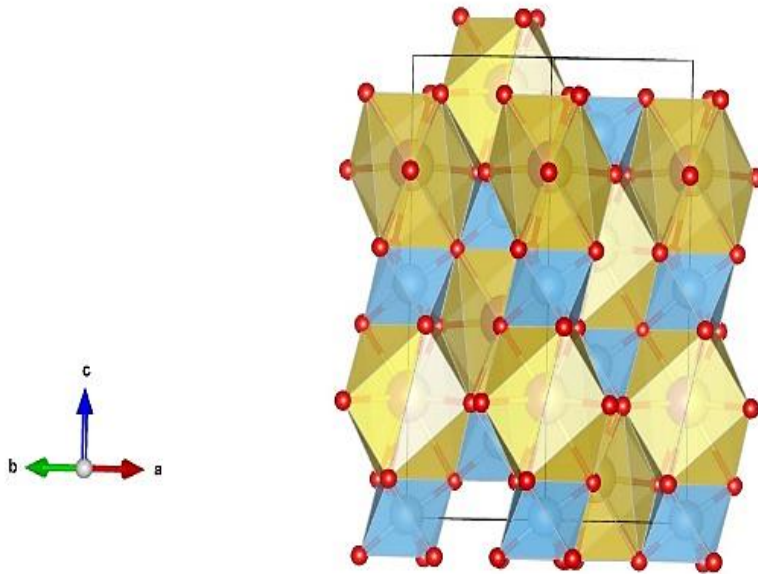


Figura 61. Perspectiva poliédrica de Perovskita (VESTA, 2021).

Difractogramas obtenidos.

Muestras: Bi_{0.5-x}Na_{0.5}TiO₃: Pr

X=0.00, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008.

Tabla 19. Datos generales de los difractogramas.

| | |
|----------------------------------|--|
| Difractómetro | Brucker D8 |
| Detector | Linx Eye |
| Ubicación | Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa |
| Encargado | Dr. Federico González |
| Intervalo de análisis | 18-80 ° 2 θ |
| Programa de refinamiento | MAUD, Materials Analysis Using Diffraction, version 2.99, Lucca Luteroni (MAUD, 2021). |
| Base de datos tarjeta CIF | Open Data Base crystallography (Base, 2021). |

Nota. Creación propia

Capítulo VI

Conclusiones

El estudio muestra una fracción de lo extenso que es el estudio estructural de las perovskitas y deja de manifiesto que no se limita a un tipo de material, como se ha manejado en los medios de divulgación cuando hablan de las perovskitas orgánicas con aplicaciones en los paneles fotovoltaicos (Guerrero, 2018).

El factor de tolerancia de Goldschmidt es útil para conocer la estabilidad de la perovskita, sin embargo, habría que extender el intervalo indicado, debido a que, para predecir la estructura romboédrica de este material, se debe tomar en consideración las condiciones experimentales y microestructurales que se mencionan.

Según (Jones & Thomas, 2002) en el marco teórico presentado (capítulo II y V) respecto al factor de tolerancia de Goldsmith, las líneas corresponden al modelo estructural del BNT romboédrico. Estos índices romboédricos corresponden al grupo espacial $R3cH$ (Jones & Thomas, 2002), que se utilizó para construir el modelo estructural. Partiendo de ello, el modelo estructural romboédrico $R3cH$ se ajusta al modelo experimental alrededor del 87%, el ajuste se puede mejorar si se suma la estructura cristalina de la fase secundaria.

Este material se ha estudiado exhaustivamente en cerámicas, sin embargo, queda por explorarlo como una alternativa al plomo contenido en las perovskitas orgánicas, lo que ayudaría a que la producción de estas celdas tenga un menor impacto ambiental.

Anexo I

Evidencia Fotográfica



Figura 62. Proceso de Quelación después de haber añadido el Ácido Cítrico y Figura 64. Esterificación por el Etilenglicol, (Imagen propia).



Figura 63. Polimerización obtenida después del tratamiento térmico durante 24hrs, (Imagen propia).



Figura 64. Tratamiento térmico de 4hrs de la muestra, (Imagen propia).



Figura 65. Proceso de secado de la muestra, (Imagen propia).

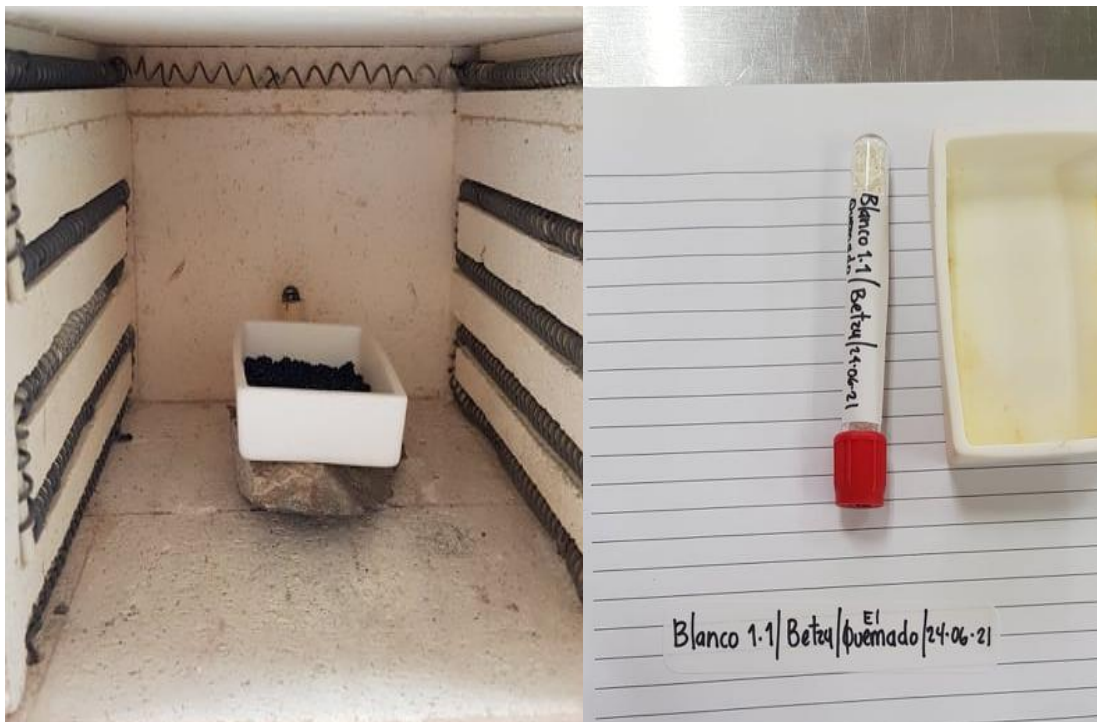


Figura 66. Proceso de calcinación, (Imagen propia).



Figura 67. Materiales requeridos para los procesos, (Imagen propia).

Referencias

- A.Narayanan, K. S. (2016). Evaluación de daños en estructuras de concreto utilizando sensores piezoelectricos. *Alconpat*, 11.
- Baker, J. (2020). *Fisher scientific*. Obtenido de <https://www.fishersci.es/es/es/brands/IPF8MGDA/jt-baker.html>
- Base, C. o. (2021). Obtenido de <http://www.crystallography.net/cod/>
- Canfortlab. (2021). *Platos de incineración de alúmina*. Obtenido de Canfort laboratoty an education suplies; Ltd.Co: <http://www.canfortlab.com/613-pp613.html>
- Characteristicass.de. (2020). *Características de los Lantánidos*. Obtenido de Characteristicass.de: <https://www.characteristicass.de/lantanidos/>
- ChemicalAid. (s.f.). Obtenido de <https://es.intl.chemicalaid.com/tools/molarmass.php?formula=TiO2>
- Chemicals, S. (2021). Obtenido de https://www.strem.com/catalog/v/93-5909/55/praseodymium_15878-77-0
- Fecyt. (28 de febrero de 2011). *Materiales piezoeléctricos*. Obtenido de Fundacion Española para la ciencia y la tecnología.: https://icono.fecyt.es/sites/default/files/filepublicaciones/bvt_mat_n3.pdf
- Fuentes-Cobas, L. E., Pardo, L., Montero-Cabrera, M. E., Plaisier, J. R., Garcia, A., Brebol, K., . . . Galassi, C. (2014). The 0.96(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.04BaTiO₃ crystal structure: A high-Q, high counting statistics synchrotron diffraction analysis . *Crystal Research and Technology*, 49((2-3)), 190-194.

- G. A. Smolensky, V. A. (1961). Ferroelectricity in Layered Perovskites as a Model of Ultra-Thin Films. 2651-2654.
- Guerrero, T. (29 de enero de 2018). *El mundo*. Obtenido de Perovskita, el 'silicio' del futuro para aprovechar la energía del sol: <https://www.elmundo.es/ciencia-y-salud/ciencia/2018/01/29/5a64c234268e3e497a8b4601.html?fbclid=IwAR0QcsUsG4NscZy7mVRSM8SYiQsUMyXtLH0yb1ZZjVIhgh4LtXquhDp3GWs>
- Gutierrez, J. T. (julio de 2017). *Universidad de Cantabria*. Obtenido de Sintesis, Caracterizacion y Propiedades Ópticas de Nanoparticulas de Titanato de Estroncio Dopado con Tierras Raras:
<https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/12338/Taboada%20Gutierrez%20Javier.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: History and Technology. *Journal of the American Society*, 82(4), 797-818.
- Honsberg, C. (s.f.). *Dopaje*. Obtenido de <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/dopaje>
- IPICYT. (2021). *Instituto Potosino de Investigacion Cientifica y Tecnologica, Division de Materiales. IPICYT*. Obtenido de Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnologia.: <file:///C:/Users/Taller/Desktop/TESIS/Tesis-Guia/difractograma.pdf>
- J. F. Fernandez, P. D. (1993). *Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones*. Madrid.

Jaffe, B., Cook, W. R., & Haffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*. London: Academic Press.

Jones, G. O., & Thomas, P. A. (2002). Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Acta Crystallographica Section B*, 58, 168-178.

Jorge Hernando Bautista Ruiz, W. A. (29 de Agosto de 2011). *Caracterizacion de recubrimientos sintetizados por el metodo de los precursores polimericos*. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3877350.pdf>

Laboratorio, M. d. (2021). *Mufla*. Obtenido de <https://materialeslaboratorio.com/mufla/>

Liu, X., Hong, R., & Tian, . (24 de abril de 2008). *StringFixer*. Obtenido de Factor de tolerancia y discusión de estabilidad de ilmenita tipo ABO_3 ": https://stringfixer.com/es/Goldschmidt_Tolerance_Factor

Mártil, I. (30 de diciembre de 2020). *El periodico de la energía*. Obtenido de Perovskitas, ¿el “Santo Grial” de la energía solar?: <https://elperiodicodelaenergia.com/perovskitas-el-santo-grial-de-la-energia-solar/?fbclid=IwAR0GL8YLprnzxPuotisbADP1L7lL8FBQgFQQTnDaoHkYvK9vr4ZW3FP8LE>

MAUD. (2021). *Materials analysis using diffraction version 2.99*. Obtenido de <http://maud.radiographema.eu/>

Mendoza, L. E. (octubre de 2008). *Síntesis de nanopartículas de NiO y su incorporación en una matriz de PMMA*". Obtenido de

<https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/63/1/Tesis%20de%20maestria%20Liliana%20Romo%20Mendoza.pdf>

Milachay, Y. (24 de junio de 2010). *¿Por qué caminos anda la piezoelectricidad?*

Obtenido de <https://cienciaescolar.wordpress.com/2010/06/24/por-que-caminos-anda-la-piezoelectricidad/>

Missael Zamora, I. M. (s.f.). *Piezoelectricidad*. México D.F.

Morales, M. Q. (14 de septiembre de 2010). *Caracterización espectroscópica y*

aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en LiNbO₃ y YF₃ activados con iones Tm³⁺ y Er³⁺. Obtenido de

https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/5363/35362_quintanilla_morales_marta.pdf?sequence=1

Ocampo, R. V. (18 de septiembre de 2017). *Síntesis y Propiedades Eléctricas de Soluciones Sólidas Basadas en BNT*. México Distrito Federal.

OCW. (2021). *Introducción a los semiconductores*. Obtenido de

https://ocw.ehu.es/file.php/110/electro_gen/teoria/tema1.pdf

ONU, N. U. (mayo de 2021). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. Obtenido de

<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>

P.Serranoab, P. A. (octubre de 2010). *Cobalt based catalysts prepared by Pechini method*

for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. Obtenido de

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319910015132>

Payán, O. (25 de Abril de 2018). *Difracción de Rayos X (Análisis de Difractogramas)*.

Obtenido de <http://assessmentandpreservation.blogspot.com/2018/04/difraccion-de-rayos-x-analisis-de.html>

Pechini, M. P. (1967). *United States Patente n° 3330697*.

Peula, J. A. (2014). *Inroducción a la Física del Estado Sólido*. Obtenido de

https://ocw.uma.es/pluginfile.php/956/mod_resource/content/0/Tema5_01_doc.pdf

programmerclick. (2021). *La prueba del radio de iones utilizada en el cálculo del factor de tolerancia de la perovskita*. Obtenido de Programador clic:

<https://programmerclick.com/article/23151794729/>

Reyes-Montero, A., Pardo, L., López-Juárez, R., Gonzalez, A. M., Cruz, M. P., &

Villafuerte-Castrejón, M. E. (2014). Lead-free Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ piezoelectric ceramics processed below 1300°C. *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 28-33.

Rodel, J., Kyle, G., Dittmer, R., Wook, J., Kimura, M., & Damjanovic, D. (2015).

Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35, 1659-1681.

Simons, H., Daniels, J., Wook, J., Dittmer, R., & Studer, A. (2011). Electric-field-induced strain mechanisms in lead-free 94%(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-6%BaTiO₃. *Applied*

Physics Letters, 082901.

Soto, I. (27 de mayo de 2019). *Diferencia entre Sólidos Cristalinos y Sólidos Amorfos*.

Obtenido de <https://diferencias.info/diferencia-entre-solidos-cristalinos-y-solidos-amorfos/>

Tek, c. (2003). *Advanced Ceramics in Piezo Applications*. Alemania: Lorenz.

Uchino, K. (2000). *Ferroelectric Devices* (Primera ed.). New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.

Uppuluri, R., Sen Gupta, A., Rosas, A. S., & Mallouk, T. E. (2018). Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides. *Chemical Society Reviews*, 47(7), 2401-2430.

VESTA. (22 de 2 de 2021). *Crystallography Open Database*. Obtenido de <http://www.crystallography.net/cod/result.php>

Villafuerte-Castrejon, M. E., Morán, E., Reyes-Montero, A., Vivar-Ocampo, R., Peña-Jiménez, J.-A., Rea-López, S.-O., & Pardo, L. (2016). Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials*, 9(1), 21.

Villanueva-Luna, A. (26 de Febrero de 2013). *Raman spectroscopy and its applications*. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/328528060_Raman_spectroscopy_and_its_applications/citation/download

West, A. R. (2014). *Solid State chemistry and its applications*. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd,.