

Análisis eléctrico de cerámicas piezoeléctricas de BaTiO₃ dopadas con Cu y Ag

Electrical analysis of piezoelectric ceramics of BaTiO₃ doped with Cu and Ag

M. A. Gutiérrez-Núñez^a, J. G. Miranda-Hernández^{id}^a, H. Herrera-Hernández^{id}^a, J. J. A. Flores-Cuautle^{id}^b, E. Suaste-Gómez^{id}^c, C. O. González-Morán^{id}^{a,*}

^a Laboratorio de investigación de materiales y procesos inteligentes, Universidad Autónoma del Estado de México, 54500, Atizapán, Estado de México, México.

^b CONACYT-Tecnológico Nacional de México, I.T. Orizaba, 94320, Orizaba, Veracruz, México.

^c Cinvestav-IPN, Bioelectrónica, 07360, Ciudad de México, México.

Resumen

En esta investigación se estudia el efecto de la incorporación de partículas metálicas de cobre (Cu) <75µm y plata (Ag) <100nm, ambas de forma esférica de la marca ALDRICH, en la matriz del cerámico de titanato de bario (BaTiO₃). La fabricación de estos materiales se realizó mediante la técnica de polvos; a partir de una mezcla, en un molino de giro planetario formando composiciones químicas en polvo como: BaTiO₃ + 1% Cu, BaTiO₃ + 3% Cu, BaTiO₃ + 1% Ag, BaTiO₃ + 3% Ag, BaTiO₃ + 1% Cu & Ag, BaTiO₃ + 3% Cu & Ag, cada muestra fue de 10 g. Los polvos fueron sometidos a un proceso de prensado para su conformación en muestras de forma cilíndricas y finalmente sinterizadas en un horno eléctrico a una temperatura de 1240 °C. A los materiales se le determinaron sus propiedades eléctricas, así como la determinación de la permitividad relativa del material, la capacitancia y la obtención de sus diagramas de magnitud - frecuencia eléctricas usando un generador de funciones. Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de partículas de Cobre y Plata como un reforzamiento metálico en una base cerámica de BaTiO₃ modifica las propiedades eléctricas - ferroeléctricas y dieléctricas.

Palabras Clave:

BaTiO₃ + Ag, Cu, Cerámicas Piezoeléctricas, Análisis Eléctrico.

Abstract

In this research the effect of the addition of the metallic particles of Copper Cu <75µm and Silver (Ag) <100nm both with a spherical form and ALDRICH brand in a BaTiO₃ matrix were studied. The fabrication of these materials were carried out by powder technique, powders were mixture by planetary ball milling and mixed forming several chemical compositions, such as: BaTiO₃ + 1% Cu, BaTiO₃ + 3% Cu, BaTiO₃ + 1% Ag, BaTiO₃ + 3% Ag, BaTiO₃ + 1% Cu & Ag, and BaTiO₃ + 3% Cu & Ag, each sample was 10 g. With the compaction of powders mixtures, we obtained cylindrical sample and finally the samples were sintering with a furnace at temperature of 1240 °C. The materials were characterized by electric properties such as relative permittivity, capacitance and magnitude-frequency electrical diagrams using a waveform generator. The results show that Cu and Ag particles included to the BaTiO₃ matrix modified electrical – ferroelectric properties and dielectric.

Keywords:

BaTiO₃ + Ag, Cu, Piezoelectric ceramics, Electrical analysis.

1. Introducción

El constante avance tecnológico que se ha venido dando con el paso del tiempo, ha dado paso a nuevos descubrimientos y a la necesidad de crear nuevos materiales que se adecuen a las nuevas tecnologías. Esto ha impulsado el desarrollo de los materiales modificando su estructura, sus propiedades mecánicas. El titanato de bario (BaTiO₃) es uno de los materiales ferroeléctricos más utilizados por sus propiedades piezoeléctricas como dieléctricas además de su buena estabilidad química como mecánica.

Este material ha tenido gran importancia con el paso del tiempo ya que es empleado en, condensadores, sensores y termistores (Hernandez and Sorano, 2010).

El BaTiO₃ ha sido uno de los materiales más estudiados a lo largo del tiempo, es extremadamente interesante desde el punto de vista del estado sólido ya que es una de las estructuras más simples en comparación con los demás ferroeléctricos, a este material se le han buscado nuevas implementaciones para poder aumentar su uso además de mejorar sus características mecánicas y eléctricas (Fernández *et al.*, 2008).

*Autor para la correspondencia: cogonzalez@uaemex.mx (Carlos Omar González-Morán)

Correo electrónico: miguelgn419@gmail.com (Miguel Gutiérrez-Núñez), jgmirandah@uaemex.mx (José Guadalupe Miranda-Hernández), hherrera@uaemex.mx (Héctor Herrera-Hernández), jflores_Cuautle@otmail.com (José de Jesús Agustín Flores-Cuautle), esuaste@cinvestav.mx (Ernesto Suaste-Gómez)

En esta investigación se busca estudiar el efecto de la incorporación de materiales metálicos en la matriz del cerámico de BaTiO_3 como cobre y plata considerados mecánicamente maleables y eléctricamente buenos conductores. Se espera que la incorporación de estos materiales modifique las propiedades mecánicas del cerámico como: la dureza y la tenacidad a la fractura y que estas no se reportan en este trabajo. Sin embargo, de las propiedades eléctricas se espera la modificación de su comportamiento ferroeléctrico aumentando su capacidad de almacenamiento de energía que depende de la frecuencia de estimulación eléctrica (circuito pasivo “capacitor”). El propósito es precisamente estudiar el efecto de estos materiales metálicos en el cerámico, debido a que no se ha encontrado información suficiente en estos sistemas.

Por último, el estudio del análisis eléctrico de estos sistemas viene a contribuir a la investigación básica en cuanto a la búsqueda de la mejora de materiales ferroeléctricos.

1.1. Capacitancia

La capacitancia de un dispositivo es la medida de su capacidad de almacenar carga y energía potencial eléctrica entre sus conductores y un dieléctrico (aislante), almacenando así energía en forma de campo eléctrico. También se le denomina de esta manera a la propiedad de un circuito de oponerse al cambio en la magnitud de tensión a través del circuito.

Un capacitor se compone básicamente de 2 placas conductoras paralelas, separadas por un aislante denominado dieléctrico. Si a las placas se le aplica una diferencia de potencial o voltaje por medio de unas pilas o una fuente, al incrementar en voltaje V , la carga Q almacenada en las placas incrementa de forma directamente proporcional. Por consiguiente, la razón de la cantidad de carga Q al potencial V producido, será una constante para un material conductor dado.

Esta razón refleja la capacidad que tiene el capacitor para almacenar carga y se le denomina capacitancia C . Dos placas paralelas de igual área A están separadas una distancia d como se muestra en la Figura 1. Una placa tiene carga $+Q$ y la otra $-Q$ en un instante de tiempo ya que existe alternancia eléctrica cuando este se utiliza como se observa en la Figura 1 (Bueche, 2007).

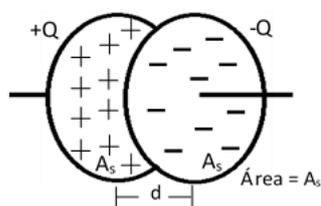


Figura 1. Características físicas de un capacitor circular.

2. Metodología Experimental

El proceso para la fabricación de los materiales, así como la caracterización de estos se establece con la metodología experimental planteada considerando las variables y los parámetros determinados para el proceso de fabricación del Titanato de Bario (BaTiO_3) y los compuestos del sistema de refuerzo con los metales del sistema ($\text{BaTiO}_3 - 3\%$ en peso Ag y Cu y $\text{BaTiO}_3 - 1\%$ en peso de Ag y Cu). El objetivo de este

trabajo es determinar las propiedades eléctricas - ferroeléctricas como:

- Obtención de la capacitancia en pF (pico Faradios)
- Determinación de la permitividad relativa del material (ϵ), en base a los parámetros físicos.
- Análisis del circuito eléctrico HPF (High Pass Filter) en el dominio de la frecuencia angular.
- Implementación física de un circuito HPF pasivo usando una resistencia de $10 \text{ M}\Omega$ y cada una de las muestras cerámicas como capacitor.
- Obtención de un diagrama eléctrico de magnitud a partir del circuito HPF implementado para las muestras: BaTiO_3 dopadas con Ag 1%, Ag 3%, Cu 1%, Cu 3%, AgCu 1% y AgCu 3% (Todas las muestras para observar los comportamientos entre ellas).
- Obtención de un diagrama eléctrico de magnitud a partir del circuito HPF implementado para las muestras BaTiO_3 dopadas con Ag 1%, Ag 3%, Cu 1%, Cu 3%, AgCu 1% y AgCu 3%. Donde se pudo determinar la frecuencia de corte f_c , la frecuencia de resonancia en serie f_r y frecuencia de resonancia en paralelo f_p .

Síntesis del cerámico

La fabricación del material se hace a través del proceso de molienda mecánica. La materia prima utilizada para el proceso de fabricación son los polvos de BaTiO_3 comercial al 99% de pureza $< 3 \mu\text{m}$ de la marca ALDRICH, Plata comercial al 95.5% de pureza $< 100 \text{ nm}$ de la marca ALDRICH y Cobre comercial al 99% de pureza $< 75 \mu\text{m}$ de la marca ALDRICH. La composición química de los sistemas es BaTiO_3 -1% Ag, BaTiO_3 -3% Ag, BaTiO_3 -1% Cu, BaTiO_3 -3% Cu, BaTiO_3 -1%Ag-1%Cu y BaTiO_3 -3%Ag-3%Cu. A continuación, se presenta una lista que muestra los puntos para la síntesis de los materiales, ver Figura 2.

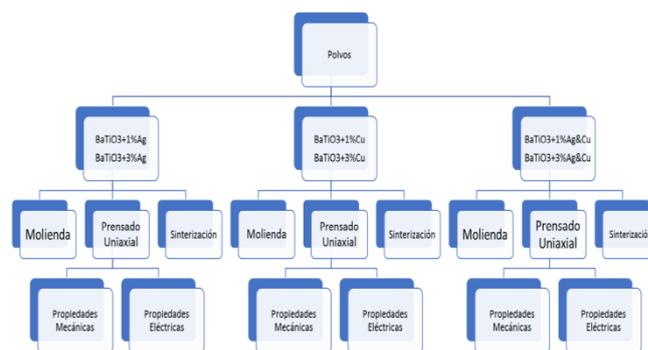


Figura 2. Puntos para la síntesis y caracterización de los materiales

Preparación de la composición química en polvos

Los polvos son pesados de acuerdo con la composición acordada a un total 12 g por sistema. En la Tabla 1 se muestra la composición en peso de cada uno de los porcentajes que se ocupó. Los polvos fueron pesados en una báscula analítica de precisión de la marca OHAUS, Modelo Explorer Pro.

Tabla 1. Composición en peso de cada muestra

Sistema simple	BaTiO ₃ / g	Metal / g
BaTiO ₃ + 1% Cu	11.88	0.12 Cu
BaTiO ₃ + 3% Cu	11.64	0.36 Cu
BaTiO ₃ + 1% Ag	11.88	0.12 Ag
BaTiO ₃ + 3% Ag	11.64	0.36 Ag
BaTiO ₃ + 1% Cu & Ag	11.88	0.06 Cu 0.06 Ag
BaTiO ₃ + 3% Cu & Ag	11.64	0.18 Cu 0.18 Ag

La mezcla-molienda de los polvos se realizó con el fin de obtener una mezcla homogénea de los polvos metálicos con los polvos cerámicos, los polvos fueron colocados dentro de un contenedor cilíndrico de ágata sellado para posteriormente ser sometidas a un proceso de molienda de bolas, para la molienda se utilizaron bolas de zirconia (ZrO₂).

Este proceso se realizó en condiciones de 200 rpm, durante 1 hora en un molino de giro planetario Pulverisette 6 Classic line de la marca FRITSCH, el ciclo de tiempo de la mezcla-molienda es programado con 15 minutos de descanso y repeticiones de 30 minutos.

Después del proceso de molienda los polvos son recuperados y son pesados para que cada muestra tenga un peso de 3 g, esto se hace con el fin de que todas las muestras tengan el mismo peso, diámetro y espesor como se observa en la Tabla 2. El dado utilizado en este proceso es de acero inoxidable a 4 piezas.

El proceso de prensado se realizó de forma uniaxial en frío en una prensa hidráulica de 3 toneladas de la marca (FIICS). La compactación de las muestras verde se realiza aplicando una presión de 175 MPa con un tiempo de carga de 3 min.

Sinterización

En el proceso de sinterización a todas las muestras que se obtuvieron del compactado, la temperatura de sinterización fue de 1240 °C con un tiempo de 1 hora, se utilizó un horno de alta temperatura de la marca Naberthem con una capacidad de calentamiento de 30 °C - 1800 °C, el horno cuenta con un sistema de control de atmósfera de gas nitrógeno para evitar la oxidación de los materiales durante este proceso. Para este proceso se utilizó un ciclo o una rampa de calentamiento, las muestras fueron sometidas a un ciclo que hace una escala: comienza a la temperatura ambiente hasta alcanzar los 600 °C en 2 horas y se mantiene por 30 minutos, una vez transcurridos los 30 minutos aumenta nuevamente la temperatura hasta llegar a 1240 °C en 1 hora y se mantiene 1 hora más, cabe mencionar que el proceso de sinterización se realiza de esta forma porque al mantener la temperatura un tiempo determinado ayuda a provocar el fenómeno de difusión en estado sólido más constante y tener un mejor control de la pieza, finalmente terminado el ciclo de calentamiento del horno cuenta con un sistema de enfriamiento programado el cual es lento para que las muestras no sufran un cambio brusco de temperatura y pueda afectar las propiedades la rampa de calentamiento se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Ciclo de calentamiento o rampa de sinterización

Pulido

El pulido tiene como objetivo eliminar las rayas que dejó la última lija que se usó en el proceso de desbaste, este proceso se realiza con la ayuda de una pulidora de la marca Le Cube que tiene una velocidad de rotación de giro variable de 150 y 300 rpm. Este proceso se hace con un plato giratorio en el cual se colocan las lijas con el grano más fino en este caso fueron las lijas 800/1200 y 1200/4000 o también se pueden utilizar un pedazo de tela o paño, se debe tener la precaución de que el paño o la lija siempre estén humectadas y que la velocidad con la cual se esté puliendo sea la misma, esto se hace para no dañar la superficie de la muestra. Una vez pulidas las muestras de BaTiO₃ + Dopante se le agregaron en los laterales de cada cerámica cinta de cobre (Copper Conducting Tape 1181) y cables para tener un par contactos eléctricos como se ve en la Figura 4.



Figura 4. Muestras de BaTiO₃ con contactos de cobre

Polarización

El objetivo de la polarización es alinear los dominios del material ferroeléctrico (negativo en una cara y positivo en la otra), Para polarizar se utilizó una resina de poliéster, el voltaje se utilizó de acuerdo con la consideración de que el voltaje debe ser de 3kV por milímetro de espesor, en promedio se trabajó con 6.29 kV y a una temperatura cercana a la de Curie, de entre 110 °C a 115 °C, el polarizador se observa en la Figura 5.



Figura 5. Polarizador de cerámicas

Obtención de la capacitancia.

Como ya se mencionó a las cerámicas de BaTiO₃ dopadas con Ag 1%, Ag 3%, Cu 1%, Cu 3%, AgCu 1% y AgCu 3%, se les agregaron contactos eléctricos a los laterales de cada cerámica. Estas cerámicas se conectaron directamente a un Medidor de LCR BK878B donde se obtuvo la capacitancia a 1 kHz de frecuencia. Por otro lado, también se obtuvieron medidas de diámetro y espesor con el fin de obtener otro dato importante como la permitividad relativa del material, los datos se pueden observar en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos físicos de las cerámicas de BaTiO₃ dopadas.

Muestra de BaTiO ₃	Capacitancia (pF)	Diámetro (cm)	Espesor (cm)
+Ag 1%	34.3	1.77	0.24
+Ag 3%	21.8	1.75	0.2
+Cu 1%	41.1	1.68	0.23
+Cu 3%	30.3	1.68	0.26
+AgCu 1%	19.5	1.78	0.28
+AgCu 3%	36.3	1.7	0.275

Permitividad relativa del material.

Para determinar la permitividad relativa del material, primero definiremos a la capacitancia con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A_s}{d} \tag{1}$$

Donde:

- C, Capacitancia, en faradios.
- A_s, Área superficial de las placas metálicas, en metros cuadrados.
- ε, Permitividad eléctrica (Constante dieléctrica)
- ε₀, Permitividad eléctrica en el vacío
- d, Distancia entre las placas, en metros.

La permitividad relativa del material de un disco cerámico puede ser obtenida por medio de la ecuación (2), considerando a la cerámica como un condensador (capacitor) circular de placas paralelas como se muestra en la Figura 1 (Kumari et al., 2015).

$$\epsilon = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A_s} = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot (\pi \cdot r^2)} \tag{2}$$

La permitividad relativa en el vacío ε₀ del material tiene un valor de 8.85 x 10⁻¹² C²/ (N·m²). La permitividad eléctrica ε o también nombrada constante dieléctrica de la cerámica, es directamente proporcional a la capacitancia. Otro elemento que se debe tomar en cuenta al momento de realizar las pruebas eléctricas es que la permitividad eléctrica depende de la frecuencia f en Hz.

Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se hizo con un osciloscopio marca TEKTRONIX TBS1104 a 100 MHz y un generador de ondas B&K Precision Modelo 4063B. Se mide de 1 Hz - 80 MHz con una señal senoide de 10 Vpp. Los datos se registraron con un osciloscopio mediante la configuración que se muestran en la Figura 6.

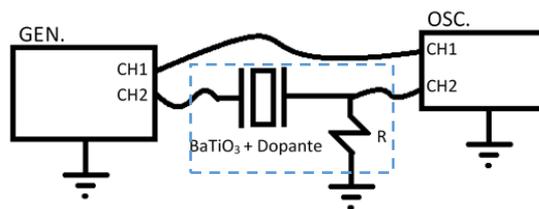


Figura 6. A la izquierda un generador de funciones para hacer un barrido en frecuencia. A la derecha un osciloscopio para medir el comportamiento de las cerámicas de BaTiO₃ + Dopante (Capacitor) y resistencia de 10 MΩ.

3. Análisis eléctrico como filtro pasa altas (HPF)

En circuito eléctrico que se muestra en la Figura 7 es un divisor de voltaje y se analizó en el dominio de la frecuencia usando las impedancias Z₁ y Z₂ para poder determinar su ecuación general del voltaje de salida entre el voltaje de entrada (V_{OUT}/V_{IN}) (Boylestad, 2009).

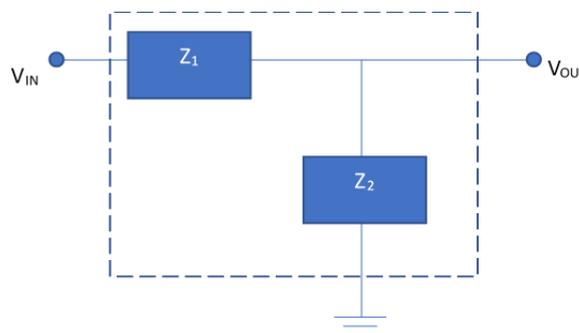


Figura 7. Circuito divisor de voltaje para determinar la ecuación general del filtro HPF.

El divisor de voltaje se determina por medio de la ecuación 3.

$$V_{OUT} = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} V_{IN} \tag{3}$$

Para el caso de un circuito HPF el capacitor es la impedancia Z₁ y la resistencia es la impedancia Z₂. Cabe mencionar que en este estudio el capacitor es una cerámica de BaTiO₃ + Dopante que tiene propiedades piezoeléctricas de tal manera que se puede ver como un circuito equivalente como se observa en la Figura 8.

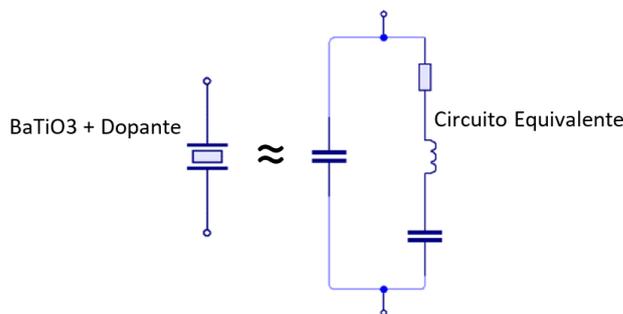


Figura 8. Cerámica piezoeléctrica BaTiO₃ dopada con diferentes elementos (Ag y Cu) y su circuito equivalente.

Así, la consecuencia es que Z_1 se convierte en el circuito equivalente para su estudio eléctrico como se muestra en la Figura 9.

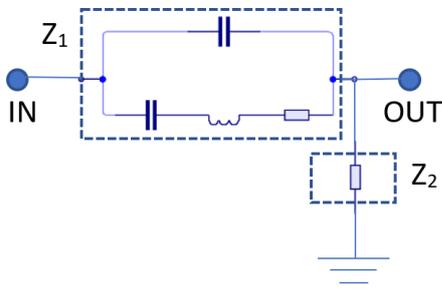


Figura 9. Divisor de voltaje con BaTiO₃ + Dopante (Z_1) y resistencia de 10 MΩ (Z_0).

De acuerdo con la Figura 9 los valores del elemento Z_1 y Z_2 para el análisis eléctrico se hace el siguiente desarrollo matemático dando como resultado para las impedancias Z_1 y Z_2 las ecuaciones 9 y 10 respectivamente.

$$Z_1 = \frac{1}{j\omega C} \parallel \left(\frac{1}{j\omega C} + j\omega L + R \right) \quad (4)$$

$$Z_1 = \frac{1}{j\omega C} \parallel \left(\frac{-\omega^2 CL + j\omega RC + 1}{j\omega C} \right) \quad (5)$$

$$Z_1 = \frac{\left(\frac{1}{j\omega C} \right) (-\omega^2 CL + j\omega RC + 1)}{\frac{1}{j\omega C} + (-\omega^2 CL + j\omega RC + 1)} \quad (6)$$

$$Z_1 = \frac{\left(\frac{1}{j\omega C} \right) (-\omega^2 CL + j\omega RC + 1)}{\frac{1}{j\omega C} - \omega^2 CL + j\omega RC + 1} \quad (7)$$

$$Z_1 = \frac{-\omega^2 CL + j\omega RC + 1}{\frac{j\omega C}{1 - (j\omega C)(\omega^2 CL) + (j\omega C)j\omega RC + j\omega C}} \quad (8)$$

$$Z_1 = \frac{-\omega^2 CL + j\omega RC + 1}{1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C} \quad (9)$$

$$Z_2 = R \quad (10)$$

En base las impedancias obtenidas se hace el desarrollo del divisor de voltaje usando Z_1 y Z_2 .

$$\frac{V_{OUT}}{V_{IN}} = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} = \frac{R}{\frac{-\omega^2 CL + j\omega RC + 1}{1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C} + R} \quad (11)$$

$$\frac{V_{OUT}}{V_{IN}} = \frac{R}{\frac{-\omega^2 CL + j\omega RC + 1 + R(1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C)}{1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C}} \quad (12)$$

$$\frac{V_{OUT}}{V_{IN}} = \frac{R}{\frac{-\omega^2 CL + j\omega RC + 1 + R - j\omega^3 C^2 L R - \omega^2 C^2 R^2 + j\omega RC}{1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C}} \quad (13)$$

$$\frac{V_{OUT}}{V_{IN}} = \frac{R}{\frac{-j\omega^3 C^2 L R - \omega^2 (C^2 R^2 + CL) + 2(j\omega RC) + R + 1}{1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C}} \quad (14)$$

$$\frac{V_{OUT}}{V_{IN}} = \frac{R(1 - j\omega^3 C^2 L - \omega^2 C^2 R + j\omega C)}{-j\omega^3 C^2 L R - \omega^2 (C^2 R^2 + CL) + 2(j\omega RC) + R + 1} \quad (15)$$

Obteniendo así una expresión general para la relación de impedancias en una función de transferencia de voltaje con cerámicas de BaTiO₃ + Dopante, como se observa en la ecuación (16).

$$\frac{V_{OUT}}{V_{IN}} = \frac{-j\omega^3 C^2 L R - \omega^2 C^2 R^2 + j\omega RC + R}{-j\omega^3 C^2 L R - \omega^2 (C^2 R^2 + CL) + 2(j\omega RC) + R + 1} \quad (16)$$

Frecuencia de corte

En un circuito eléctrico como el que se acaba de resolver matemáticamente se le ha denominado Filtro HPF, a este filtro se le encontrará la frecuencia de corte ("cutoff frequency" o solo "cutoff") el cual es el punto donde se empieza a las recortar frecuencias bajas (Hz) y que en este caso les da el paso a aquellas frecuencias altas (kHz o MHz) (aplicaciones: Telecomunicaciones para el diseño de filtros, transmisores y receptores de ondas electromagnéticas). En la ecuación 17 se puede observar la relación entre los elementos R y C (muestras cerámicas BaTiO₃+Dopante) con una forma cíclica de 2π y en la Tabla 3 se muestra el cálculo de las frecuencias de corte f_c (Coughlin, 1994).

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (17)$$

Tabla 3: Cálculo de la frecuencia de corte F_c para cada una de las cerámicas de BaTiO₃ con su dopante.

Muestra de BaTiO ₃	C (pF)	R (MΩ)	F _c (Hz)
+Ag 1%	34.3	10	464.00
+Ag 3%	21.8	10	730.06
+Cu 1%	41.1	10	387.23
+Cu 3%	30.3	10	525.26
+CuAg 1%	19.5	10	816.17
+CuAg 3%	36.3	10	438.44

Resonancia en Serie y Paralelo de una cerámica piezoeléctrica.

Debido a que la cerámica piezoeléctrica (BaTiO₃ + Dopante) tiene frecuencias de resonancia como: la frecuencia de resonancia en serie y la frecuencia de resonancia en paralelo, esta se puede observar en un circuito equivalente donde se relacionan las impedancias resistivas, capacitivas e inductivas, así como lo describe la literatura, ver Figura 10 (Yang, 2006), (Ivina, 2002), (Frerking, 1978).

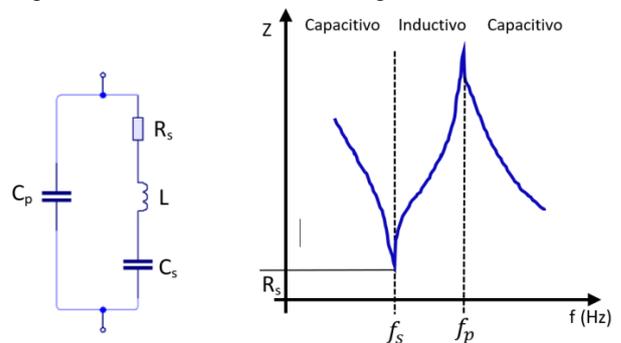


Figura 10. Circuito equivalente de una cerámica piezoeléctrica y su respuesta en frecuencia de la resonancia en serie (f_s) y resonancia en paralelo (f_p) para sus frecuencias de corte.

Donde
La resonancia en serie es:

$$f_s = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L \cdot C_s}} \quad (18)$$

La resonancia en paralelo es:

$$f_p = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L \cdot C_s}} \cdot \sqrt{1 + \frac{C_s}{C_p}} \quad (19)$$

Con lo anterior se establece la Tabla 4 donde podemos observar cada una de las frecuencias de resonancias de las cerámicas de BaTiO₃ dopadas con Ag y Cu.

Tabla 4: Cálculo de las frecuencias de resonancia f_s y f_p para cada una de las cerámicas de BaTiO₃ + Dopante.

Muestra de BaTiO ₃	f_s (MHz)	f_p (MHz)	Muestra de BaTiO ₃
+Ag 1%	32	41	+Ag 1%
+Ag 3%	32	41	+Ag 3%
+Cu 1%	32	42	+Cu 1%
+Cu 3%	32	40	+Cu 3%
+CuAg 1%	32	40	+CuAg 1%
+CuAg 3%	32	41	+CuAg 3%

4. Resultados

En la Figura 11 se observa los cambios de capacitancia en pico Faradios de cada uno de los grupos de cerámicas de BaTiO₃ + dopante.

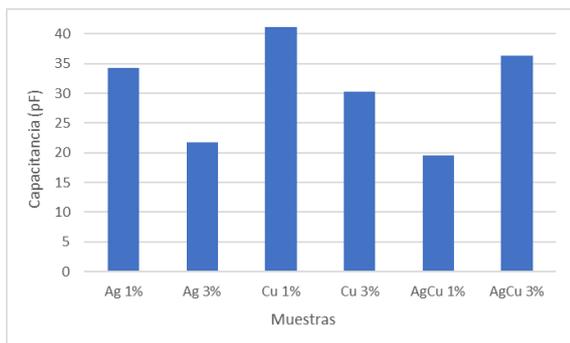


Figura 11. Capacitancia de muestras de BaTiO₃ dopadas con diferentes elementos y a diferentes porcentajes.

Al hacer los cálculos respectivos y haciendo el despeje de constante dieléctrica relativa ϵ_r de la ecuación (1) se puede observar los siguientes resultados en la gráfica de la Figura 12.

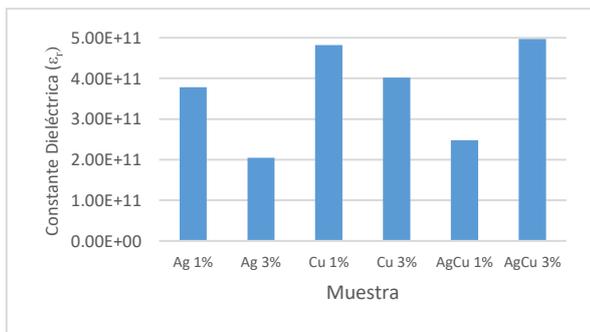


Figura 12. Gráfica de la constante dieléctrica relativa de las muestras de BaTiO₃ + dopante.

A continuación, se muestra la superposición de todas las gráficas para poder observar el comportamiento de cada muestra con su dopante. Estos resultados son la consecuencia del barrido de frecuencias hecho con el generador de funciones, los datos adquiridos son la función de transferencia de magnitud (V_o/V_i) contra frecuencia (Hz), Figura 13.

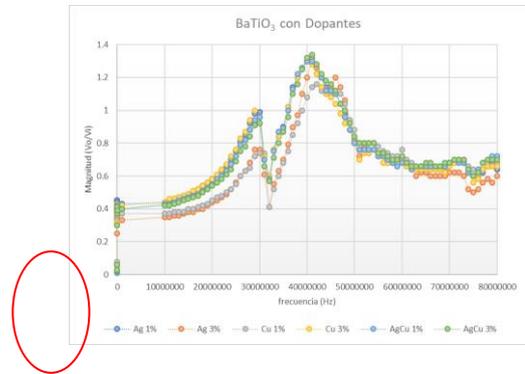


Figura 13. Comportamiento de las cerámicas de BaTiO₃-Ag 1%, BaTiO₃-Ag 3%, BaTiO₃-Cu 1%, BaTiO₃-Cu 3%, BaTiO₃-AgCu 1%, BaTiO₃-AgCu 3%.

A partir de la Figura 13 se observan en un ovalo, datos que son muy importantes, ya que estos datos no se notan debido a las frecuencias eléctricas altas que se usan en el estudio, estos datos se grafican por pares de dopantes donde se determina la frecuencia de corte f_c y que se pueden observar en las Figuras 14, 15 y 16.

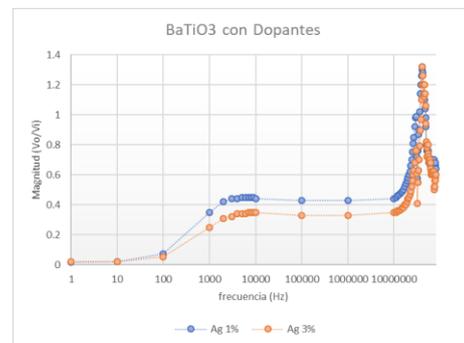


Figura 14. Frecuencia de corte con plata. Ag 1%: $f_c = 464$ Hz, Ag 3%: $f_c = 730$ Hz.

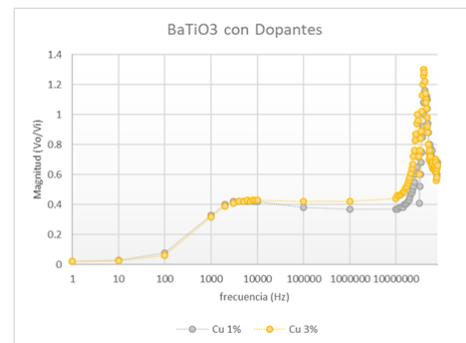


Figura 15. Frecuencia de corte con cobre. Cu 1%: $f_c = 387.23$ Hz, Cu 3%: $f_c = 525.26$ Hz.

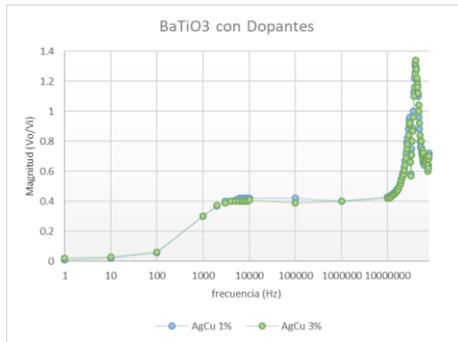


Figura 16. Frecuencia de corte con plata cobre. AgCu 1%: $f_c = 816.17$ Hz, AgCu 3%: $f_c = 438.44$ Hz.

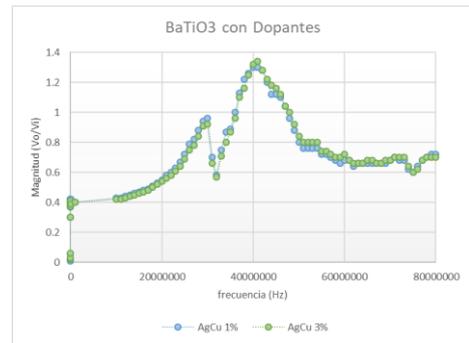


Figura 19. Frecuencia de resonancia con plata - cobre. AgCu 1%: $f_s = 32$ MHz y $f_p = 40$ MHz, AgCu 3%: $f_s = 32$ MHz y $f_p = 41$ MHz.

En las siguientes gráficas de las Figuras 17, 18 y 19 se observa el cambio de las frecuencias de resonancia f_s y f_p de las cerámicas de $BaTiO_3$ + Dopante, en los respectivos grupos de porcentajes de Cu y Ag.

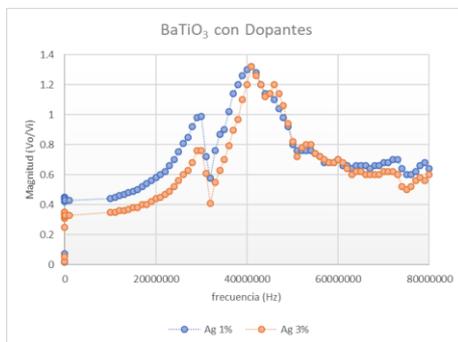


Figura 17. Frecuencia de resonancia con plata. Ag 1%: $f_s = 32$ MHz y $f_p = 41$ MHz, Ag 3%: $f_s = 32$ MHz y $f_p = 41$ MHz.

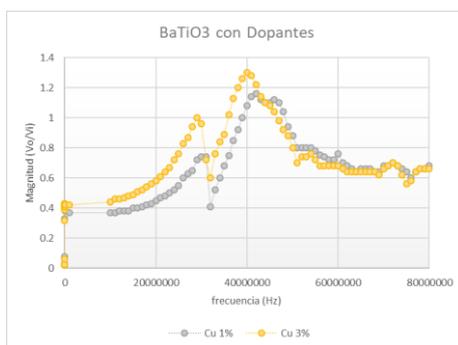


Figura 18. Frecuencia de resonancia con cobre. Cu 1%: $f_s = 32$ MHz y $f_p = 42$ MHz, Cu 3%: $f_s = 32$ MHz y $f_p = 40$ MHz.

5. Conclusiones

A través de la metodología con la que se hizo este proceso la cual fue de molienda mecánica es posible fabricar materiales compuestos con base de $BaTiO_3$ dopados con partículas de Plata 1% y 3%, Cobre 1% y 3% y Plata-Cobre 1% y 3%. Se puede decir también que uno de los factores más importantes dentro de este proceso es el tiempo y la temperatura de sinterización ya que presentaron un aumento en la densidad de las muestras. Aunque la densidad generalmente crece por el proceso que se lleva a cabo durante la sinterización, aunque se puede decir que la densidad de la muestra del cerámico sin refuerzo siempre va a ser menor que la densidad de los materiales con las partículas metálicas incluidas.

La dureza de los materiales fabricado tuvo cambios importantes en los cuales cada uno fue analizados y comparados con el mismo porcentaje utilizado en cada uno de los materiales, en esta etapa la dureza se da por el proceso de sinterización siendo el tiempo y la temperatura un punto importante. La dureza de cada uno de los materiales cambia en función del porcentaje de metal y el material con el que se trabajó. De acuerdo con los otros resultados, estos indican que los valores de dureza cambian dependiendo el metal y el porcentaje de este teniendo una mejor dureza a mayor porcentaje de metal y dependiendo el metal utilizado, en este caso la mayor dureza que encontramos es 3% Cu. El cambio que se observa dependiendo del porcentaje de metal es que un porcentaje menor la dureza de los materiales disminuye, en cuanto a la tenacidad a la fractura la muestra con mejor susceptibilidad por falla mecánica es la muestra que tiene 1% Plata ya que este metal es más maleable.

Con respecto al análisis microestructural (no reportados en este artículo) se puede observar la presencia de una fase metálica en los porcentajes de 3%, en la muestra de plata se pudo observar en algunas partes del cerámico algunas incrustaciones de plata que en un porcentaje menor no se puede apreciar, y en la muestra de cobre se puede observar un cambio en la porosidad también se puede observar una fase del cobre conocida como cuprita. Se observan cambios en la porosidad de todas las muestras, esto está relacionado a la cantidad del metal con el que se está trabajando, en las muestras con plata podemos notar una disminución de porosidad a comparación de las muestras que

tienen cobre ya que la porosidad con la que cuenta es de un porcentaje alto.

En las pruebas eléctricas observamos un aumento con la adición de los metales en comparación con el cerámico puro, las respuestas eléctricas que se obtuvieron de los materiales son muy parecidas entre sí. La muestra que se obtuvo con una mejor respuesta eléctrica en este caso fue la que contenía 3% Ag&Cu ya que al graficarla contaba con una mejor respuesta en una mayor amplitud y frecuencia en comparación con las otras. Esto se debe a la adición de metales que cuentan con una buena respuesta eléctrica debido a que son buenos conductores de electricidad. Se puede decir en general que es factible la fabricación de estos materiales con una base cerámica dopados con Cobre y Plata, en donde los diferentes porcentajes de metal generan cambios en las propiedades físicas de densidad, mecánicas de tenacidad a la fractura y dureza (datos no reportados en este trabajo). Por otra parte, en cuanto a las propiedades eléctricas aumenta su capacidad eléctrica ocasionada por los efectos de las partículas de refuerzo.

Esto se debe a que las cerámicas de BaTiO₃ dopadas con Plata y Cobre, presentan una buena opción como filtros eléctricos pasivos pasa altos (HPF).

- En cuanto a la capacitancia medida de estos elementos encontramos que el rango de oscila entre 19.5 pF y 36.3 pF de acuerdo con las medidas tomadas de cada una de las piezas.
- Se puede notar claramente de la Figura 12, que las muestras que contienen Cu tienen mayor constante dieléctrica que las demás.
- En cuanto a la frecuencia de corte de cada una de las cerámicas existe un cambio en cada uno de los dopajes en el caso de la Ag la diferencia de frecuencia es de 266 Hz, en el caso del Cu Ag la diferencia de frecuencia es de 138 Hz y en el caso de AgCu la diferencia de frecuencia es de 378 Hz.
- Para las frecuencias de resonancia todas tienen si frecuencia de resonancia en serie a 32 MHz debidas a su influencia capacitiva en paralelo de acuerdo con si circuito equivalente, pero la frecuencia de resonancia en paralelo si tienen cambios significativos de 1 y 2 MHz en el caso del Cu. Cabe notar que las cerámicas que contienen AgCu 1% AgCu 3% tienen un comportamiento semejante como se observó en la Figura 16.
- Finalmente, ambos grupos tienen un mejor comportamiento en frecuencias desde 10 MHz y hasta 80 MHz.

Las aplicaciones de estas cerámicas son múltiples, sobre todo en el área de Telecomunicaciones en la parte de sistemas de transmisión (Osciladores de RF) y recepción de Radio frecuencia RF (Filtros para receptores de canales de transmisión).

Agradecimientos

Los autores agradecen y expresan su gratitud al CONACYT por la distinción SNI como miembros investigadores y el estímulo recibido cada mes. Carlos Omar González Morán (Dr. COGLEZ) agradece a la secretaria de investigación SIEA-UAEM por el soporte del equipamiento y también al cuerpo académico (UAEM-CA-202), además de la colaboración con I.T. Orizaba (Dr. Flores-Cuautle), Este proyecto fue desarrollado en el laboratorio de investigación de materiales y procesos inteligentes (CU-UAEM-VM) en colaboración con Laboratorio de materiales piezoeléctricos (Lab. 10, Cinvestav - IPN). Dr. COGLEZ dedica esta investigación al Dr. Ernesto Suaste Gómez y agradece por su liderazgo y enseñanza en el área de materiales inteligentes Ferroeléctricos.

Referencias

- Boylestad, R. L., (2009), *Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos*. Editorial Pearson Educación, México. ISBN: 978-607-442-292-4
- Bueche, F. J., (2007), *Física General*. Editorial McGraw-Hill, E.U.
- Coughlin, R. F. (1994) *Amplificadores operacionales*. Editorial Prentice Hall, México. ISBN 0-13-01499-8
- Fernández Perdomo, C. Rivera Figueroa, E. Rodríguez Paez, J. (2008), BaTiO₃ Obtenido por el método de coprecipitación, *Revista DYNA* 75, 156, 223-230. ISSN impreso 0012-7353.
- Frerking, M., (1978), "Crystal Oscillator Design and Temperature Compensation". Litton Educational Publishing, Inc., E. U. ISBN 978-94-011-6056-8
- Hernández Mireles, H. & Sorano Mena, K. (2010). *Caracterización de materiales ferroeléctricos para dispositivos electrónicos (Tesis Licenciatura)*. Universidad Autónoma de Zacatecas.
- Ivina, N.F., (2002), "Analysis of the Natural Vibrations of Circular Piezo ceramic Plates of variable thickness", *Acoustical Physics* 48, 1, 107-109. DOI: 10.1134/1.1435398
- Kumari, P., Rai, R., Sharma, S., Shandilya, M., and Tiwari, A., (2015) "State-of-the-art Of Lead Free Ferroelectrics: A Critical Review," *Advanced Materials Letters*. 6, 453-484. DOI: [10.5185/amlett.2015.4086](https://doi.org/10.5185/amlett.2015.4086)
- Yang, J., (2006), *Analysis of Piezoelectric Devices*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., E.U. <https://doi.org/10.1142/6156>