



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE
FERROELÉCTRICOS MOLECULARES Y
MOLECULAS AROMÁTICAS POLARES"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA:

M. en C. MARITZA IVETH PÉREZ VALVERDE

ASESORA:

DRA MARÍA EUGENIA MENDOZA ÁLVAREZ

No. DE CVU: 557501

JUNIO 2019

© 2019 – Maritza Iveth Pérez Valverde

Derechos Reservados

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el financiamiento de la beca CVU/ becario 557501/300081, el apoyo de beca mixta, y del proyecto de Ciencia Básica Ref. 256788

A la VIEP-BUAP por el complemento a la beca mixta y los apoyos para la asistencia a los congresos.

A la Dra María Eugenia Mendoza Álvarez por su apoyo y guía, es una mujer modelo a seguir.

A los miembros de comité revisor de la tesis a la Dra. María de la Paz Cruz Jáuregui, al Dr. Enrique Quiroga González, Dr. Antonio Méndez Blas y al Dr. Antonio Flores Riveros, por sus comentarios que enriquecieron el contenido de la tesis.

A el Dr. José Juan Gervacio Arciniega FCFM-BUAP por su colaboración y guía para el aprendizaje de la microscopia de piezo respuesta.

A el Dr. Jesús Manuel Siqueiros Beltrones CNyN- UNAM, por su colaboración para realizar las mediciones a alta temperatura y discusión de resultados y a Espiridión Martínez y a H´ Lin H´Mok quienes me apoyaron en las mediciones.

Al Dr. Juan Manuel García Ruiz del IACT- Universidad de Granada y a todos los miembros del Laboratorio de Estudios Cristalográficos en especial a Francisca Espinosa por haber compartido su tiempo para enseñarme métodos de crecimiento cristalino.

El Ing. Quím. Leonel San Román Escudero y la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa.

Al Dr. Osmany García Zaldivar de la Universidad de La Habana al Dr. Sylvain Bernes (IFUAP) y a la Dra. Martha Sosa Rivadeneyra (FCQ-BUAP) por su valiosa discusión.

A la comunidad del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, a profesores, por brindarme las capacidades para desarrollarme profesionalmente y al personal administrativo por su apoyo y amistad.

A mis amigos, en especial a Sandra, Mayara, Yasser, Elba y familia, Ilektra, Jacob, Ricardo, Jeanette, Oscar y Adriana por su sincera amistad, gracias por todos los buenos momentos.

A mi familia que siempre me ha apoyado para superarme y nunca soltaron mi mano, gracias por su amor y su comprensión.

A Javier Alanis Pérez mi mejor amigo y mi compañero de aventuras, gracias por todo.

Gracias a Dios.

Dedicado a

Javier Alanis Pérez

y

Familia Pérez Valverde

Estudio de la interacción entre ferroeléctricos moleculares y moléculas aromáticas polares

Resumen

Aquí se presenta un estudio de la interacción entre una fase inorgánica, KH_2PO_4 (KDP) y las fases orgánicas $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (BZQ) y $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (IMI) en materiales compositos KDP/BZQ y KDP/IMI. En los estudios por difracción de rayos X en polvo, al detectar variación en el volumen de la celda unitaria de ambos compositos confirman la interacción entre ellos. Por espectroscopia Raman se identificaron nuevas bandas correspondientes a la formación de nuevos enlaces de hidrógeno entre KDP y BZQ en los compositos KDP/BZQ. Los procesos de relajación dieléctrica y la conductividad se estudiaron utilizando un analizador de impedancia en un amplio rango de frecuencia (10^2 – 10^6 Hz) entre temperatura ambiente y 90°C , lo que permite ver el carácter dieléctrico de los compuestos y el comportamiento de la conductividad de los protones en los compositos de KDP/BZQ. La variación de la temperatura de Curie, T_c , se determinó a partir de mediciones de impedancia dieléctrica a baja temperatura, en el intervalo de frecuencias (10^1 – 10^5 Hz) entre -170 a 20°C donde en los compositos KDP/BZQ, T_c varía 2.32°C respecto al KDP puro y en los compositos KDP/IMI varían 4.3°C , aumentando T_c en ambos compositos. También se determinó el coeficiente piezoeléctrico efectivo mediante microscopía de respuesta piezoeléctrica; se observó una disminución del coeficiente piezoeléctrico efectivo de los compositos al aumentar la concentración de BZQ e IMI, probablemente debido a la interacción entre ellos.

Study of the interaction between molecular ferroelectrics and polar aromatic molecules

Abstract

A study of the interaction between an inorganic phase, KH_2PO_4 (KDP) and organic phases $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (BZQ) and $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (IMI) in composites KDP/BZQ and KDP/IMI is presented. Because of a variation in the volume of the unit cell detected through X-ray powder diffraction in KDP/IMI and KDP/BZQ composites, an interaction between them is confirmed. By Raman spectroscopy, new bands were identified corresponding to the formation of new hydrogen bonds between KDP and BZQ in the KDP/BZQ composites. Relaxation process and conductivity were studied using an impedance analyzer in a wide frequency range (10^2 – 10^6 Hz) between room temperature and 90 °C allowing seeing the dielectric character of the composites and the proton conductivity behavior in KDP/BZQ composites. The variation of the Curie temperature, T_c , was determined from dielectric impedance measurements at low temperature, in the frequency range (10^1 - 10^5 Hz) between -170 to 20 °C where in the composites KDP/BZQ, T_c it varies 2.32 °C with respect to the pure KDP and in the KDP/IMI composites they vary 4.3 °C, increasing T_c in both composites. The effective piezoelectric coefficient was also determined by piezoelectric response microscopy; a decrease in the effective piezoelectric coefficient of the composites was observed by increasing the concentration of BZQ and IMI, probably due to the interaction between them.

Publicaciones

Dielectric and structural characterization and effective piezoelectric coefficient of KDP/p-Benzoquinone ceramic composites.

M.I. Pérez-Valverde, J.J. Gervacio-Arciniega, J.M. Siqueiros, M.E. Mendoza.

Ceramic International, **45**, 9986-9993, (2019).

Silica metal oxide vesicles catalyze comprehensive prebiotic chemistry.

B. M. Bizzarri, L. Botta, M. I. Pérez-Valverde, R. Saladino, E. Di Mauro, J. M. García-Ruiz

Chem. Eur. J., **24**, 1-8, (2018)

Participación en eventos

Refinamiento Rietveld de la estructura tetragonal del KDP/Imidazol.

M. I. Pérez Valverde, M. Sosa Rivadeneyra, M. E. Mendoza Álvarez.

LVIII Congreso Nacional de Física, Mérida Q. Roo, México, (2015)

X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy study in composites KDP/ aromatic molecules.

M. I. Pérez Valverde, M. E. Mendoza Álvarez.

XXVII International Materials Research Congress, Cancun Q. Roo, México, (2018)

Coefficiente piezolétrico efectivo de KDP/BZQ utilizando PFM.

M. I. Pérez Valverde, J. J. Gervacio Arciniega, M. E. Mendoza Álvarez.

LXI Congreso Nacional de Física, Puebla, México, (2018)

Contenido

Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Antecedentes	4
1.2 Fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4).....	8
1.3 p-benzoquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$).....	13
1.4 Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$)	15
1.5 Hipótesis	19
1.6 Objetivos	19
1.6.1 Objetivo General	19
1.6.2 Objetivos específicos.....	19
Capítulo 2 Metodología	20
2.1 Procedimientos experimentales	20
2.1.1 Difracción de rayos X.	21
2.1.2 Espectroscopia Raman.	26
2.1.3 Espectroscopia óptica.....	31
2.1.4 Medición de propiedades dieléctricas	36
2.1.5 Obtención del coeficiente piezoeléctrico efectivo.	43
2.2 Simulación con dinámica molecular	48
Capítulo 3 Resultados	50
3.1 Resultados KDP/BZQ.....	50
3.1.1 Difracción de rayos X en polvo.....	50
3.1.2 Simulación de adsorción con dinámica molecular	52
3.1.3 Espectroscopia Raman	53
3.1.4 Espectrometría de absorción	55
3.1.5 Obtención de propiedades dieléctricas en AC.....	57
3.1.6 Coeficiente piezoeléctrico efectivo	68
3.2 Resultados KDP/IMI.....	70
3.2.1 Difracción de rayos X	70
3.2.1 Simulación de adsorción con dinámica molecular	71
3.2.3 Espectroscopia Raman	72

3.2.4 Espectrometría de absorción	74
3.2.5 Obtención de propiedades dieléctricas en AC.....	75
3.2.6 Coeficiente piezoeléctrico	79
Capítulo 4 Conclusiones.....	81
4.1 Conclusiones KDP/BZQ.....	81
4.2 Conclusiones KDP/IMI.....	82
Bibliografía.....	83

Índice de figuras.

Figura 1 Relación entre material dieléctrico, piezoelectrico, piroeléctrico y ferroeléctrico [7].	2
Figura 2 Ciclo de histéresis de un ferroeléctrico [7].	2
Figura 3 Transición de fase PE-FE [7].	3
Figura 4 Representación de las moléculas aromáticas p-benzoquinona e imidazol.	7
Figura 5 Representación de la celda unitaria de la fase FE (izquierda) y PE (derecha) del KDP.	9
Figura 6 Tetraedros $[PO_4]$ del KDP.	10
Figura 7 Conducción protónica en el KDP [53].	12
Figura 8 Representación de la celda unitaria de BZQ.	14
Figura 9 Representación de la celda unitaria de IMI.	16
Figura 10 Representación de la difracción de rayos X en un cristal [92].	21
Figura 11 Difractómetro PANalytical, modelo Empyrean- Laboratorio de difracción de rayos X, IFUAP.	25
Figura 12 Diagrama de niveles de energía que muestra la dispersión de Rayleigh (I), la dispersión Stokes (Raman) (II) y la dispersión anti-Stokes (Raman) (III) [99].	27
Figura 13 Microespectrómetro Raman Horiba JobinYvon modelo HR800- Laboratorio Central del IFUAP	30
Figura 14 Espectro electromagnético [103]	31
Figura 15 Niveles de energía de los enlaces y antienlaces [107].	34
Figura 16 Espectrofotómetro UV-Vis-Nir Varian, modelo Cary 5000- Laboratorio Central del IFUAP	35
Figura 17 Equipo Keithley Electrometer y configuración de mediciones I-V- CNyN-UNAM.	41
Figura 18 Instrumentación para mediciones dieléctricas con equipo LCR Precision - CNyN UNAM	41
Figura 19 Celda de medición de las propiedades dieléctricas a baja temperatura.- Departamento de Ingeniería nuclear y mecánica de la Universidad de Estatal de Pensilvania, EUA.	42
Figura 20 Efecto piezoelectrico a) directo, b) inverso [116].	43
Figura 21 Arreglo instrumental para mediciones de piezorespuesta en microscopio Park Systems XE7- FCFM-BUAP	44
Figura 22 Configuración del sistema de PFM [118].	45
Figura 23 Criterio de primer y segundo armónico para determinar la piezorespuesta en los compositos.	46
Figura 25 Calibración de los datos obtenidos para el composito de 75% BZQ	47
Figura 28 Patrones de difracción de los compositos del KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y los componentes puros	51
Figura 29 Representación de densidades electrónicas simuladas utilizando el programa VESTA...	51
Figura 30 Adsorción de la molécula de BZQ en la superficie (101) del KDP	53
Figura 31 Comparación de espectros Raman de compositos KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y componentes puros.	54
Figura 32 Espectro de reflectancia difusa de los compositos KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y componentes puros	56

Figura 33 Espectro de absorbanca de los compositos KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y componentes puros.....	57
Figura 34 Dependencia de la permitividad con la temperatura de KDP puro y los compositos KDP/BZQ-M.....	58
Figura 35 Dependencia de las pérdidas dieléctricas con la temperatura de KDP puro y los compositos KDP/BZQ-M.....	59
Figura 36 Dependencia de la conductividad AC con la temperatura de muestras KDP y KDP/BZQ-M.....	60
Figura 37 Gráfico para la obtención de las energías de activación del KDP y los compositos KDP/BZQ-M.....	61
Figura 38 Ajuste de los datos de impedancia de los compositos KDP/BZQ-M.....	63
Figura 39 Circuito equivalente propuesto en el ajuste de los datos de impedancia de los compositos KDP/BZQ-M.....	63
Figura 40 Dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura con de KDP y los compositos KDP/BZQ-M a baja temperatura.....	64
Figura 41 Dependencia de la temperatura con las pérdidas dieléctricas de KDP puro y los compositos KDP/BZQ-M a bajas temperaturas.....	65
Figura 42 Dependencia de la temperatura con la conductividad AC de muestras KDP y KDP/BZQ-M a bajas temperaturas.....	66
Figura 43 Comportamiento en corriente-voltaje de compositos KDP/BZQ-M y KDP.....	67
Figura 44 Conductividad en DC a temperatura ambiente del KDP y compositos KDP/BZQ-M.....	67
Figura 45 Gráficos para la obtención del d_{eff} en KDP y compositos KDP/BZQ-M.....	69
Figura 46 Comparación de los patrones de difracción de los compositos KDP/IMI y los componentes puros.....	70
Figura 47 Representación de la adsorción de la molécula de IMI en la superficie (101) del KDP...	72
Figura 48 Comparación de espectros Raman de compositos KDP/IMI y componentes puros.....	73
Figura 49 Espectro de reflectancia difusa de compositos KDP/IMI y componentes puros.....	74
Figura 50 Espectro de absorbanca de compositos KDP/IMI y componentes puros.....	75
Figura 51 Dependencia de la permitividad con la temperatura de KDP y tipo de contactos eléctricos.....	76
Figura 52 Dependencia de la permitividad con la temperatura del KDP y los compositos KDP/IMI a baja temperatura.....	77
Figura 53 Dependencia de las pérdidas dieléctricas con la temperatura del KDP puro y los compositos KDP/IMI a bajas temperaturas.....	78
Figura 54 Dependencia de la conductividad AC con la temperatura de muestras KDP y KDP/IMI a bajas temperaturas.....	79
Figura 55 Gráficos para la obtención del d_{eff} en KDP y compositos KDP/IMI.....	80

Índice de tablas

Tabla 1 Temperatura de Curie, polarización espontánea a 25°C y coeficientes piezoeléctricos [32]– [34].	7
Tabla 2 Datos cristalográficos de la fase paraeléctrica del KDP [49].	10
Tabla 3 Datos cristalográficos de fase ferroeléctrica del KDP [48].	11
Tabla 4 Datos cristalográficos de p-Benzoquinona [64].	14
Tabla 5 Datos cristalográficos de imidazol [83].	16
Tabla 6 Nomenclatura de los tipos de movimientos de los modos de vibración [101].	28
Tabla 7 Nomenclatura de los símbolos de Mulliken [101].	29
Tabla 8 Refinamiento Rietveld de los parámetros de celda de la fase tetragonal del KDP y los compositos KDP/BZQ y KDP/BZQ-M.	52
Tabla 9 Resultados de la simulación de la energía de adsorción de BZQ en superficies de KDP	53
Tabla 10 Asignación de modos de vibración en compositos KDP/BZQ y KDP/BZQ-M	54
Tabla 11 Energías de activación para KDP puro y compositos KDP/BZQ-M.	61
Tabla 12 Comparación de las energías de activación de KDP.	62
Tabla 13 Parámetros ajustados del circuito equivalente	63
Tabla 14 Valores de d_{eff} reportados y experimentales para compositos KDP/BZQ-M y KDP	68
Tabla 15 Refinamiento Rietveld de los parámetros de celda de la fase tetragonal del KDP y los compositos KDP/IMI	71
Tabla 16 Resultados de la simulación de la energía de adsorción de IMI en superficies de KDP....	72
Tabla 17 Asignación de modos en compositos KDP/IMI.	73
Tabla 18 Coeficiente piezoeléctrico efectivo para los compositos KDP/IMI	80

Capítulo 1 Introducción

Los sistemas biológicos de transducción y almacenamiento de energía inspiran el diseño y la mejora de los dispositivos de recolección y almacenamiento de energía artificiales [1]. El desarrollo de materiales bioinspirados inorgánicos y orgánicos está aumentando a medida que algunos de ellos presentan ventajas tales como peso ligero, flexibilidad, bajo costo y bajo impacto ambiental. Los compuestos orgánicos e inorgánicos unidos a hidrógeno (H) a menudo se asocian con varios tipos de transiciones de fase estructurales, incluida la transformación a un estado ferroeléctrico [2] que modifica sus propiedades eléctricas.

La historia de los ferroeléctricos se remonta a 1655, cuando el tartrato mixto de potasio y sodio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o mejor conocido como la sal de Rochelle) se descubrió por primera vez por Elie Seignette en Francia [3]. En 1920, Joseph Valasek descubrió que la polarización se podía revertir por la aplicación de un campo eléctrico externo [4], Valasek acuñó el término ferroeléctrico por reflejar sus analogías con el ferromagnetismo.

En general, todos los materiales experimentan un pequeño cambio de dimensión cuando se los somete a una fuerza externa, como un campo eléctrico aplicado, una tensión mecánica o un cambio en la temperatura [5]. Dependiendo de la estructura del material, un cambio tan pequeño en la dimensión puede resultar en un cambio en la polarización eléctrica y, por lo tanto, dar lugar a la aparición de los efectos ferroeléctricos, piezoeléctricos o piroeléctricos. Los materiales que muestran estos efectos deben ser polares, lo que implica que deben ser cristalinos. Los cristales se clasifican en siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, trigonal, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y triclínico. Estos sistemas cristalinos se subdividen en clases cristalinas, los grupos puntuales, que son combinaciones de elementos de simetría, llamándose así porque todos los elementos de simetría se intersectarán en (al menos) un punto. En cristalografía, hay 32 grupos puntuales de los cuales 21 no tienen centro de simetría. Esto implica que los cristales no centrosimétricos son polares y, por lo tanto, pueden poseer una polarización finita o un momento dipolar [6]. De estos, 20 exhiben piezoelectricidad, y dentro de los cuales 10 de ellos poseen un eje polar único, que se polariza espontáneamente. Estas 10 clases polares se denominan clases piroeléctricas,

cuya polarización espontánea varía con la temperatura [7]. Si dicha polarización espontánea se puede revertir con un campo eléctrico externo, entonces el piroeléctrico también es ferroeléctrico, en la Figura 1 se ilustra esta clasificación.

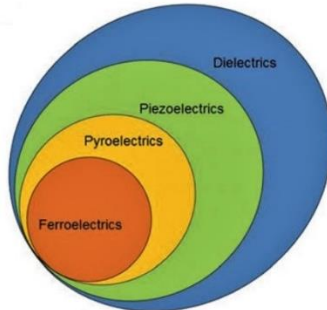


Figura 1 Relación entre material dieléctrico, piezoeléctrico, piroeléctrico y ferroeléctrico [7].

Los materiales ferroeléctricos, FE, son materiales que poseen polarización espontánea cuya dirección se puede invertir aplicando un campo eléctrico externo. La curva de polarización versus campo eléctrico produce un ciclo de histéresis, esquematizado en la Figura 2, en el cual se pueden identificar la polarización de saturación P_s , la polarización remanente P_r y el campo coercitivo E_c , que es el campo eléctrico externo crítico para revertir la polarización [8].

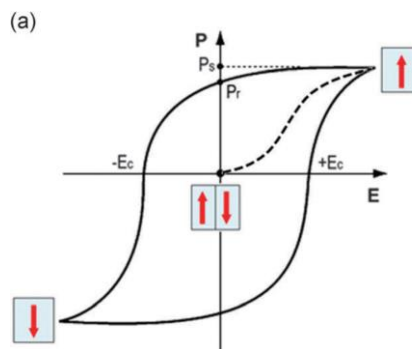


Figura 2 Ciclo de histéresis de un ferroeléctrico [7].

En general, la alineación uniforme de los dipolos eléctricos solo ocurre en ciertas regiones de un cristal, mientras que en otras regiones la polarización puede ser en la dirección inversa. Dichas regiones con polarización uniforme se denominan dominios ferroeléctricos. La interfaz entre dos dominios se llama la pared de dominio [6].

Hay dos principales mecanismos para explicar el estado ferroeléctrico: el tipo orden-desorden y el tipo por desplazamiento. En el primer mecanismo, los dipolos permanentes de

las moléculas polares o iones generan una polarización espontánea, P_s , y su orientación produce la ferroelectricidad. Los momentos dipolares se ordenan sin cancelarse entre sí en el estado ferroeléctrico, mientras que el estado paraeléctrico corresponde al desorden en sus orientaciones [9], de ahí el nombre de orden-desorden. En el caso del segundo mecanismo, el desplazamiento relativo de los iones crea un dipolo eléctrico, como ocurre por ejemplo en los óxidos ferroeléctricos tales como titanato de Bario ($BaTiO_3$), este mecanismo es por lo tanto llamado por desplazamiento [10].

Existe una temperatura a la cual desaparece P_s a temperaturas superiores a esta el material pasa a una fase llamada paraeléctrica, PE, a esta temperatura se le conoce como temperatura de Curie, y se denota como T_c . En la mayoría de los ferroeléctricos, la dependencia de la temperatura con la permitividad dieléctrica, ϵ , se puede describir con bastante precisión por la ley de Curie-Weiss, Ec. (1):

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (T > T_0) \quad \text{Ec. (1)}$$

donde C es la constante de Curie-Weiss y T_0 es la temperatura de Curie-Weiss que es diferente del T_c , en la Figura 3 se muestra la gráfica de ϵ versus T donde se observa la discontinuidad en la transición de fase. Dependiendo de si la permitividad dieléctrica cambia de forma continua o discontinua en el punto de Curie, la transición de fase también se puede clasificar como de segundo orden $T_0 = T_c$ o de primer orden $T_0 < T_c$ [2].

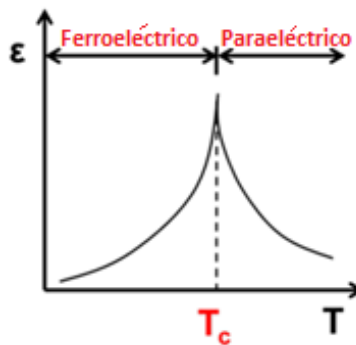


Figura 3 Transición de fase PE-FE [7]

Los ferroeléctricos exhiben varias propiedades que los hacen adecuados para muchas aplicaciones. La inversión de polarización se puede utilizar, por ejemplo, para elementos de

memoria no volátiles. En particular, la memoria de acceso aleatorio ferroeléctrico (FeRAM) y los transistores de efecto de campo ferroeléctrico (FeFET). Los valores grandes, en la permitividad, pueden explotarse para ser usados en capacitores [11]. Los cristales ferroeléctricos exhiben un acoplamiento electromecánico inusualmente grande, el esfuerzo mecánico produce una variación en la polarización y por lo tanto en la carga, mientras que el campo eléctrico genera una deformación, una de ellas es el efecto piezoeléctrico, la otra es el efecto piezoeléctrico inverso, ambas exhibidas en un material piezoeléctrico. Los piezoeléctricos se utilizan en actuadores, transductores, motores ultrasónicos, etc [2]. Además, la estructura polar del cristal y la relación no lineal entre la polarización y el campo eléctrico, también produce un efecto electro-óptico notable. Esto sugiere que los ferroeléctricos con gran polarización espontánea también tendrían una generación de segundo armónico (SHG). Estas propiedades pueden aplicarse, por ejemplo, a multiplicadores de frecuencia y moduladores de luz [7]. Otra propiedad importante es la piroelectricidad, en la cual la dependencia de la temperatura con la polarización espontánea genera una corriente eléctrica con el calentamiento o enfriamiento cuando ambos extremos de los ferroeléctricos polarizados están cortocircuitados. El efecto piroeléctrico es especialmente grande justo debajo de T_c , y es útil como sensor de imagen térmica y detector de infrarrojo [11].

1.1 Antecedentes

Los ferroeléctricos inorgánicos clásicos, como el BaTiO_3 o PbZrTiO_3 (mejor conocido como PZT), tienen valores grandes de P_s (26, 75 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivamente), una alta T_c (107.85, 489.8 $^\circ\text{C}$ respectivamente), una gran permitividad dieléctrica ϵ (10^4 , 9×10^3 respectivamente) [12] y bajas pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$), donde las pérdidas dieléctricas representan los dipolos que no pueden seguir el cambio de campo eléctrico alterno y la conducción debido a cargas no ligadas. El reporte del descubrimiento de una P_s elevada (21 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) a temperatura ambiente en el ácido crocónico ($\text{C}_5\text{O}_5\text{H}_2$) despertó un renovado interés por los ferroeléctricos moleculares [13]. Además, los ferroeléctricos moleculares están llamando la atención recientemente debido a su ligereza, flexibilidad y no toxicidad. En gran parte de la literatura actual sobre ferroeléctricos moleculares reporta que ocurre una

transferencia electrónica de donadores (D) a aceptadores de electrones (A) en complejos. Estos complejos pueden sufrir una transición de un estado neutro a uno iónico y separarse en pares de donadores y aceptores de electrones, que rompen el centro de simetría en la red y conducen a la polarización [14]. De hecho, recientemente se ha demostrado que los cristales orgánicos con una variedad de estructuras supramoleculares son de interés en la ingeniería de cristales y pueden desempeñar funciones biológicas [15].

Una estrategia para incrementar la magnitud de la polarización espontánea y la temperatura de Curie en los ferroeléctricos moleculares es mediante la preparación de cocristales o compositos, de modo que se fomente el acoplamiento. Un cocrystal es un sólido cristalino integrado por dos o más componentes en proporciones estequiométricas definidas; los componentes pueden ser átomos, iones o moléculas, su estructura y propiedades fisicoquímicas (solubilidad, estabilidad, etc.) son, en general, diferentes de los componentes puros [16]. Los cocristales son ejemplos modelo de la química supramolecular, es decir, la química de ensamblados moleculares a través de enlaces tipo puente de hidrógeno. La elección de los componentes o unidades estructurales es fundamental para garantizar la formación de cocristales.

La investigación de cocristales ferroeléctricos es aún incipiente, por ejemplo, se han reportado estudios sobre los cocristales de derivados de 2,5-dihidroxi-p-benzoquinona/bases aromáticas [2], 2,3,5,6-tetra(2-piridil)-pirazina/ácido cloroanilínico [17] y ácidos anílicos /fenazina [18], así como también del cocrystal antiferroeléctrico 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina/ácido cloroanilínico [19]. Recientemente se encontró un grupo de cocristales ferroeléctricos a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, basados en un material con un enrejado de puentes de hidrógeno y complejos de transferencia de carga: un aceptor de electrones basado en diimida piromielítica, donadores de electrones aromáticos y un derivado de tetratiofulveno, que es un compuesto rico en electrones [20] La complejidad química de los compuestos señalados anteriormente es grande, de ahí que la alternativa de búsqueda por el lado de los compositos resulta atractiva.

Para ello recordemos que como la ferroelectricidad depende de la formación y ordenamiento de dipolos eléctricos en el material, que generarán una polarización espontánea macroscópica, la cual además debe ser reversible bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, uno de los componentes del composito debería tener una estructura lábil, polarizable, y el otro componente debería ser una molécula dipolar asimétrica. Un modelo “ideal” de estructura lábil y polarizable es aquella que contenga enlaces de tipo secundario, es decir, donde la energía involucrada sea del orden de 1 a 40 Kcal/mol [21], como los puentes de hidrógeno. Adicionalmente, se sabe que este tipo de enlace es direccional, selectivo, estequiométrico y cooperativo [22], [23], debido a estas características se han usado varios compuestos con puentes de hidrógeno en la síntesis intermolecular y el diseño de cristales, particularmente en sustancias farmacéuticas [24]–[27].

Las propiedades de los cristales de tipo AH_2PO_4 (con $A = Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ti^+, NH_4^+$, etc.) dependen del radio iónico del catión A y de la longitud del enlace de hidrógeno [28], las propiedades de estos materiales están intrínsecamente ligadas a la presencia de enlaces de hidrógeno en su estructura. Las longitudes de los enlaces de hidrógeno pueden cambiar debido a defectos estructurales e impurezas, que tienen que ver estrechamente con el transporte de protones dentro de la red de enlaces de hidrógeno [29], [30] y así modificar sus propiedades. Esto hace a este tipo de cristales de particular interés para su estudio

En la literatura la familia del fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4 en adelante abreviado como KDP) está constituida por un grupo de materiales que presentan propiedades ferroeléctricas o antiferroeléctricas. El estado antiferroeléctrico (AFE) consiste en un arreglo de dipolos ordenados en forma antiparalela de modo que la polarización espontánea macroscópica es cero [31]. En la Tabla 1 se enlistan los materiales que forman parte de esta familia, el tipo de propiedad ferroica, temperatura de transición de fase hacia el estado PE (en los FE corresponde a la temperatura de Curie, T_c , y en los AFE, corresponde a la temperatura de Néel, T_N), la polarización espontánea y los coeficientes piezoeléctricos.

Tabla 1 Temperatura de Curie, polarización espontánea a 25°C y coeficientes piezoeléctricos [32]–[34].

Compuesto	Abreviación	FE/AFE	T_c/T_N (°C)	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	d_{25} (pC/N)	d_{36} (pC/N)
KH_2PO_4	KDP	F	-150.1	5.1	1.7	21
RbH_2PO_4	RDP	F	-128.1	5.3	3	26.7
CsH_2PO_4	CDP	F	-114.1	5.3		
KH_2AsO_4	KDA	F	-176.1	5.25	26.6	22.4
RbH_2AsO_4	RDA	F	-163.1	5.0	14.6	45.8
CsH_2AsO_4	CDA	F	-130.1		6.7	43.3
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	ADP	A	-125.1		1.51	~45
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	ADA	A	-57.1		~37	~28

En este proyecto de tesis se eligió el KDP como modelo de estructura lábil, por ser no tóxico, de bajo costo, polarizable, por contener enlaces de hidrógeno en su estructura para actuar como donador de electrones.

El otro componente para la formación de un compuesto ferroléctrico simple son compuestos orgánicos que en su estructura contengan moléculas dipolares. Las moléculas aromáticas p-benzoquinona e imidazol se caracterizan por disponer de electrones “libres” en los oxígenos o nitrógenos, respectivamente, presentes en su estructura molecular como se esquematiza a continuación en la Figura 4:

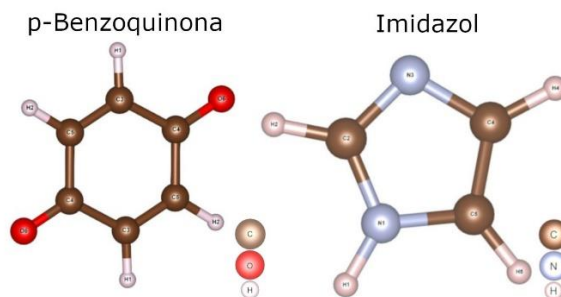


Figura 4 Representación de las moléculas aromáticas p-benzoquinona e imidazol.

Estos oxígenos y nitrógenos son por lo tanto aceptores de electrones, vía la formación de enlaces de hidrógeno. La p benzoquinona pertenece a las quinonas, estas, son una clase de compuestos orgánicos que contienen dos grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) adyacentes (o separados) en una estructura de anillo de seis miembros [1]. Tanto las quinonas como el

imidazol se ha reportado que forman parte de los complejos moleculares de los fotosistemas I y II en las plantas, que desempeñan un papel central en el proceso de fotosíntesis [19] y de estos se toma la inspiración para estudiar su interacción con el ferroeléctrico.

1.2 Fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4)

El KDP es un ferroeléctrico inorgánico descubierto en Zurich por Busch and Scherrer en 1935-1938 [3], quienes descubrieron una serie de cristales isomorfos de fosfatos $[\text{PO}_4]^{-3}$ y arseniatos $[\text{AsO}_4]^{-3}$, formando la familia tipo KDP.

Los cristales de KDP se pueden crecer a partir de varios métodos como por evaporación lenta de una solución sobresaturada [35], en gel [36], por el método de Sankaranarayanan and Ramasamy [37], entre otros. Se obtienen cristales con hábito cristalino bipiramidal, constituido de cuatro caras $\{100\}$ formando un prisma regular, más dos pirámides opuestas consistentes de caras $\{101\}$ [38], los cristales son incoloros, tienen punto de fusión de $253\text{ }^\circ\text{C}$ y son estables en condiciones atmosféricas [39].

Es un ferroeléctrico típico de orden-desorden con temperatura de Curie (temperatura de transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica) de $T_c = -151.15\text{ }^\circ\text{C}$ [40]. Su fase paraeléctrica (PE) tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (grupo espacial $I-42d$ (D_{2d}), $Z = 4$), mientras que la fase ferroeléctrica (FE) tiene una estructura ortorrómbica centrada en las caras (grupo espacial $Fdd2$ (C_{2v}), $Z = 8$) [41] con polarización espontánea paralela al eje c de su celda unitaria, el valor de la polarización espontánea reportada es de $P_s = 5.1\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [42]. Ambas estructuras en el KDP (paraeléctrica y ferroeléctrica) consisten en tetraedros de fosfatos $[\text{PO}_4]^{-3}$ unidos por enlaces de hidrógeno que se encuentran a lo largo de la dirección a o b de la celda. En la Figura 5 se ilustran las representaciones de las celdas unitarias, los colores de los círculos representan en rojo al oxígeno, amarillo al fósforo, blanco-azul al hidrógeno.

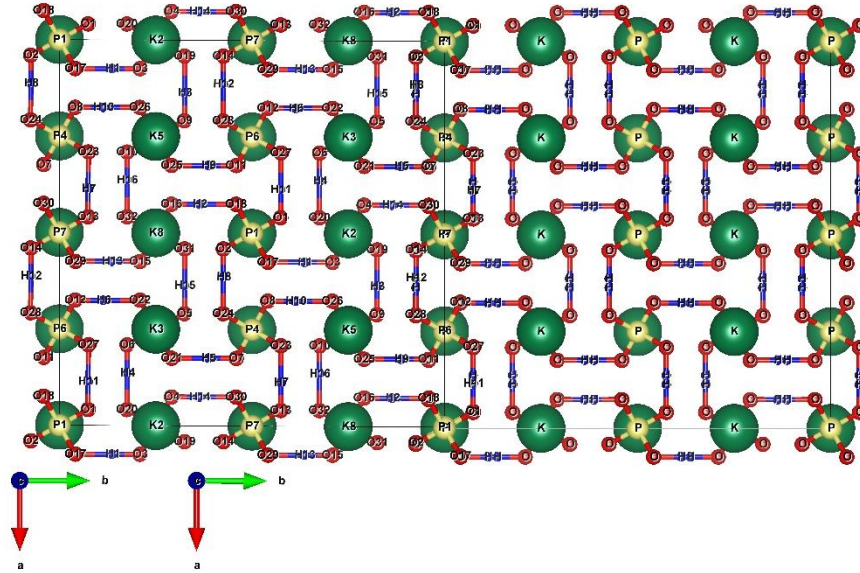


Figura 5 Representación de la celda unitaria de la fase FE (izquierda) y PE (derecha) del KDP.

En la fase paraeléctrica, los hidrógenos se distribuyen aleatoriamente entre dos mínimos equivalentes en un doble pozo de potencial [43], los hidrógenos presentan el efecto túnel de un mínimo del pozo de potencial al otro [40]. El protón ocupa dos sitios relacionados por una operación de simetría con igual probabilidad [44]. La deslocalización del átomo de H da lugar a una longitud de enlace promedio en los enlaces H-O que resulta en longitudes iguales de los enlaces P-O en el tetraedro $[PO_4]$, por lo que la suma de los momentos del dipolo es igual a cero, lo que da como resultado una polarización promedio igual a cero.

Por debajo de la temperatura de transición, en la fase ferroeléctrica todos los protones se ordenan, el hidrógeno se une a un átomo de oxígeno aceptor. La longitud de los enlaces P-O de los tetraedros cambia con respecto a los de la fase paraeléctrica; dos de los enlaces P-O disminuyen mientras que los otros dos aumentan, dando como resultado un momento dipolar total paralelo al eje c para los tetraedros y, por lo tanto, una polarización total en la misma dirección. Estas diferencias en la longitud del enlace P-O se deben a un enlace H-O más corto o más grande, una longitud corta del enlace H-O produce una longitud de enlace P-O grande e inversamente, ilustrados en la figura 6. La suma de los momentos dipolares producidos por los enlaces H-O es igual a cero y, por lo tanto, no contribuye a la polarización

total. La diferencia en los valores en las longitudes de enlace del H-O y P-O se muestra en la Figura 6.

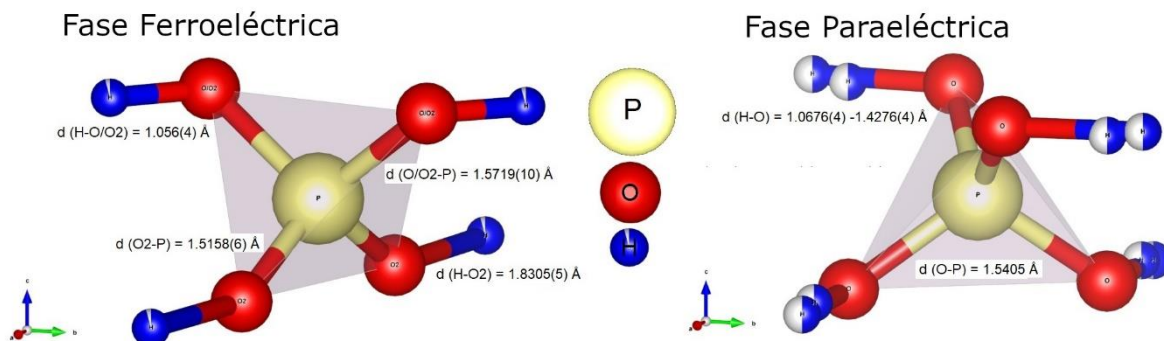


Figura 6 Tetraedros $[PO_4]$ del KDP.

La estructura cristalina a temperatura ambiente fue determinada a partir de los datos de difracción de rayos X en 1953 por Frazer and Pepinsky, desde entonces se han reportado por varios autores [45]–[48] las estructuras en las fases PE y FE del KDP. En la Tabla 2 y la Tabla 3 se muestran los datos cristalográficos de las mencionadas fases.

Tabla 2 Datos cristalográficos de la fase paraeléctrica del KDP [49].

	Parámetros de celda unitaria				Coordenadas atómicas fraccionarias		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	x	y	z
KDP PE	7.4521(4)	7.4521(4)	6.974(2)	387.2926(3)			
K(1)					0	0	0.5
P(2)					0	0	0
H(3)					0.1475	0.2255	0.1216
O(4)					0.1483	0.0826	0.1258

Tabla 3 Datos cristalográficos de fase ferroeléctrica del KDP [48]

	Parámetros de celda unitaria				Coordenadas atómicas fraccionarias		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	x	y	z
KDP FE	10.544(7)	10.481(6)	6.920(5)	764.74(6)			
K					0	0	0.4837
P					0	0	0
O(1)					0.3399	0.1154	-0.1369
O(2)					0.1161	-0.0344	0.1169
H					0.2127	0.0632	0.1138

En la fase PE la estructura se describe mediante el grupo puntual D_{2d} que cuenta con 5 especies de simetría fundamentales (representadas por sus símbolos de Mulliken), A_1 , A_2 , B_1 , B_2 y E , mientras que en la fase FE la estructura se describe mediante el grupo puntual C_{2v} y tiene 4 representaciones irreducibles A_1 , A_2 , B_1 , B_2 . La desaparición de E origina el carácter polar de la fase FE. En la fase PE las vibraciones más importantes son simétricas: ν_1 , estiramiento de $P(OH)_2$ y ν_2 , doblado en el plano de $[PO_2, P(OH)_2]$.

Se ha demostrado que la conductividad de esta clase de material es protónica a partir de determinaciones coulométricas [50], [51]. La conductividad en el KDP está determinada por el transporte de protones dentro del marco de los enlaces de hidrógeno [52], en los que se consideran tres tipos de defectos: ionización, defectos L y D (Figura 7). En la fase paraeléctrica (de alta temperatura), un protón puede saltar de una posición a la otra transfiriéndose de un grupo PO_4 a otro a lo largo del mismo enlace, dando lugar a defectos de ionización, ilustrado en la Figura 7a). Además, es posible que los protones salten de un enlace a otro enlace en el mismo grupo fosfato (saltos entre enlaces), el salto deja un enlace de hidrógeno sin un protón (defecto L) y produce un enlace con un protón en cada una de sus dos posiciones de protones (defecto D), esquematizado en la Figura 7b). Un protón puede

migrar a través de la red de enlaces de hidrógeno solo mediante saltos alternativos entre el mismo enlace o entre distintos enlaces y, por lo tanto, la conducción puede considerarse debida al movimiento combinado de defectos de ionización y de defectos L o D [53].

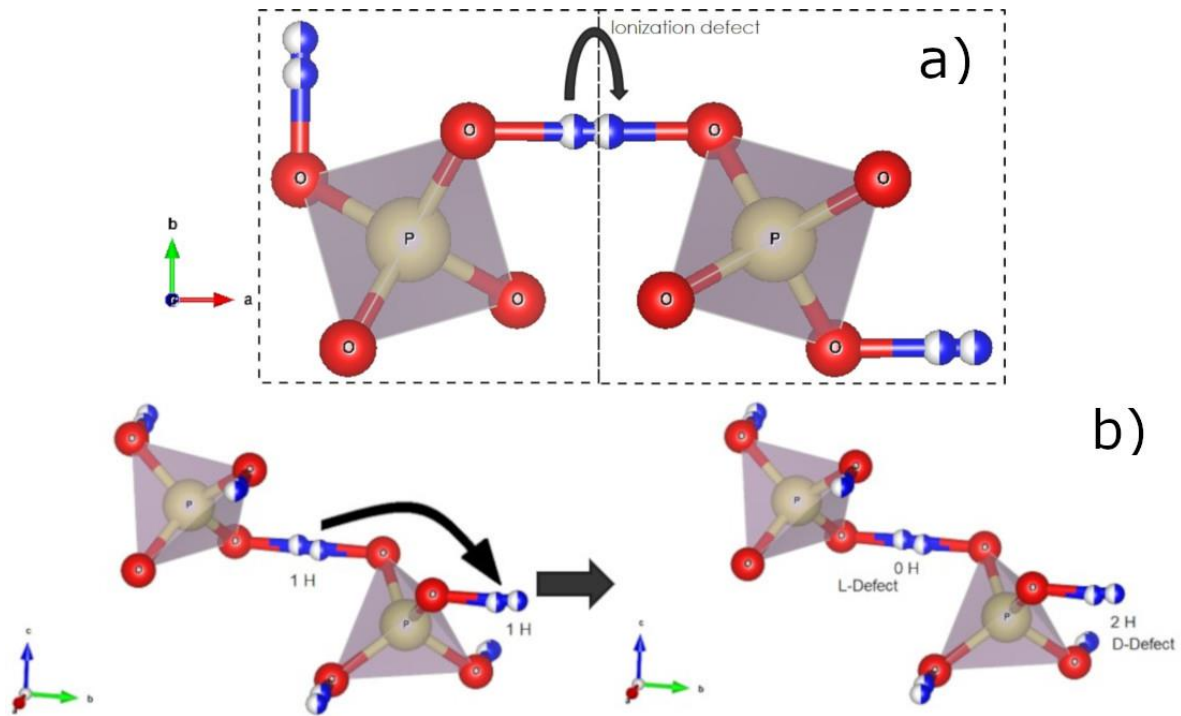


Figura 7 Conducción protónica en el KDP [53]

Se ha estudiado la conductividad eléctrica en cristales de KDP dopados con impurezas como sulfatos, compuestos de amonio, urea y tiourea que resultan en un aumento de la conductividad al aumentar la concentración de impurezas [54], [55], [52] lo que sugiere que el transporte de protones tiene que ver con la migración de los defectos L.

Una de las muchas aplicaciones de KDP se basa en su piezoelectricidad, dado que la fase paraeléctrica pertenece al grupo puntal no centrosimétrico $-42m$ [33]. Además, el KDP tiene dos elementos diferentes en el tensor piezoeléctrico.

$$d_{ij} = \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{matrix} \quad \text{Ec. (2)}$$

En los coeficientes d_{25} y d_{36} [56], el primer subíndice se refiere a la dirección del voltaje aplicado, y el segundo subíndice se refiere a la matriz de tensión [57]. El coeficiente

d_{36} está directamente relacionado con el mecanismo de polarización en KDP. Estos coeficientes piezoeléctricos se han medido mediante diversas técnicas como la difracción de rayos X y el método de detección de armónicos.[58], [59], pero no hay publicaciones donde se hayan determinado las propiedades piezoeléctricas en cerámicas de KDP por microscopía de fuerza en modo de piezorrespuesta (PFM) donde se obtiene un coeficiente piezoeléctrico efectivo.

1.3 p-benzoquinona ($C_6H_4O_2$)

Como un componente orgánico en los compuestos orgánicos e inorgánicos unidos por enlaces (H), las quinonas son moléculas de gran importancia biológica debido a su presencia como agentes de transferencia de electrones (ET), particularmente en la respiración celular y la fotosíntesis.[60]. En el presente trabajo, elegimos p-benzoquinona ($C_6H_4O_2$ en adelante abreviado como BZQ) para estudiar su interacción con KDP, la BZQ está formado por un anillo de seis miembros, tiene la configuración cíclica más pequeña en las quinonas, se ha convertido en la molécula de referencia clave en el estudio de las estructuras y funciones electrónicas de las especies de quinonas [61]. La BZQ es utilizada como inhibidor de polimerización, agente oxidante y reactivo químico fotográfico [62].

En el estado cristalino, las moléculas muestran desviaciones significativas de la planaridad y están dispuestas en planos que forman enlaces de hidrógeno C-H ...O. Cada grupo C-H está involucrado en la formación de dichos puentes, de modo que los átomos de oxígeno forman dos puentes equivalentes, participan en enlaces de hidrógeno uno intramolecular y otro más fuerte intermolecular [63]. La BZQ cristaliza en el sistema monoclinico y su estructura está descrita por el grupo espacial $P2_1/a$ [64] además tiene dos moléculas por celda unitaria [65], la cual esta ilustrada en la Figura 8. La Tabla 4 presenta los parámetros de celda y posiciones atómicas de la BZQ. Los cristales son color amarillo oscuro, tiene punto de fusión a una temperatura de 113 °C y una presión de vapor de 12 Pa a 20°C.

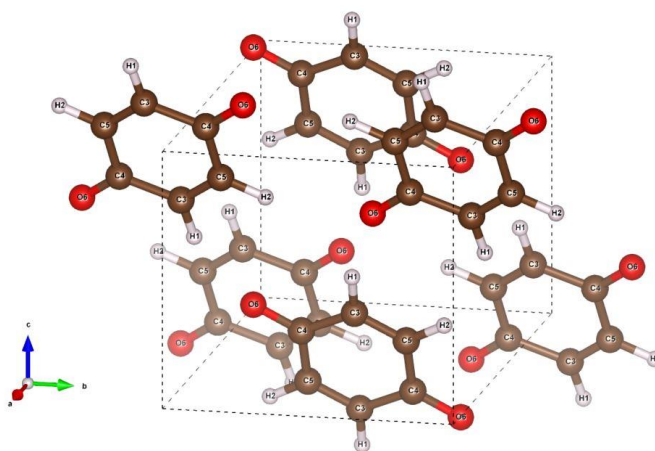


Figura 8 Representación de la celda unitaria de BZQ

Tabla 4 Datos cristalográficos de *p*-Benzoquinona [64]

	Parámetros de celda unitaria					Coordenadas atómicas fraccionarias		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volumen (Å ³)	x	y	z
BZQ	6.763(3)	6.735(3)	5.711(3)	99.55(15)	256.52(3)			
O(1)						0.1166	0.3186	0.2573
C(2)						0.0634	0.1712	0.1384
C(3)						-0.0454	0.1899	-0.1072
C(4)						0.1061	-0.0292	0.2359
H(5)						-0.0760	0.3356	-0.1835
H(6)						0.187	-0.0466	0.4141

La BZQ es una molécula prototipo y se ha realizado un trabajo considerable con respecto a la asignación de sus modos vibracionales [63], [66]–[68]. Toda la evidencia experimental está de acuerdo con la simetría de grupo puntual D_{2h} para la molécula libre y el

grupo puntal C_i para en su forma cristalina. Las especies de simetría fundamentales (representadas por sus símbolos de Mulliken) A_g y A_u están relacionados con las vibraciones en el plano y fuera del plano respectivamente. Las especies de simetría fundamentales totalmente simétricas de BZQ pueden describirse aproximadamente como vibración de: ν_1 , estiramiento de C-H; ν_2 , estiramiento de C=O; ν_3 , estiramiento de C=C; ν_4 , doblamiento de C-H; ν_5 , estiramiento de C-C; ν_6 , y doblado de anillo [69].

La constante dieléctrica de la BZQ sólida reportada es de 2.845 [70]. La diferencia inusualmente grande entre la polarización total y la polarización electrónica de la BZQ y varios de sus análogos simétricos llevó a los primeros investigadores a proponer que estas moléculas tenían grandes momentos dipolares (aproximadamente 0.7 Debye) [71].

La p-benzoquinona es de color amarillo debido a la absorción débil en la región del azul en el espectro electromagnético (~485nm) [72]. Las benzoquinonas, debido a su transición n, π , se pueden excitar a 308 o 350 nm [73]. Los orbitales moleculares (MO) más altos y llenos están formados por dos "pares solitarios" n y dos "deslocalizados" π . Trommsdorff analizó los espectros de absorción UV-vis de BZQ y derivados y concluyó un valor de 0.2 eV en la diferencia entre niveles Δn [74].

1.4 Imidazol ($C_3H_4N_2$)

El otro componente orgánico para estudiar su interacción con el KDP es el imidazol ($C_3H_4N_2$ en adelante abreviado como IMI). Es uno de los compuestos orgánicos con enlaces NH...N más simples [75]. Es una molécula constituida por un anillo de cinco miembros que contiene dos átomos de N. El imidazol es una molécula modelo para la transferencia de protones, ya que puede donar y aceptar electrones, el fenómeno más frecuente en la naturaleza [76]. El anillo de imidazol es un bloque de construcción importante en los sistemas biológicos, está presente en la histidina, la histamina y la vitamina B12 [77]. Estos compuestos se utilizan como ingredientes en diversos líquidos iónicos [78], así como un inhibidor de la corrosión para el cobre [79]. Además, su potencial para la formación de enlaces de hidrógeno es ampliamente utilizado en productos farmacéuticos [80]. Muchos

derivados están disponibles comercialmente, estables en el aire y altamente solubles en alcoholes y otros solventes orgánicos comunes [81].

Las moléculas de imidazol son planas y cristalizan en el sistema monoclinico primitivo ($P2_1/c$ ($C^{5_{2h}}$), $Z=4$) [82]. Las moléculas están unidas por fuertes enlaces de hidrógeno N-H ... N (Figura 9), formando cadenas a lo largo del eje c , con los planos de las moléculas vecinas torcidas a 62° [83], la Tabla 5 contienen los parámetros de celda y posiciones atómicas del IMI.

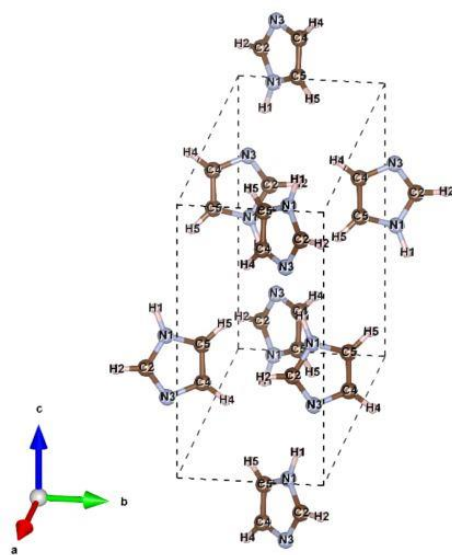


Figura 9 Representación de la celda unitaria de IMI

Tabla 5 Datos cristalográficos de imidazol [83].

	Parámetros de celda unitaria					Coordenadas atómicas fraccionarias		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volumen (Å ³)	x	y	z
IMI	7.582(2)	5.371(2)	9.790(3)	118.98(2)	349.02(3)			
N(1)						0.7807(4)	-0.1668(6)	0.5874(2)
C(2)						0.8431(4)	-0.2820(7)	0.6790(3)
N(3)						0.7925(4)	-0.1531(6)	0.8083(2)

C(4)	0.6906(5)	0.0525(7)	0.7986(3)
C(5)	0.6823(5)	0.0457(7)	0.6632(3)
H(1)	0.817	-0.206	0.472
H(2)	0.914	-0.458	0.628
H(4)	0.622	0.150	0.892
H(5)	0.619	0.153	0.611

A presión ambiental, no se han observado transiciones de fase del IMI monoclinico en temperaturas en el intervalo entre $-170.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $90.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ que es el punto de fusión [76]. Los cristales exhiben las caras $\{100\}$, $\{110\}$, $\{001\}$ [83] además son ópticamente transparentes. Es un compuesto altamente polar, tiene un valor de momento dipolar calculado de 3.61D [84] que es paralelo al enlace $\text{N}\dots\text{H}$ [81]. Es soluble en solventes polares y totalmente soluble en agua. Tiene presión de vapor de 0.327 Pa a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su punto de ebullición ocurre a $256\text{ }^{\circ}\text{C}$. [84]. El valor de momento dipolar grande y el alto punto de fusión se explican en términos de la presencia de fuertes interacciones intermoleculares y enlaces de hidrógeno [85].

Tiene 21 modos de vibración permitidos por el grupo puntual, doce de ellas son oscilaciones rotacionales y nueve son modos rotacionales Debido al centro de inversión, solo los modos A_g y B_g están activos en el espectro Raman [86]. Un cierto número de vibraciones describe predominantemente los movimientos de enlace de hidrógeno. Estas vibraciones también pueden depender de fuerzas moleculares internas [87].

La energía de activación en la conductividad AC del imidazol policristalino a 1 kHz es de 1.0 eV , con un valor pequeño de pérdidas dieléctricas a una temperatura por debajo de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de mediciones de conductividad DC en monocristales se encontró que la anisotropía de la conductividad es tal que la corriente a lo largo de las cadenas unidas a hidrógeno (dirección c) es $\sim 10^3$ veces mayor que en la dirección a . El mecanismo de

conducción se debe a la conducción protónica a lo largo de las fronteras de grano o dislocaciones en los cristales [88]. La constante dieléctrica reportada es de 23.

El valor de HOMO (*Highest occupied molecular orbital* por sus siglas en inglés) es de -6.3eV y para el LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital* por sus siglas en inglés) es de 0.5eV [85] Los espectros de absorción de imidazol en etanol y soluciones acuosas exhiben dos bandas anchas con máximos alrededor de 207 nm y 187-178 nm los cuales se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ [89].

A partir de los antecedentes expuestos en los párrafos precedentes, en este trabajo de Tesis se desarrolló un estudio de la interacción entre un ferroeléctrico molecular tipo orden-desorden, el KH_2PO_4 (KDP) y las moléculas orgánicas $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (BZQ) y $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (IMI) en materiales compositos KDP/BZQ y KDP/IMI.

1.5 Hipótesis

Como el mecanismo molecular responsable de la aparición de la polarización espontánea en los ferroeléctricos moleculares proviene del orden-desorden de los enlaces de hidrógeno y del desplazamiento de los grupos polianiónicos, en materiales compositos donde uno de los componentes sea un material ferroeléctrico molecular susceptible a un entorno de moléculas aromáticas polares, incrementará la magnitud de la polarización.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo General

Evaluar la interacción entre un ferroeléctrico molecular simple, el fosfato dibásico de potasio (KDP) y las moléculas aromáticas polares benzoquinona e imidazol en materiales compositos que los contengan.

1.6.2 Objetivos específicos

- Desarrollar un método para la preparación de compositos de KDP/benzoquinona y KDP/ imidazol.
- Identificar su estructura cristalina y la estructura local.
- Estudiar sus propiedades dieléctricas básicas
- Medir la temperatura de la transición paraeléctrica-ferroeléctrica.
- Determinar su coeficiente piezoeléctrico efectivo.

Capítulo 2 Metodología

El enfoque para estudiar la interacción entre KDP/BZQ y KDP/IMI en materiales compuestos incluyó la preparación de los composites, la identificación de las fases cristalinas por difracción de rayos X en polvo, así como refinamiento Rietveld de los parámetros de la celda unitaria del KDP, el análisis de la estructura local por espectroscopia Raman, la identificación de las transiciones de estados electrónicos con la espectrometría óptica. Se estudiaron, además, los cambios en algunas propiedades del KDP en los composites KDP/BZQ y KDP/IMI, tales como las propiedades dieléctricas (como la permitividad, las pérdidas dieléctricas, la conductividad en AC e impedancia) en función de la temperatura y frecuencia, la conductividad en DC y la determinación del coeficiente piezoeléctrico efectivo. En todos los experimentos se consideró el KDP puro como el material de referencia para compararse con los composites.

2.1 Procedimientos experimentales

Se prepararon composites de fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4 , KDP) y p-Benzoquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, BZQ) y composites de KDP e Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, IMI) con distintos porcentajes molares. Todos los composites se prepararon por molienda manual de 3 horas en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno, para evitar la reacción del componente orgánico con el oxígeno del aire. Los reactivos usados fueron KDP (99.3%, J.T. Baker ACS), BZQ ($\geq 99.5\%$, Fluka Analytical) e IMI ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich ACS) en diversos porcentajes molares. A partir de los resultados preliminares con difracción de rayos X, se eligieron para su estudio mediante las diferentes técnicas, los composites con los porcentajes molares que presentaron mayores cambios en la altura a la anchura media y desplazamiento de los picos de difracción, estos fueron 50/50 y 25/75% de KDP/BZQ y 25/75 y 16.6/83.3% de KDP/IMI.

2.1.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica versátil no destructiva utilizada para caracterizar la estructura cristalina. Con el patrón de difracción de polvos se estudian materiales policristalinos constituidos por millones de cristales (típicamente de nm a μm) orientados al azar, donde se observan los picos de difracción [90].

Los experimentos del físico alemán Max von Laue en 1912 demostraron la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la periodicidad en la disposición de los átomos dentro de un cristal. A partir de estos experimentos los dos físicos ingleses, William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1912-1913 pudieron expresar las condiciones necesarias para la difracción de manera considerablemente más simple que la utilizada por von Laue.

En los experimentos de los Bragg se suponía que las ondas incidentes se reflejan específicamente en los planos paralelos semitransparentes de los átomos en el cristal, y cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación. En la reflexión especular el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Los haces difractados se encuentran cuando las reflexiones de planos paralelos de átomos interfieren constructivamente [91].

En la Figura 10 se muestra una sección de un cristal, sus átomos están dispuestos en un conjunto de planos paralelos A, B, C. Los dos haces de rayos X de longitud de onda λ , llegan en fase a los planos respectivos, con un ángulo de incidencia θ , formando un frente de onda.

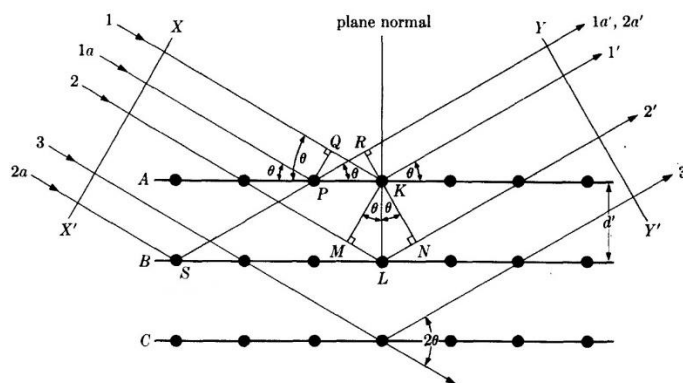


Figura 10 Representación de la difracción de rayos X en un cristal [92]

Para obtener interferencia constructiva, después de la reflexión, ambos haces de rayos X aún deben estar en fase, esto solo ocurre si la diferencia de trayectoria recorrida por los frentes de onda KM y KN (frentes de onda antes y después de la reflexión) es un número entero de longitud de onda. Esta condición es equivalente a decir que la suma de los segmentos ML y LN corresponde a un entero (n) por la longitud de onda (λ):

$$ML + LN = n\lambda \quad \text{Ec. (3)}$$

Pero como $ML = LN$ y $\text{sen}\theta = ML/d'$ es decir: $ML = d \text{sen}\theta$ por lo tanto la expresión de la Ec. (3) se convierte en:

$$2d' \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ec. (4)}$$

Esta es la ley de Bragg que establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. d' es la distancia entre planos y por lo tanto, para valores fijos de λ y d , puede haber varios ángulos de incidencia $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ en los cuales puede ocurrir la difracción, correspondientes a $n = 1, 2, 3, \dots$

El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ . Esto se conoce como ángulo de difracción. La difracción en general ocurre solo cuando $\lambda < 2d$ para cualquier ángulo observable 2θ [92].

En un experimento de difracción de rayos X, de un tubo de rayos X se dirige un haz de radiación hacia un material y un detector se mueve para registrar las direcciones e intensidades de las ondas difractadas. La dispersión coherente preserva la precisión de la periodicidad de la onda. Entonces, la interferencia constructiva o destructiva ocurre en diferentes direcciones a medida que las ondas dispersas son emitidas por átomos en distintas posiciones y de diferentes tipos. Al cumplirse la ley de Bragg entre las direcciones de las ondas que interfieren constructivamente, se construye el patrón de difracción y a partir de esto es posible determinar la estructura cristalina del material. Las periodicidades atómicas con largas distancias de repetición causan la difracción en ángulos pequeños, mientras que las distancias cortas de repetición (como las de las pequeñas distancias interplanares) originan la difracción en ángulos altos [93].

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas. En 1967 Hugo Rietveld desarrolló este método [94] que permite conocer entre otras cosas los parámetros de la celda unitaria a partir del patrón de polvos experimental. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales, e instrumentales. La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad \text{Ec. (5)}$$

donde,

y_i = son las intensidades experimentales en el punto i del patrón de difracción

y_{ic} = son las intensidades calculadas en el punto i del patrón de difracción

$w_i = 1/y_i$ es el peso respectivo dado a estas intensidades

mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción [95].

Las intensidades del patrón de difracción experimental y_i , son originadas por un conjunto de factores físicos como: la estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (ancho de las rejillas *slits*, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc., posición de la muestra, monocromaticidad del haz y absorción). Las intensidades calculadas y_{ic} se determinan a partir de los valores del módulo cuadrado del factor de estructura ($|F_K|^2$) [94].

El factor de estructura F_K , está dado por:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad \text{Ec. (6)}$$

donde:

N_i = es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica

f_i = es el factor atómico de dispersión del átomo i

h, k, l = son los índices de Miller del plano que produce la difracción

x_j, y_j, z_j = son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria

$$M_j = 8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2$$

u_s^2 = es el desplazamiento cuadrático medio del átomo i provocado por vibraciones térmicas

Para indicar el avance del refinamiento y principalmente decidir si el modelo propuesto es correcto, se utilizan criterios de ajuste, el R_{wp} es uno de estos. Donde la obtención de un valor de $R_{wp} < 10$ es aceptable como un buen refinamiento [96].

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2} \right]^{1/2}$$

Se realizó la caracterización estructural utilizando difracción de rayos X en polvos de los compositos de KDP/BZQ, KDP/IMI así como de KDP, BZQ e IMI puros. Los patrones de difracción se obtuvieron con un difractómetro PANalytical, modelo Empyrean del laboratorio de difracción de rayos X del IFUAP cuya foto se muestra en la Figura 11, bajo las siguientes condiciones: 45 kV/40 mA con radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), en el intervalo angular de $10^\circ - 80^\circ$ (2θ), se midió con un tamaño de paso de 0.0040° y un tiempo de barrido de 63.23 s. El portamuestras giró a 16 rpm para evitar efectos de orientación preferencial. Los datos fueron recolectados a temperatura ambiente. El refinamiento de Rietveld se realizó para determinar los parámetros de red utilizando el programa X'Pert HighScore Plus 2.2.2. Los datos para los refinamientos fueron los reportados para la estructura tetragonal de KDP en monocristal [49], p-Benzoquinona en monocristal [97] e Imidazol en monocristal [83]. Los parámetros refinados fueron desplazamiento cero, ruido de fondo, factor de escala, parámetros de celda, factores térmicos atómicos y UVW.



Figura 11 Difractómetro PANalytical, modelo Empyrean- Laboratorio de difracción de rayos X, IFUAP.

2.1.2 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman se basa en el proceso de dispersión inelástica entre un fotón y una molécula. Chandrashekhara Venkata Raman identificó este efecto en 1928, por ello es que lleva su nombre [98].

En la dispersión Rayleigh, un fotón interactúa con una molécula, polarizando la nube electrónica llevándola a un estado de energía virtual, cuando la molécula vuelve a su estado fundamental libera un fotón que tiene la misma energía que la del fotón incidente y que puede ser lanzado en cualquier dirección, dando como resultado la dispersión. Por lo tanto, la luz dispersada tiene la misma longitud de onda, es un efecto elástico.

La dispersión Raman es inelástica, es decir, los fotones pierden o ganan energía durante el proceso de dispersión. Si la molécula se promueve desde un estado base a un estado virtual y luego vuelve a caer a un estado de vibración con energía más alta, entonces el fotón dispersado tiene menos energía que el fotón incidente, y por lo tanto una longitud de onda más larga (frecuencia más baja), esto se llama dispersión de Stokes. Si la molécula se encuentra en un estado de vibración y después de la dispersión está en su estado fundamental, entonces el fotón dispersado tiene más energía y, por lo tanto, una longitud de onda más corta (frecuencia más alta) se le llama dispersión anti-Stokes. La dispersión anti-Stokes tiene menor probabilidad de ocurrir que la dispersión Stokes debido a que la molécula debe de estar en un estado de vibración y no en su estado base para que ocurra [99]. Estos procesos se ilustran en un diagrama de niveles de energía en la Figura 12.

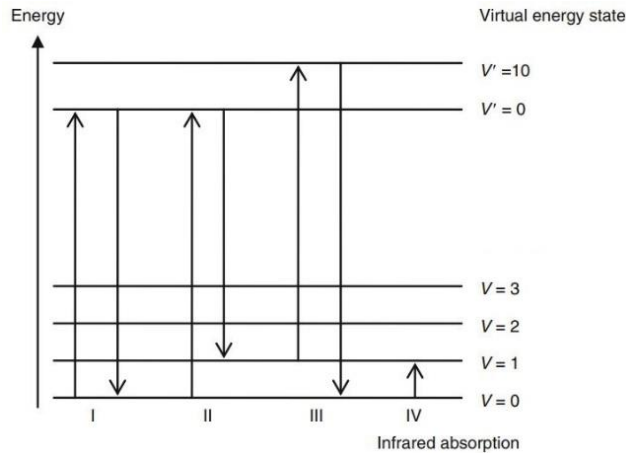


Figura 12 Diagrama de niveles de energía que muestra la dispersión de Rayleigh (I), la dispersión Stokes (Raman) (II) y la dispersión anti-Stokes (Raman) (III) [99].

El efecto Raman requiere un cambio en el momento dipolar inducido, es decir, en la polarizabilidad eléctrica, que es la tendencia relativa de una distribución de carga a distorsionarse de su forma normal por un campo eléctrico externo. La polarizabilidad ($\vec{\alpha}$) de la molécula depende de la longitud del enlace. Por lo tanto, si la polarización cambia, entonces oscilará a la misma frecuencia en la que la molécula está vibrando (ω_v).

La polarizabilidad de la molécula es:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \vec{\alpha}_1 \cos \omega_v t + \dots \quad \text{Ec. (7)}$$

Hay un campo eléctrico oscilante externo \vec{E} desde el fotón, con una frecuencia ω

$$\vec{E}(t) = E_0 \cos \omega t \quad \text{Ec. (8)}$$

Por lo tanto el momento dipolar inducido \vec{p} es:

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E} = (\vec{\alpha}_0 + \vec{\alpha}_1 \cos \omega_v t + \dots)(E_0 \cos \omega t) \quad \text{Ec. (9)}$$

$$= \vec{\alpha}_0 E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \vec{\alpha}_1 E_0 [\cos(\omega - \omega_v)t + \cos(\omega + \omega_v)t] \quad \text{Ec. (10)}$$

donde el primer término es la componente Rayleigh asociada a la frecuencia ω del fotón incidente, el segundo término es la componente de la dispersión Stokes en la frecuencia ($\omega -$

ω_v), y el tercer término es la componente de la dispersión anti-Stokes en la frecuencia ($\omega + \omega_v$) [91].

Las vibraciones Raman activas son los modos de vibración que pueden observarse como bandas en el espectro Raman, solo pueden ser modos que estén acompañados por un cambio en la polarizabilidad.

$$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_e \neq 0 \quad \text{Ec. (11)}$$

donde q es la coordenada normal y e es la posición de equilibrio [98].

Estos modos de vibración pertenecen a las mismas clases de simetría de los tensores de polarizabilidad listados en la última columna de la tabla de caracteres del grupo puntual al que pertenece la molécula. En las tablas de caracteres aparecen los símbolos de Mulliken que son utilizados para identificar las representaciones irreducibles del grupo puntual. En la Tabla 6 se enlistan la nomenclatura de los tipos de movimientos de vibración y en la Tabla 7 la nomenclatura de los tipos de simetría de los símbolos de Mulliken [100].

Tabla 6 Nomenclatura de los tipos de movimientos de los modos de vibración [101]

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción del modo de vibración</i>
v	Estiramiento (“stretching”)
δ	Doblado en el plano (“Bending in plane”)
γ	Doblado fuera del plano (“Bending out of plane”)
Subíndice w	Cabeceo (“Wagging”)
Subíndice r	Balanceo (“Rocking”)
Subíndice t	Torsión (“Twisting”)
Subíndice as	Anti simétrico
Subíndice s	Simétrico

Tabla 7 Nomenclatura de los símbolos de Mulliken [101]

Símbolo de Mulliken de la simetría de las especies de la columna 1 de la tabla de caracteres del grupo puntual *Significado*

A	Simetría respecto al eje principal de simetría
B	Anti simetría respecto al eje principal de simetría
E	Doble degeneración, representación tridimensional irreducible
T	Triple degeneración, representación tridimensional irreducible
g	Simetría respecto al centro de simetría
u	Anti simetría respecto al centro de simetría
Subíndice 1	Simétrico respecto a un eje C_2 que es perpendicular al eje principal.
Subíndice 2	Anti simétrico respecto a un eje C_2 que es perpendicular al eje principal
‘	Simétrico respecto a un plano de reflexión horizontal de simetría.
”	Anti simétrico respecto a un plano de reflexión horizontal de simetría.

Hay dos tipos principales de modos de vibración: modos de estiramiento u (“stretching”) y modos de doblamiento (“bending”). Una vibración de estiramiento se

caracteriza por el movimiento a lo largo del eje de enlace al aumentar y disminuir la distancia interatómica. Una vibración de doblamiento consiste en un cambio del ángulo de enlace entre enlaces o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula con un cambio del ángulo de enlace que lo acompaña.

Se realizó la caracterización estructural local utilizando espectroscopia Raman en los compositos de KDP/BZQ y KDP/IMI junto con KDP, BZQ e IMI puros. Los espectros Raman se obtuvieron con un microespectrómetro Horiba JobinYvon HR800, con microscopio OLYMPUS BX41 y un detector CCD; se empleó como fuente de excitación la emisión de un láser He-Ne de 632.8 nm y se midió en el rango de 200 a 1800 cm^{-1} . Con cada medición se hace la calibración con una oblea de Si en el que la banda debe de estar posicionada en 520.2 cm^{-1} [102].

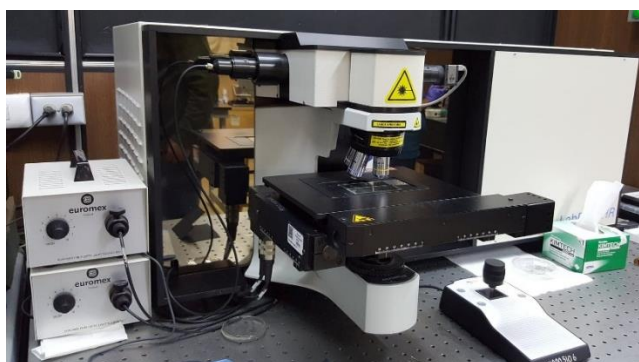


Figura 13 Microespectrómetro Raman Horiba JobinYvon modelo HR800- Laboratorio Central del IFUAP

2.1.3 Espectroscopia óptica.

La espectroscopia ultravioleta visible e infrarrojo cercano (*Ultraviolet Visible Near-Infrared*, UV-Vis-NIR, por sus siglas en inglés) es útil para caracterizar la absorción, transmisión y reflectividad de una variedad de materiales.

La radiación ultravioleta, visible e infrarrojo cercano comprende solo una pequeña parte del espectro electromagnético ilustrado en la Figura 14.

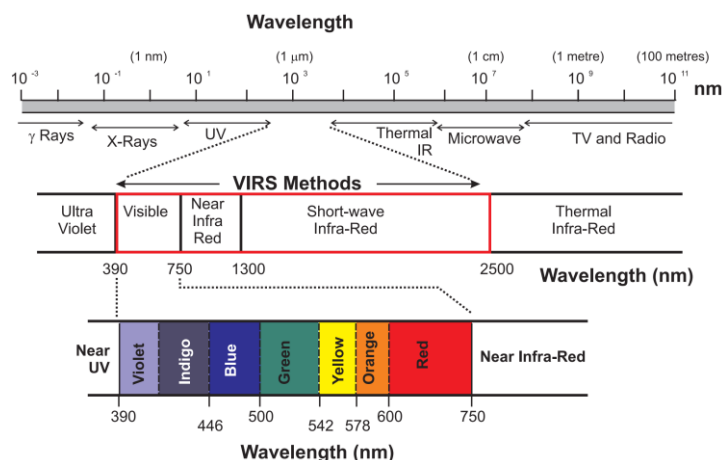


Figura 14 Espectro electromagnético [103]

Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir varios procesos, entre los que se incluyen la reflexión, la dispersión o esparcimiento, la transmisión y la absorción, entre otros.

En el caso de muestras policristalinas a medida que los fotones ingresan en el material, algunos fotones se transmiten, se reflejan, se dispersan, y/o se absorben. En transmisión, la luz pasa a través del material, hay poca o ninguna dispersión (ninguna en el caso ideal). En la reflectancia, el camino óptico de los fotones es un camino aleatorio, debido a la variedad de formas de partículas en el polvo y la radiación se refleja en muchas direcciones. El resto de la luz se refracta a medida que entra en el polvo, donde se dispersa debido a la reflexión interna. Los fotones dispersados pueden encontrar otro grano o estar dispersados fuera de la superficie para que puedan ser detectados y medidos. La cantidad de luz dispersada y absorbida por un grano depende del tamaño del grano. Un grano más grande

tiene un camino interno más grande donde los fotones pueden ser absorbidos de acuerdo con la Ley de Beer [104].

$$I = I_0 e^{-Kx} \quad \text{Ec. (12)}$$

donde I es la intensidad observada, I_0 es la intensidad de luz incidente, K es un coeficiente de absorción y x es la distancia recorrida a través del medio. La Ec. (12) es válida para una sola longitud de onda. En otras longitudes de onda, el coeficiente de absorción es diferente, y la intensidad observada varía. El coeficiente de absorción en función de la longitud de onda es un parámetro fundamental que describe la interacción de los fotones con un material. La absorbancia A es la medida de la atenuación de una radiación al atravesar una sustancia

$$A = \log_{10} \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. (13)}$$

donde I es la intensidad de la luz transmitida e I_0 es la intensidad de la luz incidente, la absorbancia no tiene unidades.

La reflectancia difusa se desarrolló para facilitar el análisis de materiales con inhomogeneidades internas. La propagación de la luz a través de tales medios no homogéneos difiere significativamente de la propagación de la luz en un material homogéneo, ya que la luz dispersa los puntos de desconexión en su camino. El modelo más utilizado para la reflexión difusa es el presentado por Kubelka y Munk [105].

En el modelo Kubelka-Munk (K-M) todas las peculiaridades geométricas de la muestra no homogénea se condensan en un solo parámetro, los coeficientes de dispersión. Este se introdujo en la descripción teórica de la reflexión difusa como un parámetro semi-empírico para dar cuenta de los procesos de dispersión interna. El coeficiente de dispersión está dominado por el tamaño de partícula y el índice de refracción de la muestra. La reflectancia difusa R_∞ está dada como:

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K}{S} \left(2 + \frac{K}{S} \right)} \quad \text{Ec. (14)}$$

donde K es el coeficiente de absorción de la muestra ($K = 4\pi\kappa/\lambda$), donde λ es la longitud de onda, κ es el coeficiente de extinción y S es el coeficiente de dispersión.

Cuando se resuelve Ec. (14) para K/S tiene la forma

$$f(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ec. (15)}$$

La transformada K-M de la observable medida en el espectrómetro es aproximadamente proporcional al coeficiente de absorción y, por lo tanto, es aproximadamente proporcional a la concentración [106].

En el proceso de absorción, cuando la luz pasa a través del compuesto, la energía de la luz se utiliza para promover un electrón de un nivel energético a otro. En cada caso posible, un electrón se excita desde el estado base a un nivel excitado. La energía requerida para la transición de un estado de menor energía (E_1) a un estado de mayor energía (E_2) es igual a la energía de la radiación electromagnética que causa la transición.

$$E_2 - E_1 = E = h\nu \quad \text{Ec. (16)}$$

donde E es la energía (eV), h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} Js), ν es la frecuencia (en segundos). Debido a que la radiación actúa como una onda, puede clasificarse en términos de longitud de onda o frecuencia que están relacionadas por la Ec. (17)

$$\nu = c/\lambda \quad \text{Ec. (17)}$$

donde, c es la velocidad de la luz (3×10^8 m/s), y λ es la longitud de onda (en metros)

Entonces E también se puede expresar como

$$E = hc/\lambda \quad \text{Ec. (18)}$$

Por lo tanto, a frecuencia más alta, más alta es la energía y cuanto más larga es la longitud de onda, más baja es la energía requerida para la transición.

La energía total de una molécula es la suma de su energía electrónica, su energía vibratoria y su energía rotacional. La energía absorbida en la región UV produce cambios en la energía electrónica de la molécula. Cuando una molécula absorbe energía, un electrón se

promueve desde un orbital molecular ocupado (usualmente de un orbital n o π) a un orbital molecular desocupado de mayor energía potencial (orbital de antienlace π^* y σ^*) [107].

Para la mayoría de las moléculas, los orbitales moleculares ocupados de menor energía son orbitales σ , que corresponden a enlaces σ . Los orbitales π se encuentran en niveles de energía relativamente más altos que los orbitales σ y los orbitales sin enlace que sostienen pares de electrones no compartidos se encuentran incluso a energías más altas, esquematizado en la Figura 15.

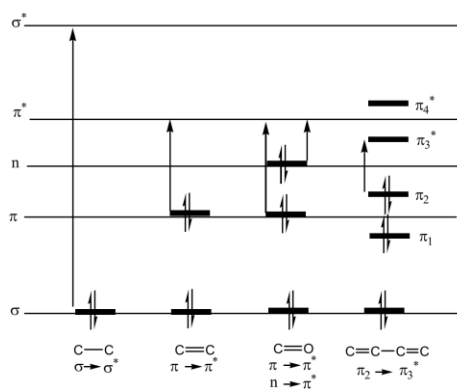


Figura 15 Niveles de energía de los enlaces y antienlaces [107].

Dependiendo de los grupos funcionales, las moléculas orgánicas pueden experimentar varias transiciones posibles que pueden colocarse en el orden creciente de sus energías. $n \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ [107].

Dado que todas estas transiciones requieren una cantidad fija de energía, un espectro de absorción consiste en uno o más picos bien definidos que corresponden a la transferencia de un electrón de un nivel electrónico a otro. Si las diferencias entre los niveles de energía electrónica de dos estados electrónicos están bien definidas, los picos deben ser estrechos.

La transición de un electrón de un nivel de energía a otro se acompaña, de un cambio simultáneo en los estados vibracional y rotacional, y causa transiciones entre los distintos niveles vibracionales y rotacionales de los estados electrónicos de energía inferior y superior. Por lo tanto, se absorben muchas radiaciones de frecuencias cercanas y se obtiene una banda de absorción amplia.

La transición más probable parece implicar la promoción de un electrón desde el orbital molecular más alto ocupado (*Highest occupied molecular orbital*, por sus siglas en inglés, HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (*Lowest unoccupied molecular orbital*, por sus siglas en inglés, LUMO), pero en muchos casos se pueden observar varias transiciones, dando varias bandas de absorción en el espectro.

Para la mayoría de las moléculas, las longitudes de onda de absorción correspondientes a las transiciones entre el estado base y cualquier nivel de vibración del primer estado excitado, caen en el rango de la luz ultravioleta y visible. Las transiciones de baja energía también son posibles entre los niveles de vibración dentro de un solo nivel electrónico. Estas transiciones producen radiación en el rango infrarrojo [108].

Se obtuvieron los espectros de reflectancia de los polvos de los materiales puros y de los compositos. Se utilizó el espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Varian) (Figura 16) del laboratorio central del IFUAP midiendo en el intervalo de longitudes de onda de 350 a 1000 nm. Se utilizó el accesorio de reflectancia difusa para medir las muestras policristalinas. Además, con la relación de Kubelka-Munk los datos se transformaron a espectros de absorción.



Figura 16 Espectrofotómetro UV-Vis-Nir Varian, modelo Cary 5000- Laboratorio Central del IFUAP

2.1.4 Medición de propiedades dieléctricas

La resistencia eléctrica R está relacionada con la capacidad para resistir el flujo de corriente eléctrica. La ley de Ohm Ec. (19) define la resistencia en términos de la relación entre el voltaje de entrada V y la corriente de salida I .

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. (19)}$$

La unidad de medida de la resistencia es el Ω y es independiente de la frecuencia de AC. La resistividad ρ y la conductividad σ , son propiedades fundamentales de un material que representan la capacidad para resistir o conducir el paso de la corriente, respectivamente.

$$\rho = \frac{R A}{d} \quad \text{Ec. (20)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ec. (21)}$$

donde A es el área del material, d es el espesor y ρ tiene unidades en Ωcm y σ en $1/\Omega\text{cm}$.

Cuando se coloca un dieléctrico en un campo eléctrico, éste se polariza; las cargas positivas y negativas se separan, produciendo un dipolo con un momento de dipolo μ dado por el producto de las cargas por la distancia de separación entre éstas $\vec{\mu} = q\vec{r}$. La polarización se define entonces como la suma de los momentos dipolares por unidad de volumen V .

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V} \quad \text{Ec. (22)}$$

Hay cuatro mecanismos principales de polarización que pueden ocurrir dentro de un material dieléctrico: polarización electrónica, iónica, orientacional y de interfase o carga espacial.

La polarización electrónica, ocurre cuando un campo eléctrico desplaza el centro de carga de los electrones con respecto al núcleo y, por lo tanto, induce un momento dipolar.

La polarización iónica se debe a la deformación elástica de las cargas iónicas, desplazando los iones de su posición de reposo.

La polarización orientacional se debe a los cambios en la orientación de los momentos dipolares permanentes.

Y la polarización de interfase es la acumulación de cargas móviles en las superficies e interfaces. Este tipo de polarización es característica de los materiales policristalinos. Las superficies, los límites de grano, los límites de interfase pueden cargarse, es decir, contienen dipolos que pueden orientarse en cierto grado en un campo externo y, por lo tanto, contribuir a la polarización del material.

A frecuencias altas de campo eléctrico AC, el movimiento de carga no puede mantenerse con el campo alterno, y el mecanismo de polarización deja de contribuir a la polarización del dieléctrico, la polarización neta del material disminuye a medida que cada mecanismo de polarización deja de contribuir [109].

La espectroscopia dieléctrica mide la respuesta de un material a un voltaje alterno aplicado. Este análisis cuantifica dos magnitudes eléctricas, la capacitancia C y las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$, en función de la temperatura y de la frecuencia. Un capacitor consta de dos placas conductoras con un material dieléctrico entre ellas. Cada capacitor tiene una capacitancia C , que se mide en Faradios (F). La capacitancia se define por la relación $Q = C V$, donde Q es la carga en cada placa conductora y V es el voltaje entre las placas. El valor de la capacitancia depende del área de los electrodos A , la distancia entre los electrodos d y las propiedades del dieléctrico reflejadas en un parámetro de permitividad ϵ como:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad \text{Ec. (23)}$$

La permitividad expresa la capacidad de un material para polarizar en respuesta a un campo eléctrico aplicado. La ϵ (a veces llamada constante dieléctrica) es la relación entre la permitividad del dieléctrico ϵ_r y la permitividad del vacío ϵ_0 ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/cm), $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$.

La permitividad relativa es una cantidad compleja

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + j\varepsilon_r'' \quad \text{Ec. (24)}$$

donde $j = \sqrt{-1}$. Por ser una cantidad compleja la ε_r también se puede expresar con su complejo conjugado ε_r^*

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad \text{Ec. (25)}$$

ε_r' es independiente de la frecuencia y representa la alineación de dipolos, y ε_r'' da el componente de polarización en fase con el campo. En un diagrama vectorial de la permitividad compleja, los componentes reales e imaginarios están desfasados 90° . La suma vectorial forma un ángulo δ con el eje real (ε_r'). La pérdida relativa de un material es la relación de la energía perdida entre la energía almacenada.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Ec. (26)}$$

Las pérdidas dieléctricas (o tangente de δ) de un material están relacionadas con el retraso entre el campo eléctrico y los vectores de desplazamiento eléctrico y denota la disipación de la energía eléctrica debido a diferentes procesos físicos como la conducción eléctrica, la relajación dieléctrica y la resonancia dieléctrica.

Las contribuciones de la parte real e imaginaria de la permitividad se obtienen a partir de las mediciones de capacitancia despejando de la Ec. (23) se obtiene ε_r'

$$\varepsilon_r' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad \text{Ec. (27)}$$

Y a partir de Ec. (27) se obtiene ε_r''

$$\varepsilon_r'' = \tan \delta \varepsilon_r' \quad \text{Ec. (28)}$$

ε'' representa el componente de conducción iónica [110]. Por lo general, se denomina pérdida dieléctrica (o factor de pérdida). La mayoría de las veces, se evalúa mediante mediciones de las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$.

La permitividad se relaciona con la conductividad en AC por

$$\sigma_{ac}(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_r'' \quad \text{Ec. (29)}$$

donde ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$).

La conductividad se relaciona con la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius [111].

$$\sigma_{ac} = \sigma_{ac} e^{-E_a/k_B T} \quad \text{Ec. (30)}$$

donde σ_0 es una constante del material y E_a , es la energía de activación para la conducción, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. A partir de gráficas de $\ln \sigma_{ac}$ vs $1/k_B T$ se ajustan a la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación de conducción E_a

La impedancia es un concepto más general que la resistencia pura o la capacitancia, ya que toma en cuenta las diferencias de fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida. Al igual que la resistencia, la impedancia es la relación entre voltaje y corriente, lo que demuestra la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica, representada por el término de impedancia real, pero también refleja la capacidad de un circuito para almacenar energía eléctrica, reflejada en el término de impedancia imaginaria [5]. La impedancia puede definirse como una resistencia compleja que tiene lugar cuando la corriente fluye a través de un circuito compuesto por varias resistencias, condensadores e inductores.

La impedancia se representa como un número complejo.

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad \text{Ec. (31)}$$

se expresa en términos de una magnitud Z_0 y un cambio de fase φ y su unidad es el Ω .

El gráfico de impedancia compuesto por sus partes real e imaginaria, donde la parte real se representa en el eje x y la parte imaginaria en el eje y de un gráfico, se denomina diagrama de Nyquist. En esta gráfica, el eje y se elige con notación negativa y cada punto en la gráfica de Nyquist es la impedancia en una frecuencia dada, donde los datos de baja

frecuencia están en el lado derecho de la gráfica y las frecuencias más altas están en el lado izquierdo.

Muchos sistemas de la vida real no pueden representarse mediante una resistencia o un capacitor ideal, sino mediante un circuito que combina elementos resistivos y capacitivos. La impedancia se relaciona con la capacitancia de acuerdo con la relación

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ec. (32)}$$

La magnitud de la impedancia para un condensador puro es $|Z| = 1/\omega C$. Esta impedancia depende de la frecuencia y es totalmente capacitiva. La capacitancia C se toma como $C = c_0 \epsilon_r^*$. Sustituyendo ϵ_r^* de la Ec. (25)

$$Z^* = \frac{1}{j\omega c_0 (\epsilon_r' - \epsilon_r'')} \quad \text{Ec. (33)}$$

Podemos separar las partes reales e imaginarias. $Z^* = Z' - jZ''$

$$Z^* = \frac{\epsilon_r''}{\omega c_0 (\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)} - \frac{j\epsilon_r'}{\omega c_0 (\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2)} \quad \text{Ec. (34)}$$

Las mediciones de capacitancia se hacen aplicando un potencial de AC a una frecuencia variable y midiendo la corriente de salida a través de la muestra, dependiendo de la frecuencia y el voltaje de AC aplicados, la corriente de salida puede ser generado por diversos mecanismos conductores a través del sistema analizado.

Se analizó el comportamiento eléctrico de los compositos de KDP/BZQ al igual que el KDP puro en el rango de altas temperaturas. Las mediciones se realizaron con la colaboración del Dr. Jesús Siqueiros en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México, campus Ensenada BC. Se hicieron pastillas de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor aplicando 5 toneladas métricas, luego se colocaron electrodos con pintura de plata en cada lado de las pastillas para que se comportaran como un capacitor de placas paralelas. Las gráficas de corriente-voltaje se midieron con un equipo Keithley Electrometer/ High resistance meter de -10 a 10V, que se ilustra en la Figura 17.

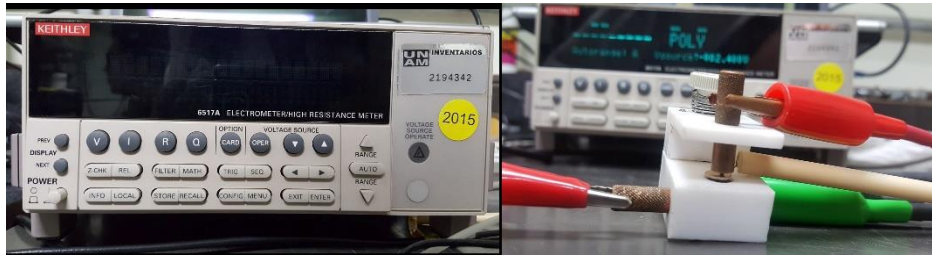


Figura 17 Equipo Keithley Electrometer y configuración de mediciones I-V- CNYN-UNAM

La capacitancia y las pérdidas dieléctricas se midieron con un medidor LCR Precision, ilustrado en la Figura 18, el medidor LCR está conectado con un controlador de temperatura y con la celda de medición. Se midió en un rango de frecuencia de 10^2 – 10^6 Hz, a 1 V de voltaje de operación. Las mediciones se realizaron en el rango de temperatura ambiente hasta 90 °C, con una resolución de 0.1°, para evitar la fusión de la p-benzoquinona en la cámara de medición [112]. A partir de la capacitancia y las pérdidas dieléctricas se calcularon la permitividad, la conductividad en AC y las energías de activación.



Figura 18 Instrumentación para mediciones dieléctricas con equipo LCR Precision - CNYN UNAM

No se analizaron los compositos de KDP/IMI en el rango de altas temperaturas. Debido a que la solubilidad del imidazol en los solventes de las pinturas hizo a los compositos incompatibles con las distintas pinturas. Además, se intentó colocar los electrodos con una evaporadora de oro, pero se fundió el imidazol por la temperatura alcanzada en la cámara.

Por otra parte, se estudiaron las propiedades eléctricas de los compositos en el rango de bajas temperaturas. Se hicieron las mediciones en el departamento de Ingeniería nuclear y mecánica de la Universidad Estatal de Pensilvania, USA. Las propiedades dieléctricas se

midieron con un medidor LCR Precision E4980A, en un rango de frecuencias de 0.5, 5, 50 y 500 kHz resolución de 0.0001 Hz, a 1 V de voltaje de operación, la configuración para la medición se muestra en la Figura 19. Las mediciones se realizaron en el rango de temperatura de -170 a -130 °C con tamaño de paso de 3 grados, y de -130 a 20 °C con tamaño de paso de 10 grados con una resolución de 0.1 °C. Se hicieron pastillas, luego se colocaron los electrodos. Se utilizaron dos tipos de contactos eléctricos: de pintura de Ag y de aleación de metal, que es una aleación de 32.5 % Bi, 16.5 % Sn, 51 % In, con un punto de fusión de 62 °C [113]. Por el problema con los electrodos del Imidazol, se usaron los contactos de aleación de metal con los compositos de KDP/IMI, se colocaron fundiendo la aleación y aplicando con un pincel. Para comparar los resultados entre los dos tipos de electrodos se midieron el KDP puro y los compositos de KDP/BZQ con electros de plata y aleación de metal. A partir de la capacitancia y las pérdidas dieléctricas medidas se calcularon la permitividad, la conductividad en AC y se determinó la temperatura de transición PE-FE.



Figura 19 Celda de medición de las propiedades dieléctricas a baja temperatura.- Departamento de Ingeniería nuclear y mecánica de la Universidad de Estatal de Pensilvania, EUA.

2.1.5 Obtención del coeficiente piezoeléctrico efectivo.

La posible interacción entre el KDP y BZQ y KDP e IMI puede afectar la polarización del KDP y por consecuencia sus propiedades piezoeléctricas. Los materiales piezoeléctricos son dieléctricos donde el campo eléctrico y la deformación elástica se acoplan. La forma más simple del acoplamiento electromecánico es el efecto piezoeléctrico que podemos separar en dos efectos: el efecto piezoeléctrico directo descubierto en 1881 por los hermanos Jacques y Pierre Curie [114], el cual consiste en la aplicación de una deformación en el material lo que genera carga eléctrica, esquematizado en la Figura 20a). En 1881 Gabriel Lippman [115] predijo la existencia del efecto inverso que sucede cuando se aplica un campo eléctrico y se produce una deformación en el material, esquematizado en la Figura 20b).

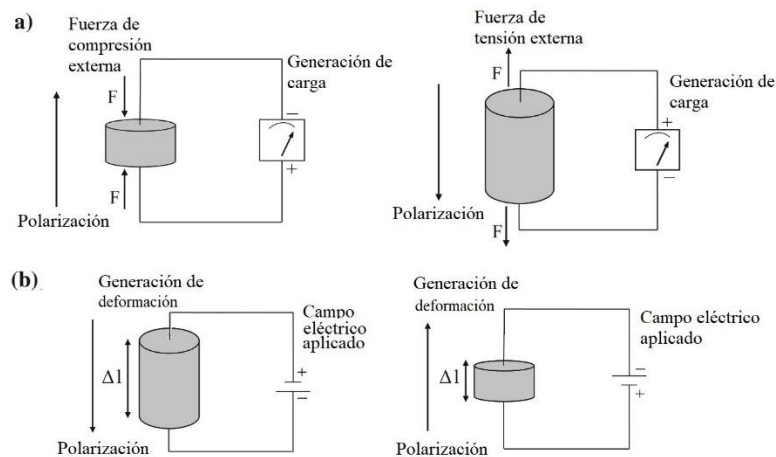


Figura 20 Efecto piezoeléctrico a) directo, b) inverso [116].

El acoplamiento del campo eléctrico y la deformación elástica se mide a través del coeficiente piezoeléctrico.

$$\vec{P} = \vec{d}\vec{\sigma} \quad Ec. (35)$$

donde, \vec{P} es el vector de polarización, \vec{d} es el tensor piezoeléctrico, y $\vec{\sigma}$ es el tensor de deformación [117]. En materiales policristalinos donde los cristales están orientados al azar se utiliza el coeficiente piezoeléctrico efectivo (d_{eff} , que toma un promedio de todos los coeficientes piezoeléctricos del tensor piezoeléctrico del material) para medir la respuesta piezoeléctrica.

El d_{eff} se obtuvo usando un microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM, por sus siglas en inglés) Park Systems XE7 en el modo de la microscopía de fuerza de piezorespuesta (*Piezo-response Force Microscopy*, PFM, por sus siglas en inglés). Las mediciones de la respuesta piezoeléctrica se hicieron con la colaboración del Dr. José Juan Gervacio, de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la BUAP. Se usó un amplificador de bloqueo (*lock-in*) SR865A y se utilizó una punta de Si recubierta con Pt, el arreglo experimental se muestra en la Figura 21, donde a) es el AFM, b) es el amplificador de bloqueo y en c) el controlador del microscopio.

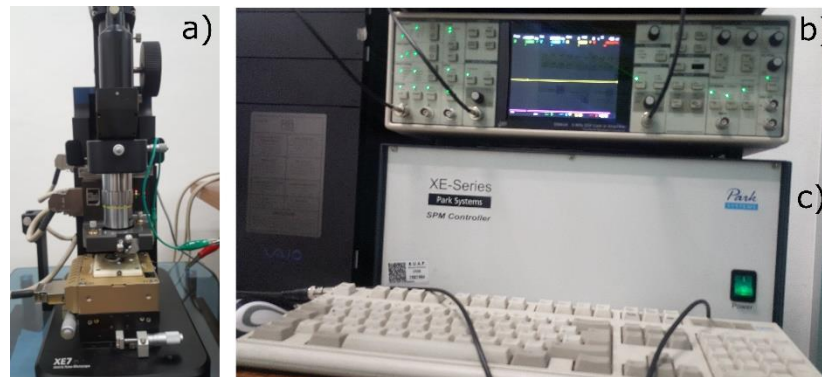


Figura 21 Arreglo instrumental para mediciones de piezorespuesta en microscopio Park Systems XE7- FCFM-BUAP

En PFM se produce el efecto piezoeléctrico inverso. Este efecto se produce cuando una punta de AFM conductora se pone en contacto con la superficie de un material, si el material es piezoeléctrico y se aplica un voltaje a la punta, la superficie de la muestra se deformará mecánicamente en respuesta al voltaje aplicado. El desplazamiento de la superficie se detecta mediante el movimiento de la punta y está a su vez por la deflexión de un láser en la punta, llevando la señal a un fotodetector, en la Figura 22 se muestra el esquema general del equipo. Esto permite determinar las deflexiones perpendiculares y laterales de la punta, asumiendo que el desplazamiento de la punta es igual al desplazamiento de la superficie.

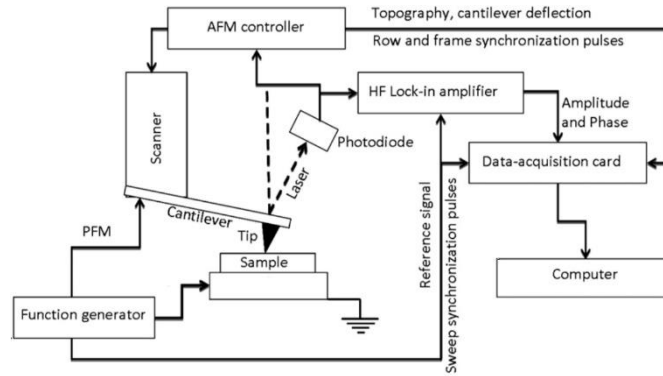


Figura 22 Configuración del sistema de PFM [118].

Formalmente, la piezorespuesta se define como el primer componente armónico de la oscilación de la punta

$$A \cos(\omega t + \varphi) \quad \text{Ec. (36)}$$

donde A es la amplitud de oscilación, y φ es la diferencia de fase entre la señal de excitación y las deformaciones resultantes. A y φ se demodulan a partir de la piezorespuesta mediante el amplificador de bloqueo, proporcionando así información sobre la magnitud y la orientación de los desplazamientos de la superficie, respectivamente [119]. Para calibrar las mediciones se mide un material con valor conocido de coeficiente piezoeléctrico

En las mediciones se utiliza el criterio del primer y segundo armónico que asegura que las deformaciones son debidas al efecto piezoeléctrico [120]. Este criterio se cumple cuando al aplicar una excitación de AC a un material, la amplitud del primer armónico (obtenida alrededor de la frecuencia de resonancia del sistema de la punta, ω_0) es mayor que la del segundo armónico (obtenida alrededor de $\omega_0/2$) [121]. Como ejemplo del uso de este criterio, en la Figura 23, se observa que el KDP y los compositos KDP/BZQ y KDP/IMI lo cumplen.

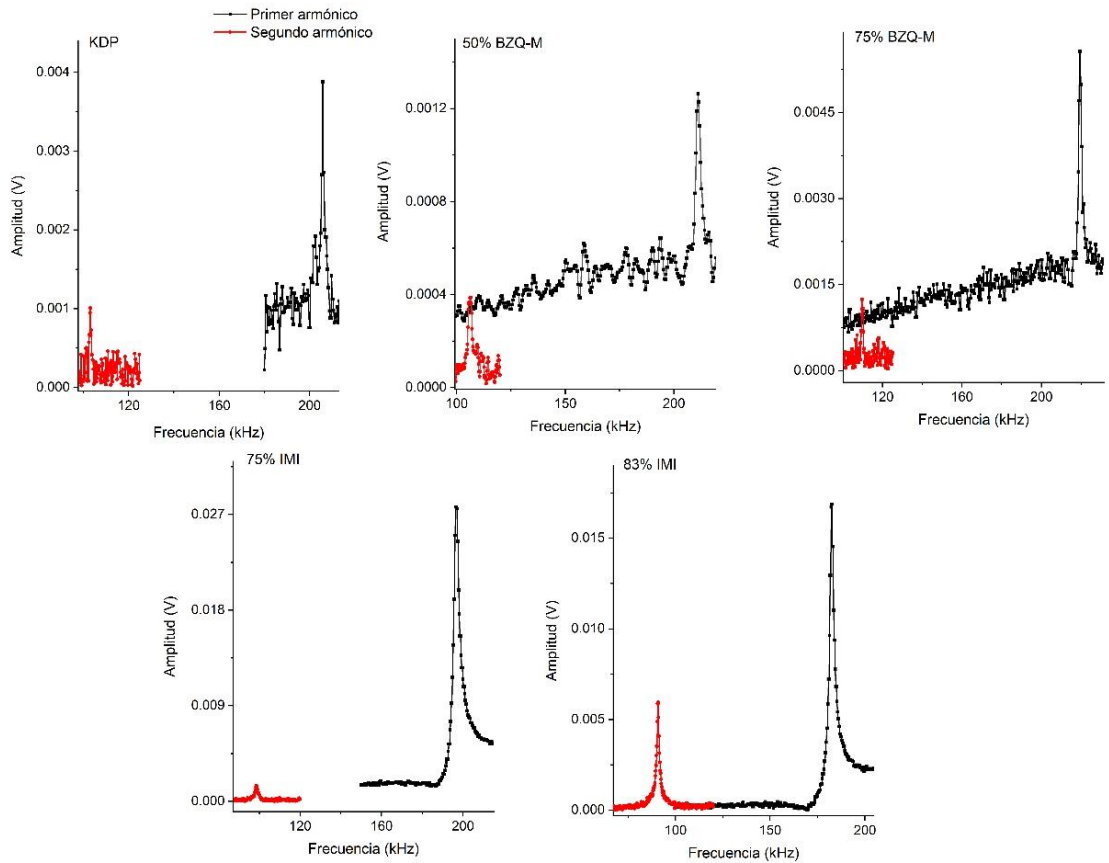


Figura 23 Criterio de primer y segundo armónico para determinar la piezorespuesta en los compositos.

La d_{eff} se obtiene variando el voltaje de entrada en función de la frecuencia en un punto fijo en la muestra. De los picos de resonancia para cada barrido de voltaje, se identifica su posición en frecuencia, y su amplitud. De los valores identificados se grafica la amplitud en función del voltaje, donde el valor de la pendiente de la gráfica representa la d_{eff} . Para evitar la obtención de valores correspondientes a comportamientos locales se realizaron al menos 5 mediciones en distintas partes de cada muestra.

En las mediciones se realizaron en pastillas de los compositos y de KDP. Se varió el voltaje de entrada AC de 0.2V a 1.6V, con pasos de 0.2 V en función de la frecuencia. La calibración del equipo se realizó utilizando el valor $d_{33}= 52.98 \text{ pm/V}$ [121] de una muestra de titanato zirconato de plomo (PZT), donde se multiplica por un factor de calibración para igualar la pendiente medida en el equipo y la reportada. Este factor de calibración se

utilizó para obtener el d_{eff} de todos los compositos, como se muestra en el ejemplo de la Figura

24

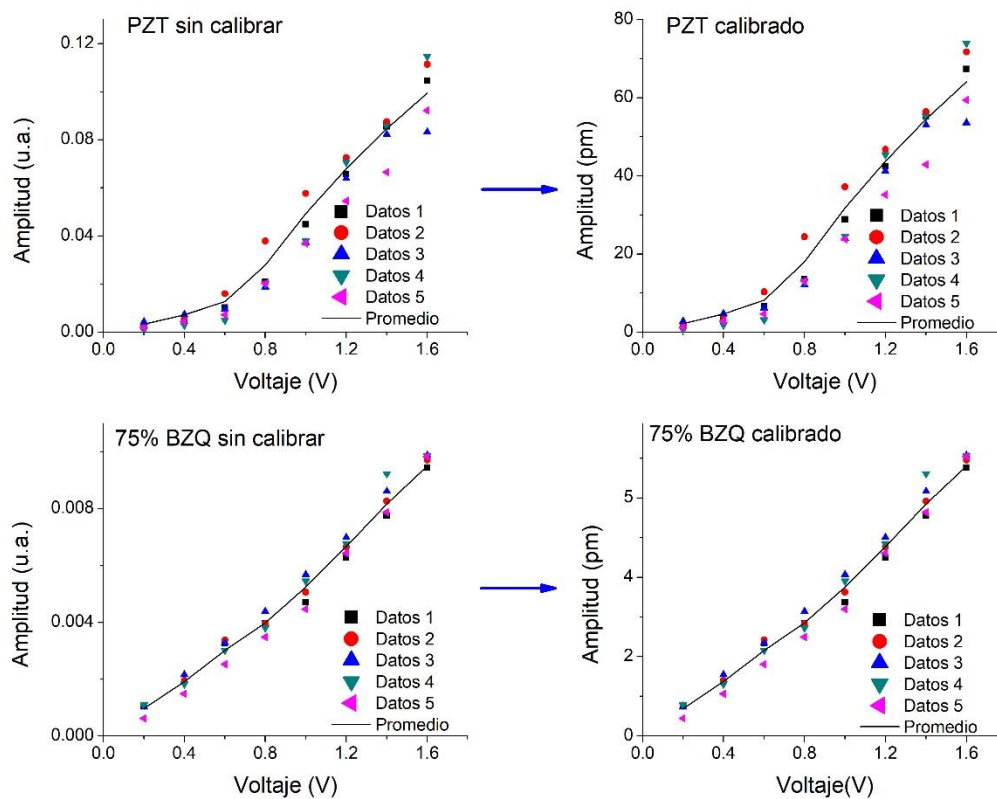


Figura 24 Calibración de los datos obtenidos para el compuesto de 75% BZQ

2.2 Simulación con dinámica molecular

Para comprender la adsorción de BZQ y de IMI en la superficie del cristal de KDP se utilizó simulación con dinámica molecular mediante el módulo de adsorción de Material Studio BIOVIA, 2016.

El localizador de adsorción identifica posibles configuraciones de adsorción del adsorbato (molécula de BZQ o IMI) en el sustrato (superficie de KDP) a medida que la temperatura disminuye lentamente, permitiéndole encontrar sitios de adsorción de baja energía en el sustrato. Se construye un modelo de superficie y luego el adsorbato, posteriormente se realizan optimizaciones de energía para garantizar que los resultados de energía sean precisos. Esta optimización de la geometría se lleva a cabo mediante un proceso iterativo en el que las coordenadas atómicas se ajustan hasta que se minimiza la energía total de una estructura, es decir, corresponde a un mínimo local en la superficie de energía potencial.

El algoritmo de recocido simulado (*simulated annealing*) identifica un sitio de adsorción de baja energía realizando una búsqueda Monte Carlo del sistema de adsorbato-sustrato a medida que la temperatura disminuye lentamente. Durante el curso de la simulación, las moléculas de adsorbato se rotan al azar y se mueven alrededor del sustrato. La configuración que resulta de uno de estos pasos se acepta o rechaza de acuerdo con las reglas de selección del método de Metropolis Monte Carlo. En este método, solo se muestrean las posiciones y orientaciones de las moléculas de adsorbato, donde cada conformación es tratada como un cuerpo rígido. El método de Metropolis supone que las moléculas de adsorbato no tienen un alto grado de flexibilidad torsional, e ignora los grados internos de libertad que los componentes de adsorbato pueden poseer en la superficie del sustrato. Las moléculas de adsorbato se limitan a una región de adsorción definida en la vecindad del sustrato, de manera que el número de moléculas de adsorbato en la superficie no cambia.

Se utilizó el método de suma electrostática de Ewald en la que cada carga parcial en la molécula interactúa con toda la estructura periódica. La energía total se calculó de acuerdo con

$$E_m = E_m^{AA} + E_m^{AS} + U_m^A \quad \text{Ec. (37)}$$

donde E_m^{AA} es la energía intermolecular entre las moléculas adsorbidas, E_m^{AS} es la energía de interacción entre la molécula y el sustrato, y U_m^A es la energía intramolecular total de la molécula adsorbida [122].

Se crearon los sustratos de KDP a partir de los planos que presentaron mayor cambio en la anchura a la altura media (*Full width at half maximum*, FWHM, por sus siglas en inglés) en el patrón de difracción de KDP/BZQ y KDP/IMI. Para minimizar el costo de cálculo, se limitó a 1 molécula de cada compuesto orgánico.

Capítulo 3 Resultados

3.1 Resultados KDP/BZQ

Los compositos KDP/BZQ recién preparados fueron de color amarillo, pero después de aproximadamente 12 horas de retirar las muestras de la atmósfera de nitrógeno a la atmósfera del aire, el color cambió de amarillo a lavanda.

3.1.1 Difracción de rayos X en polvo

Se realizó el estudio de DRX en polvos para identificar la estructura cristalina de las muestras. En la Figura 25 se muestran los patrones de DRX de KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y los componentes puros, indexando los picos más intensos. Los patrones de BZQ-M corresponden a las muestras con cambio de color, en la Figura 25a) se observan los patrones de difracción de las muestras recién extraídas de la atmósfera de nitrógeno, en la Figura 25b) se observan los patrones de difracción de las muestras con el cambio de color. En general, se observan picos bien definidos. Todos los picos de las muestras de KDP/BZQ se asignaron a la estructura tetragonal del KDP y a la estructura monoclinica de la BZQ, de acuerdo con los archivos PDF 01-084-0520 y 02-060-5579, respectivamente. Para las muestras que fueron expuestas a la atmósfera de aire (KDP/BZQ –M), todos los picos se asignan a KDP, no se observaron picos de BZQ.

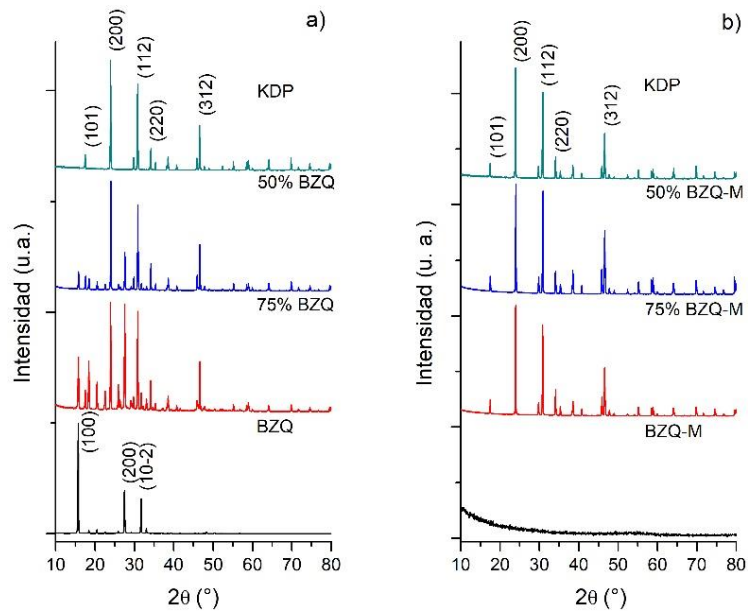


Figura 25 Patrones de difracción de los composites del KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y los componentes puros

En el análisis de los perfiles de los picos de difracción el cambio en el FWHM es sensible a la variación en la microestructura por lo que es un parámetro importante para estudiar. Se examinaron todos los picos de todos los patrones de difracción y se identificaron los planos que presentaron mayor cambio en FWHM respecto al FWHM del KDP.

Los planos (101), (200) y (312) que muestran los cambios más grandes en FWHM involucran oxígenos del tetraedro $[\text{PO}_4]$. Se simularon las densidades electrónicas de los planos a partir del programa libre Vesta, ilustrado en la Figura 26, el mapa los colores de rojo a azul indica densidades electrónicas altas a bajas. El plano (200) contiene el mayor número de iones en la celda, mientras que los planos (101) y (312) están formados por unidades del polianión dihidrógeno fosfato $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$.

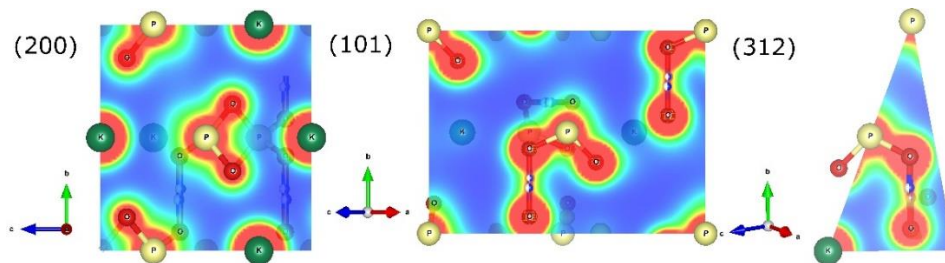


Figura 26 Representación de densidades electrónicas simuladas utilizando el programa VESTA

El refinamiento de Rietveld se realizó para detectar variaciones en los parámetros de la celda unitaria debido a la interacción entre KDP y BZQ. En la Tabla 8 se muestra un resumen de los resultados. Los valores finales del índice de acuerdo (R_{wp}) fueron $R_{wp}= 14.05$, 10.36 para los compositos (50/50%, 25/75%) KDP/BZQ respectivamente, y $R_{wp}= 14.41$, 8.82 para (50/50%, 25/75%) KDP/BZQ-M. Se detectaron pequeñas variaciones en los parámetros de celda; las muestras mantienen la misma estructura tetragonal que el KDP puro, donde el cambio más significativo se produjo en el parámetro de celda c en todas las muestras.

Tabla 8 Refinamiento Rietveld de los parámetros de celda de la fase tetragonal del KDP y los compositos KDP/BZQ y KDP/BZQ-M.

	a=b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	$\Delta a/a_i$ (%)	$\Delta c/c_i$ (%)	$\Delta V/V_i$ (%)
KDP Puro	7.4543(4)	6.974(5)	387.5(3)			
50%-50% KDP-BZQ	7.4573(6)	6.978(6)	388.08(9)	0.0397	0.0623	0.1417
50%-50% KDP-BZQ-M	7.4575(7)	6.980(8)	388.1(1)	0.0431	0.0792	0.1654
25%-75% KDP-BZQ	7.4526(8)	6.973(8)	387.3(1)	-0.0231	-0.0094	-0.0556
25%-75% KDP-BZQ-M	7.4553(4)	6.976(4)	387.76(7)	0.0135	0.0324	0.0593

3.1.2 Simulación de adsorción con dinámica molecular

La simulación de adsorción se realizó para predecir la plausibilidad de la interacción entre la molécula de BZQ y las superficies del KDP. La Tabla 9 presenta el cálculo de la energía de adsorción total para las superficies del KDP, siendo la energía total más baja la del plano (101), lo que significa que es el plano más plausible energéticamente en el que podría ocurrir la interacción entre la molécula orgánica y el KDP. Este resultado está en buen acuerdo con lo reportado [123] En la Figura 27 se ilustra la molécula de BZQ adsorbida en la superficie del KDP.

Tabla 9 Resultados de la simulación de la energía de adsorción de BZQ en superficies de KDP

Plano	Energía total (eV)
(101)	-10.1909
(200)	-9.8325
(312)	-9.1588

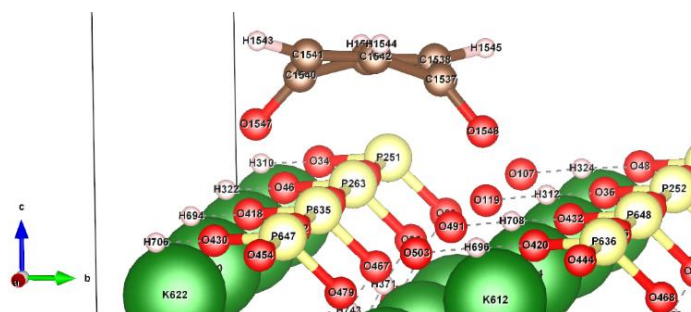


Figura 27 Adsorción de la molécula de BZQ en la superficie (101) del KDP

3.1.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se realizó para detectar posibles cambios en la estructura local de KDP en los compositos. Los espectros Raman de KDP puro, KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y BZQ puro se muestran en la Figura 28. Los picos de las muestras de KDP/BZQ Figura 28 a) se pueden asignar a la estructura tetragonal de KDP y la estructura monoclinica de BZQ. En la Tabla 3, la asignación se realizó con respecto al KDP tomado de [124] y BZQ con respecto a [69]. Además, los espectros de los compositos muestran bandas adicionales que no corresponden ni a KDP ni a BZQ, se detectaron en 1256.47 , 1326.01 y 1586.23 cm^{-1} , que se asignan a la formación de posibles nuevos enlaces de hidrógeno, debido a que en esta región se han reportado enlaces de hidrógeno [125]. También las bandas correspondientes a los modos δ_s $[\text{PO}_2, \text{P}(\text{OH})_2]$, δ_τ $[\text{PO}_2, \text{P}(\text{OH})_2]$ y γ_ω $\text{P}(\text{OH})_2$ correspondientes al KDP bajan en intensidad, lo que indica una interacción de la BZQ con los fosfatos en la estructura del KDP.

En las muestras KDP/BZQ-M, Figura 28 b) las bandas se asignan al KDP y los modos de vibración más importantes de la BZQ, δ_s [ring], δ_s [C-H] y ν_s [C=O] (A') permanecen.

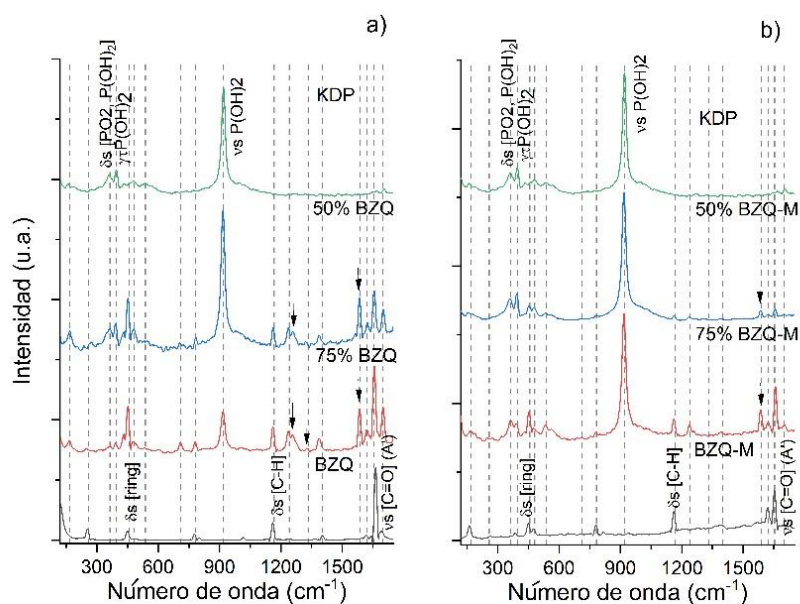


Figura 28 Comparación de espectros Raman de composites KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y componentes puros.

Tabla 10 Asignación de modos de vibración en composites KDP/BZQ y KDP/BZQ-M

Número de onda (cm ⁻¹)					Asignación
KDP	50% BZQ	50% BZQ-M	75% BZQ	75% BZQ-M	
158.88	158.42	153.93	167.39		KDP modos de red
359.88	363.68	361.43		354.94	KDP δ_s [PO ₂ , P(OH) ₂]
396.93	391.72	393.96	393.96	329.84	KDP $\gamma\tau$ P(OH) ₂
	452.28	453.4	452.28	453.4	BZQ δ_s [anillo]
482.27					KDP $\delta\tau$ [PO ₂ ,P(OH) ₂]
535.04					KDP $\gamma\omega$ P(OH) ₂
	780.91		782.03	783.16	BZQ ν_s [C-C] (A')

920.19	917.75	916.63	917.75	917.75	KDP vs P(OH) ₂
	1162.26	11.62.26	11.62.26	1163.538	BZQ δs [C-H]
	1236.28	1237.41	1237.41	1237.41	BZQ δs [C-H]
	1258.72		1256.47		Posible nuevo enlace de H
			1326.01		Posible nuevo enlace de H
	1385.46		1386.58		BZQ
	1585.10	1585.10	1586.23	1585.10	Posible nuevo enlace de H
	1622.12		1621.00	1624.36	BZQ (A'')
	1655.76	1656.89	1655.76	1658.01	BZQ vs [C=O] (A')
	1700.63		1699.51	1699.51	BZQ vs [C=C] (A')

δ doblado en el plano, s simétrico, γ doblado fuera del plano, τ torsión, ω cabeceo, ν estiramiento, (A') modos en el plano, (A'') modos fuera del plano.

Los resultados de la caracterización estructural de DRX y Raman muestran cómo el volumen y la estructura local de KDP se ven afectados con la presencia de BZQ.

3.1.4 Espectrometría óptica

En la Figura 29 se muestra el espectro de reflectancia difusa de los compositos y los componentes puros. Se observa que los valores de reflectancia caen drásticamente a medida que las longitudes de onda se acortan. Además, se observa que los compositos toman el comportamiento de la BZQ. En las muestras KDP/BZQ-M expuestas al aire Figura 29b) los valores de reflectancia se reducen con el aumento de la BZQ.

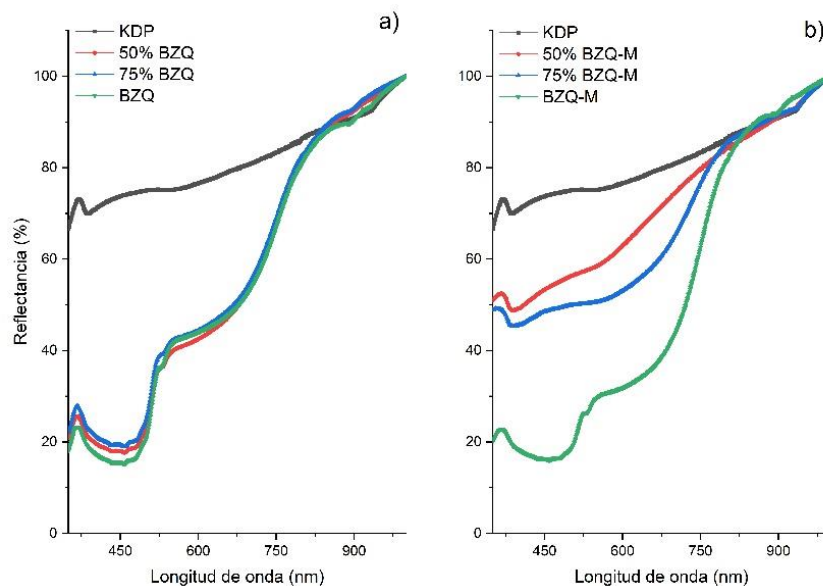


Figura 29 Espectro de reflectancia difusa de los compositos KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y componentes puros

En la Figura 30 se ilustran los espectros de absorción versus longitud de onda, en los compositos la banda de absorción de mayor intensidad se encuentra en el visible, esto en acuerdo con lo descrito en sección 1.3. Los compositos KDP/BZQ mostraron una absorción fuerte y estable en la región del visible, antes del cambio de color y están dominados por la BZQ, el borde de absorción está en ~ 500 nm y no aparecen nuevas bandas por lo que no hay cambios en los estados energéticos. Sin embargo, en las muestras KDP/BZQ-M el ancho de la banda de absorción en el visible cambia con la concentración de la BZQ. Los resultados indicaron que la contribución del KDP en la absorbancia no influye directamente en la absorbancia de BZQ, y por lo tanto, no modifica las propiedades fotoactivas de la BZQ en el rango reportado.

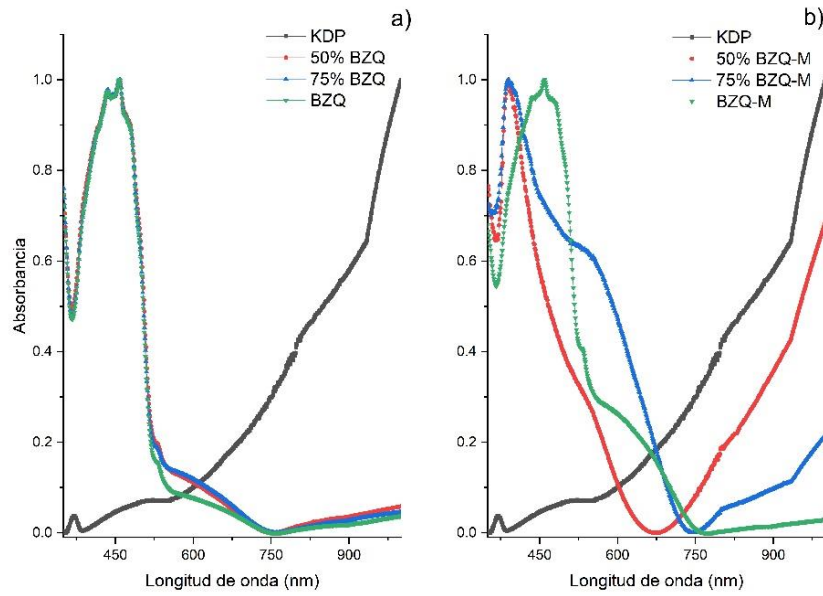


Figura 30 Espectro de absorbancia de los composites KDP/BZQ, KDP/BZQ-M y componentes puros

3.1.5 Obtención de propiedades dieléctricas.

Se ilustra en la Figura 31 la variación de la permitividad dieléctrica con la temperatura para diferentes frecuencias para el KDP puro y los composites KDP/BZQ-M. Los valores de ϵ_r' obtenidos en el presente estudio son comparables con los publicados anteriormente para monocristales de KDP [126], [127]. Se puede ver que los valores de ϵ_r' aumentan con la temperatura y disminuyen con el aumento de la frecuencia y la concentración de BZQ. El comportamiento de la temperatura corresponde al comportamiento general de los dieléctricos [128]. La disminución de ϵ_r' con el aumento de la frecuencia se debe al hecho de que los dipolos no pueden seguir la señal de AC a altas frecuencias. A bajas frecuencias la polarización interfacial contribuye en mayor medida a la permitividad. Con una frecuencia de hasta 500 kHz, los dipolos en KDP puro pueden orientarse en la dirección del campo, mientras que, en los composites, los dipolos son más difíciles de mover debido a su modificación y no contribuyen a la polarización.

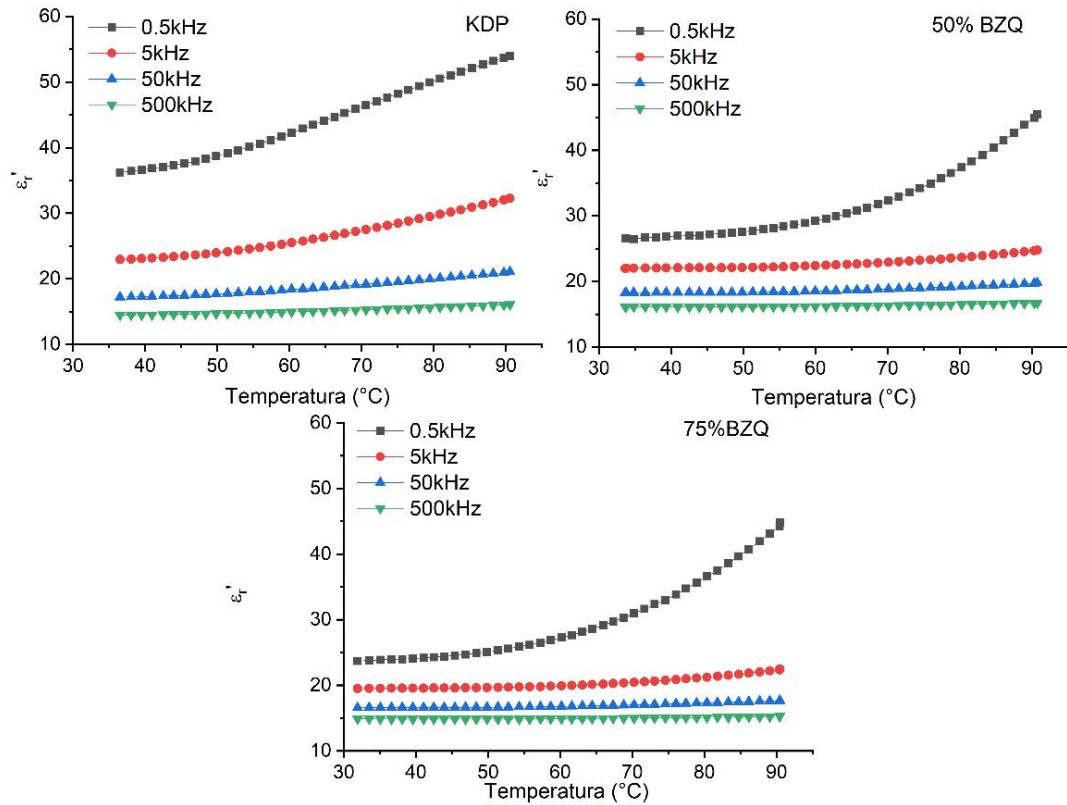


Figura 31 Dependencia de la permitividad con la temperatura de KDP puro y los composites KDP/BZQ-M

El comportamiento general de las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) con el incremento en la concentración de BZQ (Figura 32) disminuye las pérdidas dieléctricas. Como se describió anteriormente, las pérdidas dieléctricas en el KDP se deben principalmente a la conductividad iónica (transporte de protones), por lo que la reducción de la pérdida dieléctrica con la inclusión de BZQ implica una obstrucción de las vías de conducción iónica.

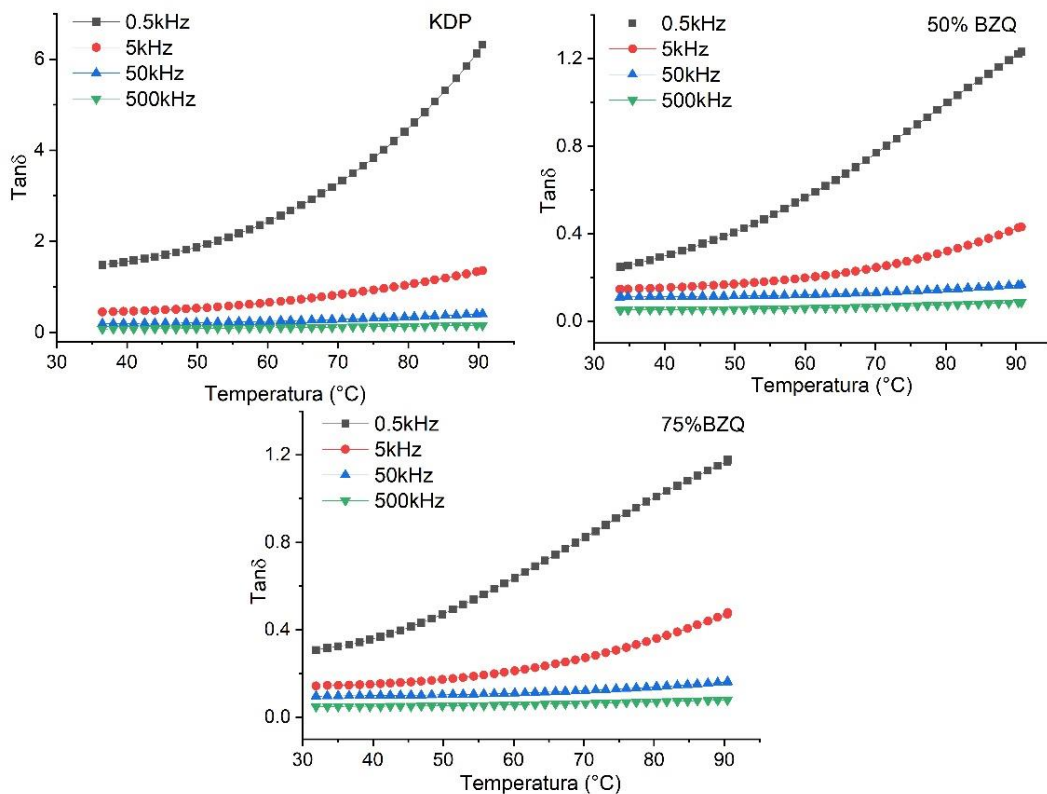


Figura 32 Dependencia de las pérdidas dieléctricas con la temperatura de KDP puro y los composites KDP/BZQ-M

Para apoyar la afirmación de que la BZQ obstruye las rutas de conducción iónica, los gráficos de σ_{ac} contra T para el KDP puro y KDP/BZQ-M se muestran en la Figura 33. Se puede ver que los valores de σ_{ac} aumentan con la temperatura y disminuyen con el aumento de la concentración de BZQ. El aumento de conductividad con el aumento de temperatura observado en el presente estudio es similar al observado por otros autores [129], [130]. La conductividad de KDP se determina por los defectos L y D generados térmicamente como se describió anteriormente, la BZQ se incorpora en cierta medida a la red de KDP creando enlaces de hidrógeno adicionales, ya que la conducción en KDP se debe principalmente a los aniones ($H_2PO_4^-$) y no los cationes K^+ [55], los enlaces de hidrógeno adicionales creados pueden reducir los defectos L-D y, por consiguiente, obstruir el movimiento de protones.

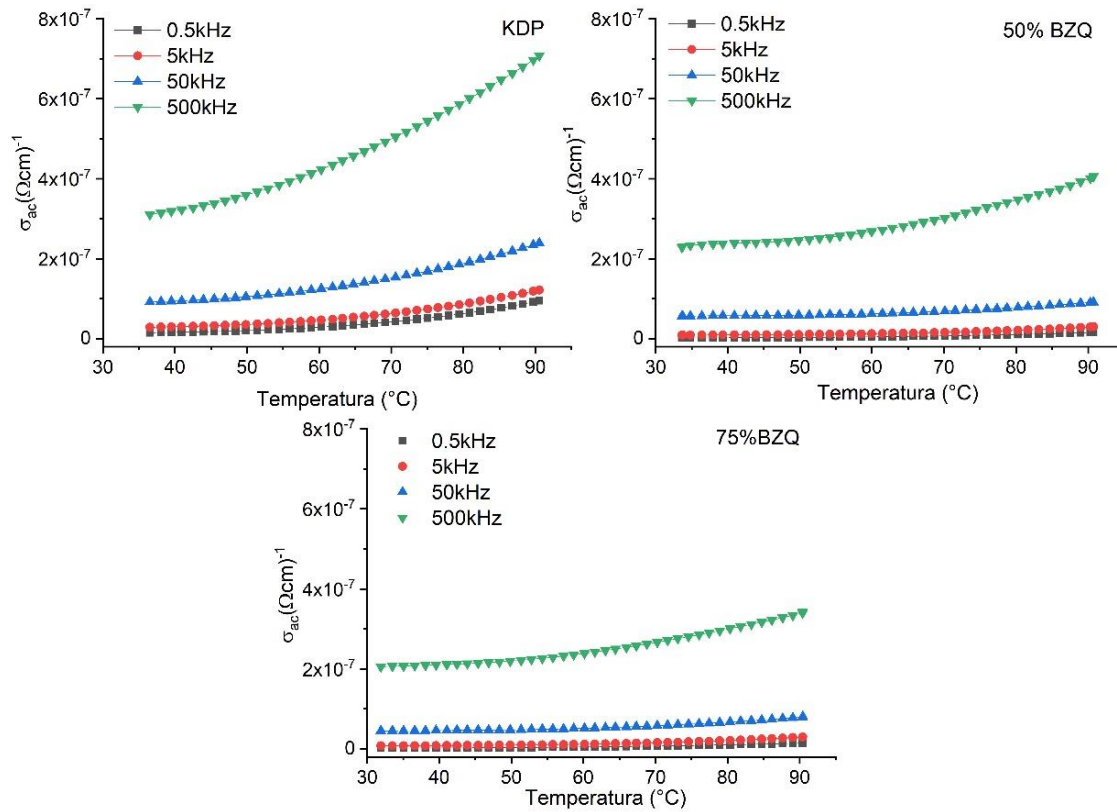


Figura 33 Dependencia de la conductividad AC con la temperatura de muestras KDP y KDP/BZQ-M.

De las gráficas de $\ln\sigma_{ac}$ vs $1/k_B T$ de la Figura 34 se detectaron dos pendientes diferentes, lo que significa diferentes energías de activación E_a para la conducción. La desviación de la linealidad indica que la contribución de iones aumenta a medida que T aumenta.

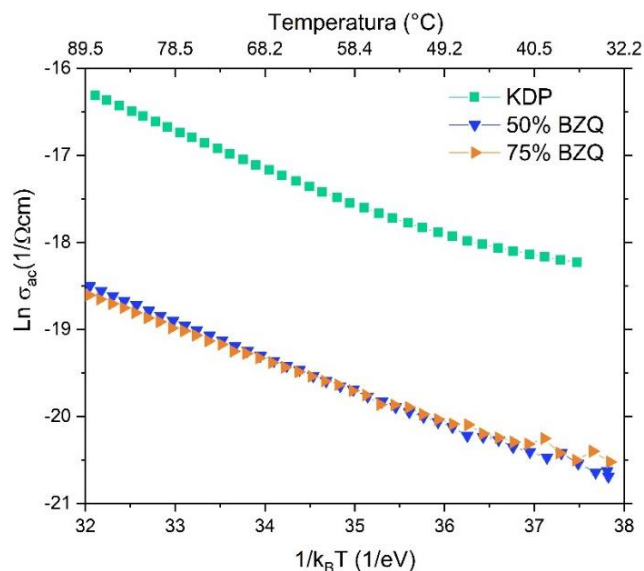


Figura 34 Gráfico para la obtención de las energías de activación del KDP y los compositos KDP/BZQ-M.

Los valores de E_a y σ_0 (el factor pre-exponencial) para KDP puro y KDP/BZQ-M se presentan en la Tabla 11. Los valores de E_a disminuyen con el aumento de la concentración de BZQ. Se ha reportado que la energía de activación en el orden de 0.1 eV – 1.0 eV se considera como salto de protones entre defectos de hidrógeno [128]. La energía de activación para la conductividad es entonces la energía de formación y migración de un par de iones más la energía para la formación y migración de defectos D-L [52]. La Tabla 12 muestra los valores reportados de E_a y σ_0 para KDP puro; aquí se puede ver que los valores de E_a son más altos para temperaturas más altas, como es el caso de este trabajo.

Tabla 11 Energías de activación para KDP puro y compositos KDP/BZQ-M.

% BZQ	T (°C)	E_a (eV)	$\sigma_0 (\Omega\text{cm})^{-1}$
0	90-63	0.415(2)	0.05(6)
50		0.408(2)	0.007(7)
75		0.175(8)	0.002(4)
0	48-36	0.185(5)	0.0

50	0.284(3)	0.0
75	0.27(2)	0.0

Tabla 12 Comparación de las energías de activación de KDP.

Autor	E_a (eV)	σ_0 (Ωcm) ⁻¹
O'Keeffe monocristal [52] < 100°C	0.55(1)	0.41(8)
Harris monocristal [53] < 100°C	0.53(2)	0.17(4)
Oliveira policristal [131] > 100°C	0.99	
Baranov policristal [132] > 100°C	0.82	0.000034

En el diagrama de Nyquist de impedancia de la Figura 35. La figura comprende dos regiones, la región de grano a una frecuencia más alta y la región de límite de grano a una frecuencia más baja, que se modela con el circuito equivalente que comprende dos circuitos R-CPE paralelos. El primer elemento consiste en una resistencia en serie con, la combinación en paralelo de una resistencia (R_p2) y un elemento de fase constante (CPE1), lo que a su vez está en serie con la combinación en paralelo de una resistencia (R_p2) y un elemento de fase constante (CPE2) (Figura 36). El elemento CPE explica la depresión observada de los semicírculos y también la geometría del electrodo no ideal. La impedancia de CPE es $Z_{CPE}=[Q(i\omega)^\alpha]^{-1}$, donde Q indica el valor de capacitancia del elemento CPE, y α es el grado de desviación con respecto al valor del capacitor puro, su valor es 1 para el capacitor puro y es cero para la resistencia pura [133], [134]. Los valores de las resistencias de los granos y fronteras de grano y las capacitancias de los granos y fronteras de grano se resumen en la Tabla 13 mediante el ajuste de los semicírculos en el programa Z-view.

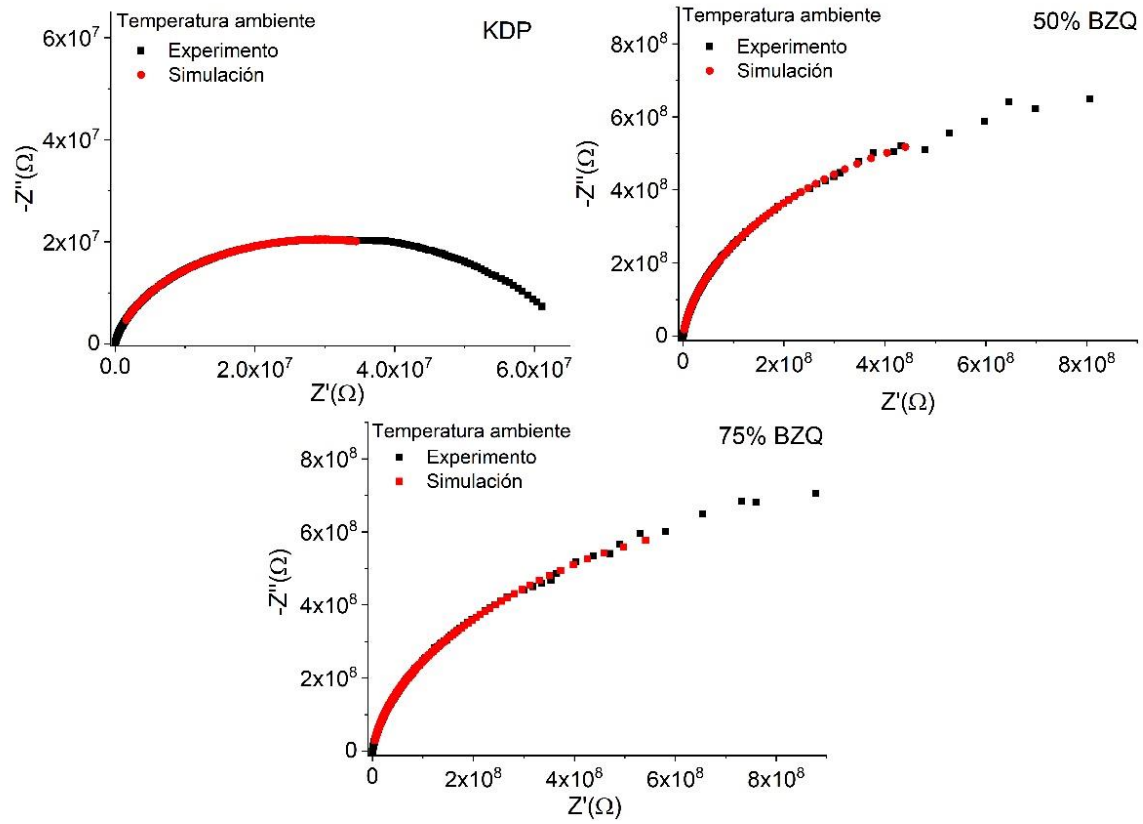


Figura 35 Ajuste de los datos de impedancia de los compositos KDP/BZQ-M

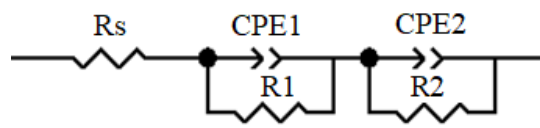


Figura 36 Circuito equivalente propuesto en el ajuste de los datos de impedancia de los compositos KDP/BZQ-M

Tabla 13 Parámetros ajustados del circuito equivalente

	CPE ₁ (F)	CPE ₂ (F)	f _{0,1} (Hz)	f _{0,2} (Hz)	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	α ₁	α ₂
0% BZQ	1.3x10 ⁻¹¹	6.3x10 ⁻¹²	337.5	1275	3.61x10 ⁷	1.98x10 ⁷	0.87	0.86
50% BZQ	5.69x10 ⁻¹²	6.71x10 ⁻¹²	29.91	72.21	9.35x10 ⁸	3.28x10 ⁸	1	0.88
75%BZQ	5.49x10 ⁻¹²	3.7x10 ⁻¹²	27.87	111.7	1.04x10 ⁹	3.85x10 ⁸	1	0.89

Se ilustra en la Figura 37 la variación de la permitividad dieléctrica a bajas temperatura para el KDP puro y los compositos KDP/BZQ-M. Para ambos porcentajes molares de los compositos se observa que T_c se recorre 2.32 grados a temperaturas más altas, dada la resolución del equipo este cambio es significativo, y es la evidencia contundente para confirmar la interacción del KDP con el BZQ.

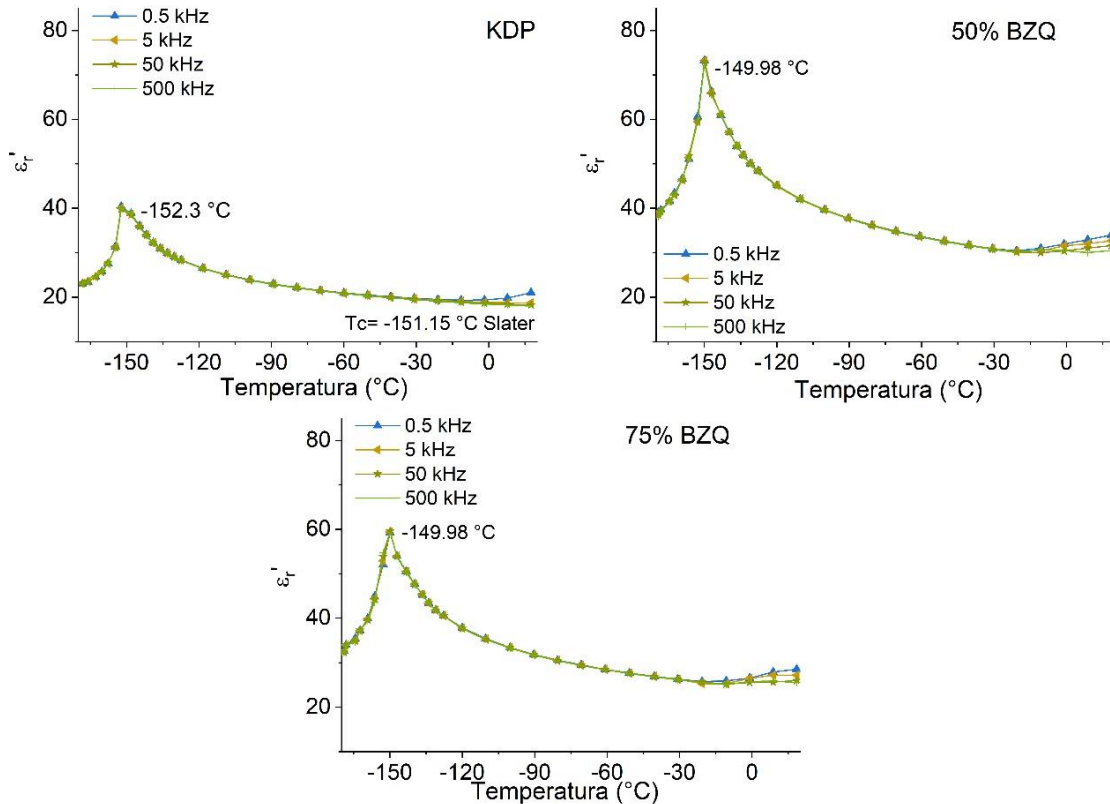


Figura 37 Dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura con de KDP y los compositos KDP/BZQ-M a baja temperatura

En la Figura 38 se ilustran las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura. Donde se observa el mismo comportamiento que a altas temperaturas donde a las -20 °C la temperatura hace que los dipolos empiecen a desfasarse con el campo eléctrico.

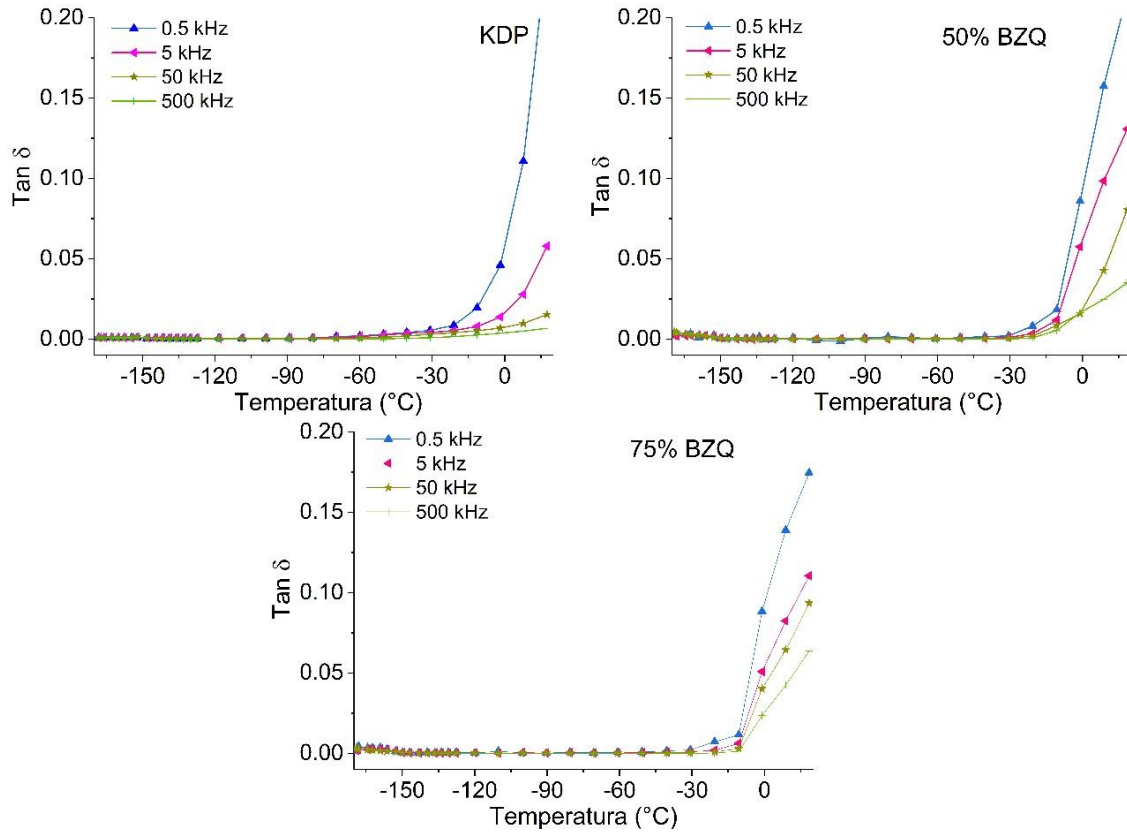


Figura 38 Dependencia de la temperatura con las pérdidas dieléctricas de KDP puro y los compositos KDP/BZQ-M a bajas temperaturas

En los gráficos de σ_{ac} versus T para el KDP puro y KDP/BZQ-M que se muestran en la Figura 39 de la que se reafirma que la conductividad está activada térmicamente.

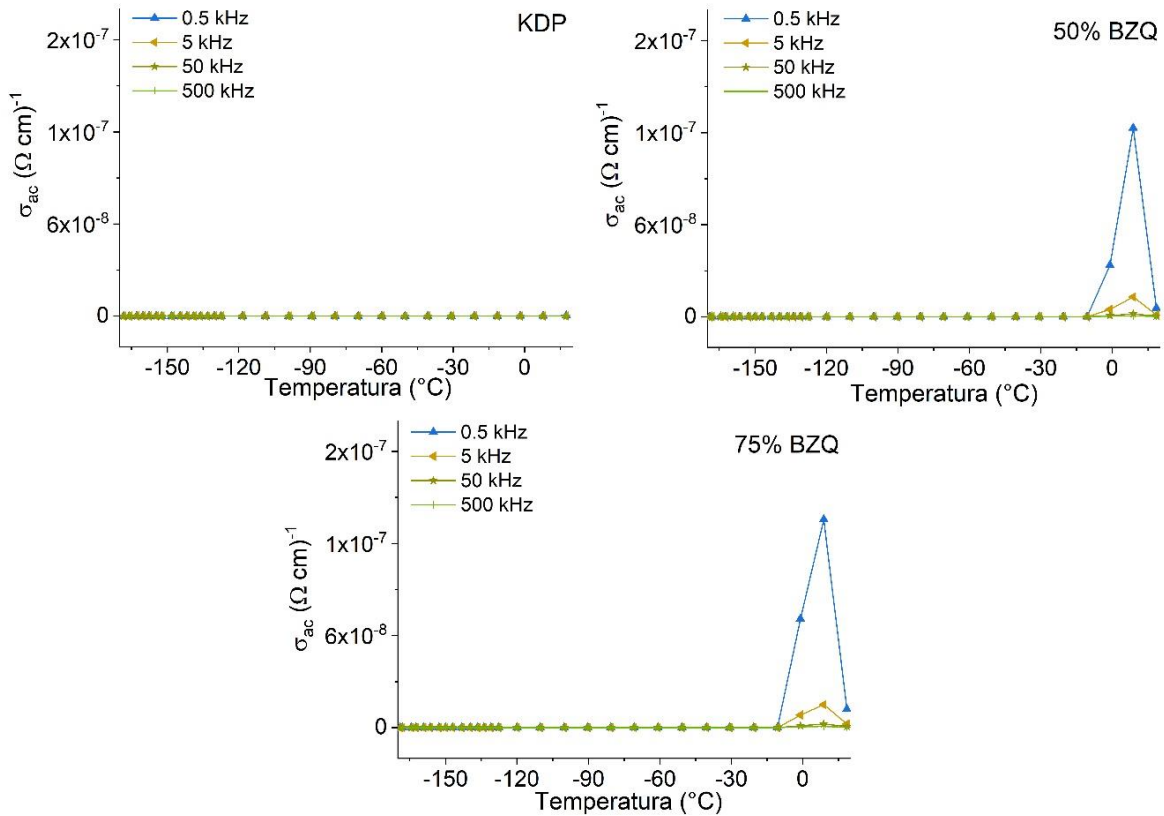


Figura 39 Dependencia de la temperatura con la conductividad AC de muestras KDP y KDP/BZQ-M a bajas temperaturas.

Debido a que la conductividad electrónica es baja en dieléctricos, la conductividad en AC puede relacionarse principalmente con la conductividad de protones. Esta afirmación se ve reforzada por el comportamiento de las muestras con la temperatura. Para evaluar esta contribución electrónica, se midió el comportamiento con corriente y voltaje a temperatura ambiente. En la Figura 40 se ilustran las gráficas de I-V del KDP y los composites donde se observa el diferente comportamiento en los composites que en el KDP.

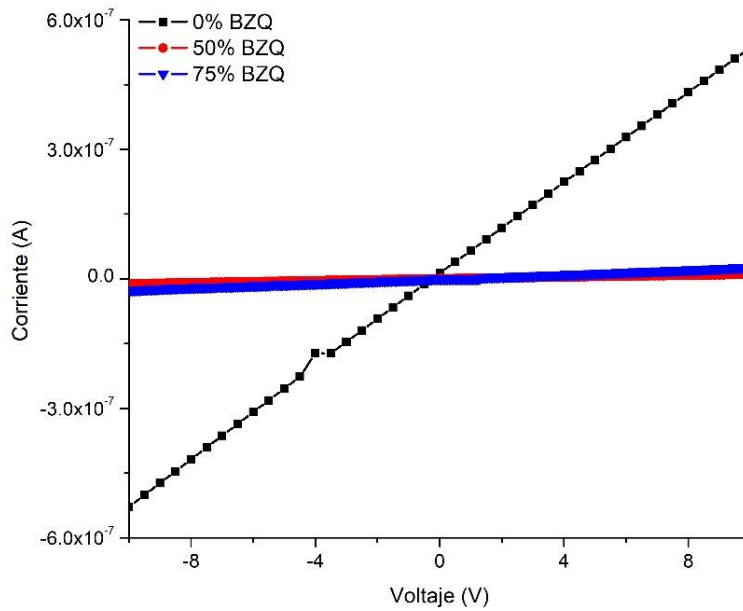


Figura 40 Comportamiento en corriente-voltaje de composites KDP/BZQ-M y KDP

A partir de los gráficos de I-V se determinó la conductividad que se muestra en la Figura 41 con la concentración de BZQ. Para una mayor concentración de BZQ, la conductividad de DC toma valores más altos, lo que significa que la adición de BZQ reduce la contribución de la conductividad de protones.

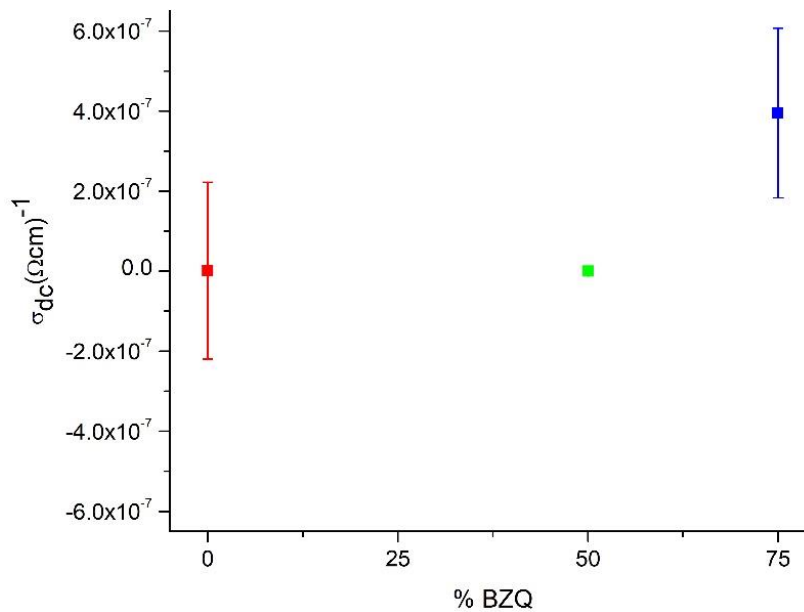


Figura 41 Conductividad en DC a temperatura ambiente del KDP y composites KDP/BZQ-M

3.1.6 Coeficiente piezoeléctrico efectivo

Los compositos KDP/BZQ-M cumplen con el criterio de primer y segundo armónico que se describe en la sección 2.1.5, por lo que se considera que el KDP no pierde sus propiedades piezoeléctricas al interactuar con el compuesto orgánico. Una comparación del coeficiente piezoeléctrico efectivo d_{eff} del KDP puro, KDP/BZQ-M y coeficientes reportados en monocristal se muestra en la Tabla 14. El d_{eff} del KDP puro es parecido al valor promedio para los dos coeficientes piezoeléctricos reportados en monocristal, lo que nos indica que las mediciones del d_{eff} por PFM son apropiadas para hacer el análisis de su comportamiento con la posible interacción con la BZQ. Se observó que los valores de d_{eff} disminuyen con el aumento del porcentaje molar de BZQ como se muestra en la Figura 42. Esta diferencia puede ser explicada a través de la suma de los d_{eff} ponderados con el porcentaje molar correspondiente a cada componente del composito, así como por un proceso de interacción del KDP y BZQ en el que se cambian las longitudes de los enlaces P-O que, como se explicó anteriormente, son responsables de la polarización total y, por lo tanto, disminuyen los coeficientes de d_{eff} . Este tipo de proceso ya se ha descrito en el dopaje de KDP con Mn [135], donde el dopaje reduce la longitud del enlace H-O que al final aumenta los coeficientes de d_{ij} .

Tabla 14 Valores de d_{eff} reportados y experimentales para compositos KDP/BZQ-M y KDP

Autor	d_{25} (pm/V)	d_{36} (pm/V)	d_{eff} (pm/V)
Gomes monocristal [135]	1.7(2)	21(2)	11.3(2)
0% BZQ*			14.7(3)
50% BZQ*			7.3(2)
75%BZQ*			3.9(1)

*Este trabajo

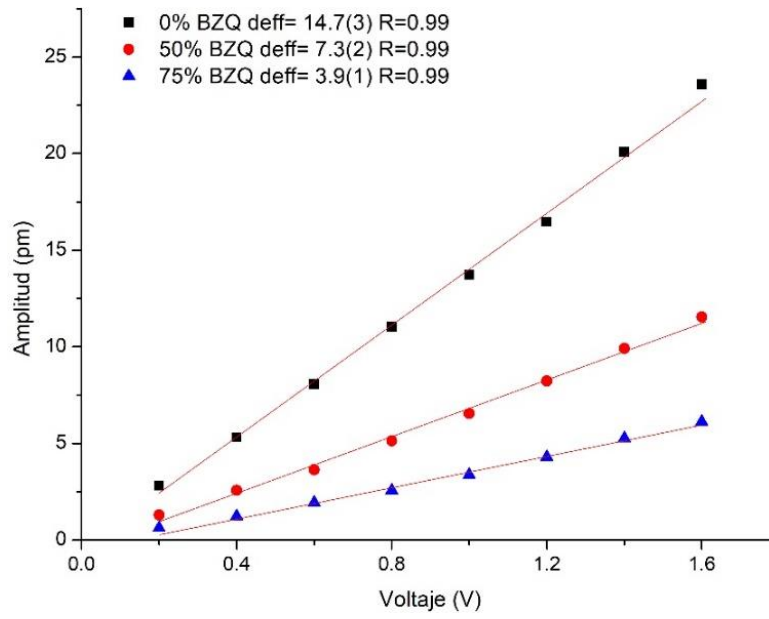


Figura 42 Gráficos para la obtención del d_{eff} en KDP y compositos KDP/BZQ-M

3.2 Resultados KDP/IMI

Los composites de KDP/IMI son incoloros, no presentaron ningún cambio aparente en color después de haber sido removidos de la atmósfera de nitrógeno.

3.2.1 Difracción de rayos X

Se realizó el estudio de DRX en polvos para identificar la estructura cristalina de las muestras. Los patrones de DRX de KDP puro, KDP/IMI e IMI puro, se muestran en la Figura 43, indexando los picos más intensos. Todos los picos de las muestras KDP/IMI se asignaron a la estructura tetragonal del KDP y a la estructura monoclinica del IMI, de acuerdo con los archivos PDF 01-084-0520 y 02-063-1532 respectivamente.

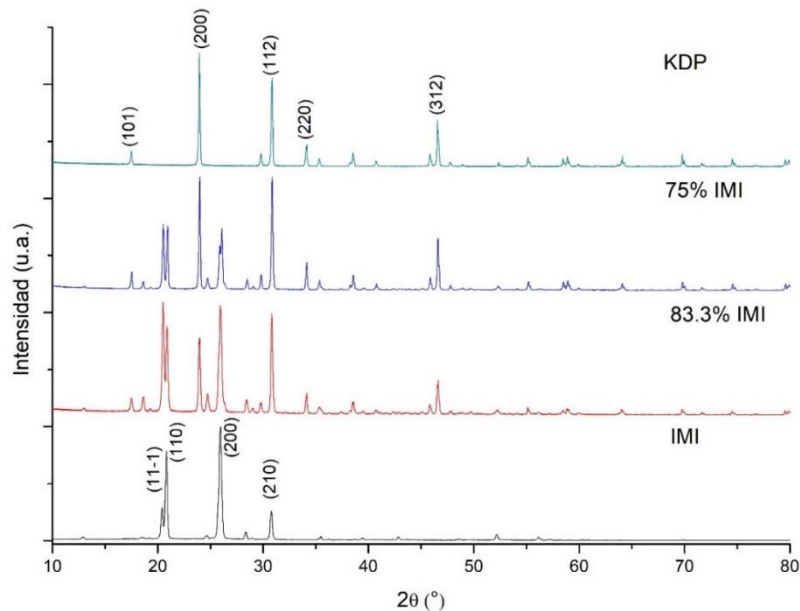


Figura 43 Comparación de los patrones de difracción de los composites KDP/IMI y los componentes puros.

La anchura a la altura media aumenta con el aumento del porcentaje molar de IMI. Los picos de difracción que mostraron un cambio significativo en el FWHM con respecto al KDP puro son el (101), (200) y (220).

El refinamiento de Rietveld se realizó para detectar variaciones en los parámetros de la celda unitaria debido a la interacción entre KDP e IMI. En la Tabla 15 se muestra un resumen de los principales resultados. Los valores finales del índice de acuerdo (R_{wp}) fueron $R_{wp} = 13.51, 11.10$ para (25/75%, 16.6/83.3%,) KDP/IMI respectivamente. Se detectaron pequeñas variaciones en los parámetros de celda; las muestras mantienen la misma estructura tetragonal que el KDP puro, donde el cambio más significativo para la relación molar de 75% IMI se produjo en el parámetro de celda a , mientras que, en 83.3% IMI se produjo en el parámetro de celda c .

Tabla 15 Refinamiento Rietveld de los parámetros de celda de la fase tetragonal del KDP y los compositos KDP/IMI

	a=b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	$\Delta a/a_i$ (%)	$\Delta c/c_i$ (%)	$\Delta V/V_i$ (%)
KDP Puro	7.4543(4)	6.974(5)	387.5(3)			
25%-75% KDP/IMI	7.4533(6)	6.9735(7)	387.3(1)	-0.0137	-0.0074	-0.0348
16.6%-83.3% KDP/IMI	7.4548(8)	6.9761(9)	387.6(1)	0.0061	0.0296	0.0418

3.2.1 Simulación de adsorción con dinámica molecular

Los planos de cristal que mostraron el mayor cambio en el FWHM en el estudio por DRX, se seleccionaron como superficie en la que la molécula se adsorbería. La Tabla 16 presenta la energía de adsorción total para las superficies de KDP, siendo la energía total más baja la del plano (101), lo que significa que es el plano más plausible energéticamente en el que podría ocurrir la interacción entre la molécula orgánica y el KDP, la Figura 44 ilustra la representación de la adsorción en el KDP.

Tabla 16 Resultados de la simulación de la energía de adsorción de IMI en superficies de KDP

Plano	Energía total (eV)
(101)	-4.4773
(200)	-4.4008
(220)	-3.4606

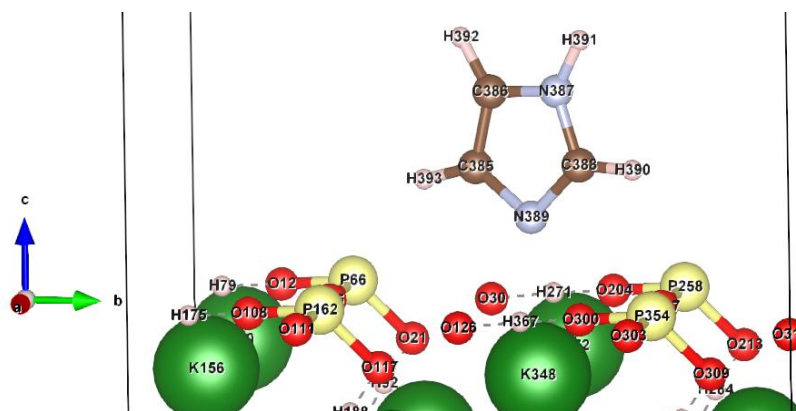


Figura 44 Representación de la adsorción de la molécula de IMI en la superficie (101) del KDP

3.2.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se realizó para detectar posibles cambios en la estructura local de KDP en los compositos. Los espectros Raman de KDP puro, KDP/IMI e IMI puro se muestran en la Figura 45. Los picos de las muestras de KDP/IMI se pueden asignar a la estructura tetragonal de KDP y la estructura monoclinica de BZQ. En la Tabla 17, la asignación se realizó con respecto al KDP tomado de [124] y IMI con respecto a [75], [136]. Los espectros de los compositos no muestran bandas adicionales. Las bandas correspondientes a los modos δ_s [PO_2 , $\text{P}(\text{OH})_2$], δ_τ [PO_2 , $\text{P}(\text{OH})_2$] y γ_ω $\text{P}(\text{OH})_2$ correspondientes al KDP bajan en intensidad, lo que indica una interacción del IMI con los fosfatos en el estructura del KDP.

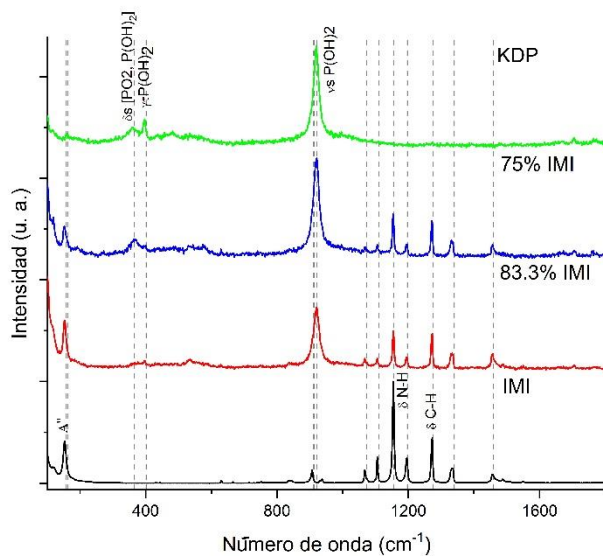


Figura 45 Comparación de espectros Raman de compositos KDP/IMI y componentes puros.

Tabla 17 Asignación de modos en compositos KDP/IMI

Número de onda (cm ⁻¹)			Asignación
KDP	75% IMI	83.3% IMI	
	152.15	153.27	IMI (A'')
158.88	167.39		KDP modos de red
359.88		354.94	KDP δ _s [PO ₂ , P(OH) ₂]
396.93	393.96	329.84	KDP γτ P(OH) ₂
482.27			KDP δτ [PO ₂ ,P(OH) ₂]
535.04			KDP γω P(OH) ₂
920.19	917.75	917.75	KDP vs P(OH) ₂
	1067.28	1067.28	IMI δ C-H
	1105.46	1105.46	IMI δ C-H

1153.75	1153.75	IMI δ N-H
1194.17	1194.17	IMI (A')
1271.65	1272.77	IMI δ C-H
1331.16	1333.40	IMI ν anillo (A')
1456.92	1456.92	IMI ν anillo (A')

δ doblado en el plano, s simétrico, γ doblado fuera del plano, τ torsión, ω cabeceo, ν estiramiento, (A') modos en el plano, (A'') modos fuera del plano.

3.2.4 Espectrometría de absorción

En la Figura 46 se muestra el espectro de reflectancia difusa de los compositos y los componentes puros. Se observa que los valores de reflectancia aumenta a medida que las longitudes de onda se incrementan. Además, se observa que los compositos toman el comportamiento de la IMI a longitudes de onda cortas

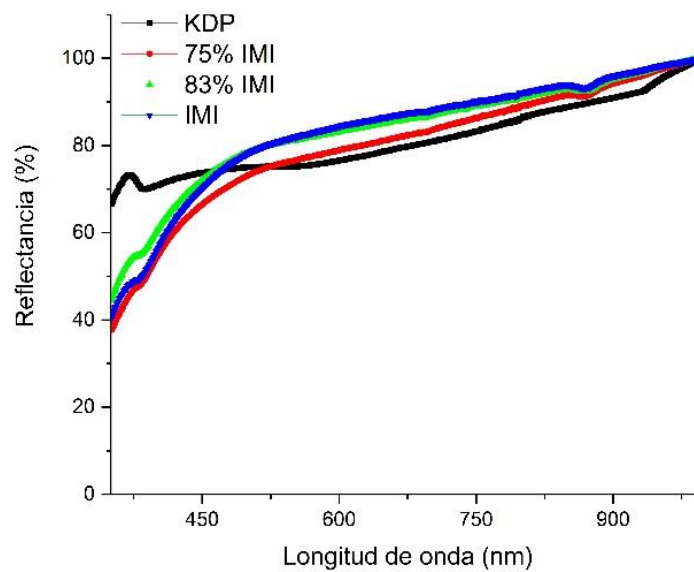


Figura 46 Espectro de reflectancia difusa de compositos KDP/IMI y componentes puros

En la Figura 47 se ilustran el espectro de absorción versus longitud de onda en los compositos, la banda de absorción de mayor intensidad se encuentra en el visible. Los compositos mostraron una fuerte y estable absorción en la región del violeta, el borde de absorción se encuentra en ~ 450 nm. además, no aparecen bandas de absorción nuevas por lo tanto no ocurren nuevas transiciones electrónicas.

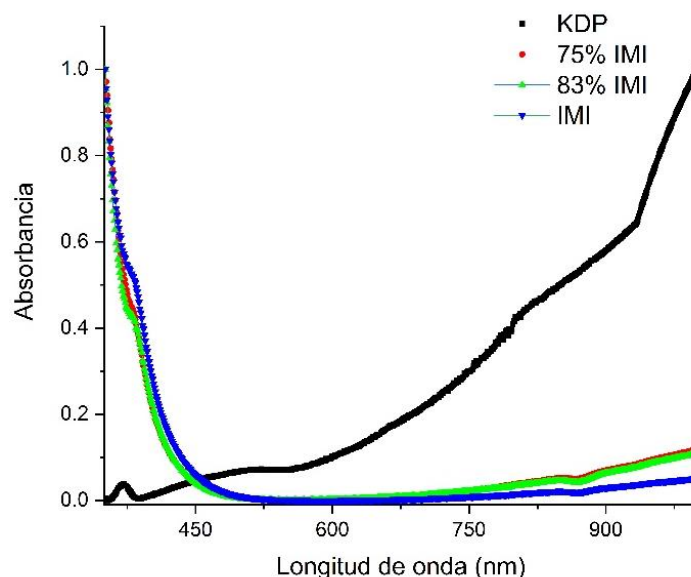


Figura 47 Espectro de absorbancia de compositos KDP/IMI y componentes puros

3.2.5 Obtención de propiedades dieléctricas en AC.

En el estudio dieléctrico a bajas temperaturas en la Figura 48 se ilustra la variación de la permitividad con la temperatura en el KDP con los dos electrodos utilizados, donde se puede ver que la permitividad tienen una discontinuidad en -152.3 °C en ambos contactos, la cual indica la temperatura de transición PE-FE. Esta temperatura está de acuerdo con lo reportado por Slater $T_c = -151.15$ °C [40]. En la gráfica de KDP con los contactos de aleación de metal se observa una segunda discontinuidad que puede ser atribuida al tipo de contactos, dado a que la única diferencia son el tipo de contactos

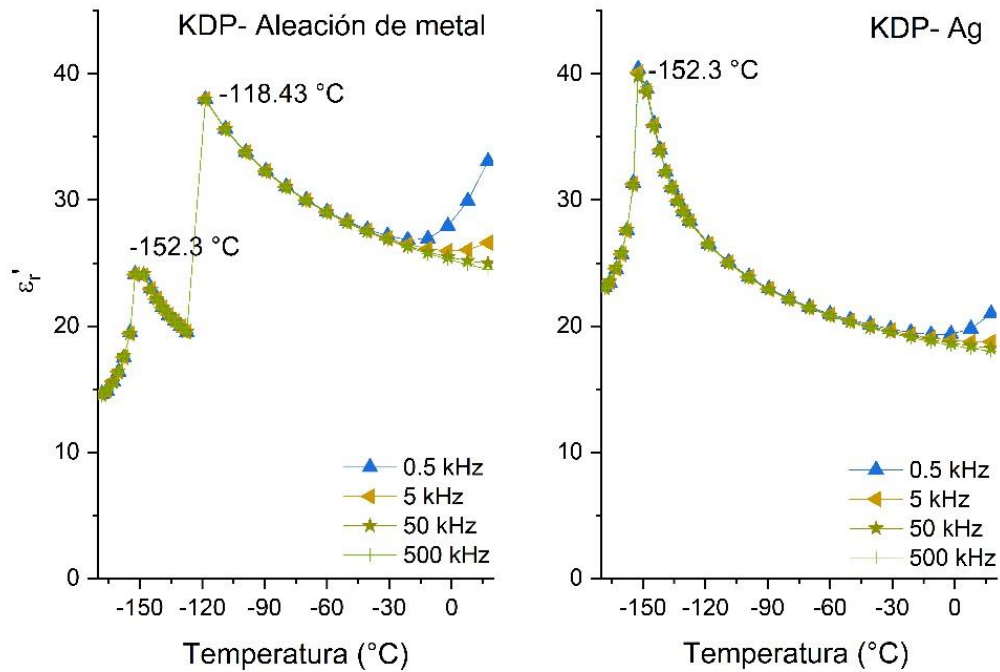


Figura 48 Dependencia de la permitividad con la temperatura de KDP y tipo de contactos eléctricos

Se ilustra en la Figura 49 la variación de la permitividad dieléctrica a baja temperatura en el KDP puro y los composites KDP/IMI. Para el composite con porcentaje molar de 75%IMI se observa que T_c se recorre 2.32 grados a temperaturas más altas, mientras que, para el composite con el porcentaje molar de 83%IMI se observa que T_c se recorre 4.16 grados a temperaturas más altas, debido a la resolución del equipo los cambios en T_c son significativos, y es la evidencia contundente para confirmar la interacción del KDP con el IMI, sin embargo, se observa una disminución en los valores de la permitividad. A partir de -40°C se observa como las frecuencias se separan y se puede ver que los valores de ϵ_r' aumentan con la temperatura y disminuyen con el aumento de la frecuencia.

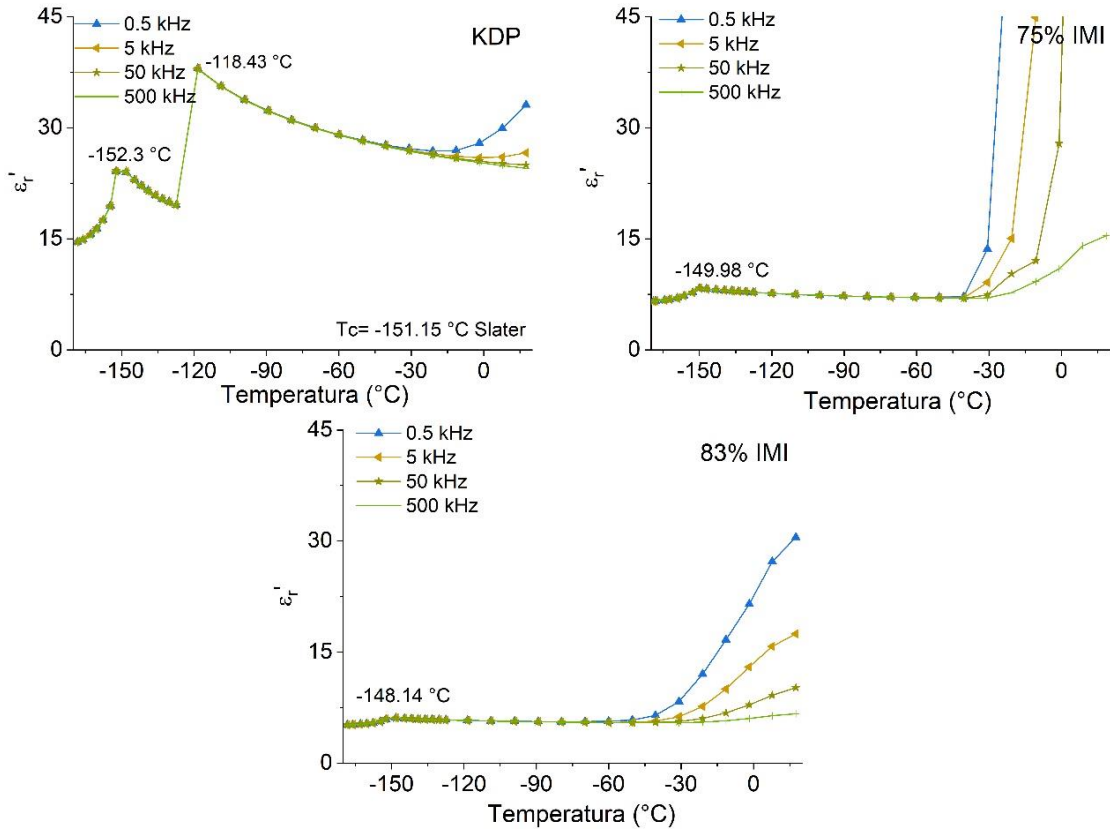


Figura 49 Dependencia de la permitividad con la temperatura del KDP y los composites KDP/IMI a baja temperatura

En la Figura 50 se ilustran las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura. A partir de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ las pérdidas dieléctricas aumentan rápidamente, para el composite con porcentaje molar de 75% IMI se observan mayores pérdidas, que pueden ser debidas a procesos de conducción.

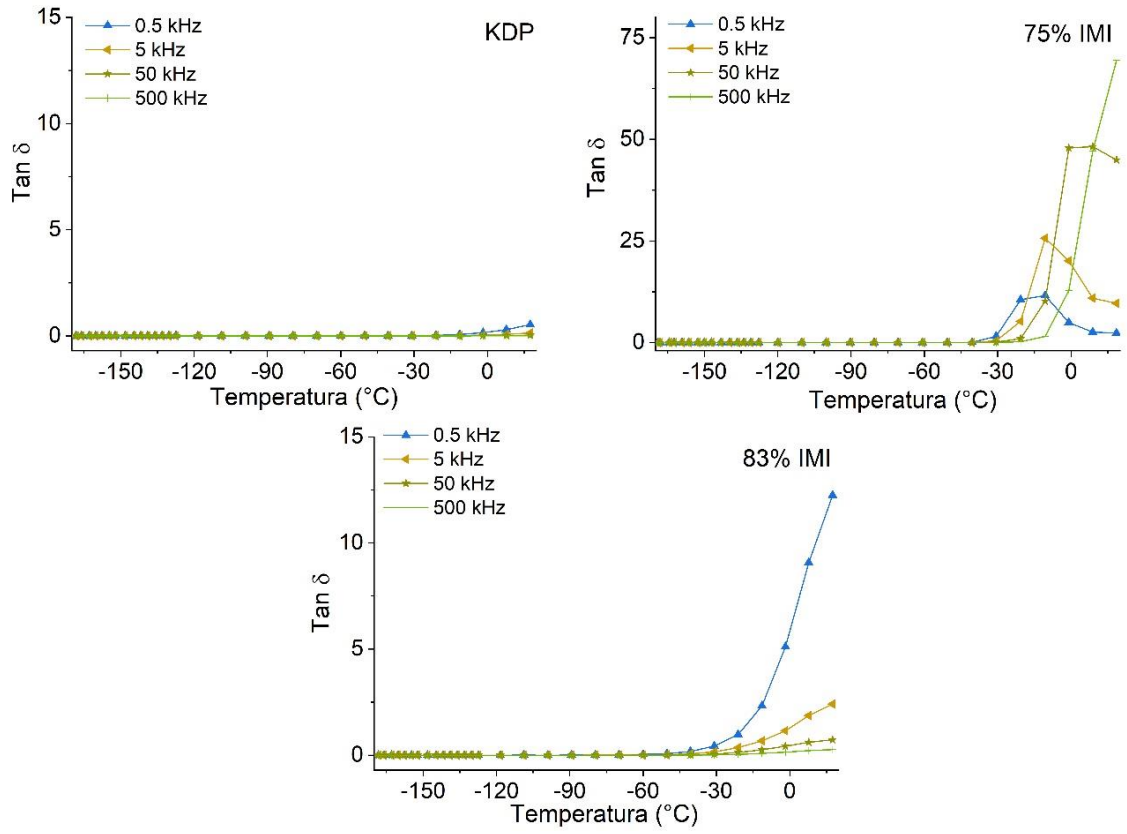


Figura 50 Dependencia de las pérdidas dieléctricas con la temperatura del KDP puro y los compositos KDP/IMI a bajas temperaturas

En los gráficos de σ_{ac} versus T para el KDP puro y KDP/IMI que se muestran en la Figura 51 se reafirma que la conductividad esta activada térmicamente y se observa que la σ_{ac} aumenta en los compositos. Es posible que sea debido a alguna corriente de fuga de la interfaz electrodo pastilla que se suma a la conductividad del KDP o a que dado a como la conductividad del imidazol también es protónica, está se suma a la conductividad del KDP formando caminos de conducción a través de los enlaces de hidrógeno.

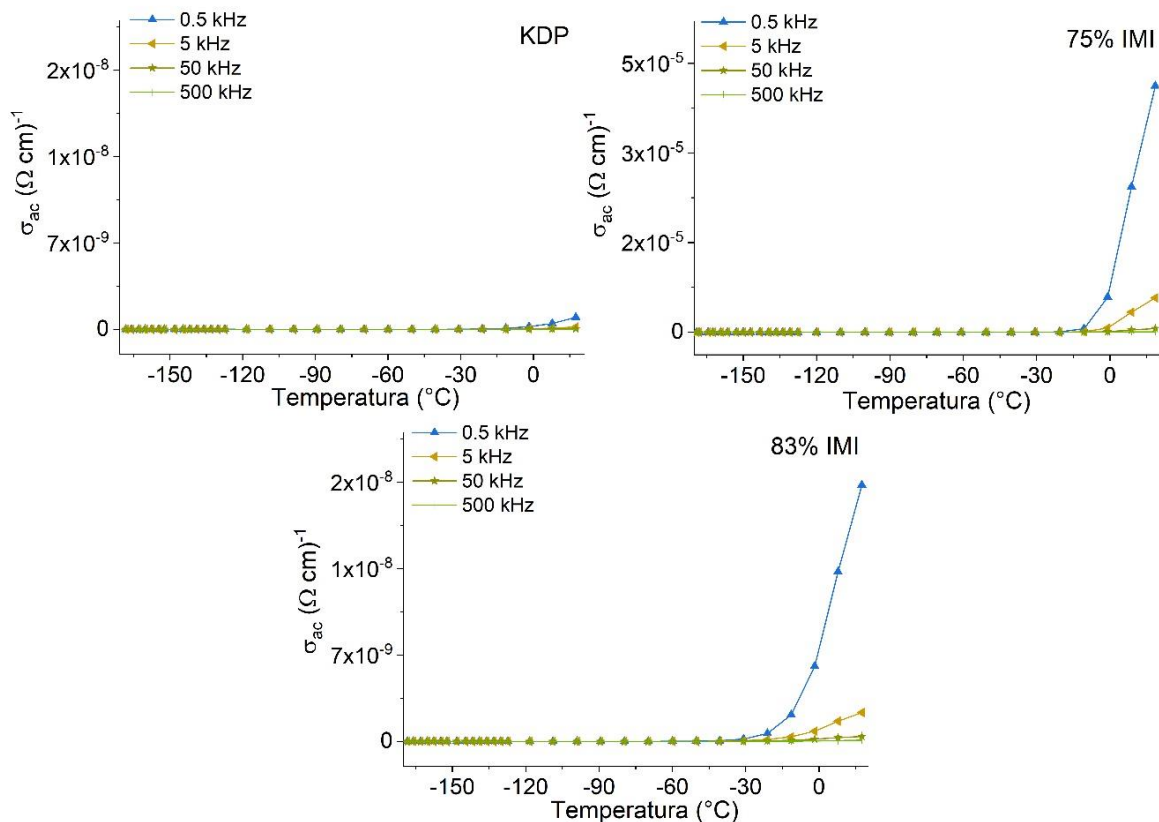


Figura 51 Dependencia de la conductividad AC con la temperatura de muestras KDP y KDP/IMI a bajas temperaturas.

3.2.6 Coeficiente piezoeléctrico

Los composites KDP/IMI cumplen con el criterio de primer y segundo armónico que se describe en la sección 2.1.5, por lo que se considera que el KDP no pierde sus propiedades piezoeléctricas al interactuar con el IMI. La comparación del coeficiente piezoeléctrico efectivo d_{eff} del KDP puro, KDP/IMI y coeficientes reportados se muestra en la Tabla 18. Se observó que los valores de d_{eff} disminuyen con el aumento del porcentaje molar de IMI como se muestra en la Figura 52. Este comportamiento podría explicarse por un proceso en el que el cristal orgánico interactúa por medio de enlaces de hidrógeno, aumentando algunas de las longitudes de los enlaces H-O en KDP y, por lo tanto, reduciendo las longitudes de los enlaces P-O cercanos que, como se explicó anteriormente, son responsables de una polarización total y, por lo tanto, disminuyen los coeficientes de d_{eff} . Este comportamiento no puede ser

explicado a través de la suma de los d_{eff} ponderados con el porcentaje molar correspondiente a cada componente del composito.

Tabla 18 Coeficiente piezoeléctrico efectivo para los compositos KDP/IMI

Autor	d_{25} (pm/V)	d_{36} (pm/V)	d_{eff} (pm/V)
0% IMI*			14.7(3)
75% IMI*			11.3(3)
83.3% IMI*			12.2(4)

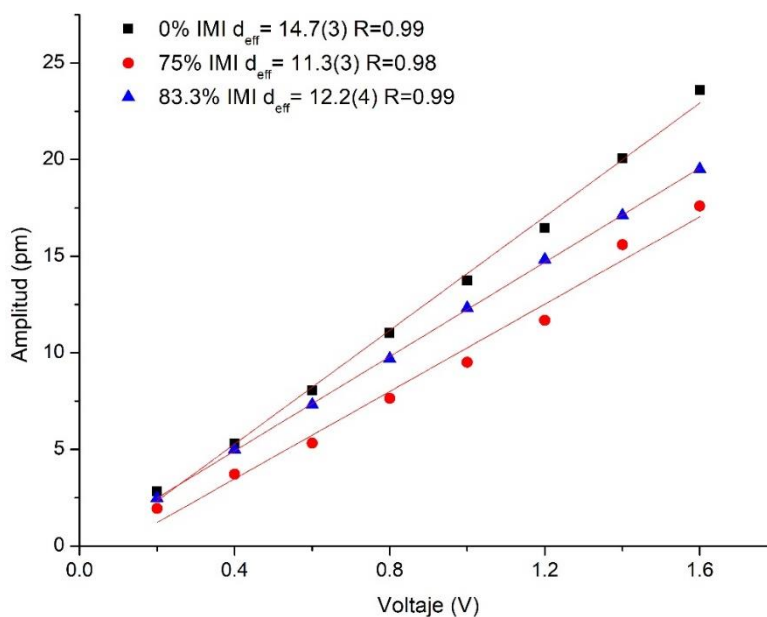


Figura 52 Gráficos para la obtención del d_{eff} en KDP y compositos KDP/IMI.

Capítulo 4 Conclusiones

4.1 Conclusiones KDP/BZQ

Los compositos $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (KDP/BZQ) se prepararon mediante molienda manual en dos concentraciones molares diferentes. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X en polvos (DRX) y espectroscopia Raman. Los datos de difracción de rayos X en polvos revelan dos fases correspondientes a KDP y BZQ. El refinamiento de Rietveld mostró cambios de volumen en la celda de KDP en compositos, en el composito de 50%BZQ el cambio fue de 0.1% y en el compositos de 75%BZQ el cambio fue de 0.05%. En busca de variaciones locales en la estructura mediante espectroscopia Raman, se identificaron nuevas bandas en los compositos, posiblemente correspondientes a nuevos enlaces de hidrógeno entre KDP y BZQ, dando una fuerte evidencia de la interacción. La permitividad y las pérdidas dieléctricas se midieron en función de la temperatura, revelando que los compuestos se comportan como un buen dieléctrico a temperaturas de 30-60°C y se transforman en un cristal iónico a medida que aumenta la temperatura. El mecanismo de conducción en KDP se debe al salto de protones entre las vacantes de hidrógeno, mientras que la energía de activación se reduce con el aumento de la concentración de BZQ en los compuestos. Con el estudio de la permitividad a bajas temperaturas se observó un cambio de 2.32° en la T_c de los compositos recorriéndose a altas temperaturas. Al analizar las propiedades piezoeléctricas de los compuestos, se observó una reducción de la d_{eff} , debida a la suma de los d_{eff} ponderados con el porcentaje molar correspondiente a cada componente del composito, así como por un proceso de interacción del KDP y BZQ en el que se cambian las longitudes de los enlaces P-O que, son responsables de la polarización total.

4.2 Conclusiones KDP/IMI

Los compositos $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ (KDP/IMI) se prepararon mediante molienda manual en dos concentraciones molares diferentes. La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X en polvos (DRX) y espectroscopia Raman. Los datos de DRX en polvos revelan dos fases correspondientes a KDP e IMI. El refinamiento de Rietveld mostró cambios de volumen en la celda de KDP en compositos, en el compositos de 75%IMI el cambio fue de -0.03%, y en el composito de 83%IMI el cambio fue de 0.04%. En busca de variaciones locales en la estructura con espectroscopia Raman, se identificaron los modos correspondientes a KDP e IMI. Con el estudio de las propiedades dieléctricas a bajas temperaturas se observó un cambio en la permitividad y en la T_c , el composito con porcentaje molar de 75%IMI se recorre 2.32 °C a temperaturas más altas, mientras que, el composito con el porcentaje molar de 83%IMI se observa que T_c se recorre 4.16 grados a temperaturas más altas. Las pérdidas dieléctricas a partir de -40 °C aumentan considerablemente debido a conducción. Al analizar las propiedades piezoeléctricas de los compuestos, se observó una reducción de la d_{eff} , debido a una posible reducción en las longitudes de los enlaces P-O que modifican la respuesta de polarización de KDP en presencia de IMI.

No se realizó una medición de la polarización espontánea debido a problemas técnicos, sin embargo, se determinó un cambio en la temperatura de Curie en ambos compositos, esto corrobora la interacción del KDP con los componentes orgánicos dado a que los cambios en las propiedades del KDP están directamente relacionados a la modificación de los enlaces de hidrógeno (mecanismos de orden-desorden). Se observó el mayor cambio en la temperatura de Curie en los compositos KDP/IMI respecto al KDP puro. En general se cumplieron los objetivos propuestos que permitieron determinar la interacción del KDP con el imidazol y con la p-benzoquinona.

Bibliografía.

- [1] E. J. Son, J. H. Kim, K. Kim, and C. B. Park, “Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 29, pp. 11179–11202, Jul. 2016.
- [2] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, “Hydrogen-bonded donor-acceptor compounds for organic ferroelectric materials,” *Chem. Commun.*, no. 23, pp. 2321–2329, 2007.
- [3] A. M. Lines, M E and Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 1977.
- [4] J. Valasek, “Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt,” *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 4, pp. 475–481, Apr. 1921.
- [5] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solid with Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*. San Diego, California: Elsevier Academic Press, 2004.
- [6] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*. Los Angeles, Ca: North-Holland, 1991.
- [7] J. Li, Y. Liu, Y. Zhang, H. L. Cai, and R. G. Xiong, “Molecular ferroelectrics: Where electronics meet biology,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 48, pp. 20786–20796, 2013.
- [8] H. D. Megaw, *Ferroelectricity in crystals*. London: London: Methuen & Co., Ltd., 1957.
- [9] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura, “Electronic ferroelectricity in a molecular crystal with large polarization directing antiparallel to ionic displacement,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 23, pp. 1–5, 2012.
- [10] G. Burns and F. H. Dacol, “Polarization in the cubic phase of BaTiO₃,” *Solid State Commun.*, vol. 42, no. 1, pp. 9–12, Apr. 1982.
- [11] H. Sachio and T. Yoshinori, “Organic ferroelectrics,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 357–366, 2008.
- [12] Y. Shiozaki, E. Nakamura, and T. Mitsui, Eds., *Inorganic Substances other than Oxides*, vol. 36B2. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [13] A. Stroppa, D. Di Sante, S. Horiuchi, Y. Tokura, D. Vanderbilt, and S. Picozzi,

- “Polar distortions in hydrogen-bonded organic ferroelectrics,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [14] Y. Tokura *et al.*, “Domain-wall dynamics in organic charge-transfer compounds with one-dimensional ferroelectricity,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 21, pp. 2405–2408, Nov. 1989.
- [15] J. K. Sanders, “Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. Von J.-M. Lehn. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995. 271 S., geb. 128.00 DM/Broschur 58.00 DM. - ISBN 3-527-29312-4/3-527-29311-6,” *Angew. Chemie*, vol. 107, no. 21, pp. 2617–2617, Nov. 1995.
- [16] N. Schultheiss and A. Newman, “Pharmaceutical Cocrystals and Their Physicochemical Properties,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 6, pp. 2950–2967, 2009.
- [17] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga, and Y. Tokura, “Proton dynamics and room-temperature ferroelectricity in anilate salts with a proton sponge,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 40, pp. 13382–13391, 2008.
- [18] S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, “Proton-displacive ferroelectricity in neutral cocrystals of anilic acids with phenazine,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 25, pp. 4421–4434, 2009.
- [19] J. Seliger, V. Žagar, T. Asaji, K. Gotoh, and H. Ishida, “ $A^{14}N$ nuclear quadrupole resonance study of phase transitions and molecular dynamics in hydrogen bonded organic antiferroelectrics 55DMBP-H₂ca and 1,5-NPD-H₂ca,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 20, pp. 9165–9172, 2011.
- [20] A. S. Tayi *et al.*, “Room-temperature ferroelectricity in supramolecular networks of charge-transfer complexes,” *Nature*, vol. 488, no. 7412, pp. 485–489, Aug. 2012.
- [21] T. Steiner, “The Hydrogen Bond in the Solid State,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 1, pp. 48–76, Jan. 2002.
- [22] M. C. Etter, “Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry,” *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 12, pp. 4601–4610, 1991.
- [23] V. Videnova-Adrabińska, “The hydrogen bond as a design element in crystal engineering. Two- and three-dimensional building blocks of crystal architecture,” *J. Mol. Struct.*, vol. 374, no. 1–3, pp. 199–222, 1996.

- [24] M. Tutughamiarso and M. Bolte, "A new polymorph and two pseudopolymorphs of pyrimethamine," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 67, no. 11, pp. o428–o434, Nov. 2011.
- [25] V. Gerhardt, M. Tutughamiarso, and M. Bolte, "Pseudopolymorphs of 2,6-diaminopyrimidin-4-one and 2-amino-6-methylpyrimidin-4-one: one or two tautomers present in the same crystal," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 67, no. 5, pp. o179–o187, May 2011.
- [26] S. Aitipamula *et al.*, "Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name?," vol. 12, p. 55, 2012.
- [27] X.-Q. Cai and Z. M. Jin, "A hydrogen-bonded three-component complex: bis(dicyclohexylammonium) 2,4-dichlorophenolate 2,4,6-trichlorophenolate 2,4-dichlorophenol," *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, vol. 70, no. 2, pp. 207–209, Feb. 2014.
- [28] M. Catti and G. Ivaldi, "Crystal structure of LiH_2PO_4 , structural topology and hydrogen bonding in the alkaline dihydrogen orthophosphate," *Zeitschrift für Krist. Bd*, vol. 146, pp. 215–226, 1977.
- [29] G. Duchateau, G. Geoffroy, A. Dyan, H. Piombini, and S. Guizard, "Electron-hole dynamics in normal and deuterated KH_2PO_4 illuminated by intense femtosecond laser pulses," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 83, no. 7, pp. 1–11, 2011.
- [30] C. S. Liu, N. Kioussis, S. G. Demos, and H. B. Radousky, "Electron- or Hole-Assisted Reactions of H Defects in Hydrogen-Bonded KDP," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 1, pp. 4–7, 2003.
- [31] C. Kittel, "Theory of antiferroelectric crystals," *Phys. Rev.*, vol. 82, p. 729, 1950.
- [32] E. C. Subbarao, "Ferroelectric and antiferroelectric materials," *Ferroelectrics*, vol. 5, no. 1, pp. 267–280, Jan. 1973.
- [33] S. B. Lang, "Piezoelectric and pyroelectric effects in the KDP-family," *Ferroelectrics*, vol. 71, no. 1, pp. 225–245, Jan. 1987.
- [34] K. H. Aso, R. Aso, R. R. Levitskii, B. M. Lisnii, and O. R. Baran, "Thermodynamics and dielectric properties of KH_2PO_4 , RbH_2PO_4 ," vol. 4, no. 3, pp. 523–552, 2001.

- [35] M. Meena and C. K. Mahadevan, "Growth and electrical characterization of L-arginine added KDP and ADP single crystals," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 166–172, 2008.
- [36] J. M. García-Ruiz, E. Diéguez, and A. Cintas, "On the growth of KDP and KDP:Ni single crystals by the gel technique," *Mat. Res. Bull.*, vol. 20, pp. 1157–1163, 1985.
- [37] N. Balamurugan and P. Ramasamy, "Investigation of the Growth Rate Formula and Bulk Laser Damage Threshold KDP Crystal Growth from Aqueous Solution by the Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) Method," *Cryst. Growth Des.*, vol. 6, no. 7, pp. 1642–1644, 2006.
- [38] S. A. De Vries *et al.*, "Surface atomic structure of kdp crystals in aqueous solution: An explanation of the growth shape," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 10, pp. 2229–2232, 1998.
- [39] National Center for Biotechnology Information, "Pub Chem Potassium phosphate, monobasic | KH₂PO₄ - PubChem," *CID 516951*. [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium_dihydrogen_phosphate#section=Top. [Accessed: 28-Jan-2019].
- [40] J. C. Slater, "Theory of the transition in KH₂PO₄," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 1, pp. 16–33, 1941.
- [41] T. Miyoshi, H. Mashiyama, T. Asahi, H. Kimura, and Y. Noda, "Single-crystal neutron structural analyses of potassium dihydrogen phosphate and potassium dideuterium phosphate," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 80, no. 4, pp. 1–10, 2011.
- [42] G. A. Samara, "The effects of deuteration on the static ferroelectric properties of KH₂PO₄ (KDP)," *Ferroelectrics*, vol. 5, pp. 25–37, 1973.
- [43] R. Blinc, "Order and disorder in ferroelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 301, no. 2004, pp. 3–8, 2004.
- [44] R. Blinc, "On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 13, no. 3–4, pp. 204–211, Jun. 1960.
- [45] S. A. de Vries *et al.*, "X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal surfaces," *J. Cryst. Growth*, vol. 205, no. 1–2, pp. 202–214, 1999.
- [46] G. M. Meyer, R. J. Nelmes, and C. Vettier, "A single-crystal neutron-diffraction study of the crystal structure of tetragonal KH₂PO₄ at high pressure (approximately

- 14 kbar),” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 13, no. 21, pp. 4035–4051, 1980.
- [47] J. E. Tibballs and R. J. Nelmes, “The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 , as a function of temperature and pressure?,” vol. 15, pp. 37–58, 1982.
- [48] T. Miyoshi, H. Mashiyama, T. Asahi, H. Kimura, and Y. Noda, “Single-crystal neutron structural analyses of potassium dihydrogen phosphate and potassium dideuterium phosphate,” Yamaguchi University, 2011.
- [49] Z. Nelmes, R.J. Tun and W. F. Kuhs, “A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP, and a users guide to their crystal structures,” *Ferroelectrics*, vol. 71, no. 1, pp. 125–141, 1987.
- [50] E. J. Murphy, “Conduction in Single Crystals of Ammonium Dihydrogen Phosphate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 9, pp. 2609–2614, Sep. 1964.
- [51] E. A. Schmidt, V H and Uehling, “Random Motion of Deuterons in KD_2PO_4 ,” *Phys. Rev.*, vol. 126, no. 2, pp. 447–455, 1962.
- [52] M. O’Keeffe and C. T. Perrino, “Proton conductivity in pure and doped KH_2PO_4 ,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 28, no. 2, pp. 211–218, 1967.
- [53] L. B. Harris and G. J. Vella, “Direct current conduction in ammonium and potassium dihydrogen phosphate,” *J. Chem. Phys.*, vol. 4550, pp. 4550–4557, 1973.
- [54] T. H. Freeda and C. Mahadevan, “Electrical conductivity measurements on gel grown KDP crystals added with some ammonium compounds,” *Bull. Mater Sci*, vol. 23, no. 4, pp. 335–340, 2000.
- [55] M. Priya, C. M. Padma, T. H. Freeda, C. Mahadevan, and C. Balasingh, “Electrical conductivity measurements on gel grown KDP crystals added with urea and thiourea,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 5, pp. 511–514, 2001.
- [56] W. P. Mason, “The Elastic, Piezoelectric, and Dielectric constants of Potassium Dihydrogen Phosphate and Ammonium Dihydrogen Phosphate.,” *Phys. Rev.*, vol. 69, no. 5 and 6, pp. 173–194, 1946.
- [57] A. L. Kholkin, N. A. Pertsev, and A. V. Goltsev, “Piezoelectricity and crystal symmetry,” in *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, A. Safari and E. K. Akdogan, Eds. Springer Science+Business Media, 2008, pp. 17–38.
- [58] W. Kaminsky, E. Haussühl, L. D. Bastin, J. Anand Subramony, and B. Kahr, “Correlation of KH_2PO_4 hillock chirality with absolute structure,” *J. Cryst. Growth*,

- vol. 234, no. 2–3, pp. 523–528, 2002.
- [59] A. Matsuda, T. and Ryuji, “Dielectric and piezoelectric KDP 1974,” *J. Phys. Soc.*, vol. 36, no. 3, pp. 765–769, 1974.
- [60] S. Patai, *Quinonoid Compounds: Vol. 2 (1974)*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 1974.
- [61] V. Barone, R. Improta, G. Morelli, and F. Santoro, “UV-vis spectra of p-benzoquinone anion radical in solution by a TD-DFT/PCM approach,” *Theor. Chem. Acc.*, vol. 118, no. 1, pp. 143–148, 2007.
- [62] F. Yang, Q. K. Liu, D. Wu, A. Y. Li, and Y. Bin Dong, “P-Benzoquinone adsorption-separation, sensing and its photoinduced transformation within a robust Cd(II)-MOF in a SC-SC fashion,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 35, pp. 7443–7446, 2015.
- [63] A. Pawlukoj, “Inelastic neutron scattering (INS) studies on low frequency vibrations of 1,4-benzoquinone,” vol. 346, no. September, pp. 112–116, 2001.
- [64] J. Trotter, “p-Benzoquinone: mean-plane Fourier,” *Acta Cryst.*, vol. 14, pp. 553–554, 1961.
- [65] M. Davies and F. E. Pritchard, “Vibrational Frequency Assignment and Molecular Structure of p-Benzoquinone,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 59, p. 1248, 1963.
- [66] C. G. Zhan and S. Iwata, “Ab initio MO and density functional studies on the vibrational spectra of 1,4-benzoquinone, and its anion and dianion,” *Chem. Phys.*, vol. 230, no. 1, pp. 45–56, 1998.
- [67] M. Nonella, “Structures and Vibrational Spectra of p -Benzoquinone in Different Oxidation and Protonation States: A Density Functional Study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 7, pp. 1235–1246, 1997.
- [68] K. Palmo, L. Pietila, M. B., K. A., and S. F., “Raman Scattering from p-Benzoquinone,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 100, pp. 368–376, 1983.
- [69] T. M. Dunn and A. H. Francis, “The ground state fundamentals of p-benzoquinone and p-benzoquinone-d4,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 50, no. 1–3, pp. 1–13, 1974.
- [70] H. Huber and G. Wright, “The electrical polarization of 1,4-benzoquinone and related substances substances,” *Can. J. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 1446–1455, 1964.
- [71] E. Charney, “The Dipole Moment of p-Benzoquinone : Electro-optic Birefringence,”

- J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 578–580, 1961.
- [72] J. M. Hollas, “A high resolution investigation of the visible absorption spectrum of p-benzoquinone-H4 and -D4,” *Spectrochim. Acta*, vol. 20, pp. 1563–1601, 1964.
- [73] H. Görner, “Photoreduction of p-Benzoquinones: Effects of Alcohols and Amines on the Intermediates and Reactivities in Solution¶,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 78, no. 5, p. 440, 2004.
- [74] D. Dougherty and S. P. McGlynn, “Photoelectron Spectroscopy of Carbonyls. 1,4-Benzoquinones,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 10, pp. 3234–3239, 1977.
- [75] B. H. Loo, Y. Tse, K. Parsons, C. Adelman, A. El-Hage, and Y. G. Lee, “Surface-enhanced Raman spectroscopy of imidazole adsorbed on electrode and colloidal surfaces of Cu, Ag, and Au,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 37, no. 1–3, pp. 299–304, 2006.
- [76] D. Paliwoda, K. F. Dziubek, and A. Katrusiak, “Imidazole hidden polar phase,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, no. 9, pp. 4302–4305, 2012.
- [77] H. A. BARKER, R. D. SMYTH, H. WEISSBACH, J. I. TOOHEY, J. N. LADD, and B. E. VOLCANI, “Isolation and properties of crystalline cobamide coenzymes containing benzimidazole or 5, 6-dimethylbenzimidazole.,” *J. Biol. Chem.*, vol. 235, pp. 480–8, Feb. 1960.
- [78] M. Freemantle, *An Introduction to ionic liquids*. RSC Pub, 2010.
- [79] A. Bhatnagar, P. K. Sharma, and N. Kumar, “A Review on ‘ Imidazoles ’ : Their Chemistry and Pharmacological Potentials,” vol. 3, no. 1, pp. 268–282, 2011.
- [80] U. Domańska, A. Pobudkowska, and M. Rogalski, “Solubility of imidazoles, benzimidazoles, and phenylimidazoles in dichloromethane, 1-chlorobutane, toluene, and 2-nitrotoluene,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 4, pp. 1082–1090, 2004.
- [81] S. Horiuchi *et al.*, “Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles,” *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 1306–1308, 2012.
- [82] S. Martinez-Carrera, “The crystal structure of imidazole at –150°C,” *Acta Crystallogr.*, vol. 20, no. 6, pp. 783–789, 1966.
- [83] B. Craven, R. McMullan, J. Bell, and H. Freeman, “The Crystal Structure of Imidazole by Neutron Diffraction at 20°C and -150 ° C,” *Acta Cryst.*, vol. B33, pp. 2585–2589, 1977.

- [84] A. Chawla, A. Sharma, and A. Kumar, "Review : A convenient approach for the synthesis of imidazole derivatives using microwaves," *Sch. Res. Libr.*, vol. 4, no. 1, pp. 116–140, 2012.
- [85] N. A. Abood and B. A. Saeed, "Structures and vibrational Frequencies of Imidazole , benzimidazole and its 2-alkyl Derivatives determined by DFT Calculations," vol. 30, no. 1, pp. 119–131, 2012.
- [86] L. Colombo, K. Furić, and D. Kirin, "Hydrogen-bond vibrations in the external Raman spectrum of imidazole single crystals," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 39, no. 2, pp. 217–226, 1971.
- [87] L. Colombo, P. Bleckmann, B. Schrader, R. Schneider, and T. Plesser, "Calculation of normal vibrations and intra- and intermolecular force constants in crystalline imidazole," *J. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 8, pp. 3270–3278, 1974.
- [88] A. Kawada, A. R. McGhie, and M. M. Labes, "Protonic conductivity in imidazole single crystal," *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 6, pp. 3121–3125, 1970.
- [89] L. Serrano-Andrés, M. P. Fülcher, B. O. Roos, and M. Merchán, "Theoretical Study of the Electronic Spectrum of Imidazole," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 16, pp. 6484–6491, 2002.
- [90] M. Vashista and S. Paul, "Correlation between full width at half maximum (FWHM) of XRD peak with residual stress on ground surfaces," *Philos. Mag.*, vol. 92, no. 33, pp. 4194–4204, 2012.
- [91] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [92] B. D. Cullity, "Diffraction I: Directions of diffracted beams," in *Elements of X-ray diffraction*, 2nd ed., USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, pp. 81–99.
- [93] B. Fultz and J. Howe, "Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer," in *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Berlin/Heidelberg: Springer, 2013, pp. 1–58.
- [94] R. A. Young, *The Rietveld method*, Young, R. New York, USA: Oxford University Press, 2002.
- [95] F. Cruz-Gandarilla, J. Cabanas-Moreno, and M. Ortega-Avilés, *Aplicaciones de la*

- difracción de Rayos X a materiales policristalinos.*, no. March 2015. México: Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C., 2005.
- [96] B. H. Toby, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?," *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 01, pp. 67–70, 2008.
- [97] T. Van Bolhuis, F Kiers, "Refinement of the Crystal Structure of p-Benzoquinone at -160°C," *Acta Cryst.*, vol. B34, pp. 1015–1016, 1978.
- [98] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. Weinheim, Germany: VCH, 1995.
- [99] M. Reichenbacher and J. Popp, "Vibrational Spectroscopy," in *Challenges in Molecular Structure Determination*, vol. 9783642243, Springer, 2011, pp. 63–143.
- [100] R. S. Mulliken, "Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 11, pp. 1997–2011, Nov. 1955.
- [101] D. Tuschel, "Practical group theory and Raman spectroscopy, Part I: Normal vibrational modes," *Spectroscopy*, vol. 29, no. 2, p. 14, 2014.
- [102] J. H. Parker, D. W. Feldman, and A. M., "Raman scattering by Silicon and Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 155, no. 3, pp. 712–714, 1967.
- [103] A. Kerr, H. Rafuse, G. Sparkes, J. Hinchey, and H. Sandeman, "Visible/Infrared Spectroscopy (Virs) As a Research Tool in Economic Geology: Background and Pilot Studies From Newfoundland and Labrador," *Geol. Surv. Rep.*, vol. 11, pp. 145–166, 2011.
- [104] R. N. Clark, "Reflectance spectra," in *Rock physics & phase relations. A handbook of physical constants.*, First., T. J. Ahrens, Ed. Washington: American Geophysical Union, 1995, pp. 178–189.
- [105] M. Baranowski, S. L. Morgan, J. N. McCutcheon, M. N. Simcock, M. L. Myrick, and H. Brooke, "The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 140–165, 2011.
- [106] H. G. Hecht, "The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra," *J. Res. NBS A Phys. Ch.*, vol. 80, no. 4, pp. 567–583, 1976.
- [107] D. H. MAASS, "An Introduction to Ultraviolet Spectroscopy with Problems," *An Introd. to Spectrosc. Methods Identif. Org. Compd.*, pp. 93–139, Jan. 1973.
- [108] A. Knowles, "Absorption spectrometry," in *Practical Absorption Spectrometry*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1984, pp. 1–21.

- [109] M. Sebastian, “Measurement of Microwave Dielectric properties and factors affecting them,” in *Dielectric Materials for Wireless Communications*, Elsevier Science, 2008, pp. 11–47.
- [110] S. Demirezen, A. Kaya, S. A. Yerişkin, M. Balbaşı, and I. Uslu, “Frequency and voltage dependent profile of dielectric properties, electric modulus and ac electrical conductivity in the PrBaCoO nanofiber capacitors,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 180–185, 2016.
- [111] I. N. Evdokimov and A. P. Losev, “Electrical conductivity and dielectric properties of solid asphaltenes,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 7, pp. 3959–3969, 2010.
- [112] S. Kim *et al.*, “PubChem Substance and Compound databases,” *Nucleic Acids Res.*, vol. 44, no. D1, pp. D1202–D1213, Jan. 2016.
- [113] A. Acton, *Heavy Metals—Advances in Research and Application*. Atlanta, Georgia: Scholarly editions, 2013.
- [114] J. Curie and P. Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées,” *Bull. la Société minéralogique Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 2018.
- [115] G. Lippmann, “Principe de la conservation de l’électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques,” *J. Phys. Theor. Appl*, vol. 10, no. 1, pp. 381–394, 1881.
- [116] P. Dineva, D. Gross, R. Muller, and T. Rangelov, “Piezoelectric Materials,” in *Dynamic Fracture of Piezoelectric Materials*, Canada: Springer International Publishing Switzerland, 2014, pp. 212–249.
- [117] G. Mayergoyz, I Bertotti, “Hysteresis in Piezoelectric and Ferroelectric Materials,” in *The Science of Hysteresis*, vol. 3, D. Damjanovic, Ed. Elsevier Inc., 2005, pp. 337–465.
- [118] C. I. Enriquez-Flores, J. J. Gervacio-Arciniega, E. Cruz-Valeriano, P. De Urquijo-Ventura, B. J. Gutierrez-Salazar, and F. J. Espinoza-Beltran, “Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 49, 2012.
- [119] D. Denning, J. Guyonnet, and B. J. Rodriguez, “Applications of piezoresponse force microscopy in materials research: from inorganic ferroelectrics to biopiezoelectrics

- and beyond,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, no. 1, pp. 46–70, 2015.
- [120] J. Yu *et al.*, “Quadratic electromechanical strain in silicon investigated by scanning probe microscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 15, 2018.
- [121] M. C. Ramírez-Camacho *et al.*, “Room temperature ferromagnetism and ferroelectricity in strained multiferroic BiFeO₃ thin films on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si substrates,” *Acta Mater.*, vol. 128, no. February, pp. 451–464, 2017.
- [122] Accelrys: Materials Studio is a Software Environment for Molecular Modeling, “Dassault Systèmes BIOVIA,” *Discovery*. 2009.
- [123] D. J. Carter, A. L. Rohl, and J. D. Gale, “Ab Initio Simulations of the (101) Surfaces of Potassium Dihydrogenphosphate (KDP),” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 2, no. 3, pp. 797–800, 2006.
- [124] H. Ettoumi, Y. Gao, M. Toumi, and T. Mhiri, “Thermal analysis, Raman spectroscopy and complex impedance analysis of Cu²⁺-doped KDP,” *Ionics (Kiel)*, vol. 19, no. 7, pp. 1067–1075, 2013.
- [125] S. J. Grabowski, *Hydrogen Bonding - New Insights*. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2006.
- [126] J. Park *et al.*, “Related content Dielectric Properties of Lossy KH₂PO₄ Crystals temperatures,” 1981.
- [127] M. Anis, D. A. Hakeem, and G. G. Muley, “Optical and dielectric studies of KH₂PO₄ crystal influenced by organic ligand of citric acid and L-valine: A single crystal growth and comparative study,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 645–650, 2016.
- [128] R. H. Chen, C. C. Yen, C. S. Shern, and T. Fukami, “Impedance spectroscopy and dielectric analysis in KH₂PO₄ single crystal,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 33–34, pp. 2857–2864, 2006.
- [129] M. U. Prince and S. Perumal, “Electrical properties of allyl thiourea doped KDP single crystals,” *Arch. Appl. Sci. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 508–512, 2012.
- [130] S. Goma, C. M. Padma, and C. K. Mahadevan, “Dielectric parameters of KDP single crystals added with urea,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3701–3705, 2006.
- [131] E. J. L. Oliveira, A. L. Damasceno, O. de Oliveira, J. Schouler, “Complex impedance study of KDP protonic conductivity,” *Mat. Res. Bull.*, vol. 21, pp. 877–

885, 1986.

- [132] V. P. Baranov, A. I. Khiznichenko and L. A. Shuvalov, "High temperature phase transitions and proton conductivity in some kdp-family crystals," *Ferroelectrics*, vol. 100, pp. 135–141, 1989.
- [133] N. Hannachi, K. Guidara, and F. Hlel, "Electrical properties, equivalent circuit, and dielectric relaxation studies on [(C₃H₇)₄N]₂Cd₂Cl₆ polycrystalline," *Ionics (Kiel)*, vol. 17, no. 5, pp. 463–471, 2011.
- [134] J. H. Joshi, D. K. Kanchan, M. J. Joshi, H. O. Jethva, and K. D. Parikh, "Dielectric relaxation, complex impedance and modulus spectroscopic studies of mix phase rod like cobalt sulfide nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 93, pp. 63–73, 2017.
- [135] E. J. L. Gomes *et al.*, "KDP:Mn piezoelectric coefficients obtained by X-ray diffraction," *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 17, no. 6, pp. 810–812, 2010.
- [136] S. A. Asher and J. L. Murtaugh, "Uv Raman Excitation Profiles of Imidazole, Imidazolium, and Water.," *Appl. Spectrosc.*, vol. 42, no. 1, pp. 83–90, 1988.



Dielectric and structural characterization and effective piezoelectric coefficient of KDP/p-Benzoquinone ceramic composites

M.I. Pérez-Valverde^a, J.J. Gervacio-Arciniega^b, J.M. Siqueiros^c, M.E. Mendoza^{a,*}

^a Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, AP J-48, Puebla, Pue., 72570, Mexico

^b Catedrático CONACYT-Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, AP 1152, Puebla, Pue., 72000, Mexico

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 14, Ensenada, B.C., 22860, Mexico



ARTICLE INFO

Keywords:

Composites
Piezoelectric properties
Impedance
Dielectric properties

ABSTRACT

A study of the interaction between an inorganic phase, KH_2PO_4 (KDP) and an organic phase $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (BZQ) in composites KDP/BZQ is presented here. Studies by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy confirm the interaction by a variation in the volume of the unit cell and new bands identified corresponding to the formation of new hydrogen bonds between KDP and BZQ in the Raman spectra. Relaxation process and conductivity were studied using an impedance analyzer in a wide frequency range (10^2 – 10^6 Hz) between room temperature and 90°C allowing seeing the dielectric character of the composites and the proton conductivity behavior. Also the effective piezoelectric coefficient was determined by piezo response microscopy; it was observed a decrement of the KDP coefficient on increasing the concentration of BZQ, probably due to the interaction between them.

1. Introduction

Biological energy transduction and storage systems inspire the design and improvement of human-made energy harvesting and storage devices [1]. Developing inorganic-organic bioinspired materials is on the rise as some of them present advantages such as light-weight, flexibility, low-cost, and environmentally benign characteristics [2]. An application of inorganic-organic compounds occurs in flexible electronics, where the inorganic materials are the functional component with electric, magnetic, or electromagnetic properties, and the organic component should possess properties such as conductivity, piezoelectricity, ferroelectricity, and/or dielectric properties [3]; it must be noticed that another authors interested in improve piezoelectric response of ceramic composites select as components materials like Poly vinylidene fluoride (PVDF)/ NaNbO_3 [4], Lead Zirconium titanate (PZT)/PVDF [5]. Hydrogen (H)-bonded inorganic and organic compounds are often associated with various types of structural phase transitions including the transformation to a ferroelectric state [6] modifying their electrical properties. Ferroelectrics are materials possessing spontaneous polarization whose direction can be reversed by applying an external electric field [7]. Many applications are derived from this behavior such as nonvolatile ferroelectric memories, piezoelectric actuators, thermal sensors, light modulators, etc., however,

many of them still often include toxic lead and/or metals, such as bismuth, niobium, or tantalum, in their composition [2]. Potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 hereafter abbreviated as KDP) is an inorganic ferroelectric with spontaneous polarization in the *c* axis of its unit cell. Its reported remanent polarization ($P_s = 5.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [8] with Curie temperature $T_c = -150.15^\circ\text{C}$ [9]. Its paraelectric phase has body-centered tetragonal (I-42d, $Z = 4$) crystal structure while the ferroelectric phase has face-centered orthorhombic (Fdd2, $Z = 8$) structure [10]. Both KDP structures (paraelectric and ferroelectric) consist of $[\text{PO}_4]$ tetrahedra joined by hydrogen bonds. In the ferroelectric phase the length of the P-O bonds of the tetrahedra change with respect to those of the paraelectric phase; two of the P-O bonds diminish while the other two increase, resulting in a total dipole moment parallel to the *c* axis for the tetrahedra and thereby a total polarization in the same direction; these differences in the P-O bond length are due to a shorter or larger H-O bond, a short H-O bond length produces a large P-O bond length and inversely; the sum of the dipole moments produced by the H-O bonds is equal to zero and thereby do not contribute to the total polarization. In the paraelectric phase the hydrogens are randomly distributed between two equivalent minima of the double-well potential [11], hydrogens tunnel from one minima of the double-well potential to the other, as considered in the pure tunneling model [12]. The delocalization of the H atom gives rise to an average

* Corresponding author.

E-mail addresses: miperev@ifuap.buap.mx (M.I. Pérez-Valverde), jgervacio@hotmail.com (J.J. Gervacio-Arciniega), jesus@cny.unam.mx (J.M. Siqueiros), emendoza@ifuap.buap.mx (M.E. Mendoza).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.042>

Received 21 November 2018; Received in revised form 8 February 2019; Accepted 8 February 2019

Available online 10 February 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Prebiotic Chemistry | Hot Paper |

Silica Metal Oxide Vesicles Catalyze Comprehensive Prebiotic Chemistry

Bruno Mattia Bizzarri,^[a] Lorenzo Botta,^[a] Maritza Iveth Pérez-Valverde,^[b] Raffaele Saladino,^{*,[a]} Ernesto Di Mauro,^[a] and Juan Manuel García-Ruiz^{*,[b]}

Abstract: It has recently been demonstrated that mineral self-assembled structures catalyzing prebiotic chemical reactions may form in natural waters derived from serpentinization, a geological process widespread in the early stages of Earth-like planets. We have synthesized self-assembled membranes by mixing microdrops of metal solutions with alkaline silicate solutions in the presence of formamide (NH₂CHO), a single-carbon molecule, at 80 °C. We found that these bilayer membranes, made of amorphous silica and metal oxide/hydroxide nanocrystals, catalyze the condensation of form-

amide, yielding the four nucleobases of RNA, three amino acids and, several carboxylic acids in a single-pot experiment. Besides manganese, iron and magnesium, two abundant elements in the earliest Earth crust that are key in serpentinization reactions, are enough to produce all these bio-chemical compounds. These results suggest that the transition from inorganic geochemistry to prebiotic organic chemistry is common on a universal scale and, most probably, occurred earlier than ever thought for our planet.

Introduction

It has long been thought that minerals have a significant catalytic role in the synthesis of life's building blocks.^[1–3] Pioneering work successfully demonstrated the formation of amino acids, nucleobases, and other molecular bricks of life from simple organic molecules, with hydrogen cyanide (HCN) being the precursor compound most used in prebiotic chemistry experiments so far.^[4–6] Among the alternatives to HCN that meet the prebiotic requirements of stability and reactivity, formamide (NH₂CHO), a single-carbon organic molecule, has been proven to be very successful both in terms of the variety of relevant molecules synthesized and in yield. For instance, formamide has been demonstrated to condense into carboxylic acids, several amino acids, as well as into purines and pyrimidines.^[7,8] The condensation reaction is catalyzed by temperature, by several minerals, and by high-energy proton irradiation.^[9] Formamide is present in a variety of star-forming environments,^[10,11] and it has also been found on several comets of the solar system.^[12,13] In fact, formamide appears to be a critical intermediary in Miller-type reactions.^[14]

No matter the route, whether HCN or NH₂CHO, in addition to minerals, the geological niche(s) for prebiotic chemistry needs to be fed with molecular hydrogen, carbon, and nitrogen, within a reduced or anoxic environment where the formation of stable organic molecules can thrive towards complexity. The most efficient reaction providing these molecular compounds and the proper physicochemical environment is the interaction of water with olivine minerals, the so-called serpentinization reaction.^[15,16] Serpentinization, along with the Sabatier reaction and Fischer–Tropsch-type reactions, is the most productive chemical scenario for the synthesis of organic molecules. It is a scenario in which mineral/organic chemistry works today in a few specific geological sites but it is thought to have been working on a global scale during the early Earth at Hadean times. It is also a scenario where that singular chemistry plays and has been playing beyond the Earth, at least in Earth-like planets, moons, and interstellar dust, where formamide is fully available. Interestingly, serpentinization environments may form alkaline waters rich in silica. It has been experimentally demonstrated that these alkaline waters induce the growth of self-assembled mineral structures,^[17] including silica/carbonate biomorphs mimicking the morphology of primitive organisms, calcium carbonate mesocrystals similar to those formed in biominerals, and silica metal oxy/hydroxide bilayer membranes, also known as silica gardens, with interesting catalytic properties.^[18–20] We have synthesized these mineral membranes in alkaline silica-rich solutions similar to those deriving from serpentinization reactions in the presence of formamide at 80 °C. Rather than pellets of salts used in classical silica garden experiments, we used microdrops of solutions of different soluble metal salts, thus mimicking a more realistic geochemical environment. We show that the four nucleobases

[a] Dr. B. Mattia Bizzarri, Dr. L. Botta, Dr. R. Saladino, Dr. E. Di Mauro
Ecological and Biological Sciences Department (DEB)
University of Tuscia, Via S. Camillo de Lellis snc, 01100, Viterbo (Italy)
E-mail: saladino@unitus.it

[b] Dr. M. I. Pérez-Valverde, Dr. J. M. García-Ruiz
Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Instituto Andaluz de Ciencias de la
Tierra, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de
Granada, Avenida de las Palmeras 4, Armilla, Granada 18100 (Spain)
E-mail: juanma.garcia.ruiz@gmail.com

Supporting information and the ORCID number for the author of this article
can be found under <https://doi.org/10.1002/chem.201706162>.

COEFICIENTE PIEZOELÉCTRICO EFECTIVO DE KDP/BZQ UTILIZANDO PFM

M.I. Pérez Valverde¹, J.J. Gervacio Arciniega² y M.E. Mendoza Alvarez¹

¹ Instituto de Física-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México

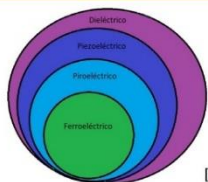
² Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas -Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

miperezv@ifuap.buap.mx

Resumen

Se ha reportado que la combinación de materiales que contienen enlaces de hidrógeno y moléculas orgánicas pueden generar propiedades diferentes a los constituyentes debido a una interacción electrostática entre ellos. Ejemplo de esto es la combinación de la molécula de 2,3,5,6-tetra(2'-pyridyl) pyrazina (TPPZ) con ácidos anilicos (H2xa) que la combinación produce un orden ferroeléctrico [1]. En este trabajo se reportan los resultados de la medición del coeficiente piezoeléctrico efectivo para el compuesto KH_2PO_4 (KDP) / $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (BZQ). Se utilizó un microscopio de fuerza atómica en el modo de piezorespuesta, con el cual se determinó una disminución en el coeficiente piezoeléctrico efectivo al aumentar el porcentaje de p-benzoquinona, debido a la interacción del KDP con BZQ por medio de enlaces de puente de hidrogeno modificando la polarización del KDP.

Introducción



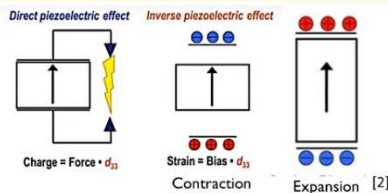
$$P_i = d_{ijk} \sigma_{ijk}$$

P_i = Polarización

σ_{ijk} = Estrés

d_{ijk} = Coeficiente piezoeléctrico

[1]

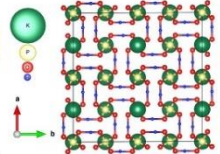


Materiales

Fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4 o KDP)

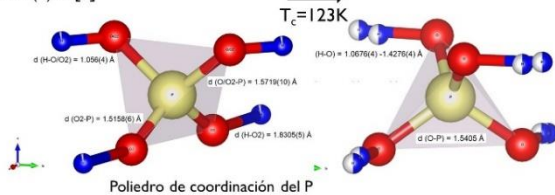
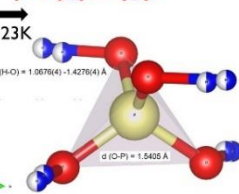
Fase ferroeléctrica

Ortorrómbico
Fdd2
 $a = 10.544(7) \text{ \AA}$
 $b = 10.481(6) \text{ \AA}$
 $c = 6.920(5) \text{ \AA}$ [3]

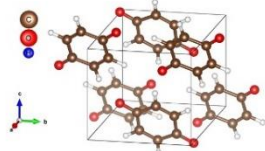


Fase paraeléctrica

Tetragonal
I42d
 $a = b = 7.4521(4) \text{ \AA}$
 $c = 6.974(2) \text{ \AA}$ [4]



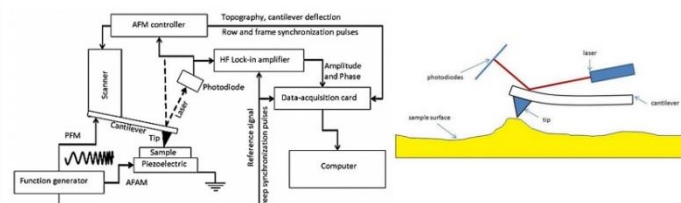
p-benzoquinona ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ o BZQ)



Monoclínico
P2₁/a
 $a = 5.743(2) \text{ \AA}$
 $b = 6.771(2) \text{ \AA}$
 $c = 6.867(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 101.14^\circ$ [3]

Estructuras simuladas con VESTA 3.2.1

Caracterización



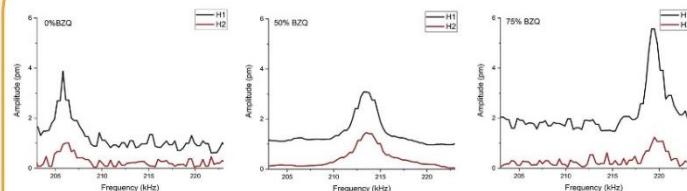
Esquema de sistema de PFM [6], [7]



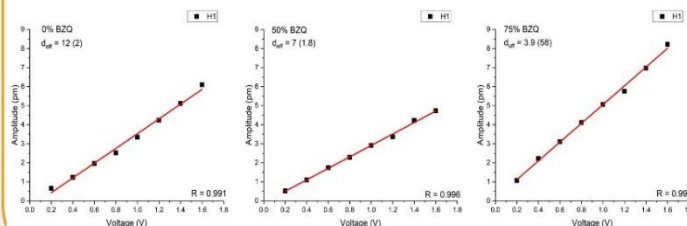
Microscopio de fuerza atómica Park Systems XE7 en el modo piezo-resonante con un amplificador DSP Lock-In de 4MHz

$$d_{eff} = \frac{m_{sample} * d_{36}(PZT)}{m_{PZT}}$$

Resultados



Amplitud de primer y segundo armónico a 1 V



Amplitud vs voltaje de primer armónico

Resultados

Author	Piezoelectric coefficient (pm/V)		
	d25	d36	d _{eff}
Gomes et.al. 2010 KDP single crystal	1.7(2)	21(2)	
Litov et.al. 1973 KDP single crystal		1.3	
0% BZQ*			12(2)
50% BZQ*			7(1.8)
75% BZQ*			3.9(58)

*Este trabajo

Referencias

- [1] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokunaga, Y. Tokura. JACS 130 13382-13391 (2008).
- [2] Maarten de Jong, Wei Chen et.al Scientific Data volume2 150053 (2015)
- [3] T. Miyoshi. J. Phys. Soc. Jpn. 80, 044709 (2011).
- [4] R. J. Nelmes, Z. Tun & W.F. Kuhs. Ferroelectrics, 71:1, 125-141, (1988).
- [5] Trotter J. Acta Cryst. 13, 86-95 (1960).
- [6] Enriquez-Flores C. I., Gervacio-Arciniega J. J., Cruz-Valeriano E., De Urquijo-Ventura P., Gutierrez-Salazar B. J. and Espinoza-Beltran F. J. F. Nanotechnology 23 495705 (9pp) (2012).
- [7] London Centre for Nanotechnology (2018).
- [8] Gomes E., Moreira S., Menezes A., Dos Santos A., Pereira D., Oliveira P. and Remédios C. JRS 17, 810-812 (2010)
- [9] Litov E. Havlin S. Physics letters vol. 47A no.1 (1973)

Agradecimientos

Proyecto CONACyT Ref 256788; M. I. Pérez-Valverde agradece a CONACyT CVU / Becario: 557501/300081;

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
INSTITUTO DE FÍSICA

XXVII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS
CANCUN, MÉXICO, 2018

**X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy study
in composites
KDP/ aromatic molecules**

MARITZA IVETH PÉREZ VALVERDE
MARÍA EUGENIA MENDOZA ÁLVAREZ



08/20/18



Refinamiento Rietveld de la estructura tetragonal del KDP/Imidazol



M. I. Pérez Valverde, M. Sosa Rivadeneyra y M. E. Mendoza

Instituto de Física-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, C.P. 72570, Puebla, Pue., México.
Facultad de Ciencias Químicas - Físicas-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

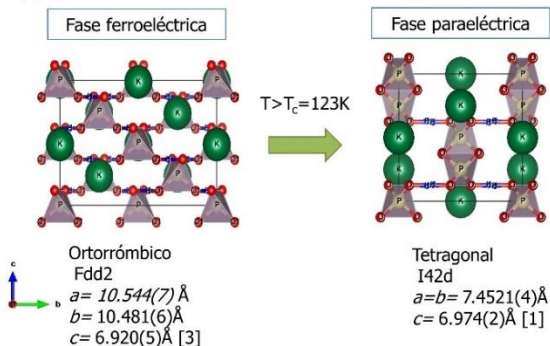
E-mail: miperezv@ifuap.buap.mx

Resumen

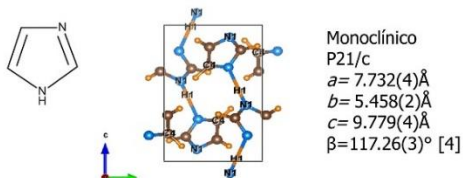
Se reportan los resultados del crecimiento cristallino en solución de KH_2PO_4 (KDP) en presencia de Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) y el refinamiento Rietveld de su estructura a temperatura ambiente; los parámetros de celda determinados tras el refinamiento fueron $a=7.458(1)\text{Å}$, $b=7.458(1)\text{Å}$ y $c=6.980(1)\text{Å}$, son mayores a los reportados [1].

Introducción

Fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4 , o KDP) es un material ferroeléctrico molecular, con alta eficiencia en conversión de frecuencia, buen transmisor de radiación UV, entre otras propiedades [2].



Imidazol o gioxalina ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) ha servido de base para desarrollar varios fármacos por su capacidad antimicrobiana [4].



Estructuras simuladas con VESTA 3.2.1

Objetivo

Determinar experimentalmente los parámetros de celda de cristales de KDP/imidazol crecidos en metanol, para evaluar el efecto del imidazol en la estructura del KDP.

Desarrollo experimental

Reactivos:
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ Sigma-Aldrich 99%
 H_3PO_4 JT Baker 87%
KBr JT Baker 99%

Procedimiento:
Se prepararon soluciones de concentración 0.5 M se mezclaron y se dejaron evaporar a temperatura ambiente.

Identificación de fases cristalinas: Difracción de Rayos X en polvos.
Diffractómetro PANalytical Empyrean, $\lambda = 1.54\text{ Å}$, 2θ de 10° a 90° , óptica incidente *soller slit* 0.04 rad, óptica detector *soller slit* 0.04 rad, máscara 6.6 mm, filtro de Níquel, detector X'Celerator.

Refinamiento por el método Rietveld
Variables refinadas simultáneamente: zero shift, background, factor de escala, parámetros de red, coeff., U, V, W, posiciones atómicas.

Referencias

- [1] R. J. Nelmes, Z.Tun & W.F. Kuhs. *Ferroelectrics*, 71:1, 125-141, 1988.
- [2] R. Kayalvizhi, G. Meenakshi. *IJITEE*, vol 1 p 39-42, 2013.
- [3] T. Miyoshi. *J. Phys. Soc. Jpn.*
- [4] M. Craven, R.K. McMullan, J.D. Bell and H.C. Freeman *Acta Cryst*, B33, 2585-2589, 1977.

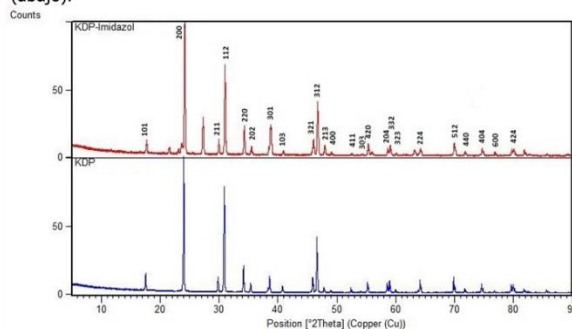
Posiciones atómicas del KDP [1].

Átomo	x	y	z	
K		0	0	0.5
P		0	0	0
O	0.14839(4)	0.08263(4)	0.12586(5)	
H	0.14762(15)	0.22582(20)	0.12098(63)	

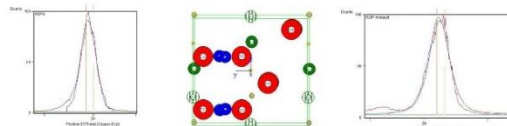
Ruido de fondo modelado: Polinomio de grado 5
Función de modelado de picos: Voigt
Programa X'Pert HighScore Plus

Resultados

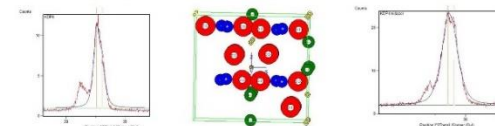
Patrón de difracción del experimento de KDP en presencia del imidazol (arriba), patrón de difracción del experimento de KDP (abajo).



FWHM(KDP plano 200)=0.1220 (izq.). FWHM(KDP/Imidazol plano 200)=0.1607 (der.)



FWHM(KDP plano 301)=0.1385 (izq.). FWHM(KDP/Imidazol plano 301)=0.2645 (der.)



Planos simulados con CarIne Crystallography 3.1.

Parámetros de celda refinados

	a=b (Å)	c (Å)
Parámetros refinados del patrón obtenido.	7.458(1)	6.980(1)
Parámetros reportados en literatura.	7.4521(4)	6.974(2)

Discusión

- El FWHM aumentó en los picos (200) y (301) del patrón KDP/Imidazol comparado con el KDP puro.
- En el refinamiento se distinguen diferencias en los parámetros de celda de 0.079(8)% en a=b y 0.08(1)% en c, que no son significativamente distintos

Conclusión

La presencia del imidazol en el KDP se ve reflejada en el cambio posición de los picos de difracción y diferencias en la anchura a la altura media de los picos, por el refinamiento Rietveld se concluye que los parámetros de celda a y c aumentaron respecto a los parámetros reportados para la fase paraeléctrica del KDP.

Agradecimientos

M. I. Pérez Valverde (Becario 300081) agradece a CONACYT



BUAP

MEMORANDUM

Para:	Dra. María de la Paz Cruz Jáuregui, (Presidente). Dr. Enrique Quiroga González. Dr. Antonio Flores Riveros. Dr. Antonio Méndez Blas. Dr. María Eugenia Mendoza Álvarez, (Asesora).
De:	Dra. Lilia Meza Montes, Coordinadora del área.
Asunto:	Se cita al examen de grado de Doctorado en Ciencias (en la Especialidad de Ciencia de Materiales) de la M. en C. Maritza Iveth Pérez Valverde.
Fecha:	07 de junio de 2019

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) de la M. en C. Maritza Iveth Pérez Valverde, con su tesis cuyo título es: *"Estudio de la interacción entre ferroeléctricos moleculares y moléculas aromáticas polares"*, que presentará el próximo día: Lunes 17 de junio de 2019 a las 12:00 horas en el Auditorio del IFUAP.

Dr. Lilia Meza Montes
Coordinadora

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611

/LAEmhr

