



Superficies y vacío

ISSN: 1665-3521

alex@fis.cinvestav.mx

Sociedad Mexicana de Ciencia y
Tecnología de Superficies y Materiales
A.C.
México

Flores-Flores, E.; Flores-Mena, J. E.; Morín Castillo, M. M.; Gutiérrez Arias, E. M.;
Mendoza Álvarez, M. E.; Alcántara Iniesta, S.
Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con Bi₄Ti₃O₁₂
Superficies y vacío, vol. 23, agosto, 2010, pp. 153-160
Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94248264031>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

E. Flores-Flores

FCFM-BUAP

Av. San Claudio y 18 Sur, San Manuel 72570, Puebla, México

J. E. Flores-Mena^a, M. M. Morín Castillo, E. M. Gutiérrez Arias

FCE-BUAP

Av. San Claudio y 18 Sur, San Manuel, 72570

Puebla, Pue, México

M. E. Mendoza Álvarez

IFUAP-BUAP

Av. San Claudio y 18 Sur, San Manuel, 72570

Puebla, Pue, México

S. Alcántara Iniesta

CIDS-BUAP

Av. San Claudio y 18 Sur, San Manuel, 72570

Puebla, Pue, México

(Recibido: 01 de marzo de 2010; Aceptado: 03 de agosto de 2010)

En este artículo se presentan los resultados de la construcción y caracterización de una microbalanza con titanato de bismuto, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Las muestras de materiales piezoeléctricos, dos de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, fueron sintetizados usando la técnica de preparado por Reacción Química en Estado Sólido. Las muestras de titanato de bismuto se distinguen por la concentración de impureza de cobre, con 0.05 y 0.03, teniendo frecuencias naturales de 4.0568 MHz y 2.892 MHz, respectivamente. Las microbalanzas comerciales de cuarzo funcionan con frecuencias de 5MHz en adelante, por esta razón escogimos construir la microbalanza con la muestra con concentración de cobre de 0.05 por tener una frecuencia más cercana a 5Mhz. Los datos obtenidos con la microbalanza se ajustan muy bien al modelo de Sauerbrey, en el rango de masas 800 μg a 0.1 g. Las sustancias a las cuales medimos su masa fueron tinta de marcador, glicerina y mercurio. Las masas mayores a 0.1g ya no tienen un comportamiento lineal y obedecen el Método de Acoplamiento de Impedancia, en este último modelo toma en cuenta las propiedades de la masa a medir. Las propiedades mecánicas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ han sido poco estudiadas en la literatura, como consecuencia de este trabajo hemos obtenido una estimación de su modulo de corte, datos que hemos usado en el Método de Acoplamiento. Además, hemos estimado los módulos de corte de la glicerina y mercurio en la región de frecuencias grandes.

Palabras clave: Titanato de bismuto; Microbalanza; Piezoeléctrico; Frecuencia de resonancia

This article presents the results of the construction and characterization of a microbalance with bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. The Samples of piezoelectric materials, two of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, were synthesized using the techniques of prepared by solid-state chemical Reaction. The bismuth titanate samples are distinguished by the impurity concentration of copper, with 0.05 and 0.03, having natural frequencies of 4.0568 MHz and 2892 MHz, respectively. The commercial quartz microbalance working at frequencies of 5MHz onwards, for this reason we chose to build the microbalance with the sample with concentration of copper with 0.05 that has a frequency closer to 5MHz. The data obtained with the microbalance fit very well to the Sauerbrey model in the mass range 800 μg at 0.1g. The substances which we measure its mass were ink of marker, glycerin and mercury. The masses greater than 0.1g already don not have a linear behavior and obey the impedance match method (Z-match method), in the latter model takes into account the properties of the mass to be measured. The mechanical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ there has been little studied in the literature, as a result of this work we obtained an estimate of the shear module, data that we used in the Z-match method. In addition, we estimated the shear modules of glycerin and mercury in the region of large frequencies.

Keywords: Bismuth titanate; Microbalance; Piezoelectric; Resonant frequency

1. Introducción

Uno de los fenómenos físicos de gran impacto en la sociedad es el efecto piezoeléctrico, las aplicaciones de la piezoelectricidad se ha vuelto un motor de innovación. El

mercado piezoeléctrico cubre un amplio rango de aplicaciones técnicas; especialmente en los campos de las comunicaciones, automatización industrial, diagnostico medico, control de tráfico y en la industria de la defensa. El desarrollo en las aplicaciones de la piezoelectricidad es

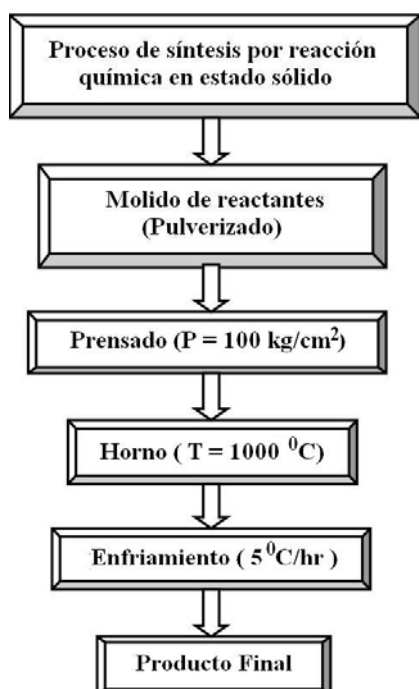


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de sinterizado de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.



Figura 2. Foto del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con pintura de plata y colocación de electrodos.

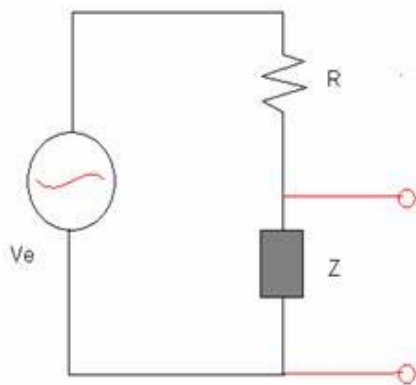


Figura 3. Arreglo electrónico para la obtención de la frecuencia de resonancia.

Tabla 1. Caracterización geométrica de las muestras.

Material	Forma	Tamaño (cm)	Espesor (nm)	Peso (g)
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (con 0.03 de cobre)	Circular	1.2	1	1.1328
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (con 0.05 de cobre)	Circular	1.2	1.2	1.1390

estimulado por los avances en materiales y tecnologías, por un lado, y por requerimientos técnicos y económicos de nuevas y mejores aplicaciones por el otro lado, es decir, el impulso del mercado piezoeléctrico y el empuje tecnológico son factores correlacionados [1].

Desde el punto de vista de la física del estado sólido el estudio de materiales cristalinos que se vuelven polarizados eléctricamente cuando están sujetos a esfuerzos mecánicos e inversamente cambian de forma cuando un campo eléctrico es aplicado, son muy importantes. Tecnológicamente, sin embargo, el fenómeno se vuelve interesante debido a que este ofrece un efecto suficientemente grande al convertir energía eléctrica en mecánica y viceversa. Otras condiciones que son necesarias en las aplicaciones son pérdidas de conversión pequeña, estabilidad a tiempos grandes en la temperatura, reproducibilidad, fiabilidad, costo y otras necesidades del mercado [2].

Los dispositivos resonantes que utilizan las propiedades piezoeléctricas de los cristales son utilizados en la industria electrónica prácticamente desde sus comienzos. Los materiales piezoeléctricos han sido usados principalmente como resonadores de frecuencia fija en aplicaciones en el área de comunicaciones como patrones de frecuencia y en computadoras para la generación de pulsos de relojes estables, necesarios para la coordinación interna de las CPU y de sus periféricos.

La frecuencia resonante del dispositivo depende de las propiedades piezoeléctricas del material, de sus dimensiones, del tipo de corte de la oblea y la masa de los electrodos metálicos depositados. Para relacionar la variación de frecuencia con la masa de metal depositado se empleó desde 1958 la ecuación de Sauerbrey. Esta relación se aplicaba estrictamente a cambios de masa en materiales rígidamente adheridos al cuarzo y que no presentaran pérdidas viscosas, sin embargo, nuevos modelos han demostrado un funcionamiento aceptable para materiales viscosos e inmersión en un medio viscoso [3]. La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM, Quartz Crystal Microbalance) se utilizó a partir de entonces como una valiosa herramienta en el campo de la electroquímica [4]. En este trabajo se aprovecha el efecto piezoeléctrico que presenta el material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ para aplicarlo en la construcción de una microbalanza. Las muestras de este material fueron sinterizadas en el Instituto de Física Luis Rivera Terrazas.

2. Modelos de microbalanza

La microbalanza es un dispositivo en el que el efecto piezoeléctrico se usa como herramienta para detectar cambios muy pequeños de masa. El cristal puede ser excitado hasta la resonancia cuando la frecuencia sea tal que el grosor del cristal es un número entero N de veces la mitad de longitud de onda. La frecuencia de resonancia del cristal depende de la masa total resonante. La variación de la frecuencia es proporcional a la cantidad de masa añadida y el sensor tipo microbalanza opera como una balanza sensible [5, 6]. Por otro lado, la microbalanza tiene incorporado un circuito oscilador donde la frecuencia de oscilación va disminuyendo conforme se va acumulando masa sobre la superficie del diseño.

2.1. Ecuación de Sauerbrey

La ecuación que relaciona la variación de la frecuencia de resonancia con el grosor de la lámina de cuarzo y con la especie que se adsorbe es la llamada ecuación de Sauerbrey,

$$\Delta f = -\frac{2f^2}{A_p \sqrt{\mu_p \rho_p}} \Delta m, \quad (1)$$

donde A_p es el área sensible, μ_p es el módulo de corte y ρ_p es la densidad del resonador o material piezoeléctrico. Mientras que, Δm es la masa que se deposita en el área sensible la cual provoca un cambio en la frecuencia de resonancia del resonador, Δf . La frecuencia de natural de resonancia, esto es sin masa agregada, está relacionada con el grosor del resonador d y las propiedades de este, por medio de la expresión

$$f = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\mu_p}{\rho_p}}. \quad (2)$$

La ecuación (1) se utiliza habitualmente para la interpretación de los datos que proporciona la microbalanza. Esta ecuación se puede reducir a la siguiente expresión:

$$\Delta f = -C_f \Delta m, \quad (3)$$

donde C_f es el factor de sensibilidad del cristal, un valor numérico grande de este nos indica que la microbalanza al depositarle una masa nos da como respuesta un cambio de frecuencia grande, por lo tanto, tenemos la posibilidad de medir masas muy pequeñas. Este tratamiento (ecuación (1), (2) y (3)) es rigurosamente válido solo para películas infinitesimalmente delgadas que tienen una impedancia acústica (para ondas de shear) cercanas a las del cuarzo y además siempre y cuando no haya complicaciones viscoelásticas. Existen muchas extensiones del trabajo de

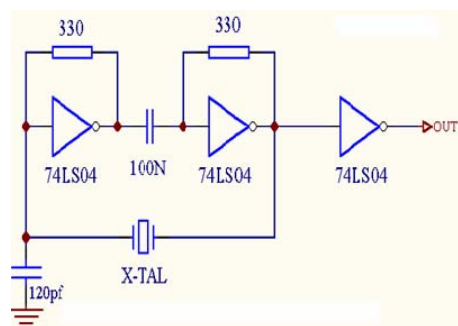


Figura 4. Circuito oscilador en serie usado para la microbalanza

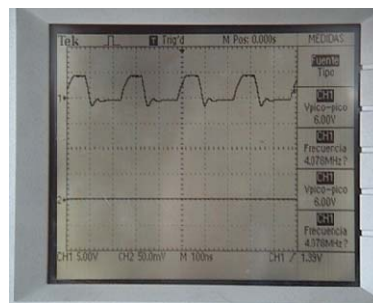


Figura 5. Respuesta entregada por el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ al ser conectado con el circuito oscilador.

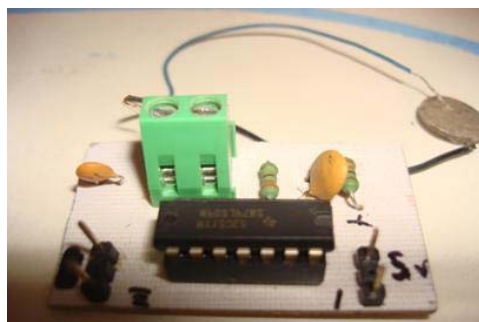


Figura 6. Arreglo electrónica de la microbalanza

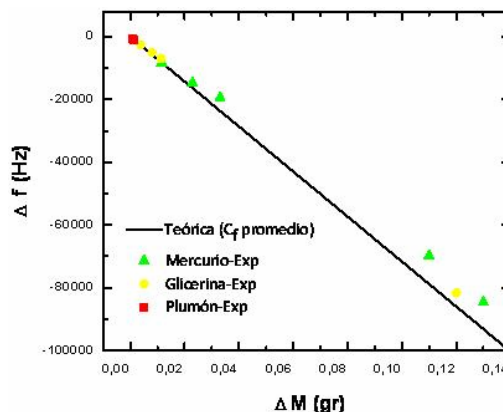


Figura 7. Medición teórica & Experimental de todas las masas depositadas.

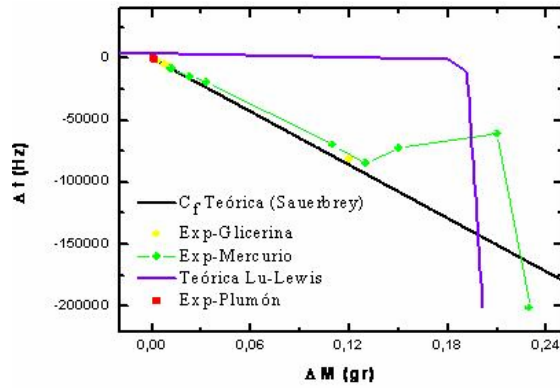


Figura 8. Medición Teórica & Experimental de todos los modelos matemáticos.

Sauerbrey que incluyen descripciones más realísticas, que toman en cuenta las características de la película depositada.

2.2. Método de acoplamiento Z

Es generalmente aceptado que cuando la masa depositada causa un cambio de frecuencia menor del 2% de la frecuencia total del cristal sin carga, la ecuación de Sauerbrey puede ser usada para obtener resultados correctos en cálculos de grosor para películas delgadas. Conforme se incrementa el grosor de la película, la ecuación de Sauerbrey debe ser extendida para incorporar la elasticidad de la sustancia depositada. Lu y Lewis determinaron una ecuación especialmente simple (ecuación (4)) para el cálculo de la dependencia de Δf sobre Δm , la cual es comúnmente aplicada para calcular grosores de películas delgadas en deposiciones en fase de gas [2, 6, 7],

$$\Delta m = \left[\frac{N_p \rho_p}{\pi Z f_L} \right] \tan^{-1} \left\{ Z \tan \left[\pi \frac{(f_u - f_L)}{f_u} \right] \right\}, \quad (4)$$

en donde N_p es la constante de frecuencia para el cristal en corte AT (cuarzo 1.668×10^5 Hz cm) y ρ_p es la densidad del cristal resonante, ρ_f es la densidad del material depositado, f_u es la frecuencia del cristal sin carga, f_L es la frecuencia del cristal con carga, μ_p es el módulo de corte del cristal (para el cuarzo: 2.947×10^{11} g cm⁻¹ s⁻²) y μ_f es el módulo de corte del material depositado y Δm es la masa depositada por unidad de área, en g/cm². En la expresión (4) Z es la razón de impedancia acústica y está dada por la expresión

$$Z = \sqrt{\frac{\rho_p \mu_p}{\rho_f \mu_f}}, \quad (5)$$

Este análisis de cambios de frecuencia incluye las impedancias acústicas del cuarzo y de la película, llamado a veces el método del acoplamiento Z. La ecuación de Lu y Lewis generalmente es considerada cuando se tienen resultados experimentales con cambios de frecuencia arriba

del 40% (relativo al cristal sin carga).

3. Crecimiento y caracterización

3.1 Sinterización de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

El procedimiento de sinterizado puede describirse como sigue: los cristales de titanato de bismuto, fueron crecidos usando la técnica de nucleación espontánea en fase líquida a altas temperaturas (esta técnica es el comienzo de un cambio de estado en una región pequeña pero estable, el cambio de estado puede ser la formación de gas o cristal a partir de un líquido) [8]. Se empieza con los óxidos correspondientes usando un exceso de Bi_2O_3 como flujo. Se coloca una mezcla de 23.5 % molar de óxido de titanio y 76.5 % molar de óxido de bismuto en un crisol de platino y, es calentada por arriba de 800°C por hora para reducir el volumen [8]. Los productos resultantes de esta reacción en estado sólido fueron subsecuentemente calentados por arriba de 1100 °C aproximadamente por cinco horas, esto se hace para obtener una mezcla homogénea. Después sigue el programa de enfriamiento, este comienza con una velocidad de 20°C/h hasta llegar a 1000 °C, y después es reducida a 1°C/h hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los cristales obtenidos por esta técnica presentan una tendencia laminar con un aspecto como de mica; son transparentes con un color amarillo claro y pueden separarse disolviendo el óxido de bismuto con una solución de HCl 10%-20% [8].

Con la obtención de los cristales de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ como se describió anteriormente, ahora queda la preparación de las muestras policristalinas; estas se preparan aglomerando los cristales, se lavan en una solución de HCl para eliminar el flujo, y se comprimen para formar un pequeño disco [8]. Se colocan los polvos en un dado, que puede ser metálico y por presión se obtiene un material compacto con una forma geométrica. Enseguida el material se somete a temperaturas elevadas y el resultado es un material mecánicamente resistente. Las muestras policristalinas fueron sinterizadas a 850°C por 48 horas [8].

En los cerámicos, gran parte de la energía que se minimiza es la energía mecánica introducida al comprimir el polvo micro cristalino. La compresión del material en polvo implica la introducción de una gran cantidad de energía mecánica, que se distribuye en el interior de los granos y principalmente en su superficie. En este proceso de sinterizado ocurren dos procesos interesantes: surgen fuerzas de enlace que mantendrán unidas las partículas vecinas, y puede ocurrir crecimiento de granos cristalinos por difusión atómica, es decir, unos granos crecen a expensas de otros. Esto último ocurre, especialmente, cuando el tiempo de permanencia de las muestras a temperaturas elevadas es muy prolongado. Si calentamos en exceso el material no se quemara, pero si alcanzamos su punto de fusión seguramente se fracasara en la obtención de un buen sinterizado. El sinterizado de los materiales se puede resumir en el siguiente diagrama a bloques, Fig. 1:

Tabla 2. Caracterización eléctrica de las muestras.

Material	Frecuencia de resonancia f (MHz)	Voltaje pico-pico (V)
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (con 0.03 de cobre)	2.892	6.24
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (con 0.05 de cobre)	4.0568	6.0

Las dos muestras de titanato se obtuvieron en forma de pastilla. Una descripción más a detalle de las geometrías de estos materiales se da en la siguiente sección.

3.2 Caracterización geométrica

Las muestras de titanato de bismuto tienen la forma de una aspirina circular, el grosor entre las muestras varía un poco mientras que su diámetro es el mismo para ambas muestras. En la Tabla 1 enlistamos las características geométricas.

Para la caracterización geométrica se utilizó un vernier y una balanza analítica OHAUS.

3.3 Caracterización eléctrica

En la caracterización eléctrica de las muestras de titanato de bismuto se hizo lo siguiente: Primero se utilizó un pequeño pincel para depositar pintura de plata en ambas caras de los materiales, teniendo cuidado en no colocar pintura de plata sobre el grosor de las muestras para evitar conexión entre ambas caras. Enseguida, se colocan los materiales bajo una fuente calor para lograr un buen secado. En este trabajo usamos un foco como fuente de calor, colocando los materiales bajo el foco a una distancia muy corta. El tiempo para un buen secado es de aproximadamente un día. Finalmente, se colocan los cables usando soldadura de estaño, ver Fig. 2.

Para evitar una alteración en la frecuencia de resonancia de los materiales, debido a que la colocación de una masa muy grande de soldadura estaría provocando una pequeña pero importante deformación en la muestra, se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones: Los cables se deben de colocar lo más lejos posible del centro de los materiales. Los cables se deben de colocar en las orillas de los materiales. Se debe de tener cuidado en que la longitud del cable colocado para los electrodos sea la mínima posible. Se busca que la soldadura de estaño depositada ocupe un área pequeña.

Una vez listos los cables para los contactos se utilizó el circuito de la Fig. 3, para encontrar la frecuencia de resonancia de cada muestra.

En el circuito de la Fig. 3, Z es la impedancia del material o la muestra. El circuito se conecta a un generador de funciones, con el cual empleamos una señal senoidal con amplitud de 10 volts y variando la frecuencia en el circuito se puede ver en el osciloscopio como varía la amplitud de la señal, hasta que la muestra entra en resonancia. Según las dimensiones y forma de un cristal piezoeléctrico, existe una llamada frecuencia de

resonancia, que es aquella para la cual un esfuerzo mecánico provoca la mayor aparición de cargas posible.

Los esfuerzos mecánicos que se aplican sobre el cristal pueden ser de tracción o de compresión; la diferencia entre los efectos de ambos está en el signo de la carga únicamente. Así, la forma de encontrar la frecuencia de resonancia del material se logra cuando se observa en el osciloscopio la máxima amplitud de la onda, es en este punto en donde se encuentra la frecuencia de resonancia del material. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 2.

Debemos mencionar que para este experimento se requirió de un generador de hasta 30 MHz, este rango de frecuencia tan grande era necesario porque no sabíamos si las frecuencias de resonancia de nuestros materiales iban a ser muy grandes o muy pequeñas.

4. Microbalanza

4.1 Arreglo de la Microbalanza

En esta sección presentamos el circuito oscilador para el arreglo de la microbalanza, este mismo circuito se emplea para verificar que las muestras son piezoeléctricas y que presentan una oscilación. El circuito para la microbalanza es el mostrado en la Fig. 4,

El circuito de la Fig. 4 es un oscilador en serie formado por 3 compuertas inversoras, las 2 primeras compuertas son polarizadas en la región activa por los resistores de 330Ω para proporcionar una amplificación con ganancia. El capacitor de 120 pF y el material piezoeléctrico (X-TAL) conforman la red de retroalimentación del circuito, mientras que el capacitor de 100nF se encarga de realizar la conmutación de los inversores para que exista la oscilación. El tercer inversor es el encargado de eliminar oscilaciones espurias que pudieran existir, de esta forma el circuito es un oscilador donde el material piezoeléctrico opera a su frecuencia de resonancia.

En la Fig. 5 podemos ver la señal generada por el titanato de bismuto. Con el circuito para la microbalanza encontramos que la estabilidad de las oscilaciones para cristales comerciales era de un porcentaje alto. Probamos el circuito con cristales comerciales de 10 y 5 MHz. Después de asegurarnos del funcionamiento del circuito anterior, colocamos en lugar de los cristales comerciales nuestras muestras. El arreglo físico de la microbalanza se muestra en la Fig. 6.

Observemos que el titanato de bismuto ha sido conectado al oscilador para así conformar la microbalanza. Una vez que se ha probado el circuito oscilador para la microbalanza, se procede a montar todo el arreglo experimental, el cual consta de un osciloscopio, una fuente de alimentación y del circuito microbalanza.

4.2 Mediciones con Microbalanza de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

Las mediciones que hicimos con la microbalanza de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fueron hechas con muestras de tinta de plumón,

Tabla 3. Parámetros usados para los cálculos.

Material	Velocidad de ondas de corte C (cm/s)	Densidad ρ_L (gr/cm ³)	Viscosidad η_s (Poises)	Modulo de corte G (gr.cm ⁻¹ s ⁻²)	Constante de frecuencia para corte AT (N=Hz cm.)
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂		7.1		6.7 x 10 ¹² estimado	2.7 x 10 ⁹
Tinta plumón		1.63 (estimada)			
Glicerina	10 ⁴	1.26	14	7.1 x 10 ⁸ estimado	
Mercurio	535.2	13.6	1.5 x 10 ⁻²	7.8 x 10 ⁵ estimado	

glicerina y mercurio. Para emplear el modelo matemático de microbalanza de Bi₄Ti₃O₁₂ dado por la ecuación de Sauerbrey expresión (3), se realizó el siguiente procedimiento: Primero medimos directamente las masas de las muestras con una balanza analítica Ohaus. Enseguida medimos los cambios de frecuencia en la microbalanza al depositar cada una de las muestras de tinta de plumón, glicerina y mercurio. Finalmente, con los datos obtenidos en los dos pasos previos determinamos el coeficiente de sensibilidad C_f que aparece en la ecuación (3), para cada tipo de muestra, para tinta de plumón 0.828720 Hz μg^{-1} , para glicerina 0.678422 Hz μg^{-1} y para mercurio 0.641701 Hz μg^{-1} . Estos resultados nos muestran que hay una dependencia de las propiedades de la masa a medir. Por lo que, para emplear la expresión (3) obtenemos un coeficiente de sensibilidad efectivo o promedio para las 3 clases masas depositadas, así

$$C_{f\text{promedio}} = \frac{C_{f\text{plumón}} + C_{f\text{glicerina}} + C_{f\text{mercurio}}}{3} \quad (6)$$

Obtenemos un valor de $C_{f\text{promedio}} = 0.716283 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$. Aunque ya mencionamos que la ecuación (3) de Sauerbrey no toma en cuenta las propiedades de las masas depositadas, y por ello se obtienen diferentes C_f , en nuestro caso se ha observado que las masas obtenidas teóricamente se ajustan a las experimentales.

Observemos en la Fig. 7, que las 3 clases de masas depositadas presentan un comportamiento casi lineal, notemos que cuando la masa empieza a crecer, el error entre el dato teórico y el experimental aumenta. Esto se debe a que nuestra microbalanza tiene un comportamiento no lineal a masas grandes. Por el otro lado, la masa más pequeña que pudimos pesar fue de 800 μg . Lo anterior no significa que la microbalanza de titanato no pueda medir masas más pequeñas, el problema se debe a dos factores: a) no contamos con una microbalanza comercial que nos sirva de referencia, y b) los 800 μg son la masa mínima que pudimos pesar con la balanza analítica debido a que su rango de detección de masa no es tan pequeño, es apenas de unos 0.0001 gramos. De esta forma podemos dar un

rango de detección para la microbalanza de titanato de bismuto:

$$800 \mu\text{g} < \text{Masa} < 0.13 \text{ g.} \quad (7)$$

Son muchos los factores que se deben de tomar en cuenta, en la teoría de errores es aceptable solo tomar en cuenta los errores cometidos debidos a los instrumentos de medición, el cual para una medición indirecta, $F = F(x_1, x_2, \dots)$, el error se puede estimar por medio de la siguiente expresión [9]:

$$\epsilon_{\text{ap}}[F] = \sum_i \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \epsilon_{\text{ap}}[x_i] \quad (8)$$

donde (x_1, x_2, \dots) son cantidades físicas, las cuales son medidas previamente. Empleando la expresión (8), encontramos el error absoluto para la constante de sensibilidad, de manera que su valor exacto está en el intervalo de confianza

$$C_{f\text{exacta}} = (716283 \pm 24497) \frac{\text{Hz}}{\text{g}} \quad (9)$$

Y para las medios de masas tenemos un error relativo de 6.42%. Aunque en la práctica un error cometido menor o igual al 5% es considerado una buena medición, veamos que solo estamos 1% arriba del rango aceptado.

4.3 Modelo de acoplamiento Z (Lu-Lewis)

El modelo de Sauerbrey es un modelo de microbalanza que se basa en dos hipótesis, la masa depositada es muy pequeña en comparación con el sensor piezoeléctrico y la densidad de la masa depositada se considera es aproximadamente igual a la del sensor piezoeléctrico. Una extensión es el modelo Acoplamiento de Z, de Lu-Lewis, en el cual se toma en cuenta las características de la sustancia que se deposita y del material piezoeléctrico.

A)-Modulo de corte del $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Una de las características que se necesitan conocer del material piezoeléctrico es el modulo de corte del Titanato de bismuto, el cual hemos buscado intensamente en la literatura y no se ha medido. Una estimación del modulo de corte del titanato de bismuto lo encontramos de la expresión (2), obtenemos

$$\mu_t = 6.73051 \times 10^{12} \text{ gr cm}^{-1} \text{ s}^{-2} \quad (10)$$

Donde hemos empleado los datos conocidos del Titanato de bismuto, $d_0 = 0.12 \text{ cm}$, $f_0 = 4.0568 \times 10^6 \text{ Hz}$, $\rho_t = 7.1 \text{ gr/cm}^3$. B)-Modulo de corte de sustancia depositadas. Como el modelo Z pide como requisito conocer también el modulo de corte del material que se está depositando, en este trabajo también se ha realizado una estimación los módulos de corte de la glicerina y el mercurio.

Una de las definiciones de fluidos es que fluyen debido a que no presentan un esfuerzo cortante, esta afirmación es estrictamente válida para un fluido ideal. No obstante, en los líquidos reales hasta 1MHz la viscosidad de esfuerzo de corte puede ser igualmente despreciada. Pero para frecuencias mayores un esfuerzo de corte aparece debido a una viscosidad de corte η_s . Por lo tanto, ondas de corte pueden propagarse en estos medios [10].

La velocidad de la onda de corte propagándose en un medio líquido en este caso queda definida por la siguiente expresión,

$$C = \sqrt{\frac{G}{\rho_L}} \quad (11)$$

Donde G en este caso es el Modulo de Corte efectivo, ρ_L es la densidad de liquido. Aquí C es la velocidad de las ondas de corte en el material y depende de la frecuencia del material, de la viscosidad cortante y de la densidad, y está dada por la expresión [10],

$$C = 2 \sqrt{\frac{\pi f \eta_s}{\rho_L}} \quad (12)$$

Con ayuda de las expresiones (11) y (12), obtenemos el valor del modulo de corte de los líquidos considerados en este trabajo, estos se resumen en la tabla de abajo.

Una vez que se ha determinado la primera aproximación para los módulos de corte de los materiales depositados, ahora hacemos una segunda estimación mediante el método de mínimos cuadrados con modelo (usando Lu and Lewis), para obtener un valor más aproximado de los módulos de los materiales depositados, ya que las expresiones (11) y (12) son válidas para frecuencias muy grandes (del orden de 20MHz). En la siguiente tabla se colocan todos los parámetros que hemos usado para nuestros cálculos.

En la Fig. 8 observamos que los valores experimentales presentan un comportamiento similar al modelo de acoplamiento Z (Lu-Lewis) a masas mayores a 0.13

gramos, sin embargo, los datos experimentales no se ajustan tan bien al modelo matemático como esperábamos. Creemos que este desfase enorme entre los datos teóricos y los experimentales se debe a que no se conocen los valores exactos de los módulos de corte ni el valor N_t , el cual es la constante de frecuencia de corte AT para el titanato. Ambos valores se determinaron mediante una estimación y, aunque se realizaron ajustes de los módulos de corte y de N_t mediante el modelo matemático, no se obtuvo un desfase de datos menor al presentado arriba. Pensamos que si se conocieran con certeza los parámetros de la masa pesada y del titanato los datos experimentales se ajustarían muy bien al modelo Lu-Lewis. En la misma Fig. 8, también se incluyen todos los datos experimentales de las 3 clases de masas depositadas.

Así que, después de 0.13 gramos nuestra microbalanza de titanato comienza a presentar un comportamiento similar al modelo Lu-Lewis. Para valores más pequeños de masa nuestros datos se ajustan bien al modelo lineal de Sauerbrey para las 3 clases de masas depositadas.

5. Resultados y conclusiones

Se encontró que el coeficiente de sensibilidad del Titanato depende del material que se esté depositando. Después se determina un coeficiente de sensibilidad promedio y se encuentra que para masas menores de .13 gramos, los datos se ajustan bien al modelo lineal de Sauerbrey. La masa mínima que pudimos depositar fue de 800 μg . La razón por la que no se depositaron masas más pequeñas es porque no contamos con una microbalanza comercial o una balanza analítica que pueda pesar masas del orden de μg para verificar los datos. Se realizó una estimación del modulo de corte del Titanato de bismuto, debido a que este parámetro no se encuentra fácilmente en la literatura por ser un material poco estudiado.

La estimación del modulo de corte del titanato nos permite usar la ecuación de acoplamiento Z, a diferencia de la ecuación de Sauerbrey, este modelo requiere no solo las propiedades del material resonador, sino también las de la masa depositada. Para la evaluación de este modelo matemático se trabajó con masas de mercurio, aquí también hacemos una estimación del modulo de corte del mercurio y de la constante de frecuencia para corte AT del titanato. Los resultados obtenidos muestran que aunque los datos teóricos y los experimentales presentan un comportamiento muy parecido, existe un gran desfase entre ambos datos.

En comparación con el cuarzo ($C_f = 56.6 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$ para un cristal de 5 MHz), el titanato de bismuto presenta un coeficiente de sensibilidad más pequeño, esto se debe a que este coeficiente está directamente relacionado con el área del resonador. Recordemos que el área de las cerámicas de Titanato es de cm^2 , por otro lado, los cristales de cuarzo comerciales tienen áreas de depósito de milímetros, esto quiere decir que para obtener un cerámico de titanato con un coeficiente de sensibilidad mayor, se tendría que reducir el área resonante.

Por otro lado, para aumentar el coeficiente de sensibilidad y obtener una frecuencia natural mayor, es necesario reducir el espesor para excitar con mayor facilidad el piezoeléctrico. Finalmente, el titanato presenta un C_f menor, pero la ventaja que presenta es que para frecuencias más grandes, el espesor no tiene que ser tan delgado como el cuarzo, así, la manipulación de estos materiales se complica menos.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto VIEP-BUAP, 3/I/ING/09. Y E. Flores Agradece el apoyo de beca por medio del proyecto VIEP-BUAP G/CE/2006.

Referencias

- [1]. Walter Heywang, Karl Lubitz and Wolfram Wersing, Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology, Springer-Verlag (Berlin, 2008).
- [2]. Antonio Arnau Vives, Piezoelectric, Transducers and Applications, Springer -Verlag (Berlin, 2008).
- [3]. Fraden Jacob, Handbook of Modern Sensors, Springer-Verlag New York, 2nd. ed., 1996.
- [4]. Roberto Et Chenique, Tesis de Doctorado: Aplicaciones Analíticas de la Balanza de Cristal de Cuarzo, Universidad de Buenos Aires, 1998.
- [5]. QCM100-Quartz Crystal Microbalance Theory and Calibration, Stanford Research Systems, www.thinkSRS.com, 2006. Application Note, available for download from: <http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/ApplicationNotes/QCMTheoryapp.pdf>
- [6]. What is a Quartz Crystal Microbalance-QCM, KSV Instruments Ltd., 2004. Technical Note, available for download from: http://www.terralab.biz/edoc/ksv/KSV_QCM_Article_What_is_QCM.pdf
- [7]. Christopher C. White and John L. Schrag, Journal of Chemical Physics, **3**, 1192 (1999).
- [8]. Mendoza-Álvarez Ma. E. and Tabares-Muñoz C., Revista Mexicana de Física, **46**, 8 (2000).
- [9]. V. P. Spiridonov and A. A. Lopatkin, Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químicos, Ed. MIR (Moscu, 1973).
- [10]. Vladimir Aleksandrovich Shutilov, Fundamental Physics of ultrasound, Gordon and Breach Science Publishers (Nueva York, 1988).